

# **Untersuchung der Verwitterung von Fassaden aus Naturstein**

**- Vergleich an den Gebäuden der Museumsinsel in Berlin -**

genemigte von  
Jinyoung Do  
aus Seoul

Dem Fachbereich 5 – Chemie –  
der Technischen Universität Berlin  
Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genemigte Dissertation

Promotionsausschuß

Vorsitzender : Prof. Dr. rer. nat. Rück-Braun  
Berichter : Prof. Dr. rer. nat. Jörn Müller  
Berichter : Prof. Dr. rer. nat. Josef Riederer

Tag der mündlichen Prüfung : 30. 11. 2000

Berlin, 2000

D 83

## **Zusammenfassung**

Die aus verschiedenen Steinsorten erbauten fünf Gebäude der Berliner Museumsinsel wiesen innerhalb relativ kurzer Zeit starke Schädigungen auf. Dabei sind die Herausbildung einer schwarzen Kruste sowie einer dünnen schwarzen Schicht besonders augenfällig. In der vorliegenden Arbeit wird diskutiert, wie die einzelnen Verwitterungsarten auf das Gesteinsgefüge wirken und welche Gesteinseigenschaften die beobachtete, unterschiedliche Anfälligkeit der verschiedenen Gesteinsarten bedingen. Besondere Berücksichtigung fanden dabei die Ursachen und Mechanismen der Schwarzfärbungen auf den Oberflächen der Bauwerke in Bezug auf den Einfluß der Luftverschmutzung (Umweltschadstoffe), den Beitrag organischer sowie eisenhaltiger Substanzen.

Aufgrund der komplexen Verwitterungsproblematik wurden für die vorliegende Untersuchung unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt.

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzungen wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), für die Salzbildung wurden Atomabsorptions-, Atomemissionsspektrometrie (AAS, AES) sowie Ionenchromatographie (IC) angewandt. Die Untersuchung der Schwarzfärbung bzgl. Kohlenstoff, organischer Bestandteile und Eisenverbindungen wurden mit Hilfe des thermographischen Kohlenstoffanalysators, FT-IR, Py-GC, GC-MS und Mössbauerspektroskopie durchgeführt. Durch XRD, FT-IR wurden Mineralbestandteile analysiert, Polarisationsmikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden für die Analyse der Gefüge und Mineralbestandteile benutzt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Veränderungen und Schäden an den untersuchten Gebäuden das Produkt einer komplexen Kombination aus den verschiedenen Verwitterungsarten und Bausteinsorten darstellen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Basis für anstehende Renovierungsarbeiten dienen. Dies gilt zum einen für die festgestellte Notwendigkeit einer schonenden Reinigung der Bausteine. Schließlich können Hinweise für die Identifizierung und Entwicklung geeigneter Steinschutz- und Konservierungsmittel abgeleitet werden.

# Inhaltverzeichnis

<b>1. EINFÜHRUNG</b> .....	1
<b>2. PROBENMATERIAL</b>	
2.1 BAU- UND RESTAURIERUNGSGESCHICHTE DER GEBÄUDE AUF DER MUSEUMSINSEL.....	5
2.1.1 <i>Altes Museum</i> .....	5
2.1.2 <i>Neues Museum</i> .....	6
2.1.3 <i>Nationalgalerie</i> .....	6
2.1.4 <i>Säulenhallen an der Nationalgalerie</i> .....	7
2.1.5 <i>Bode-Museum</i> .....	7
2.1.6 <i>Pergamon-Museum</i> .....	7
2.2 DIE IN DER LITERATUR AUFGEFÜHRTEN WICHTIGEN EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN GESTEINE..	8
2.2.1 <i>Sächsische Sandsteine</i> .....	8
2.2.2 <i>Schlesische Sandsteine</i> .....	11
2.2.3 <i>Fränkischer Muschelkalkstein</i> .....	11
2.3 FÜR DIE VERWITTERUNG RELEVANTE UMWELTBEDINGUNGEN UM DIE MUSEUMSINSEL.....	13
2.3.1 <i>Meteorologische Parameter</i> .....	13
2.3.2 <i>Immissionssituation in der Nähe der Museumsinsel</i> .....	14
2.4 PROBEENTNAHME.....	19
<b>3. UNTERSUCHUNGSMETHODE</b>	
3.1 PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	23
3.1.1 <i>Farbbestimmungen</i> .....	23
3.1.2 <i>Dichte- und Porositätsbestimmungen</i> .....	23
3.1.3 <i>Hygrische Eigenschaften</i> .....	24
3.2 ANALYSE DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG .....	25
3.2.1 <i>Vollanalyse mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA)</i> .....	25
3.2.2 <i>Die Bestimmung der wasserlöslichen Salze</i> .....	26
3.3 ANALYSE DER VERFÄRBUNGEN.....	26
3.3.1 <i>Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes</i> .....	26
3.3.2 <i>Bestimmung der organischen Bestandteile</i> .....	27
3.3.3 <i>Mössbauer-Spektroskopie</i> .....	29
3.4 PETROGRAPHISCHE UND MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	29
3.4.1 <i>Röntgendiffraktometrie (XRD)</i> .....	29
3.4.2 <i>FT-IR Spektroskopie</i> .....	29
3.4.3 <i>Mikroskopische Verfahren</i> .....	29
<b>4. DIE WICHTIGEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN</b>	
4.1 FARBBESTIMMUNGEN.....	31
4.2 DIE KENNZEICHNUNG DES PORENRAUMES (DICHTEN UND POROSITÄT) .....	32
4.3 HYGRISCHE EIGENSCHAFTEN.....	32
4.3.1 <i>Maximale Wasseraufnahme bei Atmosphärendruck und unter Vakuum</i> .....	33
4.3.2 <i>Kapillare Wasseraufnahme</i> .....	36

## **5. CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG**

5.1 VOLLANALYSE DER BAUGESTEINE (HAUPTELEMENTE UND SPURENELEMENTE) .....	39
5.1.1 Ergebnis der Analyse.....	39
5.1.2 Datenanalyse durch statistische Methoden.....	45
5.1.3 Anreicherungsfaktor und Herkunft der Oberflächenbestandteile.....	52
5.2. WASSERLÖSLICHE SALZE.....	57
5.2.1 Ergebnisse.....	59
5.2.2 Statistische Datenanalyse.....	60
5.2.3 Herkunft der Salze.....	66

## **6. SCHWARZFÄRBUNG DER VERWITTERTEN OBERFLÄCHE**

6.1 KOHLENSTOFF IN DER VERWITTERTEN ZONE.....	69
6.2 ORGANISCHE ANTEILE.....	72
6.2.1 Die Analyse mittels FT-IR Spektroskopie.....	73
6.2.2 Pyrolyse-Gaschromatographie (Py-GC) .....	74
6.2.3 GC/MS.....	75
6.3. EISENMINERALIEN UND -VERBINDUNGEN.....	83
6.3.1 Mössbauerspektroskopische Untersuchungen.....	83
6.3.2 Ergebnisse und Interpretation.....	84

## **7. PETROGRAPHISCHE UND MINERALOGISCHE EIGENSCHAFTEN**

7.1 MINERALBESTAND.....	93
7.1.1 Bestimmung durch Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	93
7.1.2 Analyse mittels FT-IR spektroskopischem Verfahren.....	97
7.2 UNTERSUCHUNG DER GEFÜGEMERKMALE UND DES MINERALBESTANDS	
DURCH MIKROSKOPISCHE VERFAHREN.....	102
7.2.1 Lichtmikroskopisches Verfahren.....	104
7.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	112

## **8. SCHLUßFOLGERUNGEN.....**

## **ANHANG.....**

## **LITERATURVERZEICHNIS.....**

## 1. Einführung

Aufgrund ihrer hohen Beständigkeit waren mineralische Baustoffe bis in die jüngere Vergangenheit für Bauwerke allgemein anerkannt.[77]

Diese Meinung mußte jedoch im Lauf der Zeit revidiert werden: Gebäude, welche aus Stein erbaut waren, sind über sehr lange Zeiträume natürlichen und anthropogenen Emissionen ausgesetzt gewesen. Dies bedeutet, daß durch das komplexe Zusammenwirken der verschiedenen Verwitterungsmechanismen die Gebäude auf den Oberflächen und in den oberflächennahen Zonen ihrer Gesteine den für Luftverschmutzung charakteristischen Verwitterungseinwirkungen (z.B. Verschmutzung und Schädigung) in hohem Maß ausgesetzt und letztlich vom Zerfall bedroht sind.

Die genauen Wirkungsmechanismen zu erkennen, ist bei der Vielfalt der Schädigungen sehr schwierig, zumeist greifen mehrere Schadensursachen ineinander. Die Ursachen sind unterschiedlich, wie z.B. konstruktionsbedingte Schäden, Materialschäden, Bearbeitungsschäden, Korrosionsschäden, Erosionsschäden, Schäden durch physikalische, chemische und biologische Einwirkungen sowie Schäden durch falsche Restaurierungsmaßnahmen.[77]

Die inneren Ursachen der Verwitterung hängen nur von der Gesteinsart ab und entsprechen den charakteristischen Eigenschaften des Gesteins. Unter den äußeren Faktoren werden die gesamten Umwelt- und Nutzungseinflüsse verstanden.

Diese Untersuchung beschäftigt sich mit den Bausteinen, die bei den Gebäuden der Museumsinsel in Berlin verwendet worden sind. Die Gebäude der Museumsinsel bestehen aus dem Alten Museum, dem Neuen Museum, der Nationalgalerie, dem Bode-Museum und dem Pergamon-Museum (siehe Kapitel 2.1). Ihre Entstehungszeit liegt in den Jahren 1832-1930, verschiedene Steinsorten (unterschiedliche Sandsteinvarietäten und Kalkstein) wurden an ihnen verbaut (siehe Kapitel 2.2). Im Jahre 1944 mußten die Gebäude der Museumsinsel, wie viele Bauten, schwere Kriegsschäden hinnehmen. Nach dem Krieg wurden umfangreiche Bau- und Restaurierungsmaßnahmen zur Wiederherstellung der einzelnen Gebäudeteile der Museumsinsel Berlin eingeleitet. Den Literaturuntersuchungen der lithologischen Kartierung zufolge handelt es sich bei dem verwendeten Werkstein für Fassaden um verschiedene Sandsteinvarietäten (Altes Museum, Neues Museum, Nationalgalerie, Säulenhallen an der Nationalgalerie und Bode-Museum), die aus Sachsen und Schlesien stammen sowie um fränkischen Muschelkalkstein (Pergamon-Museum). Die strukturellen und texturellen Unterschiede sind auf Unterschiede in der Gesteinsfarbe und der Korngröße zurückzuführen. Trotz der relativ jungen Entstehungsgeschichte der Gebäude weisen schon die meisten der verwendeten Baugesteine mehrere Verwitterungsformen auf, die hauptsächlich nur in Kombination anzutreffen sind. Unter den verschiedenen Verwitterungsformen fal-

len Schwarzfärbungen auf den Oberflächen der Bausteine dieser Gebäude deutlich auf. Im Allgemeinen kommen diese schwarzen Schichten auf Teilen von Gebäuden vor, die vor direktem Regen geschützt sind und gleichzeitig mehr dem konzentrierten Verschmutzungsangriff in Form trockener Ablagerungen ausgesetzt sind. Diese schwarzen Schichten auf den Oberflächen beeinträchtigen nicht nur den ästhetischen Aspekt; noch gravierender sind ihre nicht sichtbaren bauschädigenden Wirkungen an den Gebäuden, die sie aufgrund ihrer Zusammensetzung haben.[158]

Aufgrund der angedeuteten Verwitterungsproblematik an den Gebäuden der Museumsinsel wurden für die vorliegende Untersuchung folgende Arbeitsziele festgelegt:

1. Ein Vergleich von Verwitterungsformen und -zuständen der verschiedenen an den Gebäuden der Museumsinsel verwendeten Steinsorten.
2. Die Untersuchung der Ursachen und Mechanismen der Schwarzfärbungen auf den Oberflächen der Bauwerke in Bezug auf den Einfluß der Luftverschmutzung (Umweltschadstoffe), den Beitrag organischer sowie schließlich eisenhaltiger Substanzen.
3. Die Ermittlung der Möglichkeiten und Grenzen der Identifikation von Verwitterungsmerkmalen des Baugesteins anhand der Anwendung verschiedener bekannter Methoden einerseits und der Kombinationen mehrerer Ergebnisse andererseits.
4. Und schließlich die Entwicklung und Anwendung einer Methode, die die rasche und zuverlässige Unterscheidung und Charakterisierung der Verwitterung erlaubt.

Die vorliegenden Untersuchungen sind auf die Vorbereitung von Restaurierungs- und Reinigungsmaßnahmen an der Fassade hin konzipiert. Mit dieser Arbeit verbindet sich somit die Hoffnung, einen Beitrag dafür zu leisten, der weiteren Zerstörung historischer Substanz Vorschub zu leisten.

Einige Analyseverfahren sind angewandt worden, um die Bestandteile der verwitterten Schichten zu identifizieren und verschiedene Arten der Verwitterungsform zu charakterisieren.

Sowohl Bauwerke aus Naturstein als auch die schwarzen verwitterten Oberflächen der Bauwerke bilden chemisch sehr komplexe Systeme.[132] Untersuchungen über die chemische Zusammensetzungen der beiden Zonen sollten mehr Kenntnis über die Prozesse liefern, die während der Verwitterung auftreten. Hierfür wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) angewandt.

In chemischer Hinsicht ist die Verwitterung durch die im Vergleich zur Diagenese hohe Beweglichkeit des Wassers und durch die Beteiligung von Ionen gekennzeichnet. Die dadurch entstandene Salzbildung hat verschiedene negative Auswirkungen wie z.B. ein Ansteigen der hygroskopischen Wasseraufnahme, die Verzögerung der Austrocknung, die Steigerung der Dehnungen

unter Feuchtewechseln bis um das zehnfache usw.[274] Diese Salze wurden mit Hilfe der Ionenchromatographie und Atomabsorptions-, sowie Atomemissionsspektrometrie analysiert. Damit können die Quellen der Bestandteile der Oberflächzone (z.B. Stein selber und/oder Luftschadstoffe wie Schwefeldioxid, Chlorid, Nitrat und Staub) abgeschätzt werden, die Identifikation der Salze stellt eine Hilfe für die Entsalzung der Baugesteine dar.

Die Schwarzfärbungen der Oberflächzone können im Allgemeinen durch die verschiedenen Luftverschmutzungsarten, organisches Wachstum sowie durch die Ablagerung und/ oder Mobilisation von färbenden Mineralen (z.B. Eisen- und Manganmineralen) entstehen. Betreffs der Luftverschmutzung sind verschiedene Einflüsse zu nennen, die seit längerem zu ihrer Verstärkung beitragen, wie z.B. die stetig zunehmende Anwendung fossiler Brennstoffe wie Kohle und Öl seit Beginn der Industrialisierung. Durch die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts kann der Ursprung der Schadensschichten identifiziert werden. Der elementare Kohlenstoff ist dabei überwiegend ein Produkt von Verbrennungsprozessen. Der organische Kohlenstoff der sich auf den Gesteinsoberflächen abgelagert hat, kann seinen Ursprung in der unvollständigen Verbrennung von Fossiltreibstoff, der photochemischen Oxidation von Olefinen sowie in biologischer Verwitterung haben.[167] Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte mit Hilfe des thermographischen Kohlenstoffanalysators.

Die organischen Anteile sind auf Ruß, Kohlenwasserstoffe - vornehmlich n-Alkane, Phenolderivate, alkylierte Aliphaten, Benzolverbindungen - sowie biogene organische Verbindungen zurückzuführen.[41, 205] Die organischen Komponenten sind als eine Art Bindemittel der Schmutzablagerungen zu verstehen und verursachen deren zähe, teils lederartige Beschaffenheit. Zur biochemischen Verwitterungen tragen insbesondere Pflanzenwurzeln und niedere Vertreter der Bodenflora wie Bakterien, Algen und Pilze bei. Die wasserlöslichen organischen Verbindungen entstammen direkten Pflanzensekreten oder den Abbauprodukten pflanzlicher oder tierische Reste. Für die Untersuchung des gesteinschädigenden Einflusses der organischen Komponenten (vor allem in Bezug auf Schwarzfärbung) wurden die Oberflächenproben mittels FT-IR, Py-GC sowie GC-MS analysiert.

Farbhaltige Minerale oder Verbindungen wie Eisenverbindungen, die meistens in den schwarzen Oberflächzonen in höheren Konzentrationen als in den Innenzonen nachgewiesen wurden, müssen ebenfalls als eine Ursache der Schwarzfärbung berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der Mössbauerspektrometrie wurde die Identifizierung und Strukturbestimmung der Eisenverbindungen durchgeführt. Dadurch können sowohl die Herkunft des Eisens

(durch Ablagerung von Fremdsubstanz und/oder Mobilisation in der unbeschädigten Innenzone) als auch dessen Umwandlungsprozesse geklärt werden.

Durch die physikalische Verwitterung werden Gesteine und Mineralien gelockert und in kleinere Teilchen zerlegt; zu nennen sind hierbei Druckentlastung, Temperaturwechsel, Frostsprengung, Salzsprengung, Wurzeldruck, Quellung sowie gegenseitige mechanische Beanspruchung der Gesteine.[146] Für die physikalischen schädigenden Prozesse spielt Wasser im Porenraum dabei eine entscheidende Rolle. In dieser Arbeit wurden die diesbezüglichen physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Porosität, maximale Wasseraufnahme und kapillare Wasseraufnahme untersucht. Damit können Aussagen über Veränderungen der eingebauten Baugesteine gegenüber unbeschädigtem Material je nach verwendeter Sorte gemacht und verglichen werden.

Durch die kombinierte makroskopische und mikroskopische Betrachtung ergeben sich in einigen Fällen präzisere Definitionen sowie eine weiterreichende Einteilung der Verwitterungsformen. Darauf aufbauende mikroskopische Untersuchungen werden mit dem Ziel durchgeführt, die Verwitterungsformen anhand ihres Mikrogefüges und einiger markanter Bestandteile zu charakterisieren und gegebenenfalls weiter zu differenzieren. Darüber hinaus ist die mikroskopische Betrachtung des Korngefüges der Gesteine dazu geeignet, eine Schädigung des Mikrogefüges nachzuweisen und quantitativ zu beschreiben. Dabei stehen vor allem oberflächenanalytische Methoden wie die FT-IR und die Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse im Vordergrund. Die qualitative und quantitative Bestimmung des Mineralgehaltes wurden mittels Röntgendiffraktometrie, FT-IR Spektroskopie sowie Mikroskopie durchgeführt.

## 2. Probenmaterial

### 2.1 Bau- und Restaurierungsgeschichte der Gebäude auf der Museumsinsel

Die Museumsinsel, die aus fünf großen Bauwerken besteht, ist von den Flußsystemen von Spree und Kupfergraben umschlossen (Abbildung 2.1.1). Feuchtigkeits-, Trockenheits-, Frost- und Tauphasen erfolgen dort häufig und in raschem Wechsel. Das feuchte Mikroklima wird zusätzlich verstärkt durch Feuchtigkeitseinwanderungen in den Sockel aus dem dahinterliegenden Erdreich. Wind und Regen können ungehindert auf die tragenden Fassaden treffen. Abbildung 2.1.2 zeigt die Gebäude auf der Museumsinsel.

#### 2.1.1 Altes Museum

Das Alte Museum wurde von 1823 bis 1843 von Karl Friedrich Schinkel erbaut.

Die Fassade wurde wesentlich als Putzbau ausgeführt, dessen Backstein aus Königs-Wusterhausen, Rathenow und Stolpe stammt.[39] Als Putzfarbe hatte Schinkel eine Imitation von Sandstein angeordnet.[209] Sandstein wurde nur für Teile am Außenbau, wie die 22 Säulen der Vorhalle, für die seitlichen Antempfeiler, für die Brüstungsbänder der Rück- und Nebenseiten sowie für das ringsherum geführte Gebälk verwendet. Treppenwangen und Gebäudesockel wurden mit Sandstein verblendet.

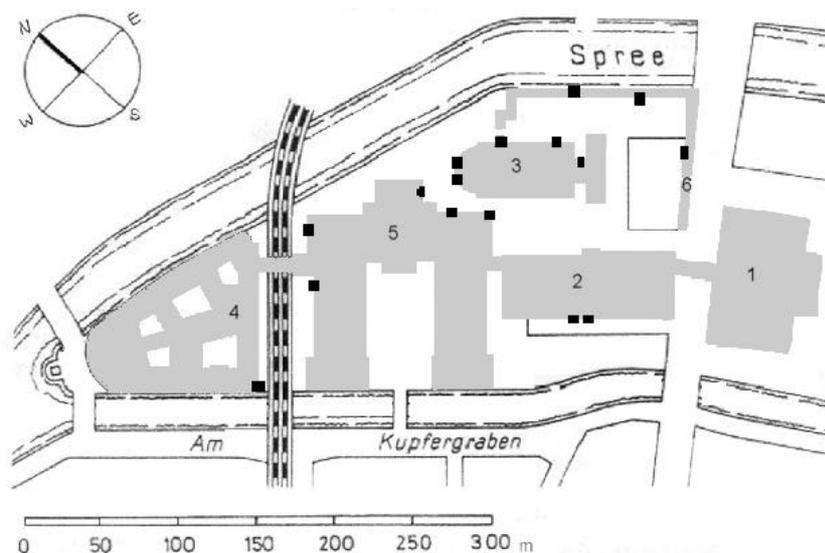


Abb.2.1.1 Überblick über die Museumsinsel und Probeentnahmestellen

1. Altes Museum, 2. Neues Museum, 3. Nationalgalerie, 4. Bode-Museum
5. Pergamon-Museum, 6. Säulenhallen an der Nationalgalerie

Hierbei handelt es sich um sächsischen Elbsandstein aus Postelwitz, Cotta oder Posta.

Während des Krieges wurde dieses Gebäude schwer beschädigt und brannte aus, von 1953 bis 1966 erfolgte die Wiederherstellung, wobei im Innern nur die Rotunde im originalen Sinn restauriert wurde. Zwischen 1979 und 1982 folgten weitere Restaurierungsarbeiten.

### **2.1.2 Neues Museum**

Das Neue Museum wurde von 1843 bis 1846 von Friedrich August Stüler als Teil einer großartig geplanten Museumserweiterung an der Spree erbaut.

Das Neue Museum zeigt von Putzquaderung (rechteckiger Putzbau) überzogene Fassaden. Die Außenhaut des Gebäudes war anfangs hell und sehr glatt, die Putzquaderung in regelmäßigen Abständen bräunlich und gelblich getönt.[64] Stüler ließ Versuche zur Verarbeitung und Nutzung der Infusorienerde vornehmen. Sie wurde zu Steinen - von Infusorienerde oder Kieselgur zu Ziegelstein - gebrannt, wobei brauchbare Resultate erzielt wurden.

Für alle Fensterumrahmungen, Gesimse, Säulen und Sockel wurde Sandstein verwendet. Untersuchungen zufolge handelt es sich hierbei um sächsischen Elbsandstein (vermutlich Postaer Sandstein).

Nach dem Krieg wurde das Gebäude unter Verwendung von sächsischem Sandstein repariert.

### **2.1.3 Nationalgalerie**

Die Nationalgalerie wurde von 1866 bis 1876 nach einem Entwurf von August Stüler durch Heinrich Strack erbaut.[192]

Die Außenwände sind als Ziegelmauerwerk hergestellt und mit stark gegliederten Bauteilen aus rötlichem Sandstein vollständig verkleidet, auf diese Weise kontrastieren sie mit den sparsamen Putzfronten des Alten und des Neuen Museums. Die sichtbaren Fassadenteile aus Sandstein stammen aus dem Nebraer Steinbruch. Anfangs wies das Material ein zartes, rötlich schimmerndes Grau auf. Im Jahr 1896 wurden jedoch erste Verwitterungsprobleme an den versetzten Brüstungsplatten der Nationalgalerie bemerkt.[151] Die aus einer gelblichen, getüpfelten Varietät der Nebraer Steins gearbeiteten Stücke zeigten um 1895 nach erst 25 Jahren Standzeit Schädigungen, die zu der Einschätzung führten, daß sich das Material schlecht bewährt habe.

Beim Wiederaufbau der Nationalgalerie in den 50er und 60er Jahren wurden sie für Ergänzungen der Kriegsschäden eingesetzt. Daraufhin wurden weiße Sandsteine verwendet, welche als Cottaer und Postaer Elbsandstein identifiziert worden sind.

### 2.1.4 Säulenhallen an der Nationalgalerie

Von 1873 bis 1876 wurden die Säulenhallen erbaut, welche die Nationalgalerie vollständig umgeben. Zunächst hatte Stüler vor dem Neuen Museum die Säulenhallen angelegt, die dann Strack um die Nationalgalerie herum weiterführte.[195] Bei der Errichtung des Pergamon-Museums wurden die Säulenhallen teilweise abgetragen. Der zahlreichen Literatur zufolge handelt es sich bei den verwendeten Sandsteinen um folgende:

- schlesische Sandsteine : Oberer Quader von Alt-Warthau und Rackwitz.
- sächsischer Elbsandstein : Postelwitz oder Cotta oder Posta.

Mit dem letztgenannten sächsischen Elbsandstein wurde auch der Wiederaufbau nach dem Krieg durchgeführt.

### 2.1.5 Bode-Museum

Das Bode-Museum, das sich zwischen Fluß und Stadtbahn befindet, wurde 1897-1904 von Ernst Eberhard von Ihne erbaut.[248]

Das Bode-Museum erhielt mit Sandstein verkleidete Fronten (die Hoffronten wurden verputzt) sowie Dekor und Skulpturen aus schlesischem Sandstein - im Einzelnen :

- Alt-Warthauer Sandstein : Kranzgesims und Architrav des gesamten Gebäudes.
- Rackwitzer Sandstein : Sockel der wasserseitigen Fassaden und weitere.
- Mittlerer Quader von Wünschelburg : größtenteils an der Spreeseite und vereinzelt an der Kupfergrabenseite und weitere.
- Friedersdorfer Sandstein : an allen Halbsäulen der Risalite.

Die schweren Schäden des 2. Weltkrieges wurden bis 1978 beseitigt. Dabei wurden Postaer und Cottaer Sandstein als Ersatzgestein für die Reparaturen der Nachkriegszeit wie folgt verwendet :

- Postaer Sandstein : Balustrade auf der S-Bahnseite, an den Balustradenpfeilern der Wasserseiten.
- Cottaer Sandstein : alle ersetzten Baluster auf der S-Bahnseite und an den Wasserseiten.

### 2.1.6 Pergamon-Museum

Das Pergamon-Museum, der letzte Neubau auf der Museumsinsel, wurde von 1907 bis 1930 von Messel und Hoffmann errichtet.[246]

Das aus Ziegelmauerwerk erbaute Gebäude wurde anders als die vier Gebäude auf der Museumsinsel mit Platten aus hartem fränkischen Muschelkalkstein verblendet, welcher vermutlich aus der

Region um Kirchheim stammt. Der Raum zwischen Ziegelmauerwerk und Kalksteinplatten wurde mit Zementmörtel vergossen.

Der größtenteils vollzogenen Beseitigung der Beschädigungen des 2. Weltkrieges folgte eine moderne Neugestaltung des Eingangs.

Tab.2.1.1 Bau- und Restaurierungsgeschichte der Gebäude auf der Museumsinsel

Gebäude	Verwendete Bausteine	eingesetzt an folgenden Gebäudeteilen	Reparaturen [11]	Ersatzsteine der Reparaturen der Nachkriegszeit
Neues Museum (NM)	Sächsische Sandsteine Postelwitz, Posta, Cotta	Fensterumrahmungen, Gesimse, Säulen, Gebäudesockel, Skulpturen	Wiederaufbau : seit 1982	Schlesische Sandsteine : Rackwitz
Säulenhallen an der Nationalgalerie (SH)	Sächsische Sandsteine : Postelwitz, Posta, Cotta Schlesische Sandsteine: Alt-Warthau und Rackwitz	Säulen, Gebälk, kassettierte Deckenfelder	Wiederaufbau : 1945-1959	Sächsische Sandsteine : Posta, Cotta
Bode-Museum (BM)	Schlesische Sandsteine: Alt-Warthau und Rackwitz, Friedersdorf, Wünschelburg	Verkleidung der Außenwände, Dekor, Skulpturen	Wiederaufbau : 1945-1959	Sächsische Sandsteine : Posta, Cotta
Nationalgalerie (NG)	Nebraer roter Sandstein	Verkleidung der ganzen Außenwände	Wiederaufbau : 1945-1966 Restaurierung : seit 1998	Sächsische Sandsteine : Posta, Cotta Schlesische Sandsteine : Rackwitz
Pergamon-Museum (PM)	Fränkische Muschelkalksteine : evl. Kirchheim	Verkleidung der Gebäude	Wiederaufbau : 1945-1959	

## 2.2 Die in der Literatur aufgeführten wichtigen Eigenschaften der verwendeten Gesteine

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Eigenschaften beschrieben, welche die Gesteine anhand der Literaturangaben im Originalzustand aufweisen. In Tabelle 2.2.1 befindet sich sodann eine Zusammenfassung ihrer technischen Eigenschaften.

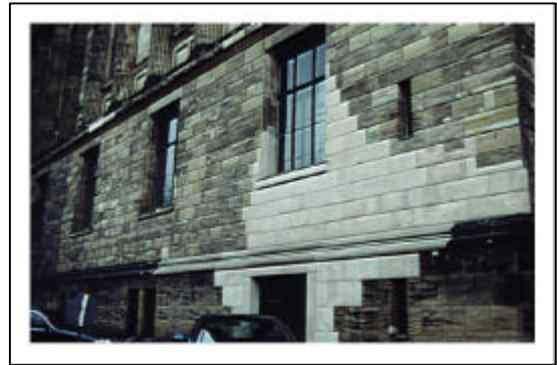
### 2.2.1 Sächsische Sandsteine

#### 2.2.1.1 Postaer Sandstein

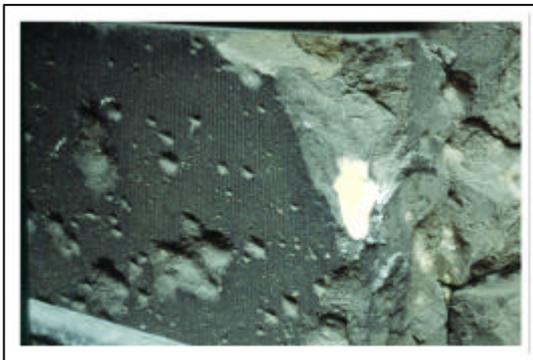
Postaer Sandstein ist ein Quadersandstein, dessen Mittelquader ein Quarzsandstein ist, selten sind Eisenadern enthalten. Die Farbe ist weißgrau und gelblich. Beim Postaer Sandstein handelt es sich um überwiegend gröbere Sandsteine mit kieseligem Bindemittel. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt liegt in der Regel bei über 98 %.



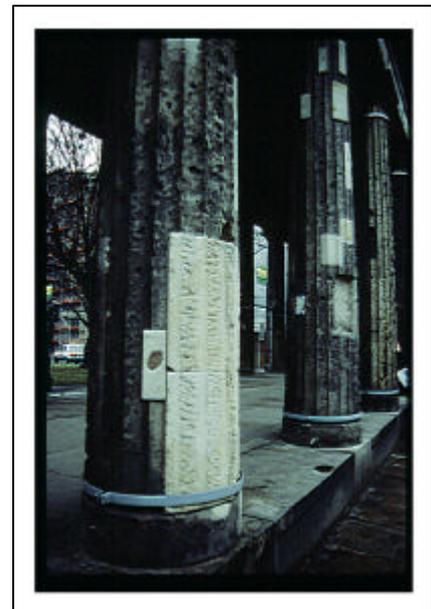
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Abb.2.1.2 Die Gebäude auf der Museumsinsel

- (a) Neues Museum    (b) Nationalgalerie    (c) Bode-Museum  
(d) Säulenhallen an der Nationalgalerie    (e) Pergamon-Museum

Die große Härte führt zu schwerer Bearbeitbarkeit und der Unmöglichkeit, feinere Formen bildhauerisch herauszuarbeiten. Die höchsten Festigkeiten eignen sich besonders für Sockelbereiche im Hochbau sowie bei der Verwendung für Bodenplatten und Treppen.

Postaer Sandsteine besitzen eine hohe Verwitterungsbeständigkeit sowie eine gute kapillare Saugfähigkeit, die durch Porenradialen im überwiegend kapillaren Bereich hervorgerufen wird, welche andererseits auch eine relativ schnelle Wiederaustrocknung zulassen. Die porösen, weniger festen, kieselig gebundenen Sandsteine neigen bei ständig hohem Feuchtigkeitsgehalt zum Absanden infolge der Auflösung der Kornbindungen.

### **2.2.1.2 Cottaer Sandstein**

Cottaer Sandstein ist ebenfalls ein Quarzsandstein, der sich durch eine weißgraue bis gelbliche Färbung mit hohen Feinkornanteilen auszeichnet, die für dekorative und bildhauerische Zwecke gut geeignet sind. Seine gesteintechnischen Werte lassen sich mit einer Rohdichte von  $2,3 \text{ g/cm}^3$  und einer Druckfestigkeit von 350 bis  $400 \text{ kp/cm}^2$  angeben. Die Festigkeiten des Cottaer Sandsteins sind relativ gering. Die Verwitterungsbeständigkeit des Cottaer Sandsteins muß im Vergleich mit dem Postaer Sandstein als eher ungünstig beurteilt werden. Das tonmineralhaltige Gefüge und die relativ hohen Anteile kleiner Poren (unterhalb des Kapillarbereiches) wirken sich ungünstig auf die Resistenz gegen Salze aus, so daß insbesondere an stark durchfeuchteten Bauteilen Schäden in Form von Schuppenbildungen, Bröckelzerfall und Absanden der Oberfläche auftreten können. Die chemischen Analysen weisen als Mittelwert für  $\text{SiO}_2$  94,5 % und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,12 % auf.[121]

### **2.2.1.3 Nebraer Sandstein**

Der Nebraer Sandstein gehört dem Mittleren Buntsandstein an. Er ist besonders im letzten Drittel des 19. Jahrhunderts an verschiedenen Gebäuden Berlins verwendet worden. Später tritt er nur noch selten auf.

Die Farbe ist recht verschieden : dunkelrot, blaßrot, gelb und weiß, weißgrau und grau. Im Allgemeinen herrschen in den tieferen Schichten der Lagerstätten die roten Sandsteine vor, während in den höheren die hellen überwiegen. Nicht selten kommen auch rotgrau gestreifte Partien vor. Das Korn ist fein bis mittel, untergeordnet auch grob. Das Bindemittel ist tonig und enthält wechselnde Mengen von Feldspatkörnern und Glimmerblättchen. Daneben kommt auch Pyrit in kleinen Kriställchen vor. Die Festigkeit der einzelnen Lagen ist recht verschieden. Die Wetterbeständigkeit weist gleichfalls erhebliche Unterschiede auf.

## **2.2.2 Schlesische Sandsteine**

### **2.2.2.1 Alt-Warthau, Rackwitz**

Die Alt-Warthauer Brüche befinden sich im Quadersandstein, Obere Kreideformation.

Sie liefern ein schönes, feinkörniges und festes Material. Die Farbe wechselt von weißgrau und gelb bis dunkelgelb sowie gelb geadert. Wegen des Feinkorns ist er für die feinsten Bildhauerarbeiten geeignet. Das tonige Bindemittel ist spärlich. Häufig tritt Kaolin in den Poren auf. Ziemlich unregelmäßig verteilt treten Sandlöcher auf. Die bei Rackwitz gewonnenen Gesteine sind denen von Alt-Warthau sehr ähnlich. In ihnen kommen Lagen mit gelblichen, flammigen Adern vor. Er ist ein ziemlich festes Gestein, das den bautechnischen Anforderungen durchaus gerecht wird.

Wie viele helle Sandsteine verliert der weiße Obere Quader in der rauchigen Luft der Großstädte ziemlich schnell seine weiße Farbe und wird grau.

### **2.2.2.2 Wünschelburger Sandstein**

Die Wünschelburger Sandsteine sind ein Quadersandstein, Obere Kreideformation.

Die Farbe ist auf Schwankungen im Eisenoxidgehalt zurückzuführen, weiß, gelb und grau.

Die Korngröße ist verschieden. So tritt in den Brüchen an der Wünschelburger Lehne zuunterst feiner gelber Sandstein auf, der für Bildhauerarbeiten geeignet ist, auf den weiteren 30 m folgt etwas gröberer Sandstein, welcher mehr als Werkstein Verwendung findet. Im Großen und Ganzen ist das Gestein als mittel- bis feinkörnig zu bezeichnen. Das Bindemittel ist im Allgemeinen spärlich, so daß zwischen den einzelnen Sandkörnern vielfach deutlich Poren zu erkennen sind. Die teils eckigen, teils runden Quarzkörner sind meist durch ein schwaches kieseliges Kontaktzement miteinander verwachsen. Daneben kommen auch Lagen mit tonigem Bindemittel vor, die natürlich eine geringere Festigkeit haben als jene mit kieseligem Bindemittel. Im Bindemittel treten reichlich Feldspatkörner auf, die zum Teil noch frisch sind, zum Teil aber auch zu toniger oder glimmeriger Substanz zersetzt sind. Die Wetterbeständigkeit ist recht gut.

## **2.2.3 Fränkischer Muschelkalkstein**

Das als fränkischer Muschelkalkstein bezeichnete Gestein ist der Trigonodus-Kalk des Oberen oder Hauptmuschelkalks aus der Gegend südlich von Würzburg. Die dichten Kalke werden von den Steinhauern als "Muschelkalk" bezeichnet, im Gegensatz zu den "Schaumkalk" genannten Schalentrümmerbänken. Die dichten Kalke sind vielfach polierbar und als Dekorationsgestein zu verwenden.

Die Farbe des Trigonodus-Kalkes ist grau bis bräunlichgrau. Es folgen die Eigenschaften anhand der in Betracht kommenden Fundorte.

Tab.2.2.1 Wichtige technische Eigenschaften der verwendeten Originalgesteine nach Literaturangaben

Fundort	Druckfestigkeit (kg/cm <sup>3</sup> )	Rohdichte / Reindichte	Wa / Wa(v)	Sättigungskoeffizient / Porosität(%)	Farbe	Korn	Ref. Nr
Alt-Warthau, Rackwitz	500-600, 648	1,966		0,58	weiß und gelb mit gelblichen, flammigen Adern	sehr fein, fein	45, 248, 135
Alt-Warthau	215;660	1,955 2,293	6,99-8,44 12,10	0,50-0,72 23,0-26,3	weiß	fein	76, 131
Warthau			8,1-8,44 12,13	0,72 24,33	weiß	fein	131
Wünschelburg	650- 800	2,11-2,16 2,400	4,8-5,3 -	0,467-0,56 18,8-20,3	weiß bis gelb, grau	mittel- bis-feinkörnig	45, 135, 76
Cotta	300 264-364	2,02-2,07 2,37-2,50	6,4-7,4 -	0,612 – 0,655	weißlich, grauweiß und gelblichgrau	fein bis mittel	45, 246, 135, 76, 187, 161
Postelwitz	221-289, 600	1,98-2,0 2,250	7,6-8,2 11,86	0,68 23,88	gelblichgrau und hell gelblichbrau, mit bräunlichen Streifen und unregelmäßigen Flecken	grob bis fein	45, 246, 135, 76, 131
Posta	600-800	2,071-2,109 2,20-2,25	6,40-8,30	0,673-0,811 19,3-22,2	weißgrau und gelblich, selten Eisen adern	grob	246, 135, 161
Nebra	200 –300 652	2,400	8,24-9,41 13,73	0,657-0,685 24,84-26,42	grau, weißgrau, gelb, grünlich rot und blaßviolett	fein bis mittel und grob	45, 246, 135, 76, 131
Fränkische Muschelkalk	410-1200	1,99-2,31, 2,30-2,72(S)		0,44 -	weißgrau bis bräunlichgrau		45, 135, 76
Marktbreit	350-450	2,500			graublau, etwas Eisenadern	muschelig grobkörnig	135
Kirchheim Kernstein		2,64 2,72	0,6-0,8 1,11	0,68 2,5-3,5	hellbräunlichgrau, khaki, mit helleren Partikeln	dicht	115, 187
Kirchheim Blaubank Goldbank		2,70/2,72 2,67/2,72	0,27/0,33 0,51/0,70	0,89/1,85 0,73/ -	grau, gräulichbraun	dicht	115

Abkürzungen : W<sub>a</sub> : Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck, W<sub>a(v)</sub> : Wasseraufnahme unter Vakuum

**2.2.3.1 Kirchheimer Muschelkalk (Kernstein)**

Die Gesamtfarbe ist hellbräunlichgrau. Die Matrix ist ebenfalls hellbräunlichgrau und die Komponenten sind grau. Die Korngröße beträgt 0,1 - 0,2 mm. Als calcitisches Bindemittel liegt homoge-

ner mikrosparitischer Zement vor, der durch Eisenverbindungen bräunlich gefärbt ist. Ein sichtbarer Porenraum ist nicht vorhanden.

Eigenschaften: gut verwitterungsresistent; Politurverlust beim Außenverbau, Rückwitterung in Bereichen des Bindemittels und an den Stylolithen und Ausbleichung nach bestimmter Expositionszeit sowie oberflächliche Anlösung durch Aggressorien; dennoch beim Außenverbau meist gute Erhaltung.

### **2.2.3.2 Kirchheimer Muschelkalk (Blaubank und Goldbank)**

Eigenschaften:

- Gesamtfarbe : Blaubank : grau, Goldbank : gräulichbraun  
blaugrauer bzw. beigebrauner, dichter Muschelkalk mit Muschel- und Brachiopodenschalen, durch Eisenverbindungen unterschiedlich gefärbt.
- Matrix : teils Bereiche mit starker Verdichtung an Fossilresten; Drusen, mit Calcit verfüllt; rostbraune Eisenoxidverbindungen als Schmitzen partienweise angereichert.
- Struktur : dicht erscheinend, Komponenten mit arenitischer bis ruditischer Korngröße gut im Gestein erkennbar.
- gut bis mäßig verwitterungsresistent; Ausbleichung, Anlösung durch Aggressorien und Rückwitterung des kalkigen Bindemittels nach relativ kurzer Expositionszeit im Außenverbau; dennoch beim Außenverbau meist gute Erhaltung.

## **2.3 Für die Verwitterung relevante Umweltbedingungen um die Museumsinsel**

Die verwitterten Oberflächenschichten besitzen komplexe Merkmale, wobei die Gründe für deren Auftreten je nach Standort äußerst unterschiedlich und komplex sein können. Eine wichtige Voraussetzung besteht daher vor jeder Analyse in der Beschäftigung mit ihren natürlichen und anthropogenen Umweltbedingungen.

### **2.3.1 Meteorologische Parameter**

In Tabelle 2.3.1 werden langjährige Mittelwerte der meteorologischen Daten für Gesamt-Berlin sowie für das Gebiet Berlin-Mitte um die Museumsinsel dargestellt, da die klimatischen Verhältnisse den Feuchtezustand und die thermischen und hygrischen Verformungen an einem Bauwerk maßgeblich beeinflussen. Folgende Elemente (fast immer sind sie aus mehreren Einzelkomponenten zusammengesetzt) werden hierzu herangezogen :

Lufttemperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Luftdruck, Regen und Wind

Tab.2.3.1 Langjährige Mittelwerte der meteorologischen Daten [174]

	Temperatur (°C)		RH (%)	Luftdruck (hPa)	Niederschlag (mm/Mon.)	Wind-Richtung Grad	Wind - Geschwindigkeit (m/s)
	G-BLN <sup>a</sup>	Mitte <sup>b</sup>	G-BLN	G-BLN	G-BLN	Innenstadt	Innenstadt
Mittelwert	8,8	10,2	78	9,5	49,5	247	2,9
Max/Min	32,9 / -15,5		88 / 67	15 / 5,3	73,4 / 32,2		3,5

<sup>a</sup> : Mittelwert bis 1992 in Gesamt-Berlin

<sup>b</sup> : Mittelwert von 1950-1980 in Berlin-Mitte

Tab.2.3.2 Jahreswerte der Schadstoffkonzentrationen des Berlin-Mitte [1]

	SO <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>		NO		NO <sub>x</sub>		Staub	
	JM	P98	JM	P98	JM	P98	JM	P98	JM	P98
1978	194									
1981	149	533	32	81	17	70	60	196	84	290
1984	152	540	39	78	14	66	61	187	93	253
1987	107	620	46	97	16	78	71	226	78	247
1988	74	328	45	100	13	58	64	196	58	256
1989	104	573	42	95	14	79	64	125	82	295
1990	66	277	42	100	13	61	64	201	73	220
1991	52	258	34	75	25	119	72	239	78	220
1992	34	154	37	78	24	107	73	225	69	173

Konzentrationsangaben in µg/m<sup>3</sup>

JM = Jahresmittelwert, P 98=98 %-Wert

**2.3.2 Immissionssituation in der Nähe der Museumsinsel**

Auf die Oberfläche aller Baustoffe wirken laufend natürliche und anthropogene Immissionen ein. Deswegen stellt die Kenntnis von der Luftqualität um das Monument herum eine erste Stufe beim Bestimmen des Umweltrisikos für das Gebäude dar.

Die Immissionen werden normalerweise aufgliedert in flüssige (Mineralsäuren), gasförmige anorganische, organische und partikelförmige Immissionsstoffe (Stäube).[50] Die Wirkung der Luftverschmutzung auf die Steinverwitterung ist ein langfristiger Prozeß, wodurch im Allgemeinen viele Schadensphänomene entstehen, die von der Neigung der Flächen, Rauigkeit der Flächen, Exposition des Bauteils usw. abhängen.

Um den Einfluß der Luftverschmutzung auf die Schäden der Steine zu schätzen und einen allgemeinen Überblick zu geben, werden nachfolgend einige wichtige Immissionsparameter dargestellt : Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Stickstoffoxide (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) und Schwebstaub.

Der langjährige Verlauf der Schadstoffkonzentration in Berlin-Mitte um die Museumsinsel herum ist aus den Tabelle 2.3.2 ersichtlich.

### 2.3.2.1 Schwefeldioxid ( $SO_2$ )

$SO_2$  reagiert mit dem  $O_2$  der Luft und Wasser zu aggressiver Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ). Diese reagiert am Stein mit Kalk, indem sie Calciumcarbonat ( $CaCO_3$ ) unter Volumenvergrößerung in das leicht lösliche Calciumsulfatverbindungen (z.B. Gips:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) verwandelt, das wiederum mit Wasser an die Oberfläche transportiert wird. Trotz des Vorhandenseins mehrerer Schwefeloxide sind nur die gasförmigen Schadstoffe  $SO_3$  und  $SO_2$  von Wichtigkeit. Schwefeltrioxid schließt sich rasch mit der atmosphärischen Feuchtigkeit zusammen, um schwefelsaures Aerosol zu bilden, während  $SO_2$  langsam homogen in der Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit oxidiert, um Schwefelsäure zu formen.

- Der lösende Angriff von  $SO_2$  :

Voraussetzung für den lösenden Angriff ist die Reaktion des  $SO_2$  mit Wasser zu schwefliger Säure, bzw. bei gleichzeitiger Oxidation zu  $H_2SO_4$ .

- Der treibende Angriff :

Ein treibender Angriff tritt vor allem bei porösen Natursteinen auf. Er beruht auf einer verstärkten Salzbildung. Es wird ein relativ hoher Elektrolytgehalt der Porenlösung bei einer Beregnung durch die in die Porenwasserfilme eingebrachten, bzw. dort freigesetzten Kationen erzeugt.

Aus Tabelle 2.3.2 ist die höhere Belastung des Gebiets Berlin-Mitte in den früheren Jahren deutlich zu ersehen ( $194 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Jahresmittelwert 1978 in Berlin-Mitte). Dabei setzt sich der Trend der vergangenen Jahre hinsichtlich eines Belastungsrückganges fort. Die Belastungsursache liegt vornehmlich im Brennstoffeinsatz für Heizzwecke (z.B. bei der Verbrennung von Kohle, Heizöl und Treibstoffen).[279]

### 2.3.2.2 Stickstoffoxide ( $NO$ , $NO_2$ , $NO_x$ )

Von den Oxiden des Stickstoffs sind Stickstoffmonooxid ( $NO$ ) und Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ) wichtige Luftschadstoffe. Normalerweise werden  $NO$  und  $NO_2$  zusammen analysiert und als  $NO_x$  dargestellt. Weder  $NO$  noch  $NO_2$  verursachen direkten Schaden am Stein, so formt sich  $NO_2$  erst mit der Feuchtigkeit in der Atmosphäre zu Salpetersäure um. Die Jahreswerte von  $NO_2$ ,  $NO$  und der  $NO_x$  weisen eine Belastungszunahme auf. In die Atmosphäre wird das  $NO_2$  überwiegend als  $NO$

emittiert, wobei im Großstadtmilieu diese Verunreinigung zu etwa 70 % durch die Kraftfahrzeuge und zu etwa 30 % durch die stationären Heizanlagen verursacht wird. [90]

**2.3.2.3 Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)**

CO<sub>2</sub> entsteht bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe wie Steinkohle, Braunkohle, Heizöl, Diesel und Benzin sowie bei der Verbrennung der Nahrung im menschlichen und tierischen Körper. Durch die Reaktion mit Wasser entsteht Kohlensäure. Die Kohlensäure in der Luft bewirkt eine leichtere Löslichkeit des Kalkanteils, der mit verdunstendem Wasser an die Steinoberfläche transportiert und dort abgelagert wird.

**2.3.2.4 Schwebstaub**

Die Schwebstaubmeßdaten aus Berlin-Mitte ermöglichen die Darstellung der langfristigen Belastungsentwicklung. Neben der Heiztätigkeit sind jahreszeitunabhängige Verursacher wie Kraftverkehr, Industrie- und Gewerbebetriebe, Güterumschlag, Bautätigkeit und Staubverwirbelung zu nennen. Der überwiegende Anteil der in der Luft enthaltenen Schwermetalle liegt an Staubteilchen adsorbiert und hier in größerem Umfang an Feinstaub gebunden vor. Die folgende Tabelle 2.3.3 gibt eine Übersicht über die mittleren Gehalte der relevanten Komponenten in der Atmosphäre sowie der resultierenden Konzentration in Lösung an.

In Tabelle 2.3.4 werden die anorganischen Bestandteile im Schwebstaub dargestellt.

Tab.2.3.3 Die Gehalte der Komponenten in der Atmosphäre und Konzentration in Lösung für Berlin [137]

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	Pb
Atmosphärische Konzentration (ng/m <sup>3</sup> )	4500	4000	2500	1000	2000	800	7400	204
Konzentration in Lösung (µg/m <sup>3</sup> )*	5400	4800	3000	1200	2400	960	8900	-

\* Annahme von 12 h Sammelzeit und 10 ml Extraktions bzw. Aufschlußlösung

Tab.2.3.4 Anorganische Bestandteile des Schwebstaubs in Berlin im Jahr 1989 [281]

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Jahresmittel (ng/m <sup>3</sup> )	800	368	217	2319	1439	5525	11730

**Black Smoke und Ruß im Schwebstaub**

Als Hauptursache der hohen Black Smoke-Belastungen werden Dieselruß und zusätzlich Heizungsemissionen aufgeführt. Bereits im letzten Jahrhundert wurde die Beteiligung von Kohle- und Rußteilchen an der Krustenbildung erwähnt.[202]

Nach Untersuchungen lassen sich aus den Black-Smoke-Daten (BS) die Rußkonzentrationen als elementarer Kohlenstoff (EC) nach der Formel der Maßeinheit µg/m<sup>3</sup> berechnen.[82]

$$EC = 0,21 BS + 4,5$$

In Tabelle 2.3.5 sind die Jahrespegel der Rußmengen, berechnet nach der vorstehenden Formel, dargestellt. Der bei der Black-Smoke-Messung ermittelte Schwärzungsgrad wird vorrangig durch den Rußanteil des Schwebstaubes bestimmt, der vor allem in den Abgasen von Dieselmotoren und Kohleheizungen enthalten ist.

In Tabelle 2.3.6 werden die Mittelwerte der Staubkonzentration in der Nähe des Flughafens Berlin-Tegel gezeigt. Erwartungsgemäß wurden hohe Konzentrationen gefunden.

Tab.2.3.5 Jahreswerte Ruß in µg /m<sup>3</sup> berechnet aus den Black-Smoke [1]

Bezirk	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Neukölln	19,1	12,6	12,8	8,6	11,8	10,7	10,7
Charlottenburg	8,6	6,7	8,0	6,1	6,3	5,7	5,5
Mitte	n.m	n.m	n.m	7,1	7,6	7,1	7,1

Probeentnahmestellen in Neukölln (Innenstadt, Wohnbezirk): mittlere Belastung durch Verkehr und hohe Belastung durch Hausbrand, Charlottenburg (Innenstadt, Wohnbezirk): hohe Belastung durch Verkehr und mittlere Belastung durch Hausbrand und Mitte (Innenstadt, Geschäftsbezirk): mittlere Belastung durch Verkehr und mittlere Belastung durch Hausbrand.

Tab.2.3.6 Die Mittelwerte der Staubkonzentrationen in der Nähe des Flughafens Berlin-Tegel [137]

	Ca	Fe	Organischer Kohlenstoff	Elementarer Kohlenstoff
DC (Gew.%)	3,9 ± 1,4	7,9 ± 1,5	16,0 ± 8,0	19,0 ± 11,0
PM-10 (µg/m <sup>3</sup> )	1,3 ± 0,4	3,4 ± 1,3	23,0 ± 6,0	39,0 ± 7,0

DC : dichotomous Coarse Mode  
 PM -10 : dichotomous PM 10 Mode

***Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) im Schwebstaub***

Tabelle 2.3.7 zeigt eine Übersicht über die Jahresmittelwerte der PAHs (polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe) -Konzentrationen und ihrer Gehalte im Schwebstaub an Einzelmeßstationen in Berlin im Meßzeitraum 1993/1994. Die PAHs sind in der Luft vorwiegend an Rußparti-

keln kleiner als 10 µm adsorbiert. Diese Schadstoffe entstehen bei unvollständigen Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen. Die Höhe der Immissionskonzentrationen mit PAHs wird in Berlin vor allem durch den Hausbrand mit Kohleeinzelöfen verursacht.

Tab.2.3.7 Jahresmittelwerte der PAHs-Gehalte im Schwebstaub 1993/1994 [280]

Untersuchungsgebiete	Flu-	Pyr-	BaA	BeP	BbF	BkF	BaP	BgP	Ind-	Cor-
	Immissionskonzentrationen in ng/m <sup>3</sup>									
Neukölln	7,1	6,6	7,1	13,6	6,7	2,8	5,8	4,7	7	1,6
Mitte	4,6	3,5	3,3	7,9	3,6	1,7	3,2	3,1	4,7	1,2
Charlottenburg	4,8	4,5	3,8	8,3	4,1	1,8	3,5	4,1	4,6	1,8
Mittel der Berlin	5,2	4,6	4,1	9,2	4,2	1,9	3,7	3,5	4,9	1,5
	im Schwebstaub im ppm									
Neukölln	84	78	102	208	101	41	83	71	102	23
Mitte	53	40	39	104	48	22	39	40	60	15
Charlottenburg	41	37	34	77	39	17	32	42	44	19
Mittel der Berlin	57	50	50	118	55	24	45	45	62	18

Fluoranthen (Flu), Pyren (Pyr), Benzo(a)Anthrazen (BaA), Benzo(e)Pyren (BeP), Benzo(b)Fluoranthen (BbF), Benzo(k)Fluoranthen (BkF), Benzo(a)Pyren (BaP) Benzo(g,h,i)Perylen (BgP), Indeno(1,2,3-cd)Pyren (Ind), Coronen (Cor)

Untersuchungen zufolge beläuft sich das Verhältnis der PAHs von Gas-, Öl-, und Kohleöfen auf annähernd 0,001 : 1 : 100. [129] Großfeuerungs- und Müllverbrennungsanlagen emittieren PAHs ihrer besseren Ausbrandbedingungen wegen nur in untergeordnetem Maße. Ein gewisser Anteil der PAHs liegt auch gasförmig vor. Die Stoffgruppe der PAHs umfaßt einige hundert verschiedene Verbindungen. In der Umwelt kommen meist unsubstituierte Verbindungen vor, die aus mehreren aromatischen Ringen bestehen. Das PAHs-Profil wird u.a. auch durch die Schadstoffquellen bestimmt. Die Benzo(a)pyren-Emission wird vornehmlich den kleinen Feuerstätten zugeschrieben, wogegen Benzo(g,h,i)perylen vorrangig von Kraftfahrzeugen emittiert wird.[159] Interessant ist auch das Verhältnis von Benzo(a)pyren (BaP) zu Benzo(e)pyren (BeP). Beide PAHs werden von Kohle-Heizungen etwa zu gleichen Teilen emittiert, während Ölheizungen doppelt soviel BeP wie BaP emittieren. Bei Otto-Motoren ist die BaP-Emission um ein Drittel höher als die des BeP, bei Dieselmotoren ist das Verhältnis umgekehrt. Die vorrangig vom Verkehr verursachten B(ghi)P-Emissionen sind außerdem bei Otto- und Dieselmotoren unterschiedlich und das BaP/B(ghi)P-Verhältnis ist im flüssigen Verkehr anders als im Stau.

## 2.4 Probenahme

Um ein genaues Schadensbild für die Diagnose zu erhalten, wurden zur Kartierung sowohl Zeichnungen, Fotografien als auch textliche Beschreibung benötigt. Die verschiedenen Schadensformen wurden in folgenden Kategorien definiert.[251]

- Absanden: eine Zerfallsform, die nur aus dem Abfallen einzelner Körner oder sehr kleiner Kornverbände entsteht.
- Verfärbungen: Farbwechsel innerhalb eines Steines.
- Schuppenbildung: eine kleinformatige Schalenbildung (zur Oberfläche parallele Schalen).
- Rißbildung: linearer Verlauf in jede mögliche Richtung.
- dünne schwarze Oberfläche (TBL): sehr dünn und stark anhaftend.
- schwarze Krustenbildung: dicker als die dünne schwarze Oberfläche, glatte Oberfläche.

Abbildung 2.4.1 zeigt einige der untersuchten Proben. Im Allgemeinen wurde die schwarze Oberflächenschicht auf den Teilen der Gebäude gebildet, die vor direktem Regen geschützt sind. An Bereichen, die partiell oder indirekt Regen ausgesetzt sind, besteht konzentrierter Verschmutzungsangriff in Form trockener Absetzung, während schließlich die Proben, die im direkten Regen exponiert waren, meist die Originalfarbe oder diese in gebleichtem Zustand enthalten. Die Proben wurden, soweit die Gebäudeteile zugänglich waren, nach ihrer Verteilung am Gebäude überblicksmäßig erfaßt. An den Proben sind die für die verschiedenen Verwitterungszustände typischen Erscheinungen für das bloße Auge sichtbar. Für alle Proben gelten also die gleichen mikroklimatischen Bedingungen. Rein äußerlich wurden keine deutlichen biologischen Merkmale beobachtet. Wegen der Wichtigkeit des Denkmals konnten nur einige kleine Proben entnommen werden.

Es wurden insgesamt sechs Proben an verschiedenen Gebäudeteilen des Neuen Museums entnommen, nach Untersuchungen wurden sie als vermutlich Postaer Sandstein identifiziert. Als Verwitterungszustand wurden die dünne schwarze Oberfläche (TBL), Verfärbung, Absanden sowie schwarze Krusten charakterisiert.

Aus den Säulenhallen wurden 4 Proben entnommen, dabei wurden unabhängig von der Steinsorte die TBL, schwarz Krusten und Absanden beobachtet. Die Proben unterscheiden sich deutlich durch Vorhandensein/ Nichtvorhandensein von Feldspat als zwei verschiedene Sandsteinsorten. Die Herkunft des Original-Natursteins konnte mittels gängiger Analysemethoden nicht eindeutig geklärt werden, da in den Säulenhallen Sandsteine aus schlesischen und sächsischen Gebieten, welche in ihren Merkmalen ähnlich sind, verwendet wurden. Auch lieferte die Literaturrecherche diesbezüglich keine Hinweise.

Im Bode-Museum wurden schwarze Krusten, dünne schwarze Oberfläche (TBL) und Absanden häufig gefunden. Die getesteten Proben wurden als Wünschelburger Sandstein charakterisiert.

Um den für die Verwitterung bedeutenden Steinsorten-Faktor zu untersuchen, wurden in der Nationalgalerie sowohl Proben vom original verwendeten Nebraer Sandstein als auch vom ersatzweise eingesetzten weissen Sandstein und Mörtel entnommen. Dabei wurde der Richtungsfaktor berücksichtigt, die Proben stammen jeweils von der Nordwest- und Südostseite des Gebäudes.

- Am Nebraer Sandstein sind meistens dünne schwarze Oberfläche, schwarze Krusten, und sogar Schuppenbildung gut erkennbar.
- Einige Proben der „Regenseiten“ des Gebäudes wurden auf der Nordwestseite entnommen: Sie enthalten keine schwarze Oberfläche, die Schadensformen wurden als Rißbildung und Absanden kartiert.
- Die weissen Sandsteine der Nationalgalerie sind in relativ gutem Verwitterungszustand. Vermutlich handelt es sich bei den Proben um sächsische Sandsteine (v.a. Postaer).
- In der Nationalgalerie wurden verschiedene ergänzende künstliche Gesteine (Mörtel) gefunden, ihre Oberflächen enthalten meistens eine unterschiedlich schwarze Schicht.

Im Pergamon-Museum wurden drei Hauptschadensformen beobachtet:

- In Südostrichtung konnten viele Schuppen leicht mit der Hand von der Fassade entnommen werden. An ihrer äußeren Oberfläche befand sich eine schwarze Kruste, die verwitterte Innenseite der Schuppen war dagegen hellgefärbt.
- An Teilen der Nordfassade befanden sich schwarze Krusten und dünne schwarze Schichten, außerdem konnte Absanden in geringem Ausmaß beobachtet werden.
- An den Stellen der Nordfassade, die dem Regen offen ausgesetzt sind, konnten helle Verfärbungen festgestellt werden.

Die Oberfläche und Unteroberfläche der entnommenen Probe wurde abgekratzt und danach gemörsert. Die Probeentnahmestellen, Schadensformen und Entnahmemethoden werden in Tabelle 2.4.1 beschrieben.

Die schwarzen Oberflächenschichten der Sandsteine, besonders wo sie dünn sind, können eine beträchtliche mechanische Stärke haben, die Stichprobenerhebung oft schwierig macht. Daher besteht die Möglichkeit, daß die Proben der schwarzen dünnen Oberfläche in geringer Menge Bestandteile der Innenzone enthalten. Im Kalkstein hingegen konnten die Proben der schwarzen Schicht relativ leicht abgekratzt werden.

< Abkürzungen >

<b>OF</b>
<b>UOF</b>
<b>IN</b>

OF : Oberflächenzone

UOF : untere Bereiche der Oberflächenzone (ca. 1-2 mm)

IN : unbeschädigte Innenzone

Probe



(a) SH (OF)



(b) SH (IN)



(c) NM (Kruste)



(a) NG (OF)



(b) NG (IN)



(c) NG (Kruste)



(a) PM (OF)



(b) PM (IN-unbeschädigt)



(c) PM (IN-beschädigt)

Abb.2.4.1 Photos einiger Proben für verschiedene Analysen

Tab.2.4.1 Die Schadensmerkmale der Proben und Entnahmemethoden

Gebäude	Zeichnung	Entnahmestelle	Vermutete Gesteine	Probe	Schadensformen	Entnahmemethode
Neues Museum (NM) (n=6)	NM-S	Säule (West)	Postaer Sandstein	OF	Schwarz Krusten, TBL	Abkratzen
				UOF	Verfärbungen	Abkratzen
	NM-F	Fensterumrahmung (West)	Postaer Sandstein	OF	Absanden	Abkratzen
				IN		Brechen
Säulenhallen an der Nationalgalerie (SH)(n=4)	SH-L	Geländer zu Spree	evl. Cottaer Sandstein	OF	Schwarz Krusten, TBL	Abkratzen
				IN	1. Absanden	Brechen
	SH-S	Säule (Ost u.Süd )	evl. Alt Wart-hauer u. Rack witzer S	OF	TBL	Abkratzen
				IN	1. Absanden	Brechen
Bode-Museum (BM)(n=3)	BM	Fassaden (West-süd)	Wünschelburger Sandstein	OF	Schwarz Krusten, Absanden	Abkratzen
				IN	Absanden	Brechen
National-galerie (NG)	NG-NW (n=10)	Fassaden (Nordwest)	Nebraer roter Sandstein	OF	Schuppen, Absanden Schwarz Krusten, TBL	Abkratzen
				UOF	Verfärbungen	Abkratzen
				IN		Brechen
	NG-SE (n=11)	Fassaden (Südost)	Nebraer roter Sandstein	OF	Schwarz Krusten, TBL, Riß	Abkratzen
				UOF	Verfärbungen	Abkratzen
				IN		Brechen
	NG-ES (n=10)	Ergänzte weisse Sandstein	Postaer Sandstein	OF	1. schwarze Verfärbung	Abkratzen
				UOF	1. Verfärbung	Abkratzen
				IN		Brechen
	NG-EK (n=13)	Ergänzter Künststein	Mörtel	OF	TBL, Verfärbung	Abkratzen
IN					Brechen	
Pergamon-Museum (PM)	PM-SE (n=5)	Fassaden (Südost)	Fränkischer Muschelkalkstein	OF	Schuppen	Abkratzen
				IN	Verfärbungen (weiß)	Abkratzen
	PM-N (n=5)	Fassaden (Nord)	Fränkischer Muschelkalkstein	OF	Schwarze Kruste, TBL, Absanden	Abkratzen
				UOF	Verfärbungen (dunkel rot)	Abkratzen
				IN		Brechen
	PM-N (n=3)	Fassaden (Nord)	Fränkischer Muschelkalkstein	OF	Verfärbungen (weiß)	Abkratzen
IN					Brechen	

Abkürzungen :

OF: Oberflächenzone, IN: Innenzone, UOF: untere Bereiche der OF, TBL: dünne schwarze Oberfläche, 1. leicht

### 3. Untersuchungsmethode

Eine Anzahl unterschiedlicher Methoden ist verwendet worden, um die Bestandteile der Proben zu identifizieren und verschiedene Arten der Verwitterung zu charakterisieren.

Zur Untersuchung der Proben wurden folgende analytische Verfahren herangezogen.

#### 3.1 Physikalische Untersuchungen

##### 3.1.1 Farbbestimmungen

Die Farbe der Proben von der Oberfläche, der unteren Bereiche der Oberflächenzone und dem Innenbereich wurden nach der Munsell Farbtafel klassifiziert.[189]

##### 3.1.2 Dichte- und Porositätsbestimmungen

Da es bei verwitterten Steinoberflächen, deren Dicke nur wenige Mikrometer bis Millimeter betragen kann, schwierig ist, genügend große Proben zu bekommen, wurden die Untersuchungen einmal mit und einmal ohne Oberflächenschicht durchgeführt (Die Oberflächenschicht allein konnte nicht untersucht werden).

- 1) Rohdichte : Die Rohdichte ermittelt sich aus der Masse und dem Volumen einer Gesteinsprobe.

$$\rho_R = m_{tr} / v_R$$

$v_R$  : Volumen der Gesteinsprobe einschließlich Porenraum

(nach dem Auftriebsverfahren :  $v_R = m_1 - m_2$ )

$m_{tr}$  : Trockenmasse der Prüfkörpers (bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet)

$m_1$  : Masse des wassergesättigten Prüfkörpers unter Vakuum

$m_2$  : Masse in hydrostatischer Waage (Wasserauftriebsmethode)

- 2) Reindichte : Die Reindichte eines Gesteins ergibt sich aus der Dichte der beteiligten Mineralarten und läßt die Beträge durch den Porenraum unberücksichtigt.

$$\rho_o = m_{tr} / v_o$$

$v_o$  : Volumen der Gesteinsprobe ausschließlich Porenräumen

$v_o = v_{roh} - v_{porenvolumen}$  ( $v_o = m_{tr} - m_2$  ; wenn Dichte des Prüfwasser 1 ist.)

- 3) Porosität

$$P = (1 - \rho_R / \rho_o) * 100$$

### 3.1.3 Hygrische Eigenschaften

#### 3.1.3.1 Wasseraufnahme ohne und mit Druck

##### 1) Wasseraufnahme : nach DIN 52103

Die Proben werden gewogen und danach mit destilliertem Wasser imprägniert, dies unter normalem Atmosphärendruck sowie unter Vakuumbedingungen. Nachdem Gewichtskonstanz erreicht ist, kann die Massenzunahme bestimmt werden.

$$W_a = m_{m,a} - m_{tr} \text{ (g)}$$

$m_{m,a}$  : Masse der unter Atmosphärendruck im Wasser gelagerten Probe

$$W_v = m_{m,v} - m_{tr} \text{ (g)}$$

$m_{m,v}$  : Masse der unter Vakuum im Wasser gelagerten Probe

Wasseraufnahmegrad oder Wasseraufnahmefähigkeit

$$W_{g,a} = (W_a / m_{tr}) * 100, \text{ (in Gew.\%)}$$

$$W_{g,v} = (W_v / m_{tr}) * 100, \text{ (in Gew.\%)}$$

$$W_{v,a} = W_{g,a} * D_{roh}, \text{ (in Vol.\%)}$$

##### 2) Sättigungswert (S)

$$S = W_{g,a} / W_{g,v}$$

#### 3.1.3.2 Messung der kapillaren Wasseraufnahme

##### 1) $w$ : Wasseraufnahmekoeffizient in $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s}^{1/2})$

Proben bekannten Gewichts werden mit destilliertem Wasser imprägniert, der Gewichtsgewinn wird nach bestimmten Zeitintervallen gemessen. Dazu werden die Proben auf einem nassen Schwamm gelagert. Außer am Anfang ist die Kurve der Wasseraufnahme gegen  $t^{1/2}$  normalerweise linear. Der Wasseraufnahmekoeffizient  $w$  wird durch die Neigung der Geraden berechnet. Die Messung dauert eine Stunde, kann aber auch schon beendet werden, wenn nasse Flecken auf der Oberfläche der Probe erscheinen.

$$w = \Delta W / \Delta t^{1/2}, \quad W = w \cdot t^{1/2}$$

$w$  : Wasseraufnahmekoeffizient in  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s}^{1/2})$

$W$  : flächenbezogene Wasseraufnahme in  $\text{kg}/\text{m}^2$

$t$  : Zeit in Sekunden

## 2) B : Wassereindringkoeffizient

Der Wassereindringkoeffizient B, der die Beziehung zwischen Störungstiefe und Zeit beschreibt, kann geschätzt werden.

$$B = \Delta h / \Delta t^{1/2}$$

h : Steighöhe in cm

t : Zeit in Sekunden

## 3) WA<sup>k</sup>: Wasserkapazität : Den maximalen kapillar aufgenommenen Wassergehalt bezeichnet man als Wasserkapazität.

$$WA^k = w * 100 / (B * \rho_{H_2O})$$

## 3.2 Analyse der chemischen Zusammensetzung

### 3.2.1 Vollanalyse mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA)

Energiedispersive oder wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-, WD-RFA) bieten die Möglichkeit, mit relativ geringem Aufwand an Probenvorbereitung eine recht große Anzahl von Elementen simultan quantitativ zu bestimmen.

Die Analyse ist für Elemente niedriger Atomnummer (unterhalb von Na) unzuverlässig. Sowohl H<sub>2</sub>O als auch CO<sub>2</sub> können ebenfalls nicht analysiert werden. Das Verhältnis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO kann nicht bestimmt werden, da die Oxidationszahl keinen signifikanten Einfluß auf die charakteristische Fluoreszenzstrahlung hat.

Die pulverisierten Proben wurden für eine Stunde bei 1000°C geglüht, der Glühverlust wurde in Gew.% ermittelt. Die Standardmessungen wurden anhand gleicher Verfahren durchgeführt.

Für WD-RFA<sup>1</sup> wurde die pulverisierte Probe in Form von Schmelztabletten vorbereitet. Das Pulver, in welchem ein Teil des Pulvers der Probe mit 5 Teilen von getrocknetem Lithiumborat Flußmittel gemischt wurde, wurde sodann in einem Muffel-Ofen aufgeschmolzen.

Für die ED-RFA werden etwa 50 mg von der pulverisierten Probe verwendet und als Preßtablette mit Hilfe eines Bindemittel gepresst. Ein Oxford ED 2000 Instrument wurde für die ED-RFA verwendet. Das Instrument war mit einer Nieder-Leistungs-Röntgenröhre mit einer Silberanode, wahlweise vorschaltbaren Filtern und einem flüssig-N<sub>2</sub> gekühlten Si(Li)-Detektor ausgerüstet. Die Spektren wurden mittels Oxford XpertEase Software analysiert. Die analytischen Bedingungen

und die für die Bestimmung jedes Elements verwendeten Countszeiten sind detailliert im Anhang Tabelle AT-4 aufgeführt.

Die Ergebnisse der ED-RFA Analysen wurde sowohl mit Standardproben als auch mit Daten der WD-RFA überprüft.

### 3.2.2 Die Bestimmung der wasserlöslichen Salze

Die wasserlöslichen Salze in den Gesteinsproben werden aus dem gemörserten Pulver der Probe mit bidestillierten Wasser gelöst. Etwa 10 mg von Kalkstein und 50 mg von Sandsteinproben wurden jeweils gewogen und sodann für 2 Stunden in 25 ml bidestilliertem Wasser gerührt. Das feste Material und die Suspendierung wurden mittels einer Zentrifuge und Millipore-Filter getrennt, das Filtrat wurde sodann auf den Ioneninhalt hin analysiert.

Der Ionenchromatograph (DX-100 Dionex) war für die  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Bestimmungen mit einer CLAS4A Trennsäule ausgerüstet. Als Eluenten wurden 1,7 mM  $\text{NaHCO}_3$  und 1,8 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 12,5 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen verwendet.<sup>2</sup>

$\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt, während  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  durch Atomemissionsspektroskopie (AES) gemessen wurden. Beide Verfahren wurden mittels eines Perkin Elmer 3030 Spektrometers durchgeführt.

## 3.3 Analyse der Verfärbungen

### 3.3.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

Die Kohlenstoffuntersuchungen der Probe wurden mit einem Verbrennungsanalysator (thermographischer Kohlenstoffanalysator) durchgeführt.<sup>3</sup>

Im ersten Teil der Analyse wurde die Probe in einen vorab geglühten Quarzfaserträger gelegt, sodann wurden die Kohlenwasserstoffe in einer inerten Atmosphäre (He) verdampft bzw. pyrolysiert. Dazu wurde die Temperatur des IR-Ofens von 80 °C auf 620 °C gesteigert. Die unter diesen Bedingungen erfaßten Kohlenwasserstoffe werden in der Fraktion "organischer Kohlenstoff (OC)" zusammengefaßt. In diesem Bereich kann weiterhin zwischen OC-I und OC-II unterschieden werden. Der OC-I (leicht flüchtige organische Bestandteile) verdampft bzw. pyrolysiert zwischen 80 °C und 350 °C bis 400 °C, der OC-II (schwerflüchtige organische Bestandteile) zwischen 350 °C bzw. 400 °C bis 620 °C.

---

<sup>1</sup> Im geochemischen Gemeinschaftslabor der TUB durchgeführt

<sup>2</sup> Im Wasserreinigungslabor der Fakultät Umwelttechnik an der TUB durchgeführt

<sup>3</sup> Im Luftreinigungslabor der Fakultät Umwelttechnik an der TUB durchgeführt

Im zweiten Teil der Analyse wurde dem Inertgasstrom etwa 10-20 % Sauerstoff zugemischt. Der noch auf dem Filter befindliche elementare Kohlenstoff (EC) wurde dadurch kontrolliert verbrannt. Die Temperatur wurde in diesem Teil der Analyse von 400 °C auf 600 °C gesteigert.

Ein Oxidationskatalysator zwischen dem temperaturprogrammierten Pyrolyseofen und dem CO<sub>2</sub>-Detektor gewährleistete, daß alle in die Gasphase gelangten Kohlenstoffverbindungen der Probe zu CO<sub>2</sub> umgewandelt wurden. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Meßgas wurde kontinuierlich mit einem nicht dispersiven Infrarotdetektor quantitativ nachgewiesen.

### **3.3.2 Bestimmung der organischen Bestandteile**

#### **3.3.2.1 FT-IR Spektroskopie**

Einige pulverisierte schwarze Oberflächenproben wurden mit organischen Lösungsmitteln von wachsender Polarität (Dichlormethan und Aceton) extrahiert, die Lösung wurde daraufhin getrocknet. Die dadurch verbliebenen Feststoffe wurden mit Hilfe eines FT-IR Spektroskops (Perkin Elmer Model 1000), das mit einem optischen Mikroskop ausgerüstet ist, identifiziert.

#### **3.3.2.2 Pyrolyse Gaschromatographie (Py-GC)**

Pyrolyse Gaschromatographie wurde angewandt, um die organischen Bestandteile in der Probe zu charakterisieren. Die pulverisierte Probe wird auf einen ferromagnetischen Draht durch Drücken aufgebracht. Der Draht wurde innerhalb von 0,1 s zu seiner Curietemperatur (610 °C) aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 s gehalten. Die Trennung der Pyrolyse-Produkte wurde auf einer Silikatkapillare-Säule (Cross linked 5% Phenyl Silicone Gum Phase, 50 m × 0,32 mm × 1,05 µm) durchgeführt, wobei Helium als Trägergas verwendet wurde. Die Temperatur wurde auf einen Anstieg (3 °C/Min) von Raumtemperatur auf 300 °C (eingehalten 20 Min) programmiert. Der Pyrolysereaktor war direkt auf den Spritzblock eines HP 5890 Gaschromatograph montiert. Ein Flammen-Ionisations-Detektor wurde benutzt.

#### **3.3.2.3 Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)**

Die Analysen von organischen Substanzen aus kleinen Fragmenten der schwarzen Oberflächenproben wurden entsprechend der folgenden Methoden ausgeführt.

Die Extraktion der Probe wurde mit zwei Lösungsmitteln durchgeführt. Für die nicht-polaren organischen Komponenten wurden ca. 10 g Proben zunächst mit Aceton (um die Polarität zu steigern), danach mit Toluol für zwei Stunden durch Soxhlet extrahiert. Nach der Filterung wurde die Lösung unter einem Stickstoffstrom konzentriert. Für die polaren organischen Komponenten

wurden ebenfalls ca. 10 g der Probe mit destilliertem Wasser für zwei Stunden durch Schütteln extrahiert.

Nach der Filterung wurde die Lösung unter Vakuum in einem Rotationsverdampfer konzentriert und in das GC-MS System gebracht.

Die zwei GC-MS-Systeme waren ein HP6890 GC und MSD 5973 MS für Bestimmungen der allgemeinen organischen Substanz und ein VARIAN SATURN 3 für Bestimmungen der PAHs. Die in Tabelle 3.1 beschriebenen Bedingungen wurden bei allen Messungen eingestellt.

Tab.3.1 Parameter der Messbedingungen der GC-MS

		Zur Bestimmung der allgemeinen organischen Substanzen <sup>4</sup>	Zur Bestimmung der PAHs <sup>5</sup>
GC		HP6890 GC	VARIAN SATURN 3
	Säule	HP 19091J-433, HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)	DB-5 MS, crosslinked 5% phenylmethyl Silicone (60 m × 0,32 mm ID × 0,25 µm)
	Trägergas	Helium, 1,0 ml/min	Helium, 1,0 ml/min
	Injektion-Volumen	1 µl	2 µl, Grobtype
	Injektor-Temperatur	250 °C	280 °C
	Injektion Modus	Splitless	Splitless
Temperatur Programm	Anfang-Temperatur	50 °C	50 °C
	Programm :	5 °C/min bis 325 °C und halten 10 min.	5 °C/min bis 300 °C und halten 5 min.
	Ende-Temperatur	325 °C	300 °C
MS		MSD 5973	VARIAN SATURN 3
	Ionisierungs- Modus	TIC (Total Ion Current)	SI (Selected Ion Mode)
	Massen Bereich	50-550, Data acquisition mode : SCAN	35-500, full range data acquisition (SCAN) mode
	Transfer Linie Temperatur	280 °C	300 °C
	Ionen-Source und Temperatur	EI 250 °C	EI 250 °C
	Elektronen Energie	1400 EM voltage	70 volts (nominal)

<sup>4</sup> Im umweltchemischen Labor der Fakultät Umwelttechnik an der TUB durchgeführt

<sup>5</sup> Im National Environmental Researchment Center in Korea durchgeführt

### 3.3.3 Mössbauer-Spektroskopie

Die  $^{57}\text{Fe}$ - Transmittance Mössbauerspektroskopie wurde bei Raumtemperatur mit Hilfe eines von Naucpibor Leningrad gelieferten Geräts durchgeführt. Die Aktivität der Quelle war ungefähr 1,5 GBq. Die Proben (etwa 100 mg Pulver) wurden auf einer kreisförmigen Fläche von  $1.6\text{ cm}^2$  auf Mylar Folien aufgebracht. Das Signal wurde in einem konstanten Beschleunigungsmodus auf einem Mehrkanalanalysator mit 512 Kanälen aufgenommen. Die Isomerieverschiebung wurde in Bezug auf  $\alpha\text{-Fe}$  berechnet.

Die gemessenen Spektren waren als Multiplets in Lorentzian Form durch Routine Leastsquares angepaßt.<sup>6</sup>

## 3.4 Petrographische und mineralogische Untersuchungen

### 3.4.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur qualitativen und halbquantitativen Analyse von Mineralen wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) angewandt. Die Proben wurden in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver gemahlen, in den Probehälter gelegt und dann durch ein Philips PW 1729 Diffraktometer gemessen. Die Betriebsbedingungen waren: Generator:  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung ( $1,5418\text{ \AA}$ ) mit goniometrisch angeordnetem Detektor mit Ni-Filter, 30 kV, 30 mA Strom und einem Graphit-Monochromator. Die Auswertung erfolgte durch die ADM Computer-Software.

### 3.4.2 FT-IR Spektroskopie

1-3 mg Probe wurden mit 200 mg KBr homogenisiert und unter höherem Druck (ca. 8 t) zu einer klaren Tablette gepreßt. Die geformten Tabletten wurden in einem FT-IR Spektrometer (Perkin Elmer Model 1000) mit Hilfe von Grams Analyst Software geprüft. Alle Spektren wurden in einem Absorptionsbereich zwischen  $4000$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  durch 16 Scans mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung erhalten.

### 3.4.3 Mikroskopische Verfahren

#### 3.4.3.1 Lichtmikroskopie

Die durchlichtmikroskopische Analyse des Steins gibt Hinweise auf die mineralische Identifikation, die Bestimmung der modalen Komposition und die Charakterisierung der Steinstruktur. Die

---

<sup>6</sup> In der Fakultät für Geowissenschaften der TUB durchgeführt

Charakterisierung von Steinstruktur und Textur umfaßt z.B. Informationen sowohl über Korngröße, Kornmorphologie, Verteilung und Orientierung von mineralischen Bestandteilen als auch über Porosität.

Zur Durchlichtmikroskopie wurden Dünnschliffe nach Imprägnierung mit Polyesterharz hergestellt. Zur Analyse wurde ein Durchlichtmikroskop (Zeiss Lichtmikroskop) mit wahlweise parallelen oder gekreuzten Polarisationsfiltern benutzt.

#### **3.4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Zur Untersuchung der Struktur, Porenräume, Porenraumeinlagerungen sowie zur qualitativen Mineralbestimmung wurde die Rasterelektronenmikroskopie (Hitachi, Modells S-530) aufgrund ihrer hohen Vergrößerung (bis zu ca.  $10^5$ -fach) für die Oberflächenzonen, die unteren Oberflächenzonen sowie die Innenzonen der Proben angewandt.

Zur qualitativen und halbquantitativen Elementanalyse wurden die Proben in Harz eingebettet. Nach Polierung wurden die Proben durch Kombination von Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersivem Röntgenspektrometer (EDX, KeveX) analysiert. Durch Aufnahmen von EDX von aufeinanderfolgenden kleinen Bereichen wurden die Tiefenprofile erstellt.

Hierbei wurde Kohlenstoff- oder Goldbedampfung der Probe zur besseren Leitfähigkeit durchgeführt. Die Proben wurden sodann mit einem Elektronenstrahl von 1 nA und von 15 keV angeregt.

## 4. Die wichtigen physikalischen Eigenschaften

Einige physikalische Eigenschaften von Bausteinen sind sehr wichtig für die Empfänglichkeit von Gesteinen für natürliche Verwitterung oder für Schäden, die durch Verschmutzung verursacht sind. Bei der Untersuchung der Schädigungsprozesse müssen die chemischen Eigenschaften von Bausteinen in Verbindung mit ihren physikalischen Eigenschaften betrachtet werden.

### 4.1 Farbbestimmungen

Die Farben der Proben zeigen die Ausbreitung der Verwitterung an. Die Gesteine bestehen zu einem hohen Anteil aus Mineralen mit intensiven Eigenfarben, die pigmentierend wirken können. Pigmente werden während der Verwitterung abgebaut oder zerstört, hierdurch findet ein Farbwechsel statt.

Tab. 4.1.1 Farbbestimmungen nach Munsell Farbtafel [189]

	OF	IN	UOF
NM	Bk (2,5Y2/0-10YR2/1) l.Gy - d. Gy (10YR6/1-2,5Y3/0)	Wh (10YR8/1-8/2) p.Ye (2,5Y8/4-8/6)	
SH	v. d. Gy (7,5YR3/0 - 2,5Y3/0)	Wh (10YR8/1) p.Ye (2,5Y8/4-8/6), p.Bn (10YR7/4)	
BM	v. d. Gy (10YR3/0)	v. p. Bn (10YR7/3)	
NG-NW	v. d. Gy-Gy (10YR3/1-6/1, 5YR7/2) Bk (2,5Y2/0) Pk bis pi. Wh (5YR7/2-8/2)	Red. Ye (5YR7/6) bis l. Bn (7,5YR6/4) Pk bis pi. Wh (5YR7/4-8/2)	gy. Bn (10YR5/2) bis red. Gy (5YR5/2)
NG-SE	v. d. bis d. Gy (2,5Y3/0-7,5YR4/0) P. Bn bis Bn (10YR6/3-7,5YR5/2) pi. Gy (7,5YR6/2)	pi. Wh bis Pk (5YR8/2-7/3, 7,5YR8/4) l. Bn (7,5YR6/4)	d. Bn bis Bn (10YR3/3-7,5 YR5/2,5/3) pi. Gy (7,5YR6/2)
NG-ES	l. Gy bis Gy (7,5YR7/0-5/0)	l. Gy bis Wh (10YR7/2-8/2) v. p. Bn bis Ye gebändert (10YR7/3,7/4-7/6)	vp. Bn (10YR 8/4)
NG-EK	l. Gy bis Bk (10YR7/1-2,5YR2/0) Bn (7,5YR5/2)	pi. Gy bis d. Gy (5YR7/2-7,5YR4/0) red. Bn (2,5YR5/4) Wh (10YR8/1)	
PM	Gy bis d. Gy (2,5YR6/0-3/0) v. d. gy. Bn (2,5Y3/2) Wh (10YR8/1)	Gy (2,5Y6/0) l. Gy (10YR6/1)	Bn Teil (2,5Y4/2) Wh (2,5Y8/1-8/2)

Abkürzungen :

l.: light, d.: dark, vd.: very dark, p.: pale, vp.: very pale,  
Bk: Black, Gy: Gray, Bn: Brown, Wh: White, Ye: Yellow, Pk: Pink,  
ye: yellowish, gy: grayish, rd: redish, pk: pinkish

Diese Farbgebungen sind allerdings nicht besonders deutlich, da sie durch physikalische Effekte wie Störstellenbildung in Kristallen, Brechung an dünnen Plättchen (Opale), Färbungen durch Dotierungen mit minimalen Metallspuren auf Gitterplätzen gebildet werden.[218] Auch hier gilt: Wenn das Mineral, das als Farbträger fungiert, zerstört oder umgebaut wird, entfärbt oder verfärbt sich das Gestein. Eine Verfärbung wurde in der Oberfläche und nahe der Oberfläche der verwitterten Proben beobachtet.

Tabelle 4.1.1 zeigt die Klassifizierung der Farben der Proben, nach der Munsell Farbtafel, von den Bereichen der Oberfläche, unteren Bereichen der Oberfläche und im Innenbereich. Die Farben sind je nach Probe unterschiedlich. Die Farben der Oberflächen sind überwiegend leicht grau bis dunkelschwarz. Die Bleichungen, die heller als die Originalfarbe sind, wurden in den Oberflächen der eingesickerten Proben gefunden. Im unteren Oberflächenbereich kann man ebenfalls Verfärbungen finden.

#### **4.2 Die Kennzeichnung des Porenraumes (Dichte und Porosität)**

Die physikalischen Eigenschaften eines Gesteins sind meistens durch den Porenraum bestimmt. Das Porenvolumen seinerseits läßt sich aus Reindichte und Rohdichte errechnen. Die Poren können entweder isoliert oder untereinander verbunden (offen) vorliegen. Für die Verwitterungsbeständigkeit der Gesteine ist der offene Porenraum eine wesentliche Größe, denn in diesem Raum erfolgen Eintrag, Reaktion und Austrag von Wasser und Schadstoffen. Dieser Porenraum ist maßgeblich für die Porosität.

In der folgenden Tabelle 4.1.1 sind die Meßwerte der untersuchten Innenproben den Daten der verwitterten Proben gegenübergestellt. Im Folgenden werden Dichte und Porosität in Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaft diskutiert.

#### **4.3 Hygrische Eigenschaften**

Die Kenntnisse des Wasser- und Luftfeuchtigkeitstransports im Baugesteins sind ebenfalls wichtig, um den Zerfallsfaktor zu verstehen. Auf viele Weisen beeinflussen Regenwasser und Luftfeuchtigkeit das Baugestein, sie spielen eine wichtige Rolle in der Absorption von Schadstoffen.

Abhängig von der Temperatur besitzt das Wasser in den Poren, je nach deren Größe, unterschiedliche Eigenschaften, die sein physikalisches Verhalten beeinflussen. Der Feuchtigkeitsgehalt eines porösen Gesteins ist bei konstanter Temperatur eine Funktion der relativen Luftfeuchte. Flüssiges Wasser wird in Poren, die größer als ca.1mm sind, durch Sickerströmung transportiert. In kleineren Poren beherrschen die Kapillarkräfte den Wassertransport. Eine Untergrenze für den kapilla-

ren Wassertransport bilden wahrscheinlich Poren mit einem Querschnitt von  $1,5 \mu\text{m}^2$ . Kapillarkondensation tritt in den Poren, die kleiner als  $0,1 \mu\text{m}$  sind, auf. Poren, die kleiner als  $0,001 \mu\text{m}$  sind, sind im humiden Klima immer mit flüssigem Wasser gefüllt.[273]

#### 4.3.1 Maximale Wasseraufnahme bei Atmosphärendruck und unter Vakuum

In folgender Analyse wird untersucht, wie groß der Anteil des Porenraums eines Steins ist, der unter Atmosphärendruck und unter Vakuum durch Wasser gefüllt werden kann. Aus dem Quotienten beider Meßergebnisse (Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck und unter Vakuum) resultiert der Sättigungsgrad  $S$ . Je höher der Sättigungsgrad ist, um so frostgefährdeter ist das Gestein. Liegt der Sättigungsgrad nahe bei 1, so bedeutet das, daß schon unter Atmosphärendruck fast der ganze Porenraum mit Wasser gefüllt wird. Wird  $S$  kleiner als 0,9, so kann man davon ausgehen, daß ein Gestein kaum mehr frostempfindlich ist.[131]

Tab.4.1.2 Physikalische Eigenschaften der untersuchten Proben

(Dichte und Wasseraufnahmegrad/Wasseraufnahmefähigkeit)

		Dichte( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		Porosität (Vol.%)	Sättigungs- grad	$W_{g,a}$ (Gew.%)	$W_{v,a}$ (Vol.%)	$W_{g,v}$ (Gew.%)
		Roh	Rein					
NM	mit OF	2,00-2,02	2,60-2,62	23,10-23,12	0,64-0,76	7,45-8,75	14,89-17,67	11,44-11,57
	ohne OF	2,01-2,04	2,62-2,63	22,35-23,24	0,63-0,74	7,34-8,07	14,73-16,47	10,95-11,58
NG-ES	mit OF	2,05-2,10	2,59-2,60	18,93-21,40	0,61-0,65	5,50-6,80	11,53-13,93	9,03-10,45
	ohne OF	2,08-2,13	2,62	18,70-20,64	0,60-0,65	5,23-6,50	11,15-13,49	8,78-9,94
NG-SE	mit OF	2,11-2,13	2,60-2,61	18,37-19,05	0,60-0,66	5,22-5,85	11,13-12,34	8,63-9,03
	ohne OF	2,12-2,13	2,61	18,26-18,60	0,56	4,75-4,86	10,15-10,35	8,56-8,77
NG-NW	mit OF	1,91-1,96	2,59-2,61	24,64-26,79	0,65-0,72	8,39-9,41	16,44-18,26	12,63-14,03
	ohne OF	1,96-1,98	2,60-2,61	24,38-24,66	0,65-0,69	7,99-8,63	15,78-16,94	12,34-12,56
NG-EK1	mit OF	1,69	2,54	33,62	0,49	9,80	16,52	19,94
	ohne OF	1,69	2,55	33,88	0,46	9,29	15,66	20,10
NG-EK2	mit OF	1,74	2,40	27,60	0,38	5,96	10,36	15,89
	ohne OF	1,75	2,46	28,82	0,33	5,50	9,65	16,43
PM	mit OF	2,58	2,67	3,23	0,82	1,02	2,64	1,25
	ohne OF	2,60	2,64	2,60	0,81	0,80	2,12	0,98

$W_{g,a}$  : Wasseraufnahmegrad unter Atmosphärendruck

$W_{g,v}$  : Wasseraufnahmegrad unter Vakuumbedingungen

$W_{v,a} = W_{g,a} * D_{roh}$

#### Weisse Sandsteine vom Neuen Museum und von der Nationalgalerie

Die Ergebnisse zeigen, daß Dichte, Porosität und Wasseraufnahmegrad der weissen Quarzsandsteine im Neuen Museum und in der Nationalgalerie unterschiedlich sind. Die Rohdichten sind je nach Gebäude mit Werten von  $2,01 \text{ g}/\text{cm}^3$  und  $2,13 \text{ g}/\text{cm}^3$  unterschiedlich, während die Reindich-

ten zwischen  $2,62 \text{ g/cm}^3$  und  $2,63 \text{ g/cm}^3$  weniger schwanken. Wegen der niedrigeren Rohdichte im Neuen Museum ist hier eine höhere Porosität als in der Nationalgalerie erkennbar. Die relativ hohe Porosität bedingt ein hohes Wasseraufnahmevermögen (Abbildung 4.1.1). Die Wasseraufnahme bei Atmosphärendruck streut ebenso wie die unter Vakuum. Dies gilt auch für den Sättigungsgrad. Für die stark quarzierten Postaer Sandstein-Proben kann ein Wasseraufnahmegrad von etwa 7-8 Gew.% angegeben werden. Die Werte der aus der verwitterten Zone erhaltenen Proben sind gegenüber den Werten des unverwitterten Steins erhöht.

Dahingegen zeigten sich bei den weissen Sandsteinen der Nationalgalerie sowohl für die unverwitterten Innenproben als auch für die verwitterten Oberflächenproben niedrige Werte von etwa 5-6 Gew.%. Damit sind innerhalb dieser Proben keine verwitterungsbedingten Veränderungen im Porengefüge zu erkennen.

### **Roter Nebraer Sandstein der Nationalgalerie**

Bei den roten Nebraer Buntsandsteinen in der Nationalgalerie wurden große Unterschiede in der Rohdichte je nach Gebäudeseite der Entnahme festgestellt. Während die Rohdichten der Proben der Nordwestseite ( $1,96\text{-}1,98 \text{ g/cm}^3$ ) und der Proben der Südostseite (etwa  $2,1 \text{ g/cm}^3$ ) unterschiedlich sind, sind die Reindichten von etwa  $2,6 \text{ g/cm}^3$  für beide Seiten fast gleich. Daraus errechnen sich Porositäten von etwa 18 Vol.% und 24 Vol.% je nach Gebäudeseite. Für den Wasseraufnahmegrad ist die gleiche Tendenz zu beobachten. Proben, die aus den Fassaden der Nordwestseite stammen, haben eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als diejenigen, die von der Südostseite stammen. Für beide Gebäudeseiten wurden in der verwitterten Oberfläche breite Wasseraufnahmegradwerte bestimmt.

Als auffällig erwies sich dabei das Verhältnis der Werte der verwitterten Oberflächen zu den Innenzonenproben: Für die jeweilige Gebäudeseite gilt, daß die Oberfläche höhere Werte als ihre Innenzone aufweist. Die Innenzonenproben der Nordwestseite zeigten jedoch einen höheren Wasseraufnahmegrad als die Oberflächenproben der Südostseite. Diese Werte können sowohl auf den Verwitterungszustand als auch auf die Verschiedenheit der Nebraer Sandsteine zurückgeführt werden.

### **Die Putzmörtel aus der Nationalgalerie**

Die künstlichen Gesteine aus der Nationalgalerie zeigen eine relativ niedrige Rohdichte. Trotz der im Vergleich zum Naturstein hohen Porositäten weisen sie einen kleinen Wasseraufnahmegradwert und Sättigungsgrad auf. Dies läßt den Schluß zu, daß die meisten Poren in geschlossener

(isolierter) Form vorhanden sind. Die Tendenz eines im Vergleich zum Innenteil höheren Wertes der Oberflächenbereiche ist auch hier deutlich.

### Muschelkalksteine vom Pergamon-Museum

Bezüglich der Muschelkalksteine, die aus dem Pergamon-Museum stammen, sind die Reindichten ( $2,64 \text{ g/cm}^3$ ) kaum von den Rohdichten ( $2,60 \text{ g/cm}^3$ ) zu unterscheiden, deshalb sind die Porositäten sehr gering (2,60 Vol.%). Die Werte für den Wasseraufnahmegrad bei Atmosphärendruck und unter Vakuum waren wegen des geringen Porenraumes ebenfalls gering (meist etwa 0,8 Gew.%), während der Sättigungsgrad infolge der sehr kleinen Porengröße hoch ist (meist etwa 0,8). Zwar erweist sich ihre Wasseraufnahmefähigkeit mit oder ohne Oberflächenzone als sehr klein, jedoch ist sie bei verwitterter Oberfläche enthaltenden Proben größer als bei unbeschädigten Proben.

Abbildung 4.1.2 zeigt den Wasseraufnahmegrad der getesteten Proben. Im Allgemeinen wurde die Wasseraufnahme der untersuchten Innenproben im Vergleich zu den bekannten Werten aus den Literaturangaben als leicht höher oder gleich eingestuft.

Der Wasseraufnahmegrad, der von 4,75 bis zu 8,63 Gew.% für unbeschädigte Sandsteinproben und von 5,22 bis zu 9,41 Gew.% für verwitterte Proben zunimmt, ist in seinen Unterschieden von Steinsorte und Verwitterungszustand abhängig. In den Kalksteinproben wurden gleiche Tendenz nachgewiesen. Der höhere Sättigungsgrad in der verwitterten Oberflächenzone läßt sich durch die aufgeweiteten Porenräume gut erklären; durch die vergrößerten Porenkanäle kann bei normaler Beregnung im Verhältnis mehr Wasser in den Porenraum eindringen, als dies bei einem frischen Gestein möglich ist.

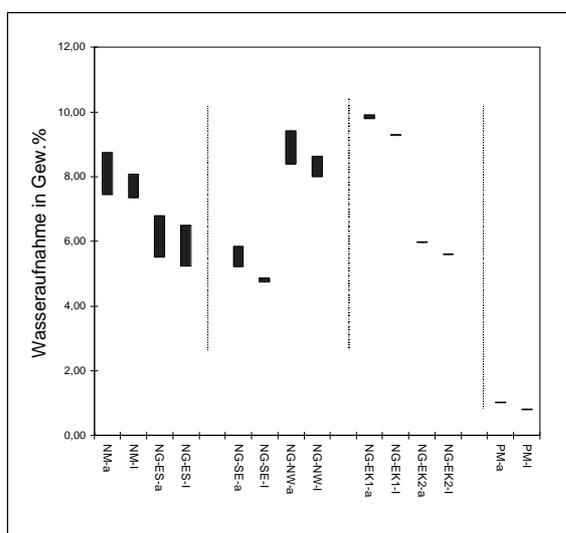


Abb.4.1.1 Wasseraufnahmefähigkeit der getestende Proben

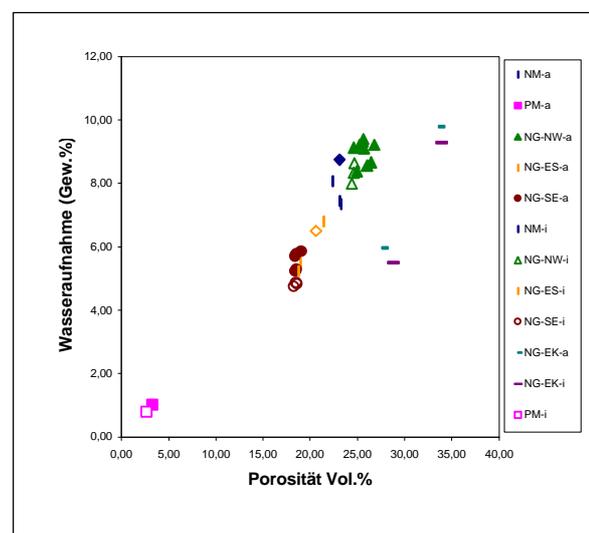


Abb.4.1.2 Wasseraufnahmefähigkeit gegen Porosität

### 4.3.2 Kapillare Wasseraufnahme

Die Wertung der kapillaren Wasseraufnahme ist für die Beurteilung der Verwitterungsresistenz von Gesteinen und damit für die Charakterisierung eines Baustoffs bei Feuchtekontakt von großer Wichtigkeit.

Die kapillar aufgenommenen Wassermengen und die Steighöhen wurden über die Quadratwurzel der Zeit im Diagramm dargestellt (Abbildung 4.1.3). Die Probengruppen liegen sowohl in der Größe des Wasseraufnahmekoeffizienten  $w$  als auch im Maß für den Wassereindringkoeffizienten  $B$  eng beieinander.

In Tabelle 4.1.3 wurden beide Werte zusammengestellt. Bei den Innenproben des Postaer Sandsteins vom Neuen Museum ist die kapillare Wasseraufnahme relativ niedrig ( $0,12 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$ ). In der Verwitterungsschicht erhöht sich die kapillare Wasseraufnahme bei Werten bis zu  $0,132 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$  in geringem Maße. Allerdings sind bezüglich der Gesamt-Wasseraufnahmefähigkeit die Unterschiede zwischen beiden Probengruppen groß (5,23, 6,50 Gew.%).

Dadurch kann vermutet werden, daß sich oberflächenparallele Risse gebildet haben. In diesen Rissen steigt die Kapillarwasserfront schneller auf und durchfeuchtet von hier aus das angrenzende Gestein.

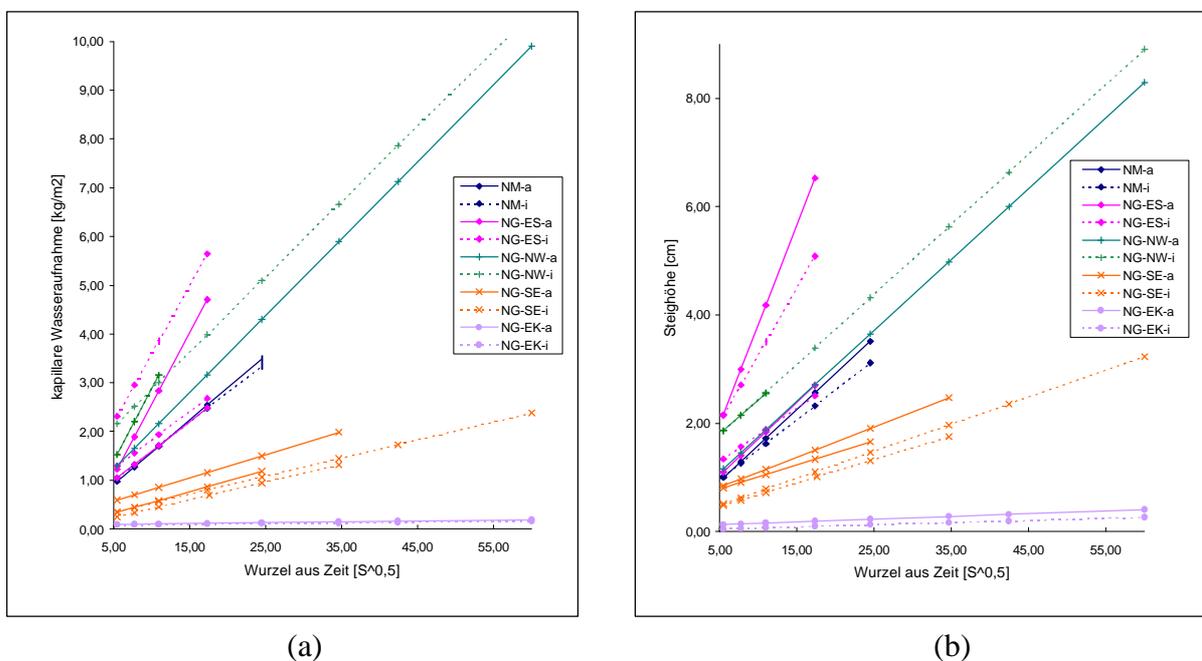


Abb.4.1.3 Kurven der kapillaren Wasseraufnahme der getesteten Proben

- (a) Zeitlicher Verlauf der kapillaren Wasseraufnahme ( $w$ -Werte)
- (b) Zeitlicher Verlauf der kapillaren Wasser-Steighöhe ( $B$ -Werte)

Tab.4.1.3 Kapillare Wasseraufnahme der getesteten Proben

Probe		w-Wert ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}^{1/2}$ )	B-Wert ( $\text{cm}/\text{s}^{1/2}$ )	WA <sup>k</sup>
NM	OF	0,132	0,132	0,1002
	IN	0,121	0,111	0,1092
NG-ES	OF	0,121-0,294	0,135-0,368	0,080-0,089
	IN	0,117-0,280	0,090-0,248	0,113-0,119
NG-SE	OF	0,043-0,047	0,044-0,055	0,085-0,098
	IN	0,036-0,037	0,043-0,049	0,074-0,083
NG-NW	OF	0,157-0,318	0,139-0,141	0,120-0,225
	IN	0,154-0,296	0,125-0,129	0,119-0,236
NG-EK	OF	0,0017	0,0049	0,0353
	IN	0,0014	0,0039	0,0355
PM	OF	0,0251	0,0623	0,0403

w : Wasseraufnahmekoeffizient in  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s}^{1/2})$

B : Wassereindringkoeffizient in  $(\text{cm}/\text{s}^{1/2})$

WA<sup>k</sup> : Wasserkapazität

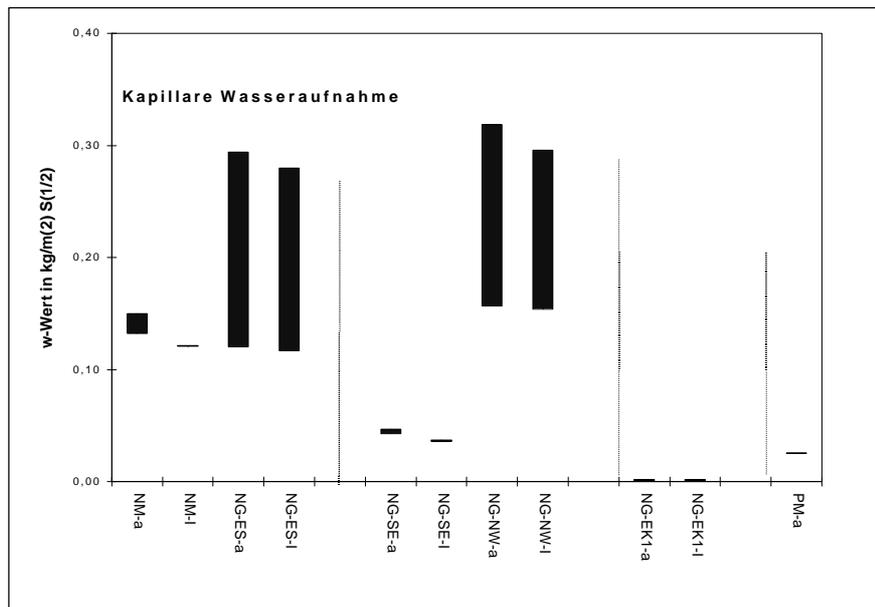


Abb.4.1.4 w-Werte der getesteten Proben

In den weissen Sandsteinen der Nationalgalerie wurden deutlich unterschiedliche w-Werte zwischen den Oberflächenproben bestimmt (0,12 bis 0,28  $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}^{1/2}$ ), dennoch sind die Unterschiede in der Gesamt-Wasseraufnahmefähigkeit gering (5,50-6,80 Gew.%).

Für die Oberflächenproben der Nebraer Sandsteine, die aus der Südostseite der Nationalgalerie stammen (NG-SE), gelten  $w$ -Werte von etwa  $0,04 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$ , während bei den Proben der Nordwestseite (NG-NW) Werte von  $0,15$  bis  $0,32 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$  ermittelt wurden. Es kann festgestellt werden, daß die Proben der Nordwestseite Wasser sehr rasch aufnehmen, wohingegen die Wasseraufnahme der Proben der Südostseite nur sehr langsam geschieht.

Das künstliche Gestein der Nationalgalerie zeigt sowohl für die Innen- als auch die verwitterte Zone nur kleine  $w$ -Werte von etwa  $0,0014$ - $0,0017 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$ .

Die Oberflächen der dichten Kalksteine heben sich mit ihrer geringen kapillaren Saugfähigkeit ( $0,0251 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$ ) deutlich von den Sandsteinen ( $0,043$ - $0,318 \text{ kg/m}^2\text{s}^{1/2}$ ) ab.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der kapillaren Wasseraufnahme durch die dünne schwarze Schicht.

Wie in Abbildung 4.1.3 gezeigt, wurde in der dünnen schwarzen Schicht der Proben des Nebraer Sandsteins (Nationalgalerie) eine zu Beginn der Bestimmung niedrige kapillare Wasseraufnahme beobachtet. Der Wassereindringkoeffizient  $B$  zeigte in den Proben zuerst eine reduzierte Absorption, die nach Durchdringung der schwarzen Schicht jedoch beträchtlich zunahm. Offensichtlich führt die schwarze Schicht der Oberfläche zu einer Änderung der Porenradiusverteilung in Richtung kleinerer Poren, wo unter höheren Luftfeuchtigkeitsbedingungen kapillare Kondensation möglich ist. Der hohe Wasseraufnahmekoeffizient  $w$  von der Sandsteinoberfläche weist darauf hin, daß Niederschlagsfeuchte mit den darin angereicherten Schadstoffen in beträchtlichem Umfang in kurzer Zeit aufgenommen werden kann.

## 5. Chemische Zusammensetzung

### 5.1 Vollanalyse der Bausteine (Hauptelemente und Spurenelemente)

Es ist schwierig, natürliche Verwitterung von der Verwitterung mit der Ursache anthropogener Verschmutzung zu unterscheiden, zumal die Steine chemisch äußerst heterogen sind.[50]

Die chemische Verwitterung der Bausteine ergibt sich aus Konzentrationsänderungen der Ausgangszusammensetzung durch Einsickern von Regenwasser und Anreicherung von Luftstäuben. Die chemische Zusammensetzung der Proben von verschiedenen Sandsteinen, Kalkstein und künstlichem Gestein (Putzmörtel), die in den Gebäuden der Museumsinsel verwendet wurden, ist wie folgt bestimmt worden: Es wurden von jeder Probe drei Analysen durchgeführt, eine Oberflächenanalyse, eine Analyse der Schicht unmittelbar unter der Oberfläche (1-2 mm) sowie eine Analyse der unverwitterten Innenzone.

Um die chemischen Merkmale zu interpretieren, wurden alle Analysedaten mit Hilfe einer statistischen Methode bewertet.

#### 5.1.1 Ergebnis der Analyse

Um die Eigenschaften dieser Elemente während der Änderungsprozesse zu bestimmen, wurden Hauptelemente und einige Spurenelemente mit ED-XRF analysiert. Die Mittelwerte der Ergebnisse dieser Analysen werden in Tabelle 5.1.1 dargestellt.

Die Ergebnisse der Vollanalysen und die Messbedingungen befinden sich im Anhang Tabelle AT-2, 3 und AT-4.

##### *5.1.1.1 Die weissen Sandsteine aus Neuem Museum, Säulenhallen, Bode-Museum und Nationalgalerie*

#### **Unverwitterte Innenzone**

Die Daten in Tabelle 5.1.1 zeigen eindeutig, daß es sich bei den untersuchten unbeschädigten Innenproben des Neuen Museums um hoch quarzhaltige Sandsteine ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt > 97 Gew.%) handelt.

Durch die Ergebnisse der chemischen Vollanalyse können die Innenproben (unbeschädigte Zone) von den Säulenhallen als zwei Sorten klassifiziert werden: Die Unterschiede wurden in ihren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{K}_2\text{O}$ - und  $\text{SiO}_2$ -Gehalten nachgewiesen. Es scheint somit nicht unwahrscheinlich, daß die untersuchten Proben unterschiedlichen Steinsorten angehören. Eine Sorte ist als hoch quarzhaltiger, die andere als aluminium- und kaliumhaltiger Sandstein einzustufen. Aufgrund der starken

Verwitterung konnten die elementbezogenen Veränderungen bis zur Innenzone der Proben von den Säulenhallen ermittelt werden (hoher  $\text{SO}_3$ -Gehalt).

Die Innenproben des Bode-Museums ergeben einen leicht höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt als die anderen getesteten weissen Sandsteine. Bedeutsame Mengen an Barium sind in dieser Probe als Spurenelement charakterisiert (Tabelle 5.1.2).

In ihren Gehalten an Hauptelementen sind die weissen Sandsteine der Nationalgalerie - trotz ihres leicht geringeren Gehalts von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - dem sächsischen Sandstein (vermutlich Postaer Sandstein) aus dem Neuen Museum ziemlich ähnlich.

### **Oberflächenzone**

Im Vergleich zur unbeschädigten Innenzone wurden Veränderung der chemischen Zusammensetzung in den schwarzen Oberflächenzonen der getesteten weissen Sandsteine mit auffällender Tendenz betrachtet.

Die Ergebnisse der chemischen Vollanalyse zeigen eindeutig, daß die Konzentrationen an  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$  im Allgemeinen in der schwarzen Oberfläche der weissen Sandsteine höher als in deren unbeschädigten Innenzonen sind. Auch die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -,  $\text{MgO}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen sind an der Oberfläche ein wenig höher. Bezüglich der Spurenelemente wurde hier im Allgemeinen ein leicht erhöhter Ba-Gehalt bestimmt. Vor allem wurden die Konzentrationen von Zn und Pb bei den schwarzen Oberflächenproben des Neuen Museums eindeutig höher bewertet als in deren unbeschädigter Innenzone sowie in der schwarzen Oberflächenzone der anderen weissen Sandsteine.

Für die Oberflächenzonen der weissen Sandsteine der Nationalgalerie (außer eines leicht erhöhten Eisengehalts) und der eingesickerten Proben des Neuen Museums wurden im Vergleich zu ihrer jeweiligen Innenzone keine bedeutsamen Gehalte-Unterschiede bezüglich der Hauptelemente gefunden. Anders als bei den Hauptelementen sind die Konzentrationen von Spurenelementen in den Innen- und Oberflächenproben mit denen des aus der Nationalgalerie stammenden weissen Sandsteins vergleichbar. Im Oberflächenbereich wurde eine höhere Konzentration an Zink und Barium als in der Innenzone gefunden.

#### ***5.1.1.2 Roter Nebraer Sandstein aus der Nationalgalerie (NG)***

### **Innenzone**

Der in der Nationalgalerie verbaute rote Nebraer Sandstein ist hoch aluminium- (3,30 - 6,92 %) und kaliumhaltiger (3,29 - 4,72 %) Sandstein. In den aus der Südostseite stammenden Proben wurden meist leicht niedrigere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{K}_2\text{O}$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte als in den aus der Nordwestseite

stammenden Proben nachgewiesen. Nach der chemischen Zusammensetzung ist zu vermuten, daß verschiedene Varietäten des roten Nebraer Sandsteins beteiligt sind.

Eisenoxide sind meist, trotz ihrer Augenfälligkeit aufgrund der verschiedenen Rotfarben, in solch untergeordnetem Maße (0,14-0,35 %) vertreten, daß sie wohl zurecht außer Betracht gelassen werden können.

Als Spurenelement wurde ein hoher Barium-Gehalt in diesem roten Sandstein festgestellt.

### **Oberflächenzone**

In den schwarzen Oberflächenzonen wurden im Allgemeinen dramatische Abnahmen von  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{K}_2\text{O}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten und bedeutsame Zunahmen von Pb, Zn und Sr im Vergleich zu den unbeschädigten Innenzonen des roten Nebraer Sandstein der Nationalgalerie analysiert.

Bedeutsame Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind zwischen den schwarzen Krusten und den schwarzen dünnen Schichten sichtbar. Die Konzentrationen der Hauptelemente in den schwarzen Krusten sind - mit Ausnahme von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  - im Vergleich zu den schwarzen dünnen Schichten und den Innenzonen mehr oder weniger erhöht, außerdem wurde ein extrem hoher  $\text{SO}_3$ -, CaO- und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt nachgewiesen. In den schwarzen dünnen Schichten wurde auch eine auffällige geringfügige Zunahme des  $\text{SO}_3$ -, CaO- und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts im Vergleich zu den unbeschädigten Innenzonen festgestellt.

Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen in den schwarzen Schichten wurden auch je nach den Richtungen der Fassaden nachgewiesen. Vor allem in den aus der Südostseite stammenden Oberflächenproben (NG-SE) ist der Pb- und Zn-Gehalt überdurchschnittlich hoch, in den aus der Nordwestseite (NG-NW) stammenden Oberflächenproben wurde eine hohe Konzentration von Sr gemessen.

Im Gegensatz zu den schwarzen Oberflächenproben scheinen sich die Oberflächenbereiche der eingesickerten Proben bezüglich anderer Elemente von ihren Innenzonen, außer ihres geringfügig höheren CaO- und  $\text{SO}_3$ -Gehalts, kaum zu unterscheiden.

### **Untere Bereiche der Oberflächenzone**

Es wurden kleine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung in den unteren Bereichen (1-2 mm) der Oberflächenzone gegenüber den Innenzonen festgestellt, was auf eine nur leichte Verwitterung der untersuchten Proben schließen läßt.

Tab.5.1.1 Mittelwert der Hauptelemente (Gew.%)

Proben		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NM	OF (Kruste)	0,10	0,60	1,78	80,18	u.n	6,18	2,93	0,26	0,09	0,03	0,37
	OF (TBL)	0,09	0,07	1,45	95,72	0,06	0,28	0,22	0,27	0,09	0,01	0,27
	OF (OL)	u.n	0,02	1,39	96,87	0,04	0,04	0,09	0,18	0,05	0,01	0,26
	IN	u.n	0,02	1,07	97,46	0,02	0,03	0,10	0,03	0,03	0,01	0,12
SH	OF-1 (TBL)	u.n	0,11	2,11	86,03	0,08	3,72	1,87	0,18	0,06	0,01	0,41
	OF-2 (Kruste)	u.n	0,08	5,04	81,51	0,03	5,02	2,88	0,96	0,11	0,01	0,43
	IN-1	u.n	0,09	1,15	96,55	0,02	0,58	0,23	0,03	0,05	u.n	0,07
	IN-2	u.n	0,06	2,06	93,34	0,02	0,66	0,31	0,93	0,11	0,01	0,14
BM	OF (Kruste)	u.n	0,13	4,03	86,30	0,05	3,04	1,78	1,91	0,05	0,01	0,42
	IN	0,02	0,07	2,27	93,39	0,03	0,51	0,26	2,05	0,04	0,01	0,26
NG-ES	OF	0,27	0,03	0,44	96,83	0,04	0,07	0,09	0,03	0,04	u.n	0,23
	UOF	0,16	0,05	0,40	97,40	0,03	0,06	0,08	0,01	0,03	u.n	0,14
	IN	0,07	0,03	0,40	97,61	0,03	0,06	0,06	0,01	0,02	u.n	0,13
NG-SE	OF (Kruste)	0,36	0,34	3,05	45,28	0,07	22,35	14,67	1,80	0,13	0,04	1,77
	OF (TBL)	0,13	0,15	4,40	85,60	0,08	1,53	0,70	3,24	0,12	0,01	0,37
	UOF	0,06	0,09	4,55	88,88	0,05	0,32	0,23	3,80	0,11	u.n	0,23
	IN	0,04	0,09	5,37	88,65	0,06	0,16	0,11	4,14	0,11	u.n	0,16
NG-NW	OF (Kruste)	u.n	0,21	2,42	51,35	0,26	21,76	15,02	1,41	0,13	0,06	2,63
	OF (TBL)	u.n	0,11	4,98	86,64	0,11	0,94	0,61	3,70	0,08	0,01	0,45
	OF (OL)	u.n	0,11	4,82	90,00	0,09	0,25	0,20	3,58	0,11	0,01	0,23
	UOF	u.n	0,14	5,15	88,37	0,09	0,45	0,26	3,77	0,09	u.n	0,28
	IN	u.n	0,12	5,76	87,77	0,10	0,20	0,20	4,18	0,11	0,01	0,28
NG-EK*	OF	u.n - 1,15	0,12- 1,00	2,12- 3,74	33,74- 86,03	u.n - 0,35	0,49- 27,44	2,95- 27,04	0,52- 1,67	0,05- 0,25	0,01- 0,14	0,24- 2,15
	IN	u.n - 0,51	0,10- 0,70	1,90- 3,13	32,54- 74,15	u.n - 0,06	0,54- 30,75	0,77- 30,06	0,28- 1,57	0,04- 0,12	u.n - 0,04	0,17- 2,49
PM	OF (Kruste)	0,15	0,42	0,88	6,57	0,09	11,36	41,44	0,26	0,17	0,04	0,92
	OF (TBL)	0,33	0,63	0,67	3,47	0,08	6,90	46,75	0,15	0,12	0,04	0,80
	OF (OL)	0,45	0,50	0,28	1,72	0,08	1,18	52,50	0,07	0,06	0,04	0,24
	UOF der Kruste	0,15	0,37	0,48	2,31	0,07	3,11	50,58	0,12	0,07	0,03	0,23
	IN	0,11	0,54	0,23	1,25	0,06	1,02	53,61	0,04	0,06	0,03	0,23

Abkürzungen :

Siehe auch Kapitel 2.4 für die Anzahl der Proben und Abkürzungen

OF: Oberflächenzone, TBL: dünne schwarze Schichten, OL: durch Regenwasser eingesickerte Schichten,

UOF: untere Bereiche der Oberflächenzone (ca. 1-2 mm), IN: unbeschädigte Innenzone

u.n : unterhalb der Nachweisgrenzen

\* Wertspannbreite (Min – Max)

### 5.1.1.3 Putzmörtel aus der Nationalgalerie (NG-EK)

#### Innenzone

Der chemischen Zusammensetzung nach scheint eindeutig zu sein, daß Putzmörtel mit unterschiedlichen Elemente-Konzentrationen während der Renovierung der Nationalgalerie (Renovierungsdatum: siehe Tabelle 2.4.1) verwendet worden sind.

Mit der für alle getesteten Putzmörtel-Proben höchsten Oxid-Konzentration wurde SiO<sub>2</sub> nachgewiesen, obwohl die Konzentration je nach Probe unterschiedlich ausfiel (32,5-74,2 %). Durch-

schnittlich wurden hohe Konzentrationen an CaO (0,77-30,0 %), MgO-, SO<sub>3</sub>- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,10-0,70, 0,54-30,75 und 0,17-2,49 % jeweilig) aufgefunden.

Bei einer breiten Verteilung der Konzentrationen der Oxide in den übrigen Proben wurden im Vergleich dazu in der rotfarbenen Probe stark abweichende Konzentrationen an SO<sub>3</sub> (30,75 %), CaO (0,77 %) und SiO<sub>2</sub> (32,54 %) festgestellt.

### Oberflächenzone

Im Vergleich zu ihrer Innenzone treten in den verwitterten Oberflächenzonen auffällige Veränderungen der Konzentration von CaO und SO<sub>3</sub> auf : je nach Probe wurde die Zunahme oder die Abnahme dieser Oxide mehr oder weniger nachgewiesen. Ebenfalls konnte eine bedeutsame Veränderungen der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Gehalte in den Oberflächenzonen festgestellt werden.

Bezüglich der Spurenelemente wurde eine hohe Konzentration an Zn in den Oberflächenzonen festgestellt, die Konzentrationen anderer Spurenelemente verändern sich nicht bedeutend.

Tab.5.1.2 Mittelwerte der Spurenelemente (ppm)

Proben		Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb
NM	OF (Kruste)	1616	20	37	120	31	981	12074
	OF (TBL)	50	9	154	73	50	322	563
	OF (OL)	u.n	21	329	27	41	203	40
	IN	5	33	337	25	29	186	58
SH	OF-1 (TBL)	7	u.n	133	40	20	595	107
	OF-2 (Kruste)	u.n	36	252	127	37	136	34
	IN-1	u.n	16	167	11	23	193	83
	IN-2	142	49	305	49	52	u.n	69
BM	OF (Kruste)	66	80	176	87	18	313	92
	IN	44	56	236	59	16	992	20
NG-ES	OF	9	14	150	11	21	80	19
	UOF	7	7	174	9	21	66	9
	IN	9	12	158	5	20	254	u.n
NG-SE	OF (Kruste)	766	55	120	857	25	542	179
	OF (TBL)	377	106	149	222	46	977	6288
	UOF	157	122	136	109	83	825	162
	IN	39	143	109	97	77	744	66
NG-NW	OF (Kruste)	662	39	46	545	90	614	103
	OF (TBL)	58	116	88	84	69	785	89
	OF (OL)	23	116	129	89	61	735	66
	UOF	195	121	127	87	57	753	32
	IN	17	118	141	104	72	900	30
NG-EK*	OF	12-824	24-68	99-264	72-632	24-51	192-1802	12-128
	IN	13-308	25-76	119-270	32-768	20-48	u.n-521	u.n-95
PM	OF (Kruste)	235	32	141	926	11	1561	106
	OF (TBL)	237	35	142	967	7	292	120
	OF (OL)	237	32	142	1061	13	219	34
	UOF der Kruste	242	49	141	921	5	234	110
	IN	244	20	142	975	7	210	34

Abkürzungen : Siehe Tab. 5.1.1

#### **5.1.1.4 Kalkstein im Pergamon-Museum**

##### **Innenzone**

Calcium ist natürlich das häufigste Element in unbeschädigten Kalksteinproben ( $> 53\%$ ). Die getesteten Kalksteine enthielten relativ hohe Konzentrationen an MgO (ca.  $0,5\%$ ) und SiO<sub>2</sub> (ca.  $1,4\%$ ). An Spurenelementen wurden auffällige Gehalte an Zn, Sr und Ba in den Innenzonen sowie Oberflächenproben nachgewiesen.

##### **Oberflächenzone**

In ihrer chemischen Zusammensetzungen weisen die drei Typen der Oberflächenproben (Kruste, dünne schwarze Schicht und eingesickerte Schicht) der Kalksteinproben deutliche Unterschiede auf.

Zwar wurden unterschiedliche Konzentrationen der chemischen Zusammensetzungen in den Krusten und in den schwarzen dünnen Schichten nachgewiesen, doch in ihrer Änderungstendenz in Richtung Innenzone sind sie bezüglich der Oxide fast gleich. In den schwarzen Oberflächenzonen (Kruste und dünne schwarze Schicht) der Kalksteine wurden im Allgemeinen hohe Konzentrationen an CaO nachgewiesen ( $34,43\text{-}49,93\%$ ), trotzdem blieben diese Konzentrationen leicht geringer als in den Innenzonen. Gleichzeitig sind sie höher als die höchsten Konzentrationen der verwitterten Oberflächenproben der Sandsteine ( $15,91\%$ ). Damit kann vermutet werden, daß das CaO der Kalkstein-Innenzonen auch den Ursprung des CaO in den schwarzen Oberflächenzonen darstellt. In den schwarzen Oberflächenzonen wurden stark erhöhte Konzentrationen von SO<sub>3</sub> festgestellt ( $3,02\text{-}19,98\%$ ). Der Pb-Gehalt ist leicht höher als in den Innenproben, bezüglich anderer Spurenelemente gibt es in den schwarzen Oberflächenproben keine bedeutsamen Veränderungen. Die schwarzen Krusten enthalten eindeutig höhere Konzentrationen von SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> und Ba sowie einen leicht höheren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und K<sub>2</sub>O-Gehalt als die schwarzen dünnen Schichten. Auch konnte eine leicht erhöhte Konzentration von TiO<sub>2</sub> festgestellt werden.

In den eingesickerten Oberflächenzonen waren die Konzentrationen der Elemente fast identisch mit denen der Innenzonen, außer leicht erhöhter Gehalte von Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>.

##### **Untere Bereiche der Oberflächenzone**

Anders als die unteren Bereiche der Krusten der Sandsteine weisen beim Kalkstein die Änderungen der chemischen Zusammensetzungen im unteren Bereich der Krusten ( $1\text{-}2\text{ mm}$ ) in Richtung Innenzone - außer bei Eisen, Titan und Blei (ihre Konzentrationen sind gleich wie in den Innenzonen) - die gleiche Tendenz wie ihre Oberflächenbereiche auf, auch wenn die absoluten Konzentra-

tionen deutlich niedriger als in den Krusten sind. Dies läßt auf eine starke Verwitterung der untersuchten Proben schließen.

In den unteren Zonen der schwarzen dünnen Schicht und der eingesickerten Oberflächenzonen wurden keine bedeutsamen Veränderungen nachgewiesen.

### 5.1.2 Datenanalyse durch statistische Methoden

Die analysierten Hauptelemente und Spurenelemente wurden mit Hilfe verschiedener statistischer Methoden untersucht.

#### 5.1.2.1 Korrelationsanalyse

Die Korrelationsmatrix ist eine symmetrische viereckige Matrix, deren hauptdiagonale Eingänge alle eine Einheit bilden. Jeder Eingang stellt einen Korrelationskoeffizienten dar, der verwendet werden kann, um die Beziehung zwischen zwei Elementen zu unterscheiden.

Um die Korrelation zwischen den chemischen Parametern zu identifizieren, wurden die Ergebnisse der Hauptelemente und Spurenelemente der untersuchten Proben einer linearen Korrelationsanalyse unterzogen. Die Korrelationsmatrices für die verwendeten Daten wurden mit Hilfe des Computerprogramms SPSS erstellt.

Die Daten ergaben eine Korrelation nach der Beziehung:  $Y = A \cdot X + B$

Y und X stellen die Konzentrationen der korrelierten Bestandteile dar, A und B sind Konstanten, wobei A die Steigung der Geraden und B der Achsenabschnitt ist.

Die Beziehungen der verschiedenen Bestandteile können wie folgt zusammengefaßt werden.

Parameter mit Korrelationskoeffizienten (r) von

- > 0,9 : hohe bedeutsame lineare Beziehung.
- 0,8 - 0,9 : bedeutsame lineare Beziehung.
- 0,7 - 0,8 : gute Beziehung.
- 0,6 - 0,7 : akzeptable Beziehung.
- < 0,6 : schwache Beziehung.

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse werden bis einschließlich "akzeptable Beziehung" in Anhang Tabelle AT-5 aufgelistet, einige Beziehungen sind in Abbildung 5.1.1 dargestellt.

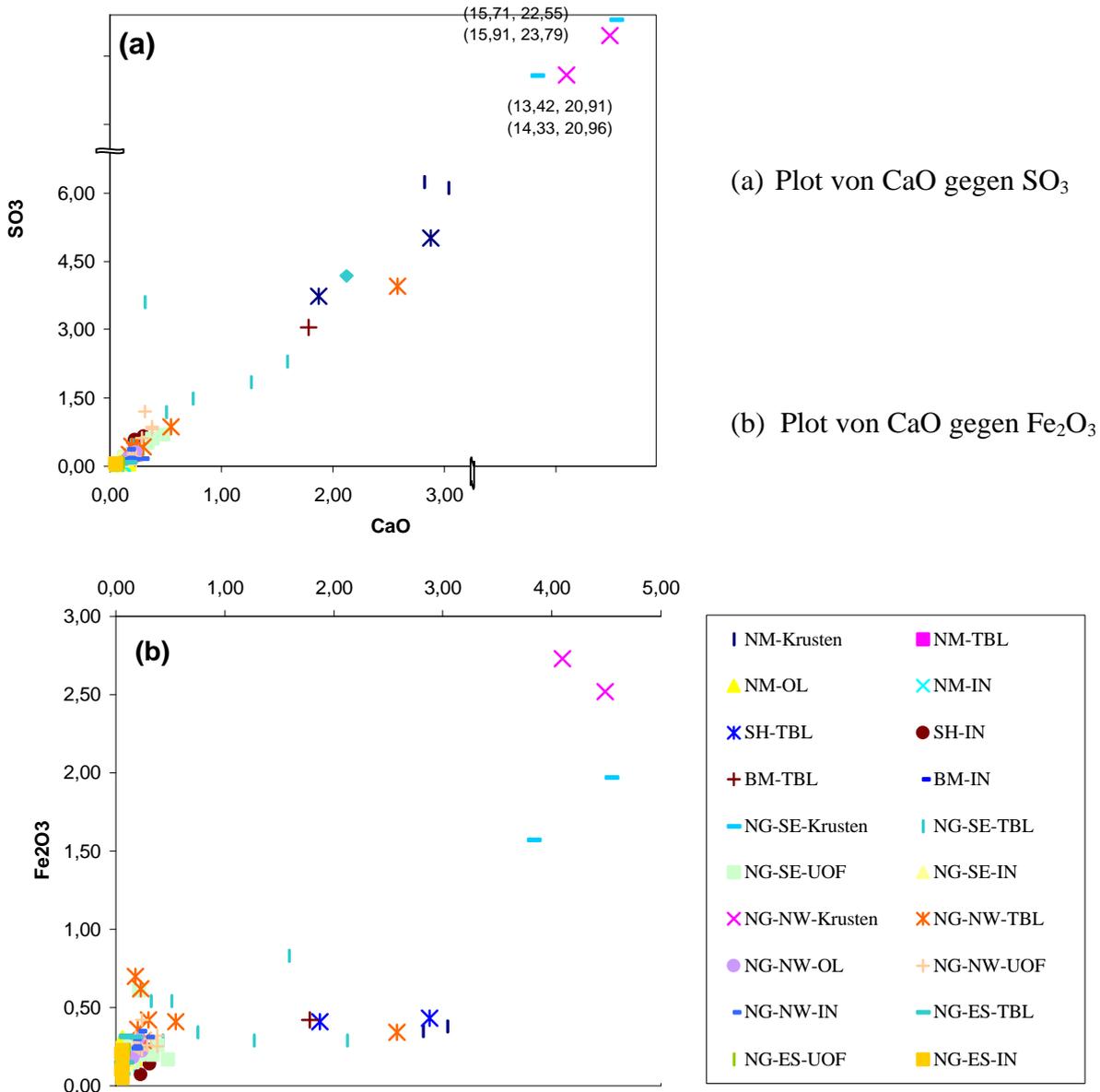


Abb.5.1.1 Die Beziehungen der chemischen Parameter der Sandsteine der Museumsinsel

**Die Krusten am Sandstein**

Die hohe bedeutsame lineare Korrelation zwischen den CaO und SO<sub>3</sub>-Werten in den Sandsteinkrusten, wie in Abbildung 5.1.1 gezeigt, zeigt an, daß diese Oxide gemeinsam als eine Calciumsulfat vorliegen. Die Korrelation ist perfekt ( $r = 0,99$ ) und die eingestellte gerade Linie ( $SO_3 = 1,496 \cdot CaO + 0,09$ ) ist zur Steigung der berechneten reinen Calciumsulfate ( $SO_3 = 1,428 \cdot CaO$ ) fast parallel. Das SO<sub>3</sub> in den Krusten ist hauptsächlich mit CaO zusammengeschlossen, aber außer Calciumsulfate können noch andere Sulfate vorhanden sein. Zwischen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SO<sub>3</sub> sowie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO wurden bedeutsame lineare Beziehungen berechnet (jeweilig,  $r = 0,84$  und  $0,82$ ).

In den Krusten des roten Nebraer Sandsteins wurde eine hohe lineare Beziehung zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  ermittelt ( $r = 0,89$ ). Diese Beziehung ist auch in den unbeschädigten Innenzonen des roten Nebraer Sandsteins nachgewiesen ( $r = 0,75$ ).

### **Die dünne schwarze Schicht am Sandstein**

Die CaO- und  $\text{SO}_3$ -Werte korrelieren mit der Gleichung  $\text{SO}_3 = 1,75 \cdot \text{CaO} - 0,02$  ( $r = 0,81$ ) in den dünnen schwarzen Schichten. Die eingestellte Gleichung zeigt, daß in den dünnen schwarzen Schichten auch Calciumsulfate gebildet wurden. Aber hier ist das Verhältnis zwischen  $\text{SO}_3$  und CaO eindeutig höher als für reine Calciumsulfate ( $\text{SO}_3/\text{CaO} = 1,428$ ). Der Überschuß an  $\text{SO}_3$  relativ zu CaO könnte mit anderen Kationen verbunden sein, aber eine signifikante Korrelation von  $\text{SO}_3$  mit anderen Kationen wurde in den untersuchten dünnen schwarzen Schichten nicht gefunden. Es scheint, daß zwischen  $\text{TiO}_2$  und Sr ( $r = 0,74$ ), sowie Zn und Sr ( $r = 0,88$ ) und Zn und Pb ( $r = 0,70$ ) eine enge Beziehung besteht .

### **Die Krusten und die schwarze Schichten am Kalkstein**

Wie in Abbildung 5.1.2 gezeigt (z.B. Plot von CaO gegen  $\text{SO}_3$ ), standen in den verwitterten Zonen fast alle Elemente in negativen Steigungen mit CaO. Aufgrund dieser Beziehung ist zu vermuten, daß das Calciumoxid in den verwitterten Zonen auch aus den Innenzonen des Kalksteins selber stammt. So ist es schwierig, mit der berechneten Korrelationsgleichung ( $\text{SO}_3 = -0,92 \cdot \text{CaO} + 49,60$ ) die Calciumsulfate in den Oberflächenzonen des Kalksteins abzuschätzen, obwohl Calciumsulfate gebildet wurden (Gips wurde durch röntgendiffraktometrische Untersuchung identifiziert.).

In den beiden verwitterten Zonen (schwarze Kruste und dünne schwarze Schicht) des Kalksteins ergibt sich eine starke lineare Korrelation zwischen  $\text{SO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (jeweilig,  $r = 0,99$  und  $0,94$ ), anders als in den verwitterten Zonen der Sandsteine, die nur in den Krusten bedeutsame Beziehung zwischen diesen Elementen aufweisen. Auch zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde eine enge Korrelation festgestellt. Die Beziehungen zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  sind sowohl in beiden verwitterten Zonen als auch in den unbeschädigten Innenzonen eng. Das Ergebnis zeigt, daß beide Elemente in den verwitterten Zonen vermutlich auch aus dem Kalkstein selber stammen.

Im Vergleich zwischen Kruste und schwarzer dünner Schicht sind die Korrelationen unterschiedlich. Die Beziehungen zwischen Zr,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  sind in den Krusten auffällig. In den dünnen schwarzen Schichten wurden starke lineare Korrelationen zwischen Pb und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  gefunden.

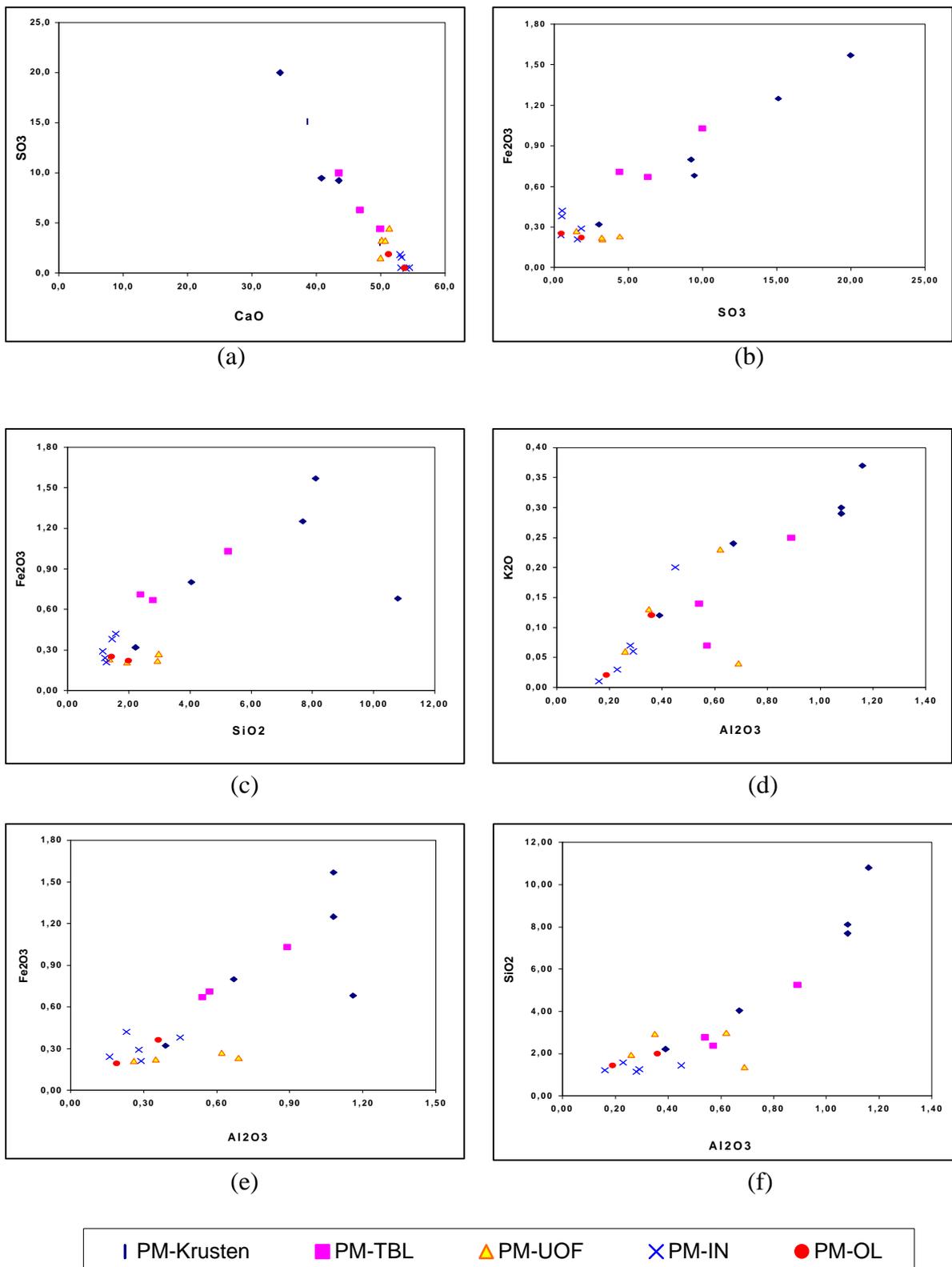


Abb.5.1.2 Die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung der Kalksteine vom Pergamon-Museum

(a) Plot von  $\text{CaO}$  gegen  $\text{SO}_3$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{SO}_3$ , (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{SiO}_2$   
 (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{K}_2\text{O}$ , (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{SiO}_2$

### 5.1.2.2 Faktorenanalyse

Die Faktoranalyse wurde angewandt, um die große Anzahl von Variablen im Datensatz zu einer beschränkten Anzahl unabhängiger Faktoren zu reduzieren und rasch und systematisch zu verarbeiten.

Sie wurde für alle Daten aus den verwitterten Oberflächenproben auf der Basis des Computer - Programms SPSS ausgeführt (Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse). Die Daten wurden der Varimax Faktorrotation unterzogen. Die Faktoren sind durch eine Seriennummer ausgezeichnet 1,2,3,...,n, wobei die einzelnen Faktoren unterschiedlich mit den Originalvariablen in Beziehung stehen. Die Kommunalität, wie in Tabelle 5.1.3 gezeigt, ist der Anteil an der Gesamtvarianz einer Variablen, zu dem die allgemeinen Faktoren einer Faktorenanalyse beitragen. Ein großer Absolutwert der Faktoren in Tabelle 5.1.3. bedeutet, daß deren Elemente während der Faktorenanalyse entscheidend beeinflusst wurden. Die Größe des Eigenwerts stellt den Unterschied der Originaldaten dar, die zu jedem Faktor herausgezogen worden sind. Für diese Arbeit wurden die Faktoren ausgewählt, wenn der Eigenwert bei über 1 lag.

### Verwitterte Zone der Sandsteine

Drei Faktoren aus verschiedenen chemischen Elemente wurden durch die Faktorenanalyse in den verwitterten Zonen der Sandsteine extrahiert (Eigenwert > 1). Die Ergebnisse aus der Varimax Rotation sind in Tabelle 5.1.3 aufgeführt. Die Analysen der Proben haben einen Prozentsatz der erklärten Varianz von 74,85, d.h. 74,85 % aller Variablen, die an analysierten chemischen Parametern bestehen, werden dargestellt. Durch die berechneten Kommunalitäten ist zu vermuten, daß  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Faktorenanalyse entscheidend beeinflusst hatten.

Im ersten Faktor (F1) werden  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hoch gegen  $\text{SiO}_2$  geladen und können daher als Gipsfaktor mit Eisenverbindungen bezeichnet werden. Auch  $\text{MnO}$  und  $\text{Sr}$  beeinflussen F1 bedeutsam. F1 stellt 33,5 % der totalen Variablen dar. Vom Gipsfaktor distanziert ist die Gruppe der restlichen Hauptelemente, die sich aus den Komponenten der Tonminerale und dem Rest- $\text{SiO}_2$  (Quarzanteil, während der Verwitterung können die Quarzbestandteile aufgelöst werden.[303]) zusammensetzt. Die Calciumsulfatverbindung und Eisenverbindungen sind stark miteinander verbunden.

Der zweite Faktor (F2) zeigt positive Faktorenwerte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Er hat eine Prozentvarianz von 20,88 %.

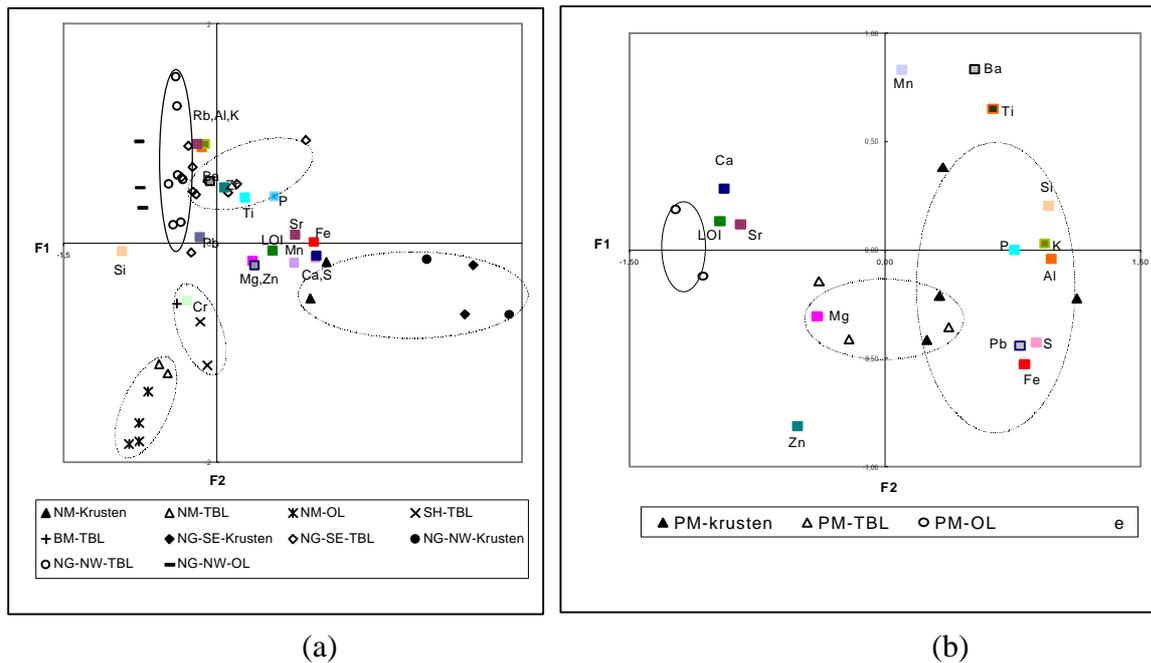


Abb.5.1.3 (a) Faktorenanalyse der verwitterten Oberflächenzonen der Sandsteine und (b) der verwitterten Oberflächenzonen der Kalksteine

Der dritte Faktor (F3) stellt den Einfluß der Spurenelemente dar (Zn, Ba und Pb). F3 zeigt den Verschmutzungsfaktor an, der sich auf Verunreinigung der Oberflächenschicht durch Luftschadstoffe bezieht (Feuerungsanlagen und Kraftfahrzeuge stellen eine Quelle für sämtliche als Spurenbestandteile im Brennstoff enthaltenen Elemente dar.).

Die zwei Hauptfaktoren F1 und F2 werden durch die Faktor-Scores für jedes Element auf ein Scattergram übertragen. Damit können mineralogische Kompositionen und Änderungsprozesse interpretiert werden. Wie Abbildung 5.1.3(a) zeigt, wurden die Oberflächenproben der Sandsteine (schwarze Kruste, dünne schwarze Schichten und eingesickerte Oberflächenproben) deutlich klassifiziert. Die Klassifizierung der Oberflächenproben durch Faktorenanalyse fällt im Scatter-Plot - mit Ausnahme der schwarzen Krusten - zusammen mit den Proben der Original-Sandsteine. Damit kann vermutet werden, daß die chemischen Zusammensetzungen der dünnen schwarzen Schichten und der Oberflächenzonen der eingesickerten Proben zu ihren jeweiligen Innenzonen eine enge Beziehung haben. Die Verteilung der dünnen schwarzen Schichten am roten Nebraer Sandstein ist relativ breit. Jedoch stehen die dünnen schwarzen Schichten und die eingesickerten Oberflächenschichten des Nebraer Sandsteins in der Nähe von  $Al_2O_3$  und  $K_2O$ . Diese in beiden Oberflächenzonen vorhandenen Elemente könnten auch aus dem Steininneren stammen, da diese Komponenten wichtige Elemente des roten Nebraer Sandsteins sind. Je nach der Gebäuderichtung der Na-

tionalgalerie, von der die Proben entnommen worden sind, zeigten sich Unterschiede. Die aus der Südostseite stammende dünne schwarze Schicht steht relativ nahe zu Pb und Zn im Diagram. Das heißt, daß diese Gebäudeseite viel stärker Luftschadstoffen ausgesetzt war. Zwar sind die schwarzen Krusten der Sandsteine ebenfalls breit verteilt und als eine Gruppe verbunden, trotzdem ist die unterschiedliche Klassifizierung zwischen den Krusten des Neues Museums und der Nationalgalerie sichtbar. Während die Krusten des Neuen Museums in der Nähe zu CaO, SO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO stehen, liegen die der Nationalgalerie am Ende der F1-Achsen (Richtung gegen SiO<sub>2</sub>). Die Krusten der Nationalgalerie stehen im Vergleich zu denen des Neuen Museums unter größerem Einfluß von CaO, SO<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tab.5.1.3 Rotierte Komponentenmatrix der verwitterten Zonen

Komponent	Verwittertenzonen der Sandsteine				Verwittertenzonen der Kalksteine		
	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Kommunalitäten	Faktor 1	Faktor 2	Kommunalitäten
MgO			0,63	0,55			0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,88		0,79	0,98		0,96
SiO <sub>2</sub>	-0,93			0,96	0,96		0,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,66	0,76		0,58
SO <sub>3</sub>	0,97			0,98	0,89		0,97
CaO	0,98			0,98	-0,94		0,25
K <sub>2</sub> O		0,90		0,83	0,94		0,88
TiO <sub>2</sub>			0,59	0,60	0,63	0,65	0,83
MnO	0,76			0,65		0,83	0,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96			0,91	0,82		0,95
Zn			0,78	0,79		-0,81	0,93
Rb		0,90		0,85			-
Cr				0,61			-
Sr	0,77			0,69	-0,85		0,53
Zr				0,26			-
Ba			0,69	0,81		0,83	0,97
Pb			0,88	0,80	0,79		0,82
L.O.I			0,67	0,75	-0,97		0,95
Eigenwert	6,02	3,76	3,69		8,13	4,34	
% der Varianz	33,46	20,88	20,51	74,85	54,18	28,95	83,13

### Verwitterte Zone des Kalksteins

Zwei Faktoren sind durch die Faktorenanalyse aus den Analysedaten der verwitterten Zonen der Kalksteine extrahiert. Die Faktoren haben eine Prozentvarianz von 83,13 % aller Variablen. Durch die Kommunalitäten (Tabelle 5.1.3) kann vermutet werden, daß SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn, Ba und die Glühverlust-Werte in den verwitterten Kalksteinoberflächen breit variieren.

Der erste Faktor (F1) wird mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Pb und  $\text{K}_2\text{O}$  gegen CaO, Sr, und Glühverlust geladen. Er stellt 54,18 % der totalen Varianz dar. Die hohen CaO-, Sr- und Glühverlustanteile sind die typischen Eigenschaften des Kalksteines. F1 zeigt an, daß Calciumsulfate (z.B. Gips), Kaolinit, die wasserhaltiger als die Originalphasen sind, sich als neue Phasen formieren können. Dabei waren die Eisenverbindungen stark angebunden.

Der zweite Faktor (F2) stellt den Einfluß von Ti, Mn und Ba auf Zn dar. F2 zeigt den Verschmutzungsfaktor an, der sich auf Verunreinigungen der Oberflächenschicht durch Luftschadstoffe bezieht.

Die Faktoren F1 und F2 sind durch Faktor-Scores auf ein Scattergram übertragen. Wie in Abbildung 5.1.3(b) gezeigt, wurden Unterschiede zwischen den verwitterten schwarzen Schichten und den eingesickerten Oberflächenzonen deutlich. Die eingesickerten Oberflächenproben stehen in der Nähe von CaO. Andererseits wird weiter festgestellt, daß die Krusten und die dünnen schwarzen Schichten nicht so deutlich klassifiziert wurden, da die Krusten eine breite Streuung zeigen. Diese breite Streuung zeigt die ziemlich unterschiedlichen Stadien der Verwitterung der Proben an.

### 5.1.3 Anreicherungsfaktor und Herkunft der Oberflächenbestandteile

Die Gegenwart des Gipses auf den Sandsteinen ergibt die Frage nach den Quellen von  $\text{SO}_3$  und CaO. Für einige der oben genannten im Sandstein tatsächlich nachgewiesenen Elemente ist keine Erklärung für die Herkunft aus dem Stein selbst denkbar.

Die Elementanreicherungs faktoren lassen jedoch bezüglich der Herkunft der Oberflächenbestandteile Rückschlüsse auf den Beitrag von Luftstäuben und/oder aus dem Stein selber zum Krustenaufbau zu.

#### 5.1.3.1 Die Krusten und dünnen schwarzen Schichten der Sandsteine

$\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  allein betrachtet lassen im Vergleich der verwitterten Zonen mit den unverwitterten Sandsteinen häufig nur eine leichte Anreicherung erkennen. Mit Si als Indikatorelement wurde der Anreicherungs faktor in der Sandsteinkomposition durch folgende Gleichung berechnet.

$$\text{AF}_{\text{Sandstein}} = \frac{(\text{X/Si})_{\text{Kruste}}}{(\text{X/Si})_{\text{Sandstein}}} \quad (5.1.1)$$

AF: Anreicherungs faktor,

X, Si: Die Konzentration des untersuchten Elements und des Indikatorelements (Si)

Die Anreicherungsfaktoren der Krusten und der dünnen schwarzen Schichten der Sandsteine scheinen die gleiche Tendenz zu haben, obwohl Unterschiede in der Größe der Anreicherungsfaktorenwerte sichtbar sind. Die Krusten und die dünnen schwarzen Schichten der Sandsteine haben auch je ihren eigenen Anreicherungscharakter. Es wurden stärkere Anreicherungen für CaO und SO<sub>3</sub> in den Krusten gefunden. Die Herkunft des CaO ist unbekannt. Die untersuchten Sandsteine können nicht die Quelle des CaO sein, da der CaO-Gehalt (< 0,3 %) ziemlich niedrig ist. In der unteren Zone (1-2 mm) der Oberflächenschicht nahm der CaO-Gehalt während des Verwitterungsprozesses nicht ab, sondern erhöhte sich sogar leicht. Kalzitische Stäube oder Ca-reiche Luftpartikel, die Kohlenstoffcenspheres aus der häuslichen und industriellen Verbrennung von Öl umfassen, sind als mögliche Ca-Quellen anzusehen (siehe Kapitel 2.4, Tabelle 2.3.3).[270]

Abbildung 5.1.4 zeigt, daß die Anreicherung von SO<sub>3</sub> stärker ist als die von CaO. Da die Konzentration von SO<sub>3</sub> in den untersuchten Sandsteinen im Allgemeinen sehr niedrig ist (< 0,2 %), ist es wahrscheinlich, daß der Oberflächenschwefel hauptsächlich von Luftverschmutzung stammt. Die Herkunft des Sulfates in den Krusten erhöht sich durch SO<sub>2</sub>-Deposition aus der Gasphase oder durch SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Eintrag aus Regenwasser. Aber auch Aerosole können an der Verschmutzung und Krustenbildung in erheblichem Umfang beteiligt sein. Mörtel können eine geringfügige Quelle von Calcium und Schwefel sein, da sie in ihrer Komposition Gips enthalten und mit dem durchsickernden Wasser reagieren können.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird im Vergleich zu CaO und SO<sub>3</sub> nur leicht angereichert, obwohl in der chemischen Zusammensetzung relativ hohe Konzentration gefunden wurden. Die Krusten auf den roten Nebraer Sandsteinen der Nationalgalerie sind im Vergleich zu denen des Neuen Museums Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reicher, demhingegen sind in den dünnen schwarzen Schichten der Proben des Neuen Museums die Werte leicht größer. Die Anreicherung von Eisen in den Oberflächenschichten stammt von atmosphärischer Verschmutzung wie auch von den Sandsteinen selbst.

Chemische Vollanalysen der sächsischen Sandsteine weisen einen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zwischen 0,001 und 0,6 Gew.% aus.[121] Das Eisen liegt in Mineralen wie z.B. Biotit vor, die bei der Verwitterung zersetzt werden.[257] Die frei werdenden Eisenlösungen wandern an die Oberfläche und scheiden sich dort durch Verdunstung als Krustensubstanz ab. Biotite, welche Fe liefern können, sind in den untersuchten Sandsteinen nur gering vorhanden (dies konnte mit Hilfe der mikroskopischen Untersuchung festgestellt werden.). Das meiste Eisen ist durch städtische und industrielle Luftverschmutzung hervorgebracht.[205] In Kapitel 6.3 wird die Analyse des Eisens in den Oberflächenproben beschrieben.

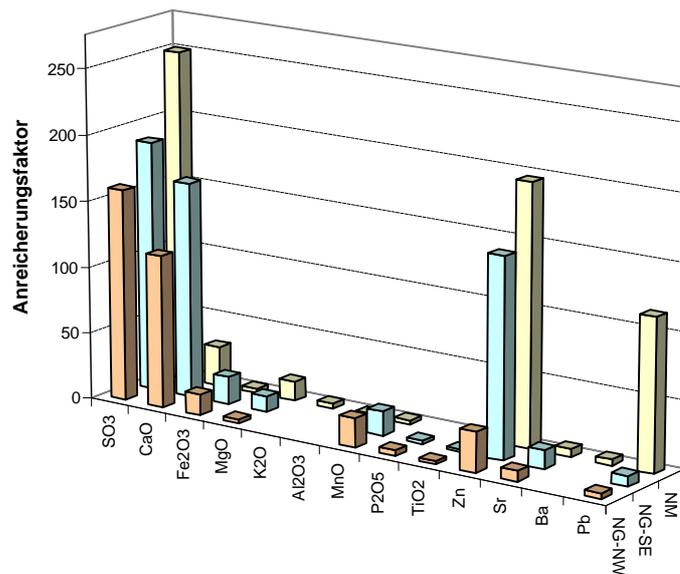


Abb.5.1.4 Anreicherungs faktoren ausgewählter Elemente in Sandsteinkrusten des Neuen Museums und der Nationalgalerie

Durch die Gleichung 5.1.1 konnte die Anreicherung von Silicium nicht erklärt werden. Die Sandsteine enthalten selbst große Anteile an Si, die am Verwitterungsprozess beteiligt sein können. Auch ist nicht auszuschließen, daß die Herkunft des Si aus siliciumhaltigem Luftstaub berücksichtigt werden muß. Tatsächlich weisen die Ergebnisse von Untersuchungen der Luftqualität in Berlin eine hohe Silicium-Konzentration auf (etwa  $7400 \text{ ng/m}^3$ , siehe Tabelle 2.3.3).

Im Vergleich mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ergibt sich für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  eine relativ geringe Anreicherung in den Krusten und den dünnen schwarzen Schichten der Sandsteine. Der Anteil von Aluminium und Kalium in den Krusten und den dünnen schwarzen Schichten im roten Nebraer Sandstein könnte durch den Kaolinit- und Feldspatanteil im Stein hervorgerufen worden sein, da ein sehr kleiner Wert für den Anreicherungs faktor berechnet wurde. Jedoch ist nicht auszuschließen, daß einige Mengen dieser Elemente in den Krusten aus Luftstaub abgelagert wurden, da diese Elemente in den Innenzonen der untersuchten weissen Sandsteine nur gering vorhanden sind und die Luft hohe Konzentrationen der genannten Elemente - das Al/Si, K/Si Verhältniss liegt bei durchschnittlich ca. 0,6 und 0,14 - enthält.

Auch bezüglich  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{TiO}_2$  sind, verglichen mit der durchschnittlichen Sandsteinkomposition, leichte Anreicherungen sichtbar.

Die Spurenelemente zeigen ihren je eigenen Anreicherungscharakter in den Oberflächenzonen der Sandsteine.

In den Krusten der Sandsteine des Neuen Museums wurden starke Anreicherungen von Pb und Zn und geringe solche von Ba charakterisiert, während in deren dünnen schwarzen Schichten nur für Pb eine Anreicherung nachgewiesen wurde. Eine leichte Anreicherung von Ba wurde in den dünnen schwarzen Schichten der Säulenhallen nachgewiesen.

Bei den Oberflächenzonen des roten Nebraer Sandsteins der Nationalgalerie wurde je nach Oberflächentypen und Gebäuderichtungen ein unterschiedlicher Anreicherungscharakter gefunden. Zwar wurden leichte Anreicherung von Pb, Sr und starke Anreicherungen von Zn in den Krusten beider Gebäudeseiten gefunden, in der Südostseite wurde jedoch für Zn eine deutlich stärkere und für Sr eine leicht stärkere Anreicherung als in der Nordwestseite nachgewiesen. In den dünnen schwarzen Schichten in beiden Richtungen wurden stärkere Anreicherungen von Pb gefunden als in deren Krusten. In den dünnen Schichten der Südostseite sowie in deren Krusten zeigten sich starke Anreicherungen für Zn und leichte für Sr. Anders als in den Krusten, welche keine Anreicherung dieses Elements aufwiesen, zeigten sich in den dünnen Schichten außerdem geringe Anreicherungen von Ba.

Diese nachgewiesenen Spurenelemente wurden möglicherweise durch Luftverschmutzung verursacht. Der überwiegende Anteil der in der Luft enthaltenen Schwermetalle liegt an Staubteilchen adsorbiert und in größerem Umfang an Feinstaub gebunden vor. Schwermetalle werden meist durch Feuerungsanlagen und Verkehr freigesetzt. Feuerungsanlagen stellen für sämtliche als Spurenbestandteile der im Brennstoff (z.B. Kohle und Öl) enthaltenen Elemente eine Quelle dar.[137] Sie werden in den schwarzen Oberflächenzonen angereichert und zeigen Haftung von Luftschadstoffen auf der Gipsschicht an. Als weitere Quellen können Anlagen zur direkten Gewinnung dieser Elemente eine Rolle spielen, so z.B. die Verhüttung anderer Metalle sowie Emissionen aus der Eisen- und Stahlproduktion. Eine weitere Quelle stellen Zementwerke dar, in denen schwermetallhaltige Flugaschen ausgestoßen werden. Auch bei der Verarbeitung von Metallen zu bestimmten Produkten treten Emissionen auf.[300] Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse kann vermutet werden, daß Art und Menge der Spurenelemente von der Lage der Probenahmestelle abhängen (z.B. die Nähe zu Feuerungsanlagen und zu verwendeten Baumaterialien aus Metall, wie z.B. Zinkblech).

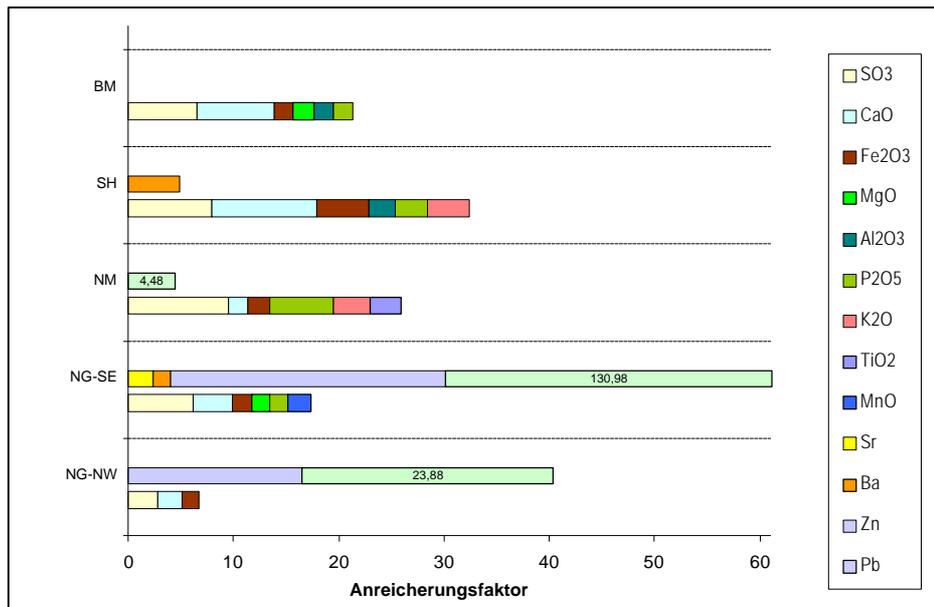


Abb.5.1.5 Anreicherungsfaktoren ausgewählter Elemente in den dünnen schwarzen Schichten der Sandsteine

### *Kruste und dünne schwarze Schicht des Kalksteins*

Um die Herkunft der Substanzen in der Kalksteinoberfläche zu beurteilen, wurden die Anreicherungsfaktoren im Verhältnis zur Kalksteinkomposition, die Titan nur in Spuren enthält, mit Ti als Indikatorenelement durch folgende Gleichung berechnet.

$$AF_{\text{Kalkstein}} = \frac{(X/Ti)_{\text{Kruste}}}{(X/Ti)_{\text{Kalkstein}}} \quad (5.1.2)$$

AF : Anreicherungsfaktor,

X, Ti : Die Konzentration des untersuchten Elements und des Indikatorenelements (Ti)

Aufgrund des sehr niedrigen Anreicherungsfaktorwerts kann vermutet werden, daß das CaO in den Oberflächenzonen der untersuchten Kalksteine vom zugrundeliegenden Kalkstein stammt. SO<sub>3</sub> ist jedoch in beiden schwarzen Oberflächenzonen, vor allem in den dünnen schwarzen Schichten, stark angereichert. Sowohl im Original-Kalkstein wie in den Sandsteinen ist dieses Oxid nicht vertreten. Beide oben genannten Oxide können aus kompaktem Gips bestehen. Oft wird Gips von einer dünnen Schicht aus Ruß, Schmutz und organischen Zusammensetzungen bedeckt, die teils die darunterliegende Gipschicht davor schützt, von Regenwasser aufgelöst zu werden.

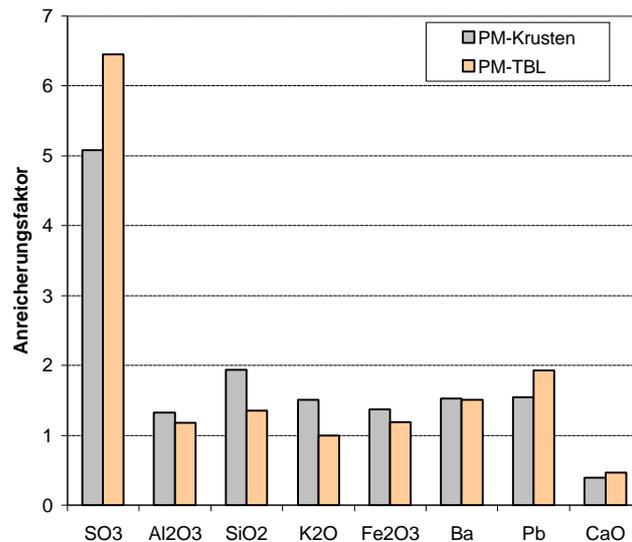


Abb.5.1.6 Anreicherungs-faktoren ausgewählter Elemente in den Krusten und dünnen schwarzen Schichten des Kalksteins

Deutliche Anreicherungen von SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in den Oberflächenzonen des Kalksteins, vor allem in den Krusten nachgewiesen. Bei den Spurenelementen ist die Anreicherung von Pb und Ba auffällig, dabei ist sie für Pb in den dünnen schwarzen Schichten höher.

Die Ablagerung von Flugascheteilchen bringt neben Si, Fe, Ca und Al auch S sowie einen gewissen Eintrag von P und K mit sich. Als übrige Quellen dieser Elemente können dieselben wie bei den Sandsteinen (s.o.) vermutet werden.

## 5.2. Wasserlösliche Salze

Salze sind in großen Mengen immer dort anzutreffen, wo Wasser in Mauerwerke einsickert und wieder austritt, sie sind im chemischen Sinne Neutralisationsprodukte von Säuren und Laugen.

Wasserlösliche Salze haben mehrfach negative Auswirkungen auf Baugesteine aufgrund derer porösen Strukturen. Zahlreiche bauschädliche Salze können Feuchtigkeit aus der Luft in Dampfform aufnehmen, sie wirken hygroskopisch. Die Folge ist, daß der Feuchtegehalt des Baustoffs zunimmt und damit der kapillare Wassertransport in Bereichen aktiviert wird. Die wichtigste Eigenschaft der Salze ist ihre Löslichkeit. Tabelle 5.2.1 gibt einen Überblick über die Löslichkeit einiger wesentlicher bauschädlicher Salze in Abhängigkeit von der Temperatur. Die verschiedenen Löslichkeitsgrade dieser mineralischen Salze können ihr Zerfallsverhalten auf Steindenkmälern erklä-

ren. Die hohe Löslichkeit von Salpeter erklärt seine Kristallisation an der Oberfläche der Steine, daher rührt auch die verbreitete Bildung des Efflorescences. Die Kristallisierung von Gips in den porösen Medien der Steine ist mit seiner niedrigen Löslichkeit begründet. Salzlösungen können saure und basische pH-Werte aufweisen und so zu Lösungsvorgängen führen. Die Salze führen zu Ionenaustauschvorgängen und damit zur Korrosion von Mineralen. Die zerstörende physikalische Wirkung der leichtlöslichen Salze ist auf Drucke zurückzuführen. Viele Salze gehen in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit von wasserfreiem in wasserhaltigen Zustand über und umgekehrt, bzw. sie liegen in gelöster oder kristalliner Form vor. Wenn Salze aus Lösungen kristallisieren, üben sie einen Kristallisationsdruck von bis zu  $130 \text{ kg/cm}^2$  aus.[102] Die meisten Salze kommen in verschiedenen Hydratstufen vor, sie nehmen verschiedene, aber jeweils bestimmte Mengen an Wasser in das Kristallgitter auf, wobei Hydratationsdrücke bis zu  $300 \text{ kg/cm}^2$  auftreten.[260]

Bauschädliche Salze sind im wesentlichen Sulfate, Nitrate, Chloride und Carbonate. Die Kationen der Salze werden fast ausschließlich von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  gestellt. Als Quellen für die leichtlöslichen Salze gibt es viele Möglichkeiten. Die typischen Salzquellen sind Eigensalze der Baustoffe, die Verwendung ungeeigneter Baustoffe, Umwelteinflüsse und die Verwendung ungeeigneter bauchemischer Produkte. Während bezüglich der Kationen die Gesteine selbst eine Quelle der Salze darstellen (durch in deren porösen Medien schon existierende Lösungen sowie durch die Auflösung von Hauptmineralen), werden die Anionen meist durch äußere Einflüsse eingetragen.[15] Verunreinigte Atmosphäre (z.B. saurer Regen) ist eine wichtige Quelle von Anionen [226].

Um den wichtigen bauschädigenden Salzfaktor an den Gebäuden der Museumsinsel zu bestimmen und seine Herkunft zu diskutieren, wurden die Proben in Wasser gelöst.

Tab.5.2.1 Löslichkeit der verschiedenen Salze in Wasser [284]

Zusammensetzung	Löslichkeit (g/100ml)	Temp.	Zusammensetzung	Löslichkeit (g/100ml)	Temp.
$\text{CaCO}_3$	0,016	25	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	121	18
$\text{CaCl}_2$	75	20	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	266	0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98	0	$\text{CaSO}_4$	0,63	25
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	279	0	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,204	20
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,2	0	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,71	25
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	19,08	20	$\text{MgSO}_4$	35,6	20

### 5.2.1 Ergebnisse

Eine Auflistung der Ergebnisse der wasserlöslichen Salze befindet sich im Anhang Tabelle AT-5. Gemäß der Analyse der Wasserauszüge der entnommenen Oberflächenproben sind  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  die am reichlichsten vorhandenen Ionen.

Die unbeschädigten Innenzonen der Proben enthalten allesamt niedrige Maße an  $\text{SO}_4^{2-}$ , etwa < 0,03 Gew.%. Die unteren Oberflächenbereiche in allen Gebäuden enthalten eine geringere oder die gleiche Menge  $\text{SO}_4^{2-}$  wie die Oberflächenbereiche, jedoch mehr als die Innenzonen. Für alle Gebäude gilt ebenso, daß die Oberflächenproben aus den Gebäudebereichen, die im Regenwasser exponiert wurden, alle niedrige Maße an  $\text{SO}_4^{2-}$  aufweisen. In der schwarzen Oberfläche des Nebraersandstein wurde ein breiter Bereich von Sulfatkonzentrationen (von 0,04 % bis 3,37 %) gefunden. In den Oberflächeproben aus dem Neuen Museum und der Säulenhalle wurde eine Konzentration von 0,06 % bis 2,05 % analysiert, während im ersatzweise verwendeten weißen Sandstein der Nationalgalerie nur geringe Mengen gefunden wurden. Im Wünschelburger Sandstein, der aus dem Bode-Museum stammt, fielen die Sulfatkonzentrationen im Vergleich zum übrigen weißen Sandsteinen am höchsten aus.

Im Allgemeinen wurden in allen stark verwitterten Krusten hohe Konzentrationen an  $\text{SO}_4^{2-}$  gemessen. Die höchste Konzentration von allen Sand- und Kalksteinen wurde dabei in der stark verwitterten schwarzen Kruste des Nebraer Sandsteins der Nationalgalerie mit 21,54 Gew.% gemessen.

Im Kalkstein, der im Pergamon-Museum verwandt wurde, wiesen die meisten Oberflächen ebenfalls einen hohen Gehalt an  $\text{SO}_4^{2-}$  auf.

Die Nitratkonzentrationen,  $\text{NO}_3^-$ , sind im Allgemeinen niedrig und in der Innenzone sogar oft der Nachweisgrenze (0,001 %) nahe. Konzentrationen von Cl bewegen sich ebenfalls im Bereich von 0,001 % bis 0,04 %.

Unter den Kationen wurde  $\text{Ca}^{2+}$  am häufigsten festgestellt. In der eingesickerten Sandsteinoberfläche variiert es zwischen 0,005 % und 0,03 %. In den Schwarzen Oberflächen im Sandstein wurde ein breiter Bereich von Werten herausgefunden, die höchsten in der schwarzen Kruste mit 8,38 %. Die Calciumkonzentrationen im Sandstein gehen oft mit den Konzentrationen des Sulfates, dem dominierenden Anion, einher. Im Kalkstein wurden sowohl in der Oberfläche als auch in der Innenzone hohe Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  gemessen.

Magnesium scheint als Element nur geringfügig vorhanden zu sein (meistens < 0,01 %). In den meisten Proben der Gebäudesteine wurden Konzentrationen von  $\text{Mg}^{2+}$  zwischen 0,001 % und

0,01 % gefunden. Calciumhaltige Materialien wie Kalksteine enthalten oft leicht höhere Konzentrationen an  $\text{Mg}^{2+}$  (etwa  $>0,01$  %) als die anderen Proben.

Der Gehalt an  $\text{K}^+$  in den Innenzonen der weissen Sandsteine, die keine K-Feldspäte enthielten, belief sich auf unter 0,005 %, während in der Innenzone der Sandsteine, die die K-Feldspäte enthalten, Konzentrationen von 0,02 % bis 0,05 % gefunden wurden. Das  $\text{K}^+$  der Feldspäte geht relativ leicht in Lösung. Die schwarzen Oberflächenproben wiesen meistens höhere Konzentrationen an  $\text{K}^+$  (bis 0,17 %) als die Innenzonen auf.

$\text{Na}^+$  wurde ebenfalls nur in geringen Konzentrationen bestimmt. In den eingesickerten Oberflächenproben wurden etwas höhere Konzentration (0,009 %) als in den Innenproben gefunden, deren Konzentration in der Nähe der Nachweisgrenze (0,001 %) lag. Höhere Beträge (bis zu ca. 0,05 %) werden im Allgemeinen in  $\text{Ca}^{2+}$ -angereicherten Proben gefunden.

### 5.2.2 Statistische Datenanalyse

Eine statistische Korrelationsmatrix und Faktorenanalyse wurden für die Daten der wasserlöslichen Salze verwendet, die Ergebnisse wurden in Tabelle 5.2.2 und in Abbildung 5.2.1 dargestellt. In Tabelle 5.2.3 befinden sich die Gleichungen der Korrelation der Elemente und deren Korrelationskoeffizient für jede Probengruppe.

#### Die weissen Sandsteine

Die stärkste Korrelation in den Oberflächenzonen der Sandsteine scheint zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  zu bestehen. Abbildung 5.2.1(a) zeigt, daß in den meisten Oberflächenproben die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  stöchiometrisch miteinander vergleichbar sind. Eine starke lineare Korrelation ( $R = 0,99$ ) ist mit der Gleichung  $\text{SO}_4^{2-} = 2,45 \cdot \text{Ca}^{2+} - 0,02$  zwischen den Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in der Kruste der Weißsandsteine berechnet worden. Der theoretischen Gleichung für Calciumsulfate zufolge ( $\text{SO}_4^{2-} = 2,40 \cdot \text{Ca}^{2+}$ ) bedeutet die berechnete Gleichung grundsätzlich, daß alles  $\text{Ca}^{2+}$  sich mit  $\text{SO}_4^{2-}$  zusammenschließt und entweder als Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oder Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) die wahrscheinlichsten Salze bilden kann, die dann als Salzmineral im Gebäude kristallisieren. Obwohl die Konzentrationen klein sind, ist die wahrscheinlichste Chloridverbindungen in den Krusten  $\text{NaCl}$ , während in anderen Gruppen keine bedeutsame Korrelation zwischen  $\text{Na}^+$  und einem anderen Anion gefunden wurde. In der dünnen schwarzen Schicht der weissen Sandsteine kann durch die Gleichung  $\text{SO}_4^{2-} = 2,65 \cdot \text{Ca}^{2+} - 0,03$  vermutet werden, daß  $\text{SO}_4^{2-}$  mit anderen Kationen verbunden vorliegt. Zwischen  $\text{K}^+$  und  $\text{NO}_3^-$  wurde eine starke Beziehung berechnet.

Die Faktorenanalyse der Oberflächeproben der weissen Sandsteine ergibt nur geringe Unterschiede zwischen Kruste und dünnen schwarzen Schichten. In den Krusten wurden  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  mit dem ersten Faktor verbunden, während in den dünnen schwarzen Schichten der Faktor, der mit  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{NO}_3^-$  verbunden wurde, dem aus  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bestehenden Faktor gegenüber bevorzugt wurde. Damit ist zu vermuten, daß sich in der Kruste  $\text{SO}_4^{2-}$  außer mit  $\text{Ca}^{2+}$  auch mit  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  verbinden könnte. Zwar wurden  $\text{SO}_4^{2-}$  in der dünnen schwarzen Schicht der weissen Sandsteine mit  $\text{Ca}^{2+}$  verbunden, doch ist die Korrelation schwach.

### **Roter Nebraer Sandstein**

Ähnliche Phänomene der Korrelation zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  wie in den Oberflächenproben des Neuen Museums wurden auch in der Nationalgalerie analysiert. Den Gleichungen nach können die Kombinationen in den Oberflächenproben des Nebraer Sandsteins auch auf  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{KNO}_3$  zurückgeführt werden. Vermutlich enthalten die Proben auch einige Mengen an doppelten Salzen, in denen Sulfate, Nitrate oder Chloride durch ein oder mehrere der erwähnten Kationen miteinander verbunden werden.

In rotem Nebraer Sandstein ergibt sich kein deutlicher Unterschied der Faktoren zwischen den Krusten und den dünnen schwarzen Schichten. Ein Faktor zeigt deutlich Gips- oder Anhydritbildung mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in beiden schwarzen Oberflächenzonen.

### **Kalkstein vom Pergamon-Museum**

In der statistischen Analyse unterschieden sich die Oberflächenproben des Kalksteins vom Pergamon-Museum durch ihren Verwitterungszustand.

In den Krusten (die starke Schuppenbildung zeigen) können Calciumsulfate natürlichen Ursprungs eingebracht werden. Aufgrund der Gleichung ( $\text{SO}_4^{2-} = 1,29 \cdot \text{Ca}^{2+} + 0,47$ ) kann vermutet werden, daß  $\text{Ca}^{2+}$  mit verschiedenen Anionen, z.B. Chlorid und Kationen noch andere Verbindungen (auch doppelte Salze) bilden kann.

Anders als in den Krusten zeichnete sich in den dünnen schwarzen Schichten ( $\text{SO}_4^{2-} = 2,38 \cdot \text{Ca}^{2+} - 1,54$ ) die Beziehung zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  als Calciumsulfate durch eine gute Korrelation aus. Die Proben können in sehr kleinen Mengen andere Sulfate (möglicherweise  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) oder Chloride (möglicherweise  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) oder Nitrate ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) mit einem oder mehreren (z.B. doppelten Salzen) der erwähnten Kationen enthalten.

Tab.5.2.2 Matrix des linearen Korrelationskoeffizienten für alle Kombinationen von Parametern und Faktorenanalyse

weisse-Sandsteine	schwarz Krusten						dünne schwarze Schicht					
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1,00						1,00					
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,78</b>	1,00					0,67	1,00				
K <sup>+</sup>	<b>0,77</b>	<b>0,89</b>	1,00				0,55	<b>0,88</b>	1,00			
Na <sup>+</sup>	0,53	-0,01	0,15	1,00			0,53	0,64	<b>0,73</b>	1,00		
Cl <sup>-</sup>	0,69	0,14	0,27	<b>0,89</b>	1,00		0,21	0,33	0,43	0,37	1,00	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,89</b>	0,50	0,48	0,62	<b>0,75</b>	1,00	0,44	<b>0,86</b>	<b>0,97</b>	0,65	0,39	1,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>1,00</b>	<b>0,82</b>	<b>0,80</b>	0,49	0,66	<b>0,85</b>	<b>0,91</b>	0,69	0,52	0,51	0,19	0,41
Faktor 1	Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>						Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
Faktor 2	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>						Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
NG	schwarz Krusten						dünne schwarze Schicht					
Ca <sup>2+</sup>	1,00						1,00					
Mg <sup>2+</sup>	0,64	1,00					0,52	1,00				
K <sup>+</sup>	0,60	<b>0,98</b>	1,00				0,46	<b>0,95</b>	1,00			
Na <sup>+</sup>	0,37	<b>0,83</b>	<b>0,84</b>	1,00			0,44	<b>0,81</b>	<b>0,81</b>	1,00		
Cl <sup>-</sup>	0,40	0,23	0,25	0,11	1,00		0,05	0,06	0,06	-0,02	1,00	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,61	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,83</b>	0,24	1,00	0,44	<b>0,96</b>	<b>0,98</b>	<b>0,81</b>	0,08	1,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>1,00</b>	0,65	0,61	0,39	0,39	0,62	<b>0,92</b>	0,66	0,62	0,49	0,11	0,59
Faktor 1	Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>						Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
Faktor 2	Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>						Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
PM	schwarz Krusten						dünne schwarze Schicht					
Ca <sup>2+</sup>	1,00						1,00					
Mg <sup>2+</sup>	-0,51	1,00					0,53	1,00				
K <sup>+</sup>	<b>0,77</b>	-0,05	1,00				<b>0,94</b>	<b>0,73</b>	1,00			
Na <sup>+</sup>	<b>0,80</b>	-0,78	0,66	1,00			0,55	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>	1,00		
Cl <sup>-</sup>	<b>0,84</b>	-0,66	0,61	<b>0,87</b>	1,00		<b>0,83</b>	<b>0,92</b>	<b>0,94</b>	<b>0,83</b>	1,00	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,22	-0,42	-0,24	0,16	0,54	1,00	0,63	<b>0,93</b>	<b>0,75</b>	<b>0,83</b>	<b>0,91</b>	1,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,95</b>	-0,56	0,62	<b>0,72</b>	0,68	0,13	<b>0,96</b>	0,67	<b>0,92</b>	0,59	<b>0,90</b>	<b>0,78</b>
Faktor 1	Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>						Mg <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>					
Faktor 2							Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup>					

Die Analysen zeigen, daß diese Salze im Oberflächenbereich kein Bestandteil der primären Paragenese, sondern als Verwitterungsneubildungen anzusehen sind. Die Analysen bestätigten, daß sich im Allgemeinen an der Steinoberfläche hohe Konzentrationen von Sulfat sowie von Calcium befinden, deren Menge jedoch nach innen rasch abnimmt. Im Allgemeinen, und unabhängig von der Steinsorte, zeigen die eingesickerten Oberflächenproben einen viel niedrigeren Sulfat- und Calciumgehalt, als die schwarzen Oberflächenproben. Dies muß durch Erosion vom Verwitterungsprodukt aufgrund des Niederschlags an den ungeschützten Standorten verursacht sein.

Tab.5.2.3 Die Theoretischen Gleichungen der chemischen Verbindungen und berechneten Gleichungen aus den Korrelationen der Ionen

Theoretische Gleichungen	Proben		Gerechnete Gleichungen	
CaSO <sub>4</sub> : SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,40·Ca <sup>2+</sup> MgSO <sub>4</sub> : SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 3,95·Mg <sup>2+</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 1,23·(K <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,09·(Na <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 3,09·Ca <sup>2+</sup> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 5,10·Mg <sup>2+</sup>	weisse Sandsteine	schwarze Kruste	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,45·Ca <sup>2+</sup> - 0,02 (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 0,57·Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> = 1,32·Na <sup>+</sup>	r <sup>2</sup> =0,99 r <sup>2</sup> =0,79 r <sup>2</sup> =0,82
		dünne schwarze Schicht	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,65·Ca <sup>2+</sup> - 0,03 (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 2,66·Mg <sup>2+</sup> + 0,01 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 0,33·K <sup>+</sup>	r <sup>2</sup> =0,89 r <sup>2</sup> =0,73 r <sup>2</sup> =0,94
KNO <sub>3</sub> : NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 1,59·K <sup>+</sup> NaNO <sub>3</sub> : NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 2,70·Na <sup>+</sup> CaCl <sub>2</sub> : (Cl) <sub>2</sub> = 1,77·Ca <sup>2+</sup> MgCl <sub>2</sub> : (Cl) <sub>2</sub> = 2,92·Mg <sup>2+</sup> KCl : Cl <sup>-</sup> = 0,91·K <sup>+</sup> NaCl : Cl <sup>-</sup> = 1,54·Na <sup>+</sup>	roter Nabraer Sandstein	schwarze Kruste	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,55·Ca <sup>2+</sup> - 0,03 (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 4,75·Mg <sup>2+</sup> + 0,04 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 1,50·K <sup>+</sup> - 0,03	r <sup>2</sup> =0,99 r <sup>2</sup> =0,98 r <sup>2</sup> =0,98
		dünne schwarze Schicht	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,69·Ca <sup>2+</sup> + 0,08 (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 4,83·Mg <sup>2+</sup> + 0,04 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 1,47·K <sup>+</sup> - 0,03	r <sup>2</sup> =0,91 r <sup>2</sup> =0,95 r <sup>2</sup> =0,97
	Kalkstein vom Pergamon-Museum	Kruste	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 1,29·Ca <sup>2+</sup> + 0,47	r <sup>2</sup> =0,90
		dünne schwarze Schicht	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 2,38·Ca <sup>2+</sup> - 1,54 (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 10,6·Mg <sup>2+</sup> - 0,12 (Cl) <sub>2</sub> = 0,51·Mg <sup>2+</sup> + 0,01 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 98,49·(K <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> - 0,85 Cl <sup>-</sup> = 0,09·K <sup>+</sup> + 0,01	r <sup>2</sup> =0,93 r <sup>2</sup> =0,87 r <sup>2</sup> =0,84 r <sup>2</sup> =0,85 r <sup>2</sup> =0,88

Es wird angenommen, daß Sulfate die aktivsten korrosiven Verwitterungsagenten beim Angriff auf Baugesteine sind. Als Folge muß Gips und/oder Anhydrit als der Hauptfaktor für die Verwitterung identifiziert werden. Nach Butterworth wird angenommen, daß Lösungen, die mehr als 0,1 % Sulfat enthalten, ein Risiko für poröse Strukturen darstellen.[47]

Im Vergleich zum Anteil von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> war in allen Fällen der Anteil von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> enthaltenden Salzen an der Gesamt-Komposition der Verwitterungskruste sehr klein. Dies dürfte daran liegen, daß NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> enthaltende Verwitterungsprodukte viel löslicher und somit leicht durch Regenwasser entfernbar sind (siehe Tabelle 5.2.1). Daher wird eine tragende Rolle des Schwefels, sowohl in Gas- wie in Partikelform, für den Verwitterungsprozeß angenommen. Thermodynamische Überlegungen zeigen einen negativeren Gibbs Freieergiewert für die Reaktion von CaCO<sub>3</sub> mit SO<sub>2</sub> als mit NO<sub>2</sub> (-69 kcal/mol, -29 kcal/mol), was eine schnellere Reaktion mit SO<sub>2</sub> bedeutet.[167] Jedoch zeigten kinetische Überlegungen, daß die Reaktion mit SO<sub>2</sub> in zwei Schritten mit der Formung eines stabilen Salzes fortfährt, während dies nicht der Fall für NO<sub>2</sub> ist.[4, 295]

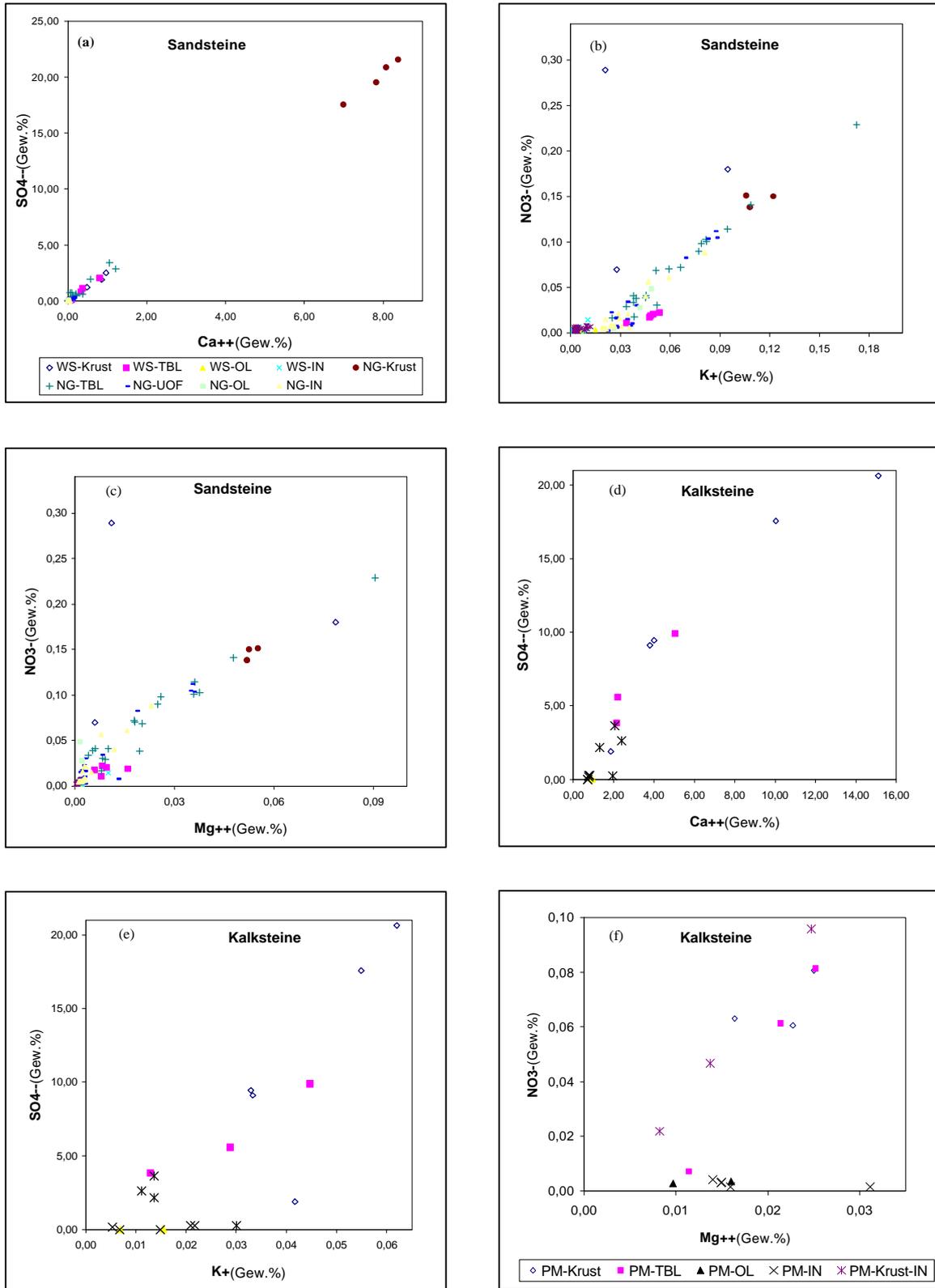
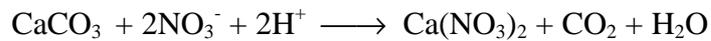
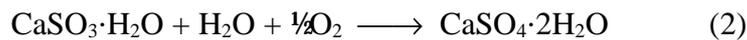
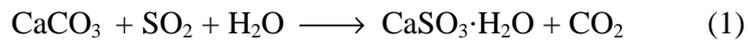


Abb.5.2.1 Diagramme der korrelierten Ionen

Sandsteine (a-c) : (a) Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (b) K<sup>+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c) Mg<sup>2+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 Kalksteine (d-f) : (d) Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (e) K<sup>+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (f) Mg<sup>2+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



In einer Studie fand Cheng et al.[55], daß der Marmorverlust in schwefelsaurem Medium von zu 13 bis 17 mal höher war, als in salpetersaurem.

Im Kalkstein des Pergamon-Museums zeigt die Gleichung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , daß neben Gips noch viele andere Möglichkeiten der Salzbildung existieren. Die hohe Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  in der Innenzone zeigt, daß die  $\text{Ca}^{2+}$  auf der Kalksteinoberfläche nicht nur auf äußeren Anlagerung beruhen, sondern auch großenteils aus Reaktionen vom Calcit der Innenzone mit Wasser stammen.

Abbildung 5.2.2 stellt die Sättigungslinie von Calcit dar. Liegt eine Lösung bezüglich ihrer pH und  $\text{P}_{\text{CO}_2}$ -Werte unterhalb dieser Kurve, so ist sie in Bezug auf Calcit ungesättigt und löst es daher auf. Liegen umgekehrt die Werte einer Lösung über der Sättigungslinie, so ist sie übersättigt und es fällt Calcit aus. Das Diagramm zeigt auch an, daß wenn das Kohlenstoffdioxid unter einem Druck von weniger als  $10^{-13}$  bar liegt, Calcit im Vergleich zu Calciumhydroxid instabil ist und dazu tendiert, zu letzterem umgewandelt zu werden.

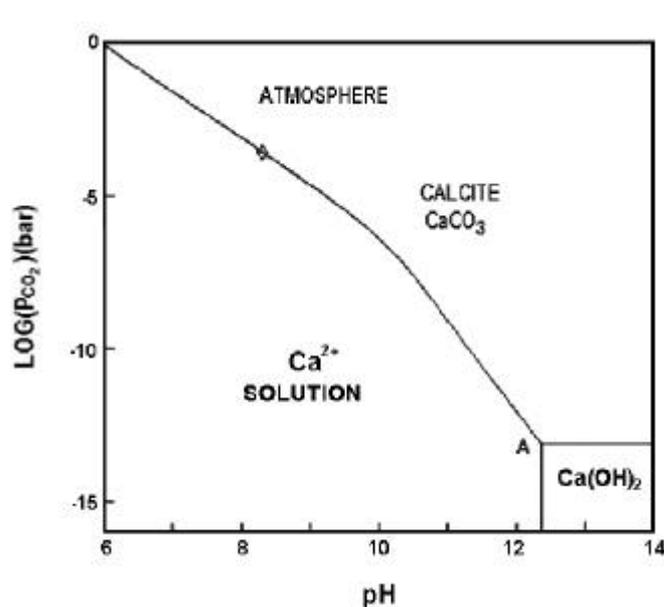
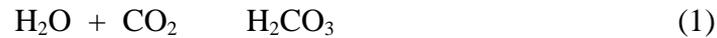


Abb.5.2.2 Calcitsättigung als eine Funktion von pH und  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  [171]<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Aus: in Stone Cleaning and the nature, soling and decay mechanism of stone. p 170, Lindsley, W.L., 1979, In: Chemical Equilibria in soils

Die Auflösung von Calciumkarbonat beginnt mit der Reaktion (Hier spielt im Wasser gelöste Kohlensäure entscheidende Rolle) [171] :



### 5.2.3 Herkunft der Salze

Der Nebraer Sandstein kann selbst Quelle von  $\text{K}^+$  sein. Die stark ausgeprägten Verwitterungserscheinungen von silikatisch gebundenen Sandsteinen lassen es angebracht erscheinen, die Löslichkeit von Feldspat und  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen zu betrachten. Die Feldspatlöslichkeit steigt mit fallendem pH-Wert.[273] Sie liegt in der Größenordnung von 0,01-0,1 mmol/l, abhängig vom pH-Wert (pH 7-1).

Nitrat stammt wahrscheinlich aus  $\text{NO}_x$  Verschmutzung der Umgebungsatmosphäre und aus in das Gebäude eingedrungenen Abfällen wie Jauche, Urin und Fäkalstoffe, in denen oxidierende Nitratbakterien den durch faulende Eiweißstoffe freiwerdendem Ammoniak zu Nitrat umsetzen.

### Unerwartetes Vorkommen von Gips auf Sandstein

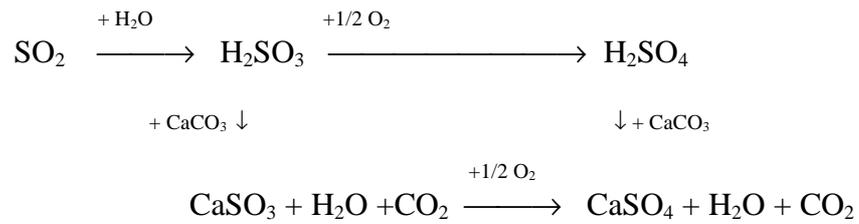
Sogar auf Quarzsandsteinen treten häufig in Abhängigkeit von der Exposition Schwarzfärbungen und schwarze Gipskrusten auf.[197]

Die untersuchten Sandsteine können nicht als Quelle des Calciums betrachtet werden. Kalksteinhaltiger Staub, der aus der Luft stammt, kann als Ursprung von  $\text{Ca}^{2+}$  gelten. In Tabelle 2.3.3 befinden sich die Ergebnisse einer Analyse der anorganischen Bestandteile des Schwebstaubs in Lösung, sie zeigen, daß die Luft selbst hohe Maße  $\text{Ca}^{2+}$  enthält. Luftpartikel selber können die Salze bilden und damit die Substrate binden. Eine weitere Quelle von Salzen ist von saurem Regen aufgelöster Mörtel. Wahrscheinlich liefert Mörtel, der aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  besteht und hinter und zwischen den Sandsteinen eingesetzt wurde, ebenfalls  $\text{Ca}^{2+}$ . Dies ist besonders wichtig für Sandsteine, da sie poröser als Kalksteine sind und die Lösung besser absorbieren können.

Verschiedene externe chemische Quellen des Schadens sind denkbar, wie z.B. gasförmiges Schwefeldioxid, die schwache Säure von reinem Regenwasser (pH 5,6) und der saure Regen. Nach Tabelle 2.3.2 scheinen  $\text{SO}_2$ -Immissionen eine große Rolle zu spielen. Jedoch erscheinen die Immissionen von  $\text{SO}_2$  in den stark verwitterten Krusten des Sandsteins nicht als die Hauptursache

des Sulfats. Die extrem hohen Sulfatkonzentrationen beruhen vermutlich auf zurückliegenden Restaurationen.

Offensichtlich kann  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  während der Verwitterung von Kalkstein, in Folge der Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit Sulfat, das aus dem Niederschlag (saurer Deposition) oder der Oxidation von atmosphärischem  $\text{SO}_2$  stammt, produziert werden.



## 6. Schwarzfärbungen der verwitterten Oberfläche

Die Ursache und Herkunft der Schwarzfärbungen in den verwitterten Oberflächenschichten wird lebhaft und z.T. kontrovers diskutiert. Die oben beschriebene chemische Analyse der Oberflächenschichten liefert nicht genügend Information über das schwarze (dunkle) Färbemittel in der Schicht. Im Allgemeinen können schwarze Oberflächenschichten folgende Grundbestandteile enthalten [319]; anorganische Luftpartikel (Schmutzpartikel, Flugasche), organische Luftpartikel (z.B. Pflanzenüberreste, Pollen), produzierte anorganische Niederschläge (z.B. Gips) und organisches Wachstum in oder auf der Kruste (z.B. Bakterien, Fungae). Vermutlich leisten die anorganischen Niederschläge den Hauptbeitrag für die schwarze Färbung, durch ihre mögliche Eigenschaft als Bindemittel ist die Wirkung weiterer Elemente aber dabei nicht zu vernachlässigen.

Sowohl die ursprüngliche Farbe eines Steins als auch seine weitere Verfärbung beruhen auf unterschiedlichen Ursachen. So kann z.B. eine Verfärbung in Zusammenhang mit den jeweiligen Ursachen der ursprünglichen Farbe gesehen werden. Folgende Bestandteile, die unter dem Einfluß von Verwitterungsprozessen und Abbaureaktionen stehen, können dabei Anteil an den Mechanismen der Verfärbung haben.[112]

1. Im Gestein liegen oft farbgebende Minerale oder Pigmente vor (hierbei reichen Konzentrationen von weit unter 1 % aus):
  - Fe-Hydroxide: grau, braun od. rot, bituminöse Anteile : schwarz
2. Die Gesteine bestehen zu einem hohen Anteil aus Mineralen mit Eigenfarbe.
3. Färbende dünne Überzüge wie Fe-Hydroxide oder Manganhydroxide, die teilweise in das Gestein in Form von Lösungen eingedrungen sind. Die dünnen Überzüge werden in diesem Fall weggelöst oder reduziert. Häufig werden derartige dünne Farbüberzüge an Baudenkmalen gebildet, wie z.B. die oft anzutreffenden gelben bis braunen Verfärbungen durch Rost (hier werden aus einem zerstörten Mineral minimale  $\text{Fe}^{3+}$  Anteile mobilisiert, die dann große Bereiche einfärben).
4. Einfärbungen entstehen durch biologische Prozesse (dunkelbraune bis schwarze Flecken).

Die verschiedenen dunklen Farbtöne der verwitterten Oberfläche, die im Kapitel 4.1 schon beschrieben wurden, sind hier durch Kohlenstoff- und Eisenbestimmung bezüglich des Mechanismus der Verfärbungen ausführlich untersucht worden.

## 6.1 Kohlenstoff in den verwitterten Zonen

Neben Schwefel ist Kohlenstoff (in flüssiger, gasförmiger und partikelförmiger Form) das Hauptelement des atmosphärischen Einflusses auf die Schadenschichten der Gesteine. Tatsächlich ist Kohlenstoff das bei der Partikel-Verschmutzung am häufigsten beteiligte Element und spielt eine wichtige Rolle als Katalysator bei der Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  in verunreinigten Atmosphären.[207]

Der Kohlenstoff in der verwitterten Oberfläche ist auf verschiedene Ursprünge zurückzuführen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte mit Hilfe des thermischen Verfahrens. Zum einen handelt es sich dabei um Gesamtkohlenstoffgehalte, zum anderen um eine Differenzierung des Kohlenstoffs. Diese Differenzierung ist wichtig, da der Gehalt des Gesamt-Kohlenstoffs in den Schadenschichten für das Charakterisieren des Kohlenstoffs atmosphärischen Ursprungs unzulänglich ist.

Der Gesamtkohlenstoff besteht aus zwei Hauptteilen. Zum einen aus Karbonatkohlenstoff ( $C_a$ ), der hauptsächlich vom Stein stammt, zum anderen aus Nichtkarbonatkohlenstoff ( $C_n$ ), der sich wiederum aus elementarem ( $C_e$ ) und organischem Kohlenstoff ( $C_o$ ) zusammensetzt. Der elementare Kohlenstoff ist überwiegend ein Produkt von Verbrennungsprozessen. Der organische Kohlenstoff, der sich auf den Gesteinsoberflächen abgelagert hat, kann seinen Ursprung in der unvollständigen Verbrennung von Fossiltreibstoff, der photochemischen Oxidation von Olefinen sowie in biologischer Verwitterung haben.[167] Der organische Kohlenstoff wird im nächsten Kapitel gesondert behandelt.

Da der in den Gebäuden der Museumsinsel verbaute Sandstein untergeordnete oder keine Karbonatgehalte aufweist, lassen sich zudem auch Rückschlüsse auf das Verhältnis zwischen organischem und elementarem Kohlenstoffgehalt ziehen. Letzterer wird häufig auch als Rußkohlenstoff bezeichnet und ist als Mitverursacher der Schwarzfärbung in Betracht zu ziehen.

Tab.6.1.1 Die Mittelwerte der Gehalte der Gesamtkohlenstoffe (TC), organischen Kohlenstoffe (OC) und elementaren Kohlenstoffe (EC) in der schwarzen Krusten der beiden Sandsteinproben (in  $\mu\text{g/g}$ )

	OC	EC	TC
Säulenhallen (SH)	5469	3846	9315
Nationalgalerie (NG-NW)	6548	12790	19338

Die Kohlenstoffanalyse wurde an der schwarzen Kruste sowie an der Innenzone der Sandsteine durchgeführt. Die getesteten Proben enthalten, wie Abbildung 6.1.1 zeigt, geringe Mengen an Kohlenstoff. Der berechnete Kohlenstoffgehalt wird in Tabelle 6.1.1 dargestellt. In der Innenzone der Sandsteine lag der Gehalt an Gesamtkohlenstoff unterhalb der Nachweisgrenze. Durch dieses Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, daß der gemessene Kohlenstoff aus dem Innern des Sandsteins stammt.

Als Gesamtergebnis der obigen Ergebnisse ist festzustellen, daß die gemessene Menge an Kohlenstoffen allein nicht genügt, um jede der Schwärzungen auf der Steinoberfläche zu erklären. Untersuchungen zufolge kann Kohlenstoff erst zur Schwarzfärbung beitragen, wenn der Gehalt bei über 1 Gew.% liegt.[204] Kohlenstoffgehalte unter 1 % können nur gemeinsam mit anderen Komponenten wie Eisenminerale eine Schwarzfärbung hervorrufen.

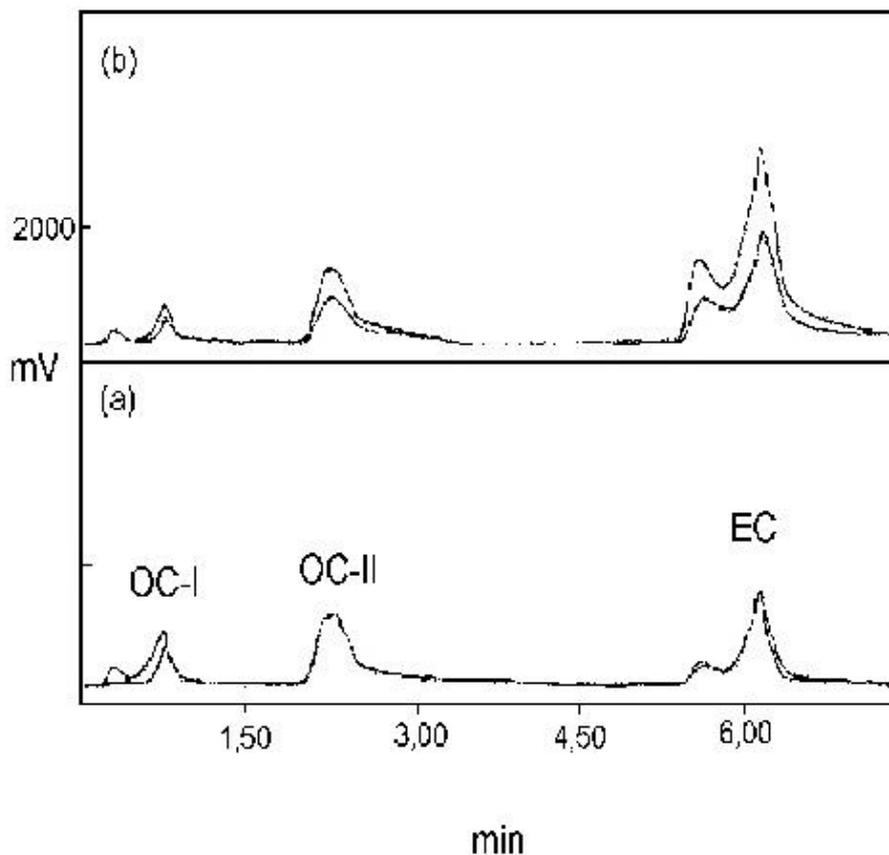


Abb.6.1.1 Chromogramme der Kohlenstoffe aus der schwarzen Kruste  
( OC-I + OC-II = OC )  
(a) Kruste der Säulenhallen, (b) Kruste der Nationalgalerie

Die beiden Krusten zeigen sich jeweils in unterschiedlichem Schwarz, die der Säulenhallen in gräulichem und die der Nationalgalerie in bräunlichem Schwarz. Obwohl die Gehalte des Kohlenstoffes in beiden Krusten gering sind, werden die unterschiedlichen Ergebnisse deshalb trotzdem hier dargestellt. Die unterschiedliche Farbe kann nämlich mit den unterschiedlich hohen Anteilen je einer Kohlenstoffart in beiden Krusten zu tun haben.

In der Kruste der Säulenhallen wurde ein relativ geringerer Gesamtkohlenstoffgehalt festgestellt als in der Kruste der Nationalgalerie. Dabei (Säulenhalle) überwiegt leicht der organische gegenüber dem elementaren Kohlenstoff. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure entsteht eine unterschiedliche Schwärze der Proben, wodurch Vermutungen über die Herkunft des analysierten Kohlenstoffs angestellt werden können. Die aus den Säulenhallen stammenden Krusten wurden durch die Reaktion mit  $H_2SO_4$  stark schwarz verfärbt. Es zeigt sich, daß der Ursprung dieses Kohlenstoffs hauptsächlich aus biologischen Materialien besteht. In der Literatur werden dunkelbraune bis schwarze Verfärbungen auf der Steinoberfläche häufig durch biologische Prozesse (z.B. Pilze, Aktinomyzeten, Algen und Cyanobakterien, biogene Fällung von Eisenoxiden und Manganoxiden) begründet.[324]

Die schwarze Farbe kann durch organischen und/oder elementaren Kohlenstoff sowohl tierischen als auch pflanzlichen Ursprungs verursacht sein. Obwohl in diesen Proben biologische Spuren äußerlich nicht erkannt wurden, besteht doch die Möglichkeit dafür, da diese Krusten in Bodennähe entnommen worden sind. Wie das Ergebnis der EDX-Analyse zeigt, ist Phosphor in nur sehr kleinen Mengen in der schwarzen Schicht vorhanden, was vermuten läßt, daß das schwarze Pigment elementarer Kohlenstoff von pflanzlichem Ursprung ist.

In der Kruste der Nationalgalerie wurden die Gehalte des elementaren Kohlenstoffs gesondert beachtet. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff sind ähnlich wie in der Kruste der Säulenhallen, der höhere Wert des Gehalts an Gesamtkohlenstoff beruht auf der doppelten Menge an dort enthaltenem elementarem Kohlenstoff. Bei der Reaktion mit  $H_2SO_4$  war in dieser Probe keine deutliche Farbänderung sichtbar.

Diese Reaktion bedeutet, daß die Herkunft des Kohlenstoffs vermutlich auf Ruß beruht. Kohlenstoffpartikel aus Verbrennungsprozessen, halb- oder vollverkokte organische Rußteilchen oder Holzpartikel, auch Fettruß (Ölruß) oder Fiugruß spielen hierbei eine große Rolle.[205] Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß elementarer Kohlenstoff durch den Abbau von Siderit ( $FeCO_3$ ) entstanden ist, da die Analyse der Eisenverbindungen dieser Probe Hinweise für die Existenz kleiner Mengen an Siderit gegeben hat.

## 6.2 Organische Anteile

Es gibt auch zahlreiche organische Anteile in der verwitterten Oberflächenschicht.

Die organischen Bestandteile stammen hauptsächlich von zwei Quellen und sind je nach Standort unterschiedlich zusammengemengt. Diese Quellen sind zum einen biogene Überreste, z.B. Pflanzen und Mikroorganismen (und deren Stoffwechselprodukte z.B. anorganische Säuren und polymere Schleime) und zum anderen Emissionen anthropogener Natur (Öle, Ruß). Die biogenen Überreste beruhen sowohl auf atmosphärischer Ablagerung als auch auf dem Vorhandensein organischer Stoffe im Originalstein selbst, sie tragen jeweils unterschiedlich zu den Verwitterungsprozessen bei.[40]

Bezüglich der Schwärzungen auf den Gesteinsoberflächen tragen hier einige der organischen Zusammensetzungen (z.B. Melanin und Chlorophyll) zur dunklen Farbe bei. Dunkelbraune bis schwarze Flecken können auf folgende Ursachen in Bezug auf biologische Prozesse zurückgeführt werden [155]:

1. Pilze und deren Farbstoffe, z.B. Melanine bzw. ähnliche Verbindungen
2. Farbstoffe, die durch das Absterben von Cyanobakterien oder Grünalgen entstehen.
3. Biogene Fällung von Eisenoxiden und Manganoxiden durch Bakterien

Wie in Kapitel 6.1 gesehen, deutet der nachgewiesene Gehalt an organischem Kohlenstoff auf das Vorhandensein organischer Verbindungen in den untersuchten schwarzen Oberflächenzonen hin.

Die Untersuchung der organischen Stoffe in den verwitterten Oberflächen der Baugesteine ist aufgrund der Vielfalt der organischen Substanzen und der Vielfalt der Methoden für die Probevorbereitung und Analyse oft schwierig. In dieser Arbeit wurde die Untersuchung der organischen Anteile in den schwarzen Schichten mittels verschiedener Methoden durchgeführt.

Sowohl biogene Überreste als auch einige der anthropogenen Emissionen enthalten organische, durch Lösungsmittel extrahierbare Materialien ( $C_{14}$ - $C_{40}$ ), welche in ihrer Zusammensetzung jeweils charakteristische und damit unterscheidbare Verteilungsmuster aufweisen.[205, 267] Die Identifizierung der gelösten organischen Komponenten, ihre Auswirkung auf die Gesteinsoberfläche sowie ihre Herkunft wurden in Bezug auf ihre molekularen Bestandteile mit Hilfe von FT-IR Spektroskopie und Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) festgestellt.

Zur Untersuchung der nicht löslichen und nicht verdampfbaren organischen Feststoffe wurde Pyrolyse-Gaschromatographie an pulverisierten Oberflächenproben durchgeführt.

### 6.2.1 Die Analyse mittels FT-IR Spektroskopie

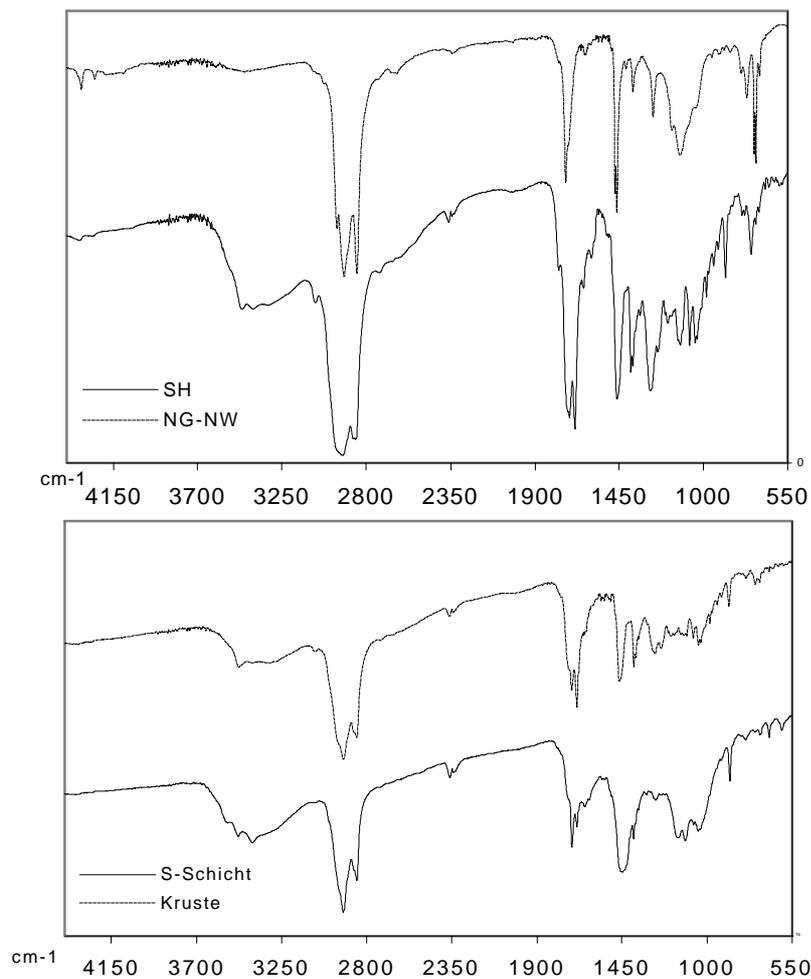
Die pulverisierten schwarzen Oberflächenproben der Sandsteine und Kalksteine wurden mit organischem Lösungsmittel (Dichlormethan und Aceton) extrahiert, um durch die FT-IR Spektroskopie die organischen Komponenten zu identifizieren. Abbildung 6.2.1 zeigt die FT-IR Spektren der Proben, die einige organische Verbindungen aufweisen.

Trotz kleiner Unterschiede sind diese Spektren ähnlich. Sie zeigen C-H-Valenzschwingungen aliphatischer CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-Gruppen (bei Abwesenheit von OH-Gruppen) bei 2964, 2924 und 2854 cm<sup>-1</sup> sowie einen Carbonyl-Peak bei 1715 cm<sup>-1</sup>. Die Peaks bei 1450-1370 cm<sup>-1</sup> weisen auf δ(CH)-Schwingungen hin, der Peak bei 1150 cm<sup>-1</sup> entspricht der ν(C-O-C)-Streckschwingungen, die ν(C-O)-Streckschwingungen sowie der Peak bei 950 cm<sup>-1</sup> weisen schließlich auf O-CH<sub>2</sub> hin.

Tabelle 6.2.1 zeigt alle der nachgewiesenen Banden mit ihren entsprechenden wahrscheinlichen Zuordnungen. Diese wurden am Computer mit Hilfe von Software mit Bibliotheksfunktionen identifiziert.

Tab.6.2.1 Nachgewiesene Banden mit ihren vermutlichen Zuordnungen

Banden (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnungen	Sandstein		Kalkstein	
		Kruste	S.Schicht	Kruste	S.Schicht
3540-3200, 1205-885	Hydroxy or Amino Compound	*	*		
3035-2855, 1485-1415	Alkyl group, hydroxy or possibly Amino Substituent	*	*	*	*
2975-2850, 1755-1720, 1475-1425, 1135-1070	Carboxylic acid, Ester (possibly Glycol substituted, -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> - )	*	*		
2940-2920, 2870-2840, 1470-1450, 730-715	Long Chain Substituent		*	*	*
1690-1680, 1720-1701	Carbonyl Compound		*	*	*
1745-1710, 1300-1000	Carbonyl Compound (Ester or Ketone)	*			*
1725-1670, 1660-1635	Carbonyl Compound (possibly unsaturated, conjugated)		*	*	
1740-1710, 1610-1490, 1470-1410, 1300-1250, 1135-1075, 850-690	Carboxylic acid, Ester (possibly Aromatic, Benzoate type)	*	*		



(a) Sandstein :  
dünne schwarze Schicht der  
Säulenhallen (SH) und  
Kruste der Nationalgalerie  
(NG-NW)

(b) Kalkstein :  
Kruste und dünne schwarze  
Schicht vom  
Pergamon-Museum

Abb.6.2.1 FT-IR Spektren der mit Dichlormethan und Aceton extrahierten Lösungen aus den schwarzen Oberflächenproben

## 6.2.2 Pyrolyse-Gaschromatographie (Py-GC)

Neben unzerstört verdampfenden Substanzen können durch pyrolyse gaschromatographische Verfahren auch Feststoffe, die sich direkt zersetzen lassen, insbesondere bei biogenen Komponenten, untersucht werden. Die durch GC erhaltenen Pyrogramme lassen dann Rückschlüsse auf die Struktur zu. Die Produkte der Pyrolyse sind oft nicht mehr die ursprünglichen Bestandteile des zerlegten Stoffes, sie sind meist gegenüber diesem strukturell (z.B. durch Cyclisierungen oder Umlagerungen) verändert; auch können sie mit den Komponenten der Atmosphäre, in der die Pyrolyse vorgenommen wurde, reagiert haben (z.B. mit Sauerstoff). Auch wenn die Pyrolyse nicht zu den Ausgangsstoffen zurückführt, kann doch das Verteilungsmuster der Zersetzungs-Produkte für die jeweiligen Verbindungen charakteristisch sein. Abbildung 6.2.2 zeigt das Py-GC-Chromatogramm der schwarze Kruste von den Säulenhallen.

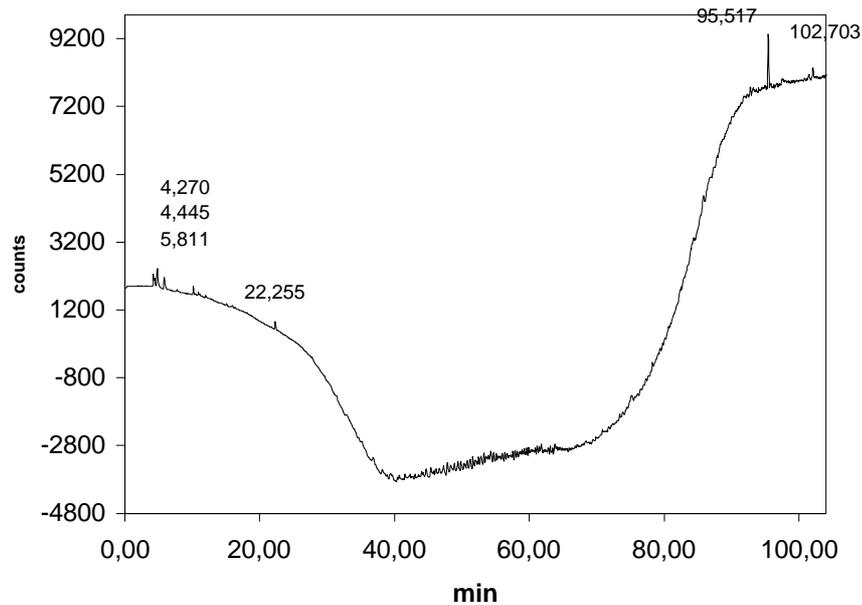


Abb.6.2.2 Py-GC Chromatogramm der schwarzen Kruste aus den Säulenhallen

Die nachgewiesenen Peaks einiger organischer Komponenten können neben anthropogenem Belag auch auf mikrobiologische Besiedlung zurückgeführt werden, der Anteil beider dürfte aber gering sein. Obwohl das Chromatogramm sehr wenige und kleine Peaks zeigt, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die organischen (v.a. biologischen) Komponenten in der getesteten schwarze Kruste eine Rolle im Aufbau der Schwarzfärbung spielen.

### 6.2.3 GC-MS

Die Lösungen der Extraktion mit Toluol wurden durch GC-MS im TIC (Total Ion Current)-Modus für allgemeine organische Verbindungen und im SI (Selected Ion)-Modus mit Dichlormethan für PAHs (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) analysiert.

Je eine von den Säulenhallen und der Nationalgalerie entnommene Krustenprobe wurde für die Analyse mit GC-MS ausgewählt. Die gemessenen Daten wurden durch den Vergleich mit kommerziellen Normen- und Referenzmassenspektren identifiziert. Der Vergleich der Höchstintensitäten der Probe mit denen der Testmischungen ergibt für jede in den verwitterten Oberflächen identifizierte organische Verbindungen einen geschätzten Gehalt im ppm Bereich. Die Auflistung befindet sich im Anhang Tabelle AT-6.

Zur Feststellung der ursprünglichen Quellen der organischen Anteile wurden molekulare Markierer herangezogen. Sie sind Indikatorenzusammensetzungen, anhand derer Werte diese Quellen aufgeführt werden können. Die molekularen Markierer werden in Tabelle 6.2.2 zusammengefaßt.

Die Verteilungsmuster sind für Komponenten biogenen Ursprungs charakteristisch, wobei wahrscheinlich die Homologen  $< n-C_{20}$  und zum Teil  $< n-C_{24}$  auf mikrobiellen Quellen und die Homologen  $> n-C_{22}$  auf vaskulärem Pflanzenwachs beruht. [268]

Abbildung 6.2.3 stellt die TIC-Chromatogramme der auf dem Sandstein geformten schwarzen Kruste dar. Die Peaks werden von Homologen-Serien von aliphatischen und einigen PAHs (polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen) dominiert und können auf Basis ihrer großen Anzahl in die folgenden Kategorien gruppiert werden:

Aliphatische Kohlenwasserstoffe, PAHs, aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate, N-, P- und S-haltige Verbindungen und sonstige Verbindungen.

Tab.6.2.2 Beispiele für molekulare Markierer und CPI-Wert in Aerosolen [267]

Molekular Markierer	Bereich ( $C_n-C_m$ )	$C_{max}$	Quelle
<b>Pflanzen Waxes (auch microbiota)</b>			
n-Alkane	$n-C_{23} \sim n-C_{35}$	$n-C_{29}$ ( $n-C_{27}$ )	biogene, CPI > 2
Alkane (n,iso,anteiso)	$n-C_{17} \sim n-C_{20}$	$n-C_{17}$	mikrobielle
n-fetty acid	$n-C_{24} \sim n-C_{32}$	$n-C_{26}$	biogene
n-fetty acid	$n-C_{10} \sim n-C_{20}$	$n-C_{16}$	mikrobielle
iso, anteiso-fetty acid	$C_{15} - C_{19}$	$C_{15}$	Bakterien
alkenoic acids	$n-C_{14} \sim n-C_{18}$	$n-C_{18}$	mikrobielle
w-Hydroxy fatty acids	$C_{10} - C_{24}$	$C_{24}$	Pflanzen
a,w-dicarboxylic acids	$C_{10} - C_{24}$	$C_{16}$	verschiedene
n-Alcohol	$n-C_{24} \sim n-C_{32}$	$n-C_{28}$	biogene
Wachs Esters	$C_{32} - C_{40}$	$C_{40}$	Pflanzen (mikrobielle)
<b>Erdölrückstände</b>			
n-Alkanes	$C_{10} - C_{35}$		CPI < 2
n- fetty acid	$C_{10} - C_{18}$		CPI < 1.5
isoprenoid hydrocarbons (pristane, phytane..)	$C_{10} - C_{20}$	$C_{19}$	Fossiltreibstoff, nicht in Benzin
Alkylcyclohexane, Ketone, Aldehyde	$C_{16} - C_{29}$	$C_{23}$	Fossiltreibstoff, CPI < 1,5
<b>Pyrogene Emissions</b>			
PAHs	$C_{10} - C_{24}$	$C_{16}$	hoch Temperatur
Ketone, Aldehyde	$C_{10} - C_{32}$	$C_{18}$	nied. Temperatur
n-fetty acid	$C_{10} - C_{20}$	$C_{16}$	Fahrzeug Emission
Alkylbenzoic acid	$C_7 - C_9$	$C_7$	Fahrzeug Emission
Alkylnapthoic acid	$C_{11} - C_{13}$	$C_{11}$	Fahrzeug Emission
Alkylbenzendioic acid	$C_8 - C_{10}$	$C_8$	Fahrzeug Emission
Oxy-PAHs	$C_{10} - C_{16}$		Fahrzeug Emission

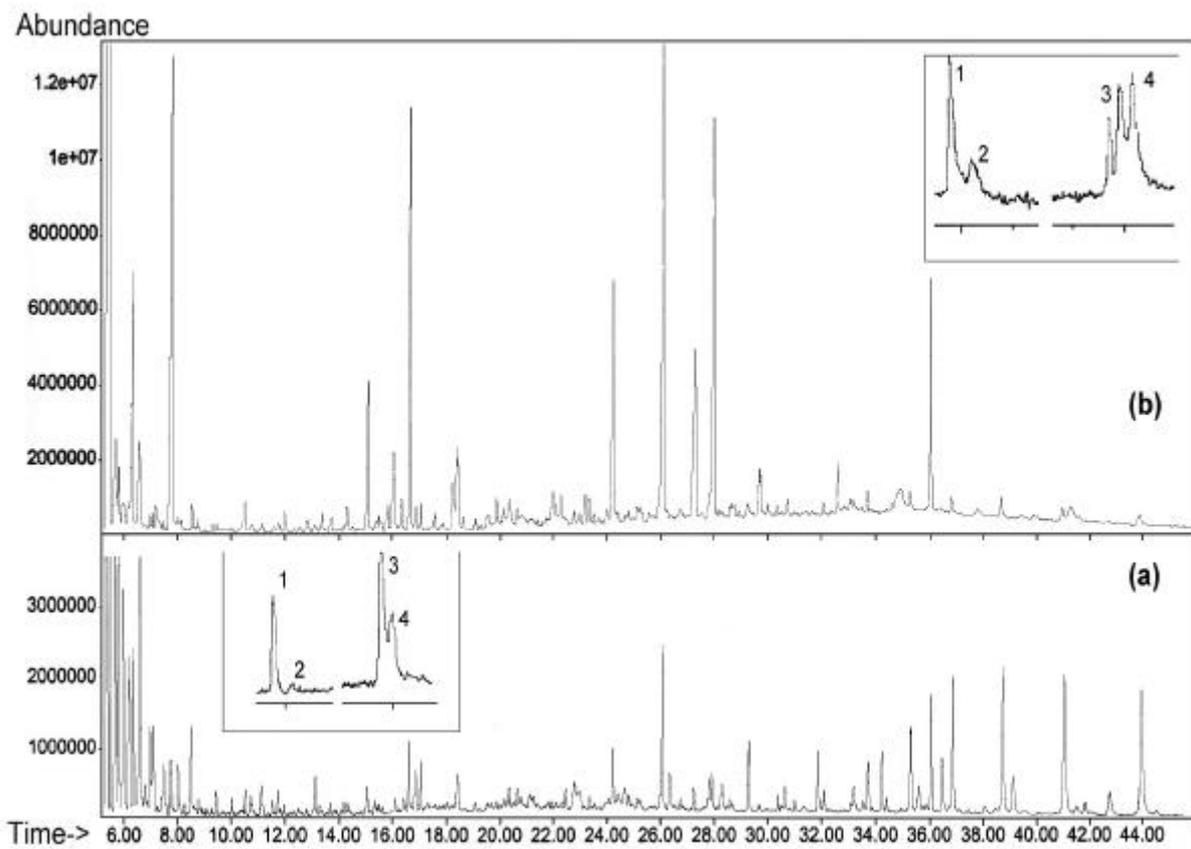


Abb.6.2.3 TIC-Chromatogramm der aus der Lösung extrahierten schwarzen Oberflächenproben und SI-Chromatogramm einiger PAHs

(a) Kruste der Säulenhallen (SH), (b) Kruste der Nationalgalerie (NG-NW)

1. Phenanthren, 2. Anthracen, 3. Benzo(b)fluoranthren, 4. Benzo(k)fluoranthren

### Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Die identifizierte Homologen-Serie wurde im Weiteren durch das CPI (Carbon Preference Index) und das Kohlenstoff-Anzahl-Maximum ( $C_{max}$ ) analysiert, welche zusätzliche Beweise für die Quellen der biogenen sowie anthropogenen organischen Bestandteile liefern.

Das CPI ist die Summe der ungeraden Kohlenstoff-Zahl-Homologen eines bestimmten Bereichs geteilt durch die Summe der geraden Kohlenstoff-Zahl-Homologen aus demselben Bereich. Dies dient als diagnostisches Verfahren für das Schätzen der relativen Wichtigkeit von biogenen und anthropogenen Quellen organischer Schadstoffe.[241,268]

Es wird z.B. im Falle der Identifizierung von  $C_{23}$  -  $C_{31}$ -Homologen angewandt.

$$CPI_H = \frac{2\sum \text{ungerade } C_{21} \text{ bis } C_{31}}{\sum \text{gerade } C_{20} \text{ bis } C_{30} + \sum \text{gerade } C_{22} \text{ bis } C_{32}} \quad (\text{für Kohlenwasserstoffe})$$

$$CPI_{FA} = \frac{2\sum \text{gerade } C_{20} \text{ bis } C_{32}}{\sum \text{ungerade } C_{19} \text{ bis } C_{31} + \sum \text{ungerade } C_{21} \text{ bis } C_{33}} \quad (\text{für Fettsäure})$$

Wenn  $CPI > 2$  für n-Alkane berechnet wird, zeigt es organische Bestandteile biogenen Ursprungs.[269] Die Fossilerdölanteile zeigen einen CPI-Wert nahe 1 und ein  $C_{max}$  im Bereich  $C_{22}$  bis  $C_{25}$ .[269]

Im Fall der hier untersuchten Proben wurde eine Serie gesättigter und ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die sich von  $C_8$  bis  $C_{36}$  erstreckten, gefunden. Die in den Proben identifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe können mit ziemlicher Sicherheit auf einen doppelten Ursprung, nämlich sowohl auf anthropogene Quellen als auch auf Mikroorganismen und Pflanzenwachse zurückgeführt werden. Warscheid et al. demonstrierten, daß  $C_{13}$ - $C_{26}$ -Kohlenwasserstoffe metabolisch durch Bakterien hervorgerufen werden können, die von verwitterten Sandsteinoberflächen in Deutschland isoliert wurden.[316]

Alkane, die sich von Tridecan ( $C_{13}$ ) bis Hexatriacontan ( $C_{36}$ ) erstrecken, wurden in den untersuchten Krusten festgestellt. Die höchsten einzelnen n-Alkan-Konzentrationen ( $C_{max}$ ) wurden in der gelösten schwarzen Kruste der Nationalgalerie für Docosan ( $C_{22}$ ) und Tetracosan ( $C_{24}$ ) und in der gleichartigen Probe der Säulenhalle für Octacosan ( $C_{18}$ ) und Tetratriacontan ( $C_{34}$ ) gefunden. Die relative Verteilung der unterschiedlichen n-Alkanes in beiden Proben liefert einen Einblick in den Einfluß der jeweiligen ursprünglichen Umgebung der Proben auf die Zusammensetzung der organischen Komponenten und somit in den Zusammenhang von Umgebung und Quellen. n-Alkane von höherem molekularem Gewicht stammen von aus biosynthetischen Prozessen entstandenen Homologen, die sich von  $C_{12}$  bis  $C_{40}$  erstrecken und eine starke Vorherrschaft ungerader Kohlenstoffzahlen zeigen. Anthropogene Komponenten wie z.B. Erdölrückstände enthalten n-Alkane,  $C_{10}$ - $C_{35}$ , mit im Grunde genommen keiner Kohlenstoffzahl-Prädominanz ( $CPI \cong 1$ ).[269]

Die in beiden Proben gefundene n-Alkan-Verteilung zeigt  $C_{13}$  und  $C_{36}$  mit einem berechneten CPI-Wert = 0,94, was in den meisten Fällen auf in Erdölrückständen gefundene Paraffine hinweist.

Die vollständige Serie von Alkenen, die sich von  $C_{14}$  bis  $C_{18}$  erstreckte, wurde ähnlich mit einem  $CPI = 1,44$  und einem  $C_{max}$  im Bereich  $C_{14}$ - $C_{17}$  identifiziert. Diese Alkene beruhen wahrscheinlich auf Pyrolysedecarboxylierung von Fettsäuren.[241]

Die im TIC-Chromatogramm nachgewiesenen Fettsäuren (Carbonsäuren) liegen in Bereich  $C_8$ - $C_{22}$ . Die höchste Konzentration von einzelnen n-Alkansäuren (welche nur in den Proben der Säulenhallen identifiziert wurden) wurden für die  $C_{18}$ -Säure mit einem CPI-Wert = 2,32 gefunden, was auf eine mikrobielle Quelle aus Pflanzenwachs hindeutet. In der Atmosphäre werden wahrscheinlich ungesättigte Fettsäuren durch freie Radikale, Ozon und anderem Oxidant angegriffen, was zur Produktion von Aldehyden, Carbonsäuren und Dicarbonsäuren führt.[144] Die identifizierten ungesättigten n-Fettsäuren sind aus der Atmosphäre aus mikrobiellen Quellen sowie aus der Verarbeitung, der Verwesung und Verbrennung von Pflanzen- und Tierbestandteilen emittiert.[43, 233]

Die Ester (Myristat und Palmitat) wurden in beiden Krusten identifiziert. Diese Komponenten sind typische Bestandteile der Luftpartikel.[143]

Einige Siloxane wurden angezeigt, welche in erster Linie auf vaskulärem Pflanzenwachs beruhen.[267]

Die identifizierten Aldehyde, Nonanal und Decanal, sind häufige organische Anteile aus der Atmosphäre.

Das identifizierte Keton ist 6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on. Diese Verbindung ist vor allem in Aerosolen und in Fahrzeug-Emissionen identifiziert worden.[61]

Alkanole wurden mit  $C_{12}$ - $C_{16}$  in den Proben identifiziert. Dies weist auf die mikrobiellen Quellen dieser Verbindungen hin.[269]

### **Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate.**

Im Allgemeinen sind Aromatische Kohlenwasserstoffe gemeinsame Pyrolyse-Produkte der Biopolymeren. Als eine ihrer Quellen kann die direkte Verschmutzung des Baugesteins durch Umwelteinflüsse nicht ausgeschlossen werden, da die meisten dieser Zusammensetzungen normalerweise in Kohlenstoffluftpartikeln und Aerosolen vorhanden sind. Leichte Alkyaromaten können sich von der Verdampfung von bituminöser Kohle oder von der Pyrolyse von synthetischen oder natürlichen polymeren Materialien ableiten. Sie sind auch typische Nebenprodukte der industriellen Raffinierung von Petroleum.

Mehrere aromatische Säuren, die von der Fossiltreibstoffverbrennung stammen, sind ebenfalls in Luftpartikeln identifiziert worden.[269] Aromatische Säuren können auch auf der Degradierung

von Lignin beruhen. Die Degradierung einer solchen Pyrolyse oder Oxydation bringt Alkanole, Ketone, Aldehyde und Säuren manchmal mit den Originalsubstituenten auf Ringstruktur.[243] Lignin kann auch von Mikroorganismen, hauptsächlich von Pilzen und Actinomycetes, unter aeroben Bedingungen in aromatische Aldehyde und Säuren wie Hydroxybenzoe- und Benzoessäuren zerlegt werden.[133]

Aromatische Ester (als Phthalate) sind in vielfältiger Form in der Umwelt wegen ihrer hohen industriellen Produktion und mannigfaltigen Verwendungen vorhanden.[175] Einige Erdpilze und Bakterien sind in der Lage, Phthalate zu zerlegen.[255] Die Gegenwart isoprenoidaler Markierer (Pristane und Phytane), verbunden mit Naphthalinkohlenwasserstoffen, weist auf Erdölrückstände als Ursprung hin, da obige bei den Prozessen der Ö raffinierung nicht getrennt werden.[267]

### **PAHs (Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe)**

Zu den PAHs zählen aromatische Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen. Die Stoffgruppe der PAHs umfaßt einige hundert verschiedene Verbindungen. Sowohl in der städtischen Luft Berlins, wie in Tabelle 2.4.6 gezeigt, als auch in den untersuchten Bausteinoberflächen wurden PAHs wie Naphthalin, Fluoren, Phenanthren und Pyren usw. gefunden und in Tabelle 6.2.3 aufgelistet.

Auf die Oberflächen der Baugesteine können PAHs durch Deposition aus der Luft gelangen. In den Bausteinen zeigen PAHs aufgrund geringer Wasserlöslichkeit, niedrigem Dampfdruck und starker Adsorption an organischem und anorganischem Material eine geringe Mobilität und verbleiben weitgehend in den Oberflächenschichten, in die sie bei der Deposition gelangt sind.

Die Interpretationsmöglichkeit der Zuordnung zu bestimmten Quellen ist aber nur bedingt möglich, da das Vorkommen von PAHs auch durch verschiedene quellenunabhängige Kriterien stark beeinflußt wird. Bezüglich anthropogener Quellen wird angenommen, daß die PAH-Zusammensetzungen die Pyrolyse-Produkte unvollständiger Verbrennung von Benzin- und Dieseltreibstoff in Fahrzeugen darstellen, gleichzeitig sind sie aber auch in unverbranntem Öl festzustellen. Sie stammen vor allem aus folgenden Quellen: aus Mineralölen, Bitumen, Pech, Teer, Ruß und daraus hergestellten Produkten, sowie aus Flugasche, Abgasen und darin enthaltenen feinen Stäuben aus allen Verbrennungsvorgängen, die folglich auch in der Atmosphäre vorhanden sind.[8] Die Ringsysteme der PAHs z.B. von Naphthalin, Anthracen und Phenanthren finden sich auch in biogenen Naturstoffen. Biogene PAHs entstehen in Mikroorganismen, Pilzen, Pflanzen und Tieren, z.B. über den Isopren-Stoffwechselweg oder aus Aminosäuren durch Ringschluß, Umlagerungen, Alkylierung, Oxidation.[96]

In den untersuchten Proben wurden unsubstituierte Verbindungen, substituierte alkylierte, sowie oxigenierte PAHs identifiziert. Die beiden Krusten zeigen, wie in Abbildung 6.2.3 zu sehen ist, unterschiedliche Ergebnisse. In der Kruste der Säulenhallen wurden deutlich höhere Fluoranthene-Anteile als andere PAH-Anteile festgestellt. Außer Fluoranthene und Pyren weisen alle PAHs höhere Konzentrationen in der Kruste der Nationalgalerie als in den Proben der Säulenhallen auf (Vor allem wurden höhermolekulare Verbindungen, z.B. Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Benzo(g,h,i)perylene und Dibenzo(a,h)anthracen identifiziert). In beiden Krusten wurden relativ höhere Gehalte an Benzo(g,h,i)perylene als an Benzo(a)pyren bestimmt.

Unter den PAHs wird die Emission von Benzo(a)pyren vornehmlich den kleinen Feuerstätten zugeschrieben, wogegen Benzo(g,h,i)perylene vorrangig von Kraftfahrzeugen emittiert wird. [159] Nach den Untersuchungen wird die Höhe der Immissions-Konzentrationen der Luft mit PAHs in Berlin vor allem durch den Hausbrand mit Kohleeinzelöfen verursacht.[129]

Werden PAHs  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$  und anderen Oxidantien ausgesetzt, reagieren diese in der Atmosphäre langsam und bringen oxigenierte PAHs, Nitro-PAHs und möglicherweise aromatische Polycarbonsäuren hervor.[199]

Weiter ist herausgefunden worden, daß die Interaktion von PAHs mit UV-Sonnenstrahlung oder  $O_3$  während Fotooxidationsversuchen polycyclische aromatische Ketone (PAK) und polycyclische Chinone (PAQ) hervorbringt.[291] PAK sind in den Partikeln-Emissionen identifiziert worden, die aus Benzin [8], Dieselmotoren und Verbrennen von Biomasse wie Holz, Blättern, Getreidestroh usw. stammen.[217]

Die identifizierten Oxy-PAHs sind: 9H-Fluoren-9-on, Xanthon und 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion. Diese Zusammensetzungen sind als Haupt-oxy-PAHs in Umgebungsluft und vor allem in der Nähe von Verbrennungsquellen identifiziert worden. [216]

### **P-, N-, S-haltige Verbindungen**

N- und S-haltige Verbindungen können die Gegenwart von Eiweißen anzeigen.[242] Die identifizierten n-Alkylamide (9-Octadecenamid) leiten sich von Alkylaminen statt von Ammoniak ab. Die Hydroxylamine können durch Alkylierung von anderen Hydroxylaminen, durch Oxidation von Aminen oder Reduktion von Nitro-Verbindungen sowie durch Addition an Nitroso-Verbindungen entstehen. Zu den Derivaten des Hydroxylamins sind auch die Hydroxamsäuren und die Oxime zu zählen.

Tab.6.2.3 Mit GC-MS nachgewiesene PAHs von den schwarzen Krusten der Säulenhallen und der Nationalgalerie

Zusammensetzung	Molekulares Gewicht	Molekulare Formel	Proben	
			SH	NG-SE
Naphthalin	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	*	****
Naphthalin, 1,2,3,4-tetrahydro-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	*	***
Naphthalin, methyl-	142	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	*	***
Naphthalin, 1,2,3,5,8,8a-hexahydr	160	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	**	*****
2,6-Diisopropyl-naphthalin	212	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	*	**
Acenaphthylen	152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	*	*
Acenaphthen	154	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	*	*
Fluoren	166	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	*	*
Anthracen	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	*	*
Anthracen, 9,10-dihydro-	180	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	*	*
Phenanthren	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	*	*
Fluoranthren	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	*****	*
Pyren	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	**	*
Fluoranthren	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	*	*
Benzo(a)anthracen	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	-	*
Chrysen	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	*	*
Triphenylen	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	*	*
Benzo(b)fluroanthren	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	**	***
Benzo(k)fluroanthren	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	**	***
Benzo(a)pyren	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	*	***
Perylen	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	*	*
Benzo(a)pyren	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	*	*
Benzo(e)pyren	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	*	*
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	*	***
Benzo(g,h,i)perylen	276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	*	***
Dibenzo(a,h)anthracen	278	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	*	***
PAHs mit heterogenen Atomen im Ringsystem				
Benzo(b)naphtho(2,3-d)furan	218	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	-	*
Oxygenierte PAHs				
9H-Fluoren-9-on	180	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	-	*
Xanthon	196	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-	*
2,5-Cyclohexadien-1,4-dion,	220	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-	*

Wie bereits oben erklärt wurde, zeigen sich in den untersuchten Krusten kleine Unterschiede. Im Vergleich zur Probe aus den Säulenhallen enthält die Probe der Nationalgalerie mehrere organische Verbindungen, die vor allem auf anthropogenen Einflüssen beruhen. Aus den Daten kann geschlossen werden, daß die organischen Bestandteile in beiden Proben der schwarzen Kruste hauptsächlich aus Verbindungen bestehen, die einerseits für anthropogene Verschmutzungsquellen

wie das Verbrennen von Petroleumderivaten und Kohle charakteristisch sind, und andererseits auf biogene Komponenten zurückgeführt werden können. Obwohl typisch biogene Moleküle nicht gefunden wurden, ist zu beobachten, daß wir in der Kruste eine Anzahl von Verbindungen gefunden haben, die indirekt biogenen Quellen zugeordnet werden können (wie Kohlenwasserstoff  $n\text{-C}_{29}$  : pflanzliches Wachs z.B. in Moosen und  $n\text{-C}_{12}\text{-C}_{19}$  : Mikroorganismen und pflanzliches Wachs).

Biologische Aktivität kann immer noch eine wichtige Rolle im Aufbau der schwarzen Kruste in verunreinigten städtischen Bereichen spielen.

Die GC-MS Analyse erlaubt, anhand der nachgewiesenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe die schwarzen Oberflächen auf ihren anthropogenen Ursprung hin, wie z.B. die Nebenprodukte der Destillation von Öl und Kohle, zu charakterisieren, was aber mögliche biogene Ursprünge der PAHs nicht völlig ausschließt.

### **6.3 Eisenminerale und -verbindungen in den verwitterten schwarzen Zonen**

Vieles spricht dafür, daß die Eisenverbindungen wegen ihrer Farbe auch eine größere Rolle für die Schwarzfärbung der Oberfläche der Bausteine spielen.

Die gemessenen Eisenkonzentrationen in den untersuchten schwarzen Oberflächenschichten fielen viel höher aus als jene in den unbeschädigten Innenzonen der Bausteine. Das enthaltene Eisen kann aus sekundären eisenreichen Mineralen im Stein stammen, aber auch aus atmosphärischer Verschmutzung.[177]

Durch röntgendiffraktometrische und IR-spektrometrische Verfahren gelang es nicht, die in den untersuchten Proben enthaltenen Eisenverbindungen eindeutig zu spezifizieren. Dies läßt die Vermutung zu, daß die meisten Eisenverbindungen in den schwarzen Schichten der Gebäude in amorpher Form vorhanden sind, bzw. schlecht kristallisiert wurden.

Als alternative Messmethode wurde daher die in diesem Kapitel beschriebene Identifizierung der Eisenverbindungen, die in den schwarzen Oberflächen vorhanden sind, sowie die Untersuchung derer Eigenschaften, u.a. mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie vorgenommen.

#### **6.3.1 Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen**

Mössbauer-Spektrometrie ist eine Kernresonanzmethode, die Gammaphotonen von einer entsprechenden Frequenz aus einer radioaktiven Quelle verwendet, um tiefgelegene Kernenergieniveaus in der Probe zu untersuchen. Energiedifferenzen zwischen Quelle- und Absorberstrahlung werden

durch Addition einer Dopplergeschwindigkeit ausgeglichen (in mm/s). Folgende Informationen sind aus den Mössbauer-Parametern Isomerieverschiebung (IS oder  $\delta$ ), Quadrupolaufspaltung (QS oder  $\Delta E_Q$ ), Halbwertsbreite (HB oder  $\Gamma$ ) und Magnetische Hyperfeinaufspaltung (H)) zu ziehen:

- der Oxidationszustand von eisenhaltigen Mineralien (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).
- die Spezifizierung mit Eisen besetzter Gitterplätze (Tetraeder, Oktaeder) und der damit oft verbundenen temperaturabhängigen Verteilungsmöglichkeiten über nichtgleichwertige Gitterplätze.
- die magnetischen Eigenschaften von Mineralien und Gesteinen.
- die Korngröße (nur bei magnetischen geordneten Strukturen).

Die Identifizierung der schlecht kristallisierten oder amorphen Eisenverbindungen ist ein großer Vorteil des mössbauerspektroskopischen Verfahrens. Aber es sollte hervorgehoben werden, daß die durch Mössbauerspektroskopie erhaltenen Informationen mit Daten von anderen Methoden wie XRD, IR in Beziehung gesetzt werden. Die so erhaltenen Korrelationen sind für die Untersuchungen der chemischen Struktur und Bindung besonders aufschlußreich, da die Parameter der Mössbauer-Spektren hauptsächlich nur indirekte Informationen über Struktur und Bindungen bringen.[126]

### 6.3.2 Ergebnisse und Interpretation

Vor der Untersuchung der Proben mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie wurden diese einer Probenvorbehandlung unterzogen, da bei dieser Messmethode die Probe einen Eisengehalt von mindestens 4 Gew.% an reinem Element enthalten muß. Die getesteten schwarzen Oberflächenproben weisen aber einen Eisengehalt in Form von Oxiden von nur unter 2 Gew.% auf. Deshalb wurden für die Analyse ein nennenswerter Anteil an Gips durch wiederholte Behandlung mit Wasser herausgezogen sowie gröbere Sandkörner durch Sieben entfernt. Das Verfahren konnte dabei nur auf die schwarze Kruste angewandt werden, da aus der dünnen schwarzen Schicht trotz aller Behandlungen der notwendige Eisengehalt nicht gewonnen werden konnte. Die gemessenen Mössbauer-Spektren wurden sodann mit Hilfe eines Computerprogramms angepaßt, um die o.g. Parameter in klarerer visualisierter Form zu erhalten.

Die durch die Kurvenanpassung gefundenen Parameter sind in Tabelle 6.3.1 zusammengefaßt. Die Zuordnung der verfeinerten Linien zu irgendeinem Mineral oder Verwitterungsprodukt ist hierbei nicht in voller Zufriedenheit zu leisten. Obwohl für die Identifizierung der Produkte ein einfacher

Vergleich der Parameter mit den Parametern von bekannten Eisenverbindungen unzulänglich ist, können dennoch einige glaubwürdige Hinweise aus den gemessenen Spektren geschlossen werden.

### **Die Kruste der Säulenhallen (SH)**

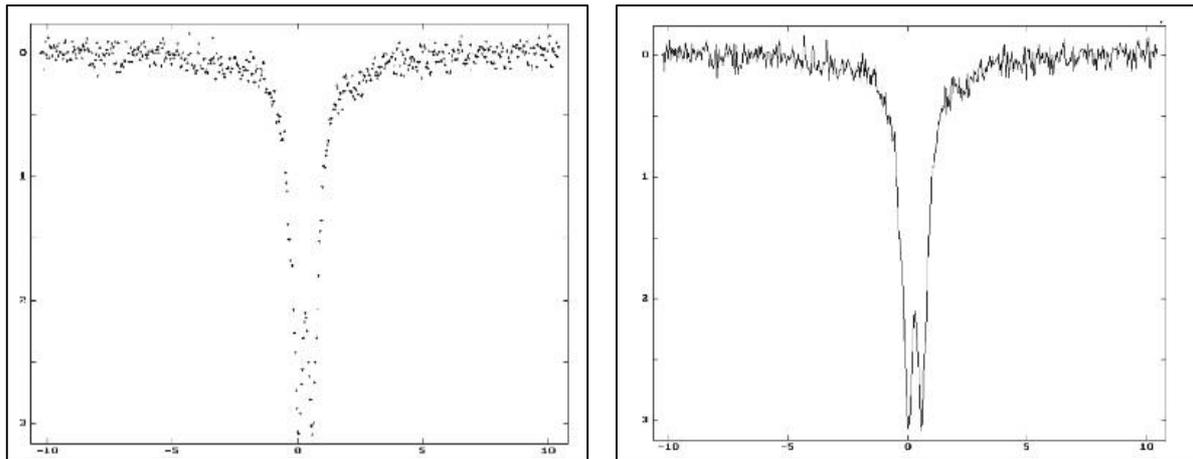
Die Mössbauer-Spektren der Kruste der Säulenhallen sind in Abbildung 6.3.1 wiedergegeben.

Im Spektrum zeigt sich ein kleines Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von ca. 2,34 mm/s und einer Isomerieverschiebung von ca. 1,34 mm/s, die high spin  $\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen entspricht. Im Bereich des  $\text{Fe}^{2+}$ -Teilspektrums wurde ca. 3,27 % des Gesamt-Eisenanteils der Probe integriert. Die Fähigkeit des Eisens(II) zur Oxidation ist hinlänglich bekannt. Die mit stabilen glasklaren Konfigurationen wie Silikaten verbundenen Eisenzusammensetzungen können jedoch sehr stabil sein; sie sind meist natürliche Bestandteile von Steinen und Mineralen. Als die Hauptquellen von Fe(II) in der Oberfläche des Gebäudesteins kann die umgebende Erde oder ein Tonmineral aus den Originalgesteinen vermutet werden. Drei Arten der charakterisierten Bestandteile wurden durch drei typische Spektren systematisch festgestellt.

Die Kurvenanpassung ergibt noch zwei sich überlagernde Dubletts: Das eine hat eine Quadrupolaufspaltung ca. 0,52 mm/s und eine Isomerieverschiebung ca. 0,35 mm/s, das andere hat eine Quadrupolaufspaltung von ca. 0,77 mm/s und eine Isomerieverschiebung von ca. 0,32 mm/s. Beide entsprechen somit der paramagnetischen oder superparamagnetischen Eisen(III)-Art.

Die erhöhten Werte der Quadrupolaufspaltung weisen auf eine nur schwach ausgeprägte Kristallstruktur hin.[190] Den aus diesen Spektren berechneten Parametern entsprechen die Parameter folgender Fe(III)-Verbindungen: amorphe Eisenoxide, Eisenoxyhydroxide ( $\text{FeOOH}$ ), Ferrihydrit und Eisen-Hydrolyse-Polymere, die in Erde und in Silikatgerüst gefunden werden (Tab.6.3.1). Die Eisenoxide und Eisenoxyhydroxide sind im Allgemeinen Verwitterungsprodukte der eisenhaltigen Materialien und können in miteinander gemischter Form vorhanden sein.[190]

Ferrihydrit ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ ) ist ein schlecht geordnetes wasserhaltiges Eisenoxid, das im Allgemeinen durch die rasche Hydrolyse von  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung gebildet wird und sich im weiteren direkt zu Hämatit umwandeln kann.



(a) Rohspektrum

(b) Rohspektrum mit Linie

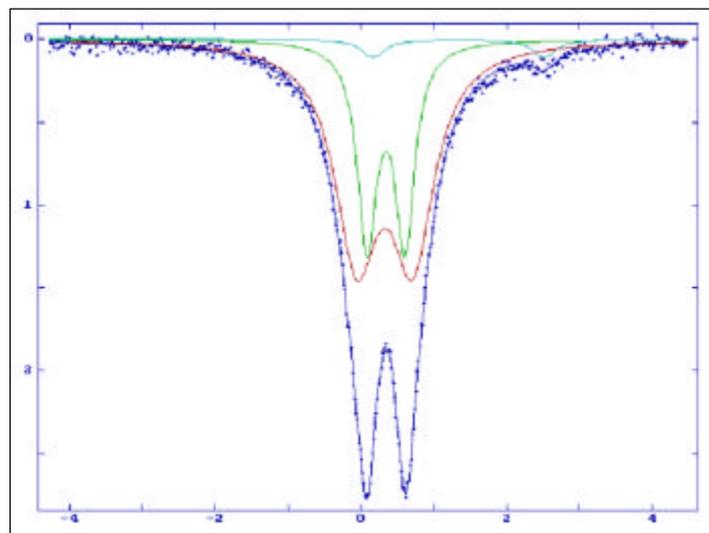
(c) gefittetes  
Spektrum

Abb.6.3.1 Mössbauer-Spektren der schwarze Kruste der Säulenhallen (SH)

Im Verwitterungsprozeß werden Eisen gelöst und aquatische  $\text{Fe}^{2+}$ - und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Lösung geformt. Unter passenden pH- und Redox-Bedingungen werden  $\text{Fe}^{2+}$ - leicht zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  oxidiert. Diese Ionen können unter Abgabe der Protonen die Hydrolysekomplexe von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  und  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  bilden, welche dann das Dimer  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  (abgekürzt  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ) bilden können. Steigert sich die Hydrolyse, so bilden sich Polymere mit Goethit ähnlichen Eigenschaften. Wenn die Hydrolyse bei normaler Umgebungstemperatur langsam erfolgt und das Ferrihydrit-Löslichkeitsprodukt nicht überstiegen wird, ist die Bildung von Hydrolyse-Komplexen energetisch bevorzugt.

Tab.6.3.1 Die Parameter der Mössbauer-Spektren der Eisen-Hydrolyse-Polymere [142]

MW fraction	Species	Singlets/doublets (R.T.)		Sextets (78 K)		
		$\delta/\text{Fe}$	$\Delta E_q$	$\delta/\text{Fe}$	$\Delta E_q$	$B_{\text{hf}}(\text{T})$
1k-10k	Polymer	0,37	0,51			
		0,36	0,84			
50k-100k	Polymer,	0,37	0,51	0,49	-0,24	48,6
	Goethite	0,36	0,88			
100k-300k	Polymer,	0,37	0,52	0,48	-0,24	48,6
	Goethite	0,34	0,91			
Ferrihydrite		0,36	0,50	0,48	-0,10	45,1
		0,35	0,83			
Microcrystalline goethite		0,37	0,68	0,44	-0,24	49,5

Tab.6.3.1 Werte der gemessenen Mössbauer-Spektren, resultierend aus Kurvenanpassung

Probe	Teilspektren	Parameter der Spektren			
		IS ( $\delta/\text{Fe}$ )	QS ( $\Delta E_q$ )	WHM ( $\Gamma$ )	Fläche(%)
SH, (Kruste), 3D -6 ~ 6 mm/s	D-I ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,346	0,519	0,323	29,63
	D-II ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,328	0,773	0,717	67,09
	D-III ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,343	2,344	0,400	3,27
NG-SE, (UOF bis Innenzone), 3D,1S -10 ~10mm/s	D-I ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,064	2,617	0,394	21,61
	D-II ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,054	1,963	0,401	7,73
	D-III ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,307	0,700	0,640	60,64
	Sextett	0,231	-0,040	0,647	10,00 (H: 485,7)
NG-SE, (Kruste), 3D,1S -10 ~10mm/s	D-I ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,064	2,637	0,357	18,009
	D-II ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,068	2,034	0,421	11,971
	D-III ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,297	0,719	0,653	59,061
	Sextett	0,276	-0,052	0,937	10,96 (H: 489,9)
NG-NW (Kruste), 3D,1S -10 ~10mm/s	D-I ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,061	2,633	0,387	15,794
	D-II ( $\text{Fe}^{2+}$ )	1,070	2,005	0,480	13,830
	D-III ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,309	0,746	0,684	59,703
	Sextett	0,266	-0,078	0,608	10,67 (H: 484,2)

IS: Isomerieverschiebung, QS: Quadrupolaufspaltung,

WHM: Halbwertsbreite der Lorentzlinie,

H: magnetische Hyperfeinaufspaltung

Magnetische Anteile konnten im Spektrum nicht eindeutig gefunden werden. Die Darstellung des Roh-Spektrums zum einen, mit Linien zum andern (in Abbildung 6.3.1(a) und (b)) wurde gewählt,

um zu zeigen, daß kein Anlaß zum Anfitten eines magnetischen Spektrums (Sextett) besteht. Anflüge von einem superparamagnetischen Beitrag sollten allenfalls mit einer Linie von großer Halbwertsbreite abgedeckt werden.

Für die bessere Klärung des Zusammenhangs von Standort und Art der enthaltenen Eisenverbindungen wurden im Folgenden zwei „äußere“ Vergleichsergebnisse herangezogen.

Die schwarzen Krusten, die aus den in Gebäuden in Dresden verwendeten Elbsandsteinen stammen, wurden durch Steger untersucht.[278] Nach seiner Meinung besteht die Haupteisenphase in der schwarzen Oberfläche der Elbsandsteine aus Eisen-Hydrolyse-Polymer, das sich durch Dehydratation zu  $\alpha$ -FeO(OH) bilden kann. Paramagnetisches Magnetit, das meist für die Schwarzfärbung der Gebäudesteine verantwortlich ist, wurde ebenfalls in allen schwarzen Oberflächen identifiziert – überwiegend wurde es meist durch Immigration der Eisenminerale aus der unbeschädigten Innenzone gebildet.

Die Muster des gemessenen Mössbauer-Spektrums sind ähnlich (aber nicht identisch) denjenigen von Schwebstaub in städtischen Bereichen (Antwerpen, Belgien), die ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Dublett (IS: 1,12 mm/s, QS: 2,09 mm/s), ein paramagnetisches  $\text{Fe}^{3+}$  (IS: 0,18 mm/s, QS: 0,63 mm/s) und ein Sextett (IS: 0,12, H: 502 HOe) enthalten.[177] Mit einer großen Halbwertsbreite des Sextetts erweist sich dieser Staub als eine komplizierte Mischung, vor allem aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Als Herkunftsquellen der Eisenverbindungen werden die umgebende Erde sowie anthropogene Emissionen vermutet.

### **Die Kruste der roten Nebraer Sandsteine der Nationalgalerie**

Die bei Raumtemperatur gemessenen Mössbauer-Spektren der Krusten aus beiden Fassaderichtungen (Südost- und Nordwestseite) der Nationalgalerie zeigen fast die gleichen Muster, dies gilt auch für die Proben der Südostseite, die dem unteren Bereich der Krusten (UOF) wie auch der Innenzone entnommen wurden. Sie weisen alle zwei  $\text{Fe}^{2+}$ -Dubletts, ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Dublett und ein Sextett von einer magnetischen Eisenzusammensetzung auf.

Unter beiden high-spin  $\text{Fe}^{2+}$ -Bestandteilen hat das intensivere  $\text{Fe}^{2+}$ -Dublett die Isomerieverschiebung im Bereich von ca.1,06 mm/s, die Quadrupolaufspaltung im Bereich von 2,62 - 2,64 mm/s und die Halbwertsbreite im Bereich von 0,36 - 0,39 mm/s. Dieses Dublett reflektiert die high-spin  $\text{Fe}^{2+}$  in Oktaeder-Koordination. Diese Parameter stimmen mit jenen der sowohl in Chlorit als auch in chloritreichen Sedimenten enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen deutlich überein.

Das zweite  $\text{Fe}^{2+}$ -Dublett mit  $\delta = 1,05 - 1,07$  mm/s,  $\Delta E_Q = 1,96 - 2,03$  mm/s und  $\Gamma = 0,40 - 0,48$  mm/s ergibt sich wahrscheinlich aus Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ). Das Siderit konnte durch die chemische

Analyse der Proben bestätigt werden, mittels Röntgendiffraktometrie gelang die Identifizierung nicht. Siderit ist in der Originalfarbe meist erbsengelb bis gelblichbraun, auch grau, durch Verwitterung wird es jedoch schließlich braun bis braunschwarz. Siderit zeigt sich während seiner Interaktion mit einem oxidierenden Mittel in sedimentären Steinen als ein instabiles oder metastabiles Mineral. Unter natürlichen Bedingungen kann es sich unter Einfluß von Wasser zu Goethit umwandeln.

Das  $\text{Fe}^{3+}$ -Dublett zeigt bei Raumtemperatur die Werte von  $\delta$ ,  $\Delta E_q$  und  $\Gamma$ , die von 0,30 bis 0,31 mm/s, 0,70 bis 0,75 mm/s und 0,64 bis 0,68 mm/s. Diese Parameter sind typisch für high-spin  $\text{Fe}^{3+}$  in Oktaeder-Koordination, die in Tonmineralien, Chloriten und anderen Silikatmineralen vorhanden sind. Daneben können die oben genannten amorphen Eisenoxide, -hydroxide oder Gele (z.B.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) bei diesem Dublett eine Rolle spielen.

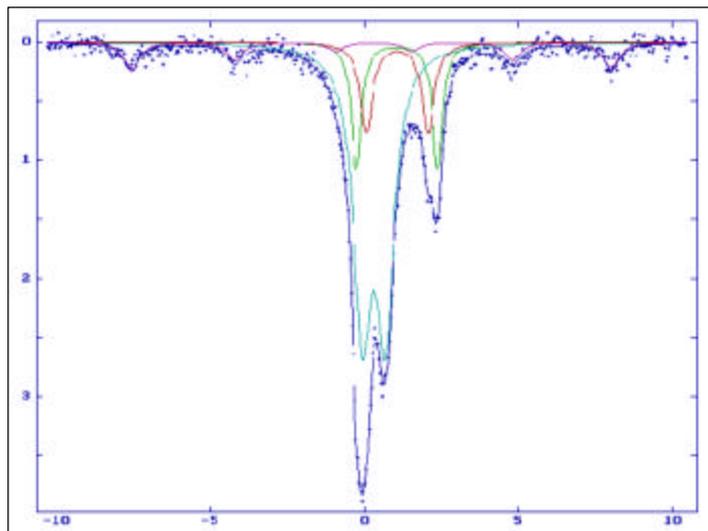


Abb.6.3.2 Mössbauer-Spektrum der schwarze Kruste der Nationalgalerie (NG-SE)

Ein kleines Sextett konnte in beinahe allen bei Raumtemperatur erhaltenen Spektren bemerkt werden. Wegen seines sehr geringen hierbei festgestellten Anteils ist eine Trennung in verschiedene Phasen nicht möglich. Dieses Sextett mit einem Hyperfein-Feld 484 - 490 KOe,  $\delta = 0,23 - 0,28$  mm/s,  $\Delta E_q = -0,04 - (-0,08)$  mm/s und  $\Gamma = 0,61 - 0,94$  mm/s zeigt einen nur mittleren Wert, der nahe beim Parameter der beiden Sextette von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  liegt. Dieser Magnetit ( $[\text{Fe}(\text{II})]^{[4]}[\text{Fe}(\text{III})]_2^{[6]}\text{O}_4$  bzw.  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , vereinfacht  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) hat eine inverse Spinellstruktur; die Struktur kann Fehlordnungen aufweisen oder es können alle Gitterplätze gemäß der Formel besetzt sein.[2] Sein Vorhandensein ist in fast allen magmatischen Gesteinen mit für die dunkle Far-

be verantwortlich. In metamorphen Gesteinen, z.B. Chlorit, entsteht er aus Hämatit. Bei der Verwitterung wandelt sich Magnetit nur sehr langsam in Limonit oder Hämatit um.

Diese Bestandteile der magnetischen Hyperfein-Aufspaltung können auch mit Emissionsquellen wie der Verbrennung von Kohle und Öl, Stahlindustrien, Kraftfahrzeugen usw. in Verbindung gebracht werden.[136]

Die Produktion von Magnetit durch Bakterien liefert einen wichtigen Beitrag zum natürlichen remanenten Magnetismus von Tiefsee- u.a. Sedimenten. Diese Produktion ist nach neuen Erkenntnissen nicht nur auf aerobe magnetotakt. Bakterien beschränkt; auch unter anaeroben Bedingungen lebende Bakterien können Magnetit produzieren.[193]

Gendler et al. hat versucht, einen der möglichen biologischen Einflüsse zu modellieren; dabei handelt es sich um die Wirkung der von Mikroorganismen im Prozeß ihrer unerläßlichen Aktivität generierten organischen Produkte auf die Transformation der amorphen Eisenoxide und -hydroxide auf der Oberfläche von Silikaten.[101] Diese Eisenverbindungen sind als Magnetit in einem superparamagnetischen Zustand mit der Partikelgröße 40-50 Å bestimmt.

Wenn die Partikelgröße in magnetisch geordneten pulverisierten Materialien im Bereich von 50Å verkleinert wird, verschwindet der Magnetismus durch eine Entspannung von magnetischen Momenten, die Spektren zeigen nur paramagnetische Strukturen. Diese Eigenschaft ist als Superparamagnetismus bekannt.[277] Die gemessenen Spektren weisen auf diese superparamagnetischen Phänomene hin, wodurch vermutet werden kann, daß die Partikelgröße der Eisenverbindungen in den untersuchten schwarzen Krusten sehr klein ist.

Zusammenfassend sei erwähnt, daß sich die Kruste der Postaer Sandsteine von den Säulenhallen qualitativ von den Proben der Nationalgalerie unterscheidet. Sie enthält fast nur dreiwertiges Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und keine oder allenfalls Spuren von superparamagnetischen Phasen, während diese bei den anderen Proben ebenfalls deutlich vorhanden sind. Das Anfitten der superparamagnetischen Phasen ist aufgrund derer Breite und geringen Intensität äußerst problematisch. Die Breite kann sowohl auf der Fluktuation der magnetischen Felder (Korngrößeneffekt) als auch auf der Zusammensetzung beruhen.[277] Aufgrund verschiedener Zusammensetzungen können unterschiedliche IS- und QS-Parameter eingehen und aufgrund kleiner Partikel können Oberflächen-Effekte eingehen. Durch die paramagnetischen Dubletts ist nicht gesichert, daß es sich hier um paramagnetische Spezies handelt, sondern die Partikel könnten auch so klein sein, daß es nicht zur magnetischen Aufspaltung kommt.

Die vermuteten Eisenverbindungen wie Ferrihydrit und Eisen-Hydrolyse-Polymere sind rotbraun bis dunkelbraun. Aber bereits wenige Prozent an  $\text{Fe}^{2+}$  bewirken die Dunkelfärbung dieser Minerale. Sind einige der Gitterplätze in Maghemit mit zweiwertigem Eisen belegt, so färbt sich das braune Mineral schwarz.[191]

In der Kruste und im unterem Bereich der Kruste bis zur Innenzone der roten Nebraer Sandsteine der Nationalgalerie wurde  $\text{Fe}^{2+}$  als Hauptphase sowie als eindeutiges magnetisches Sextett gefunden. Dieses magnetische Sextett stellt vermutlich den Mittelwert der beiden Sextette von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dar. Magnetit ist als stark schwarzfärbendes Pigment bekannt.

Wir schließen, daß Eisenverbindungen mit Ruß und anderem Schmutz für die schwarze Farbe verantwortlich sind. Die identifizierten Eisenverbindungen in den verwitterten Zonen sind unterschiedlich je nach Steinsorte. Als die möglichen Ursprünge der Eisenverbindungen in den verwitterten schwarzen Zonen sind die Originalsteine selbst und anthropogene Emissionen anzusehen. Auch können Quellen biogenen Ursprungs nicht ausgeschlossen werden. Im Fall der Kruste der Nebraer Sandsteine wurden die im Gestein enthaltenen eigenen Eisenminerale als Hauptquelle vermutet, da die Kruste selbst sowie der untere Bereich der Kruste bis hin zur Innenzone die gleichen diesbezüglichen Resultate aufwiesen.

## 7. Petrographische und mineralogische Eigenschaften

Prozesse wie Diagenese haben die mineralische Komposition, die mineralische Struktur sowie die Gefügestruktur, die das Steinmaterial im Anfangszustand der Sedimentierung charakterisiert hatten, modifiziert. Während der Verwitterungsprozesse können sich die petrographischen Eigenschaften wieder verändern.

Die Gefüge der Gesteine sind für die Festigkeit und Verwitterbarkeit von Naturwerksteinen von besonderer Bedeutung. Das Korngefüge, die Bindemittel- und die Porenstruktur sowie die Ausbildung der Kontaktflächen zwischen den Körnern bestimmen darüber hinaus maßgeblich die Gesteinsfestigkeit mit. Bei den Gesteinen mit mittelbarer Kornbindung sind sämtliche technischen Eigenschaften und damit auch die Wetterbeständigkeit vom Bindemittel, das die einzelnen Sandkörner verbindet, abhängig. Das Bindemittel wird herausgelöst und ein Kornzerfall kann eintreten. Auf die Beziehungen zwischen der Kornbindungsfestigkeit und der Verwitterungsbeständigkeit wurde hingewiesen. Ist die Kornbindung schwach, so bricht das Gestein bei mechanischem oder chemischem Verwitterungsangriff rasch an den Kornkontakten auf.[131]

Die Produkte der Verwitterung sind verschieden. Das Ausgangsmaterial besteht aus Verwitterungsresten, Verwitterungsneubildungen und Ionen oder Ionenkomplexen, die sich in Lösung befinden. Zu den Verwitterungsresten zählt in erster Linie der Quarz, weil Quarz mechanisch und chemisch schwer angreifbar ist. Aus den zersetzten Mineralen der verwitterten Gesteine können noch während des Verwitterungsvorgangs als Verwitterungsneubildungen neue Minerale entstehen. Wichtig ist dabei besonders die Entstehung der als Tonminerale bezeichneten Minerale wie Kaolinit, Halloysit oder Montmorillonit, die entweder unmittelbar aus Verwitterungslösungen kristallisieren oder durch Umbildung aus Glimmern des Ausgangsgesteines entstehen.

Die mineralogischen und petrologischen Untersuchungen wurden mit Hilfe verschiedener Verfahren durchgeführt. Insbesondere sollten Fragen zu Art und Herkunft der verwendeten Werksteine geklärt werden.

## 7.1 Mineralbestand

### 7.1.1 Bestimmung durch Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung des Mineralbestands wurde Röntgenpulverdiffraktometrie angewandt. Gegenwärtig sind mit dieser Methode Mineralgehalte bis zu unter 1 % feststellbar und können nach Kalibrierung auch halbquantitativ bestimmt werden.

Die Ergebnisse der XRD-Analyse werden in Tabelle 7.1.1 aufgelistet.

#### *Weisse Sandsteine von Neuem Museum, Säulenhallen, Bode-Museum und Nationalgalerie*

Die Röntgendiffraktometer-Peak-Muster der Proben des Neuen Museums werden in Abbildung 7.1.1 gezeigt.

In den Innenproben wurden Quarz als Hauptbestandteil und kleine Mengen an Tonmineralen als Kaolinit analysiert. Die XRD-Analysen der schwarzen Krusten ergeben, daß diese hauptsächlich aus Quarz, Gips und sehr kleinen Anteilen von Kaolinit bestehen. Außer Gips wurde dabei kein anderes Mineral als Salz gefunden.

Das orientierte XRD (mit getrockneter Luft und Glycol behandelte erhitzte Proben) zeigt bei der Feststellung von Tonmineralien hauptsächlich Kaolinit.

Die Identifizierung der Eisenoxide und -oxihydroxide sowie der armophen Eisenminerale stößt bei der Verwendung der Röntgenstrahlbeugung auf Schwierigkeiten, dies aufgrund der Teilüberlappung der Beugungszeilen.

In den XRD-Analysen der Proben der Säulenhallen ergeben sich zwei Peak-Muster. In einem Muster wurden dominierend Quarz-Peaks, sehr kleine Peaks von Kaolinit und einige Orthoklas-Peaks identifiziert. Das Kaolinit und Orthoklas wurden nicht nur in den verwitterten Zonen, sondern auch in den Innenzonen gefunden.

Im anderen Muster ergibt sich eine ähnliche Struktur, bis auf die Abwesenheit von Feldspat.

Außer den oben genannten Mineralen wurde in allen dünnen schwarzen Oberflächenzonen Gips identifiziert.

Der Wüschelburger Sandstein vom Bode-Museum zeigte die Gegenwart von Quarz als Hauptbestandteil und Tonmineralen als Nebenbestandteil in den Innenzonen. In den Tonmineralen wurde Montmorillonit  $((Al,Mg)_2[(OH)_2/Si_4O_{10}](Na, Ca)_x \cdot nH_2O)$  hauptsächlich identifiziert. Kleine Mengen an Orthoklas wurden ebenfalls nachgewiesen.

Die XRD-Analysen der schwarzen Krusten ergeben, daß diese hauptsächlich aus Quarz, Gips und sehr kleinen Anteilen von Montmorillonit und von Orthoklas bestehen.

Für die untersuchten weissen Sandsteine der Nationalgalerie zeigt die XRD-Analyse einen feldspatfreien, reinen Quarzsandstein. Außer Quarz wurden kleine Mengen an Kaolinit nicht nur in den Oberflächenzonen, sondern auch in den Innenzonen gefunden.

In den Oberflächenzonen wurden gleiche Peak-Muster wie in den Innenzonen beobachtet.

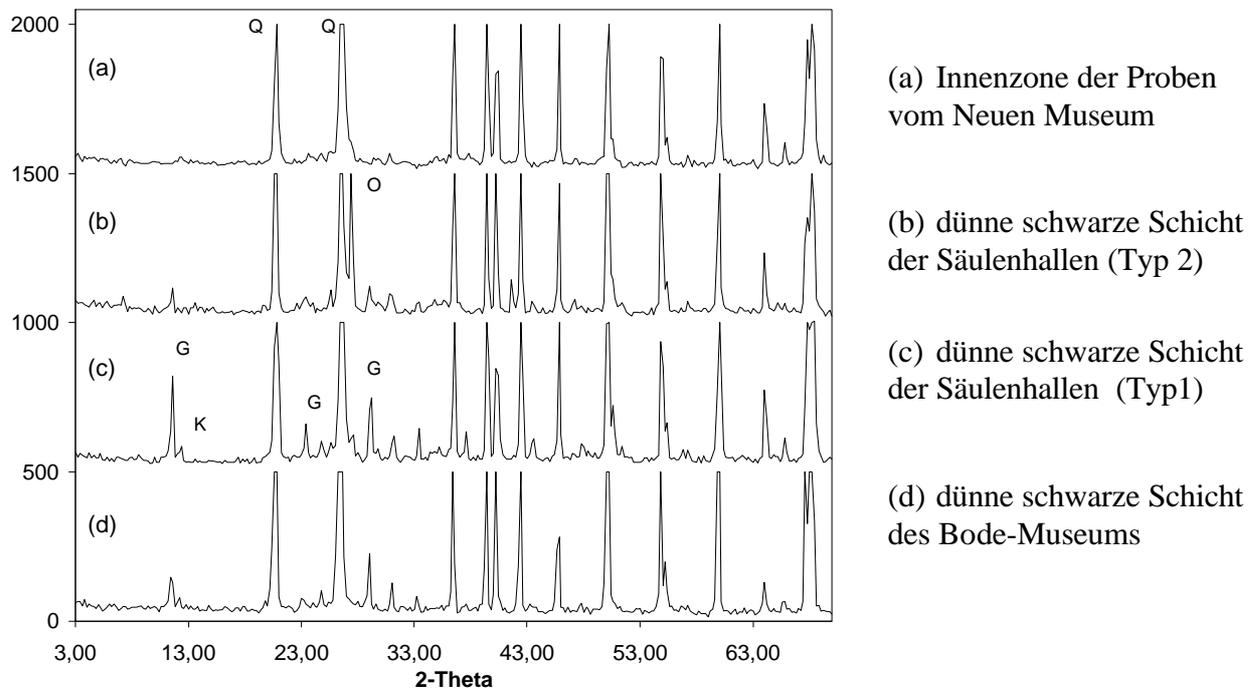


Abb.7.1.1 Röntgendiagramme der weissen Sandsteine von Neuem Museum (NM), Säulenhallen (SH), Bode-Museum (BM) und Nationalgalerie (NG-ES)  
(Q : Quarz, G : Gips, K : Kaolinit, O : Orthoklas)

### Roter Nebraer Sandstein

Wie in Abbildung 7.1.1 wiedergegeben, zeigt der rote Nebraer Sandstein Quarz- und Orthoklas-Peaks als Hauptbestandteile, sowie untergeordnet Kaolinit-Peaks. In einigen Proben wurden auch Glimmer-Peaks (Biotit) identifiziert.

Die röntgendiffraktometrischen Ergebnisse ergaben, daß die schwarzen Krusten in erster Linie aus Gips bestehen. Gips ist als atmosphärische Ablagerung oder als Umwandlungsprodukt aus alkalisches Baustoffen an vielen Bereichen des Gebäudes vorhanden. In einigen Oberflächenproben, die aus der Südostseite stammen, zeigt sich im Vergleich zu den aus der Nordwestseite stammenden Proben eine größere Anzahl von Phasen. Neben Quarz, Orthoklas und Eisenoxiden liegen noch Blei-Minerale, z.B. Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) vor.

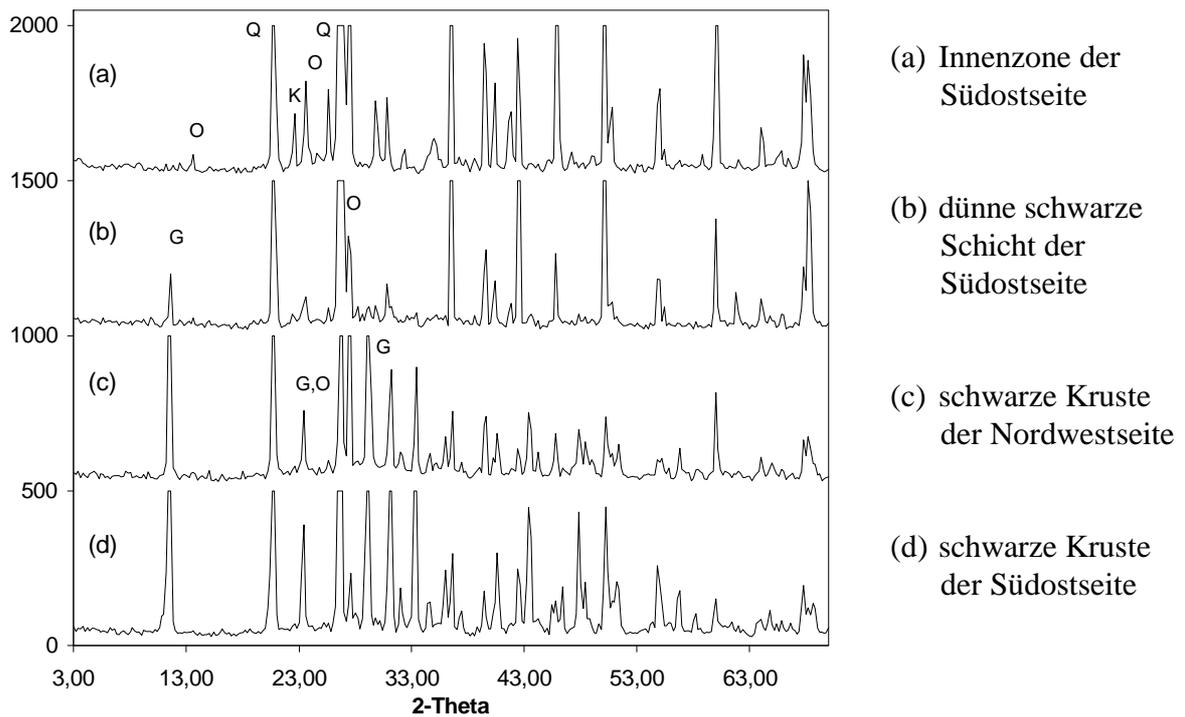


Abb.7.1.2 Röntgendiagramme des Roten Nebraer Sandstein der Nationalgalerie  
 (Q : Quarz, G : Gips, K : Kaolinit, O : Orthoklas)

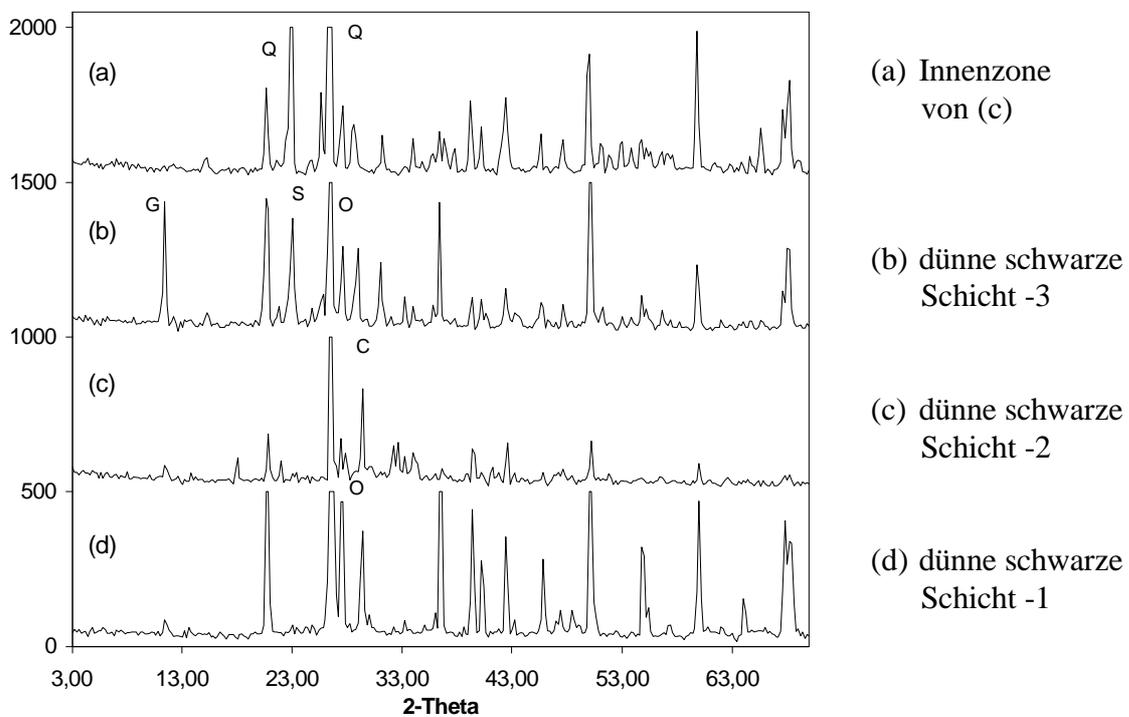


Abb.7.1.3 Röntgendiagramme des Putzmörtels der Nationalgalerie  
 (Q : Quarz, G : Gips, O : Orthoklas, S : Schwefel)

### Putzmörtel der Nationalgalerie

Obwohl verschiedene Putzmörtelsorten in der Nationalgalerie verwendet wurden, besteht das Hauptmineral aller unbeschädigten Mörtel aus Quarz. Ebenfalls wurde in einigen Proben Calcit als Hauptmineral identifiziert. Dies gilt auch für Schwefel (S), Orthoklas und kleine Mengen an Kaolinit.

In allen Oberflächenproben wurden unterschiedliche Mengen Gips gefunden. Im Vergleich zu den anderen Oberflächenproben war dabei der Anteil an Gips in den Oberflächenproben, die Schwefel in der Innenzone enthalten, viel größer.

### Kalkstein vom Pergamon-Museum

Die XRD-Analyse zeigt, daß die unverwitterten Kalksteine fast ausschließlich aus Calcit und aus Spuren von Quarz bestehen.

In den am meisten verwitterten schwarzen Krusten wurden große Mengen an Gips und Spuren von Quarz und Orthoklas gefunden.

In den dünnen schwarzen Schichten wurden Calcit und Gips als Hauptbestandteil, sowie geringe Mengen an Quarz und Orthoklas gefunden. Letztere beide können auf Staub zurückgeführt werden.

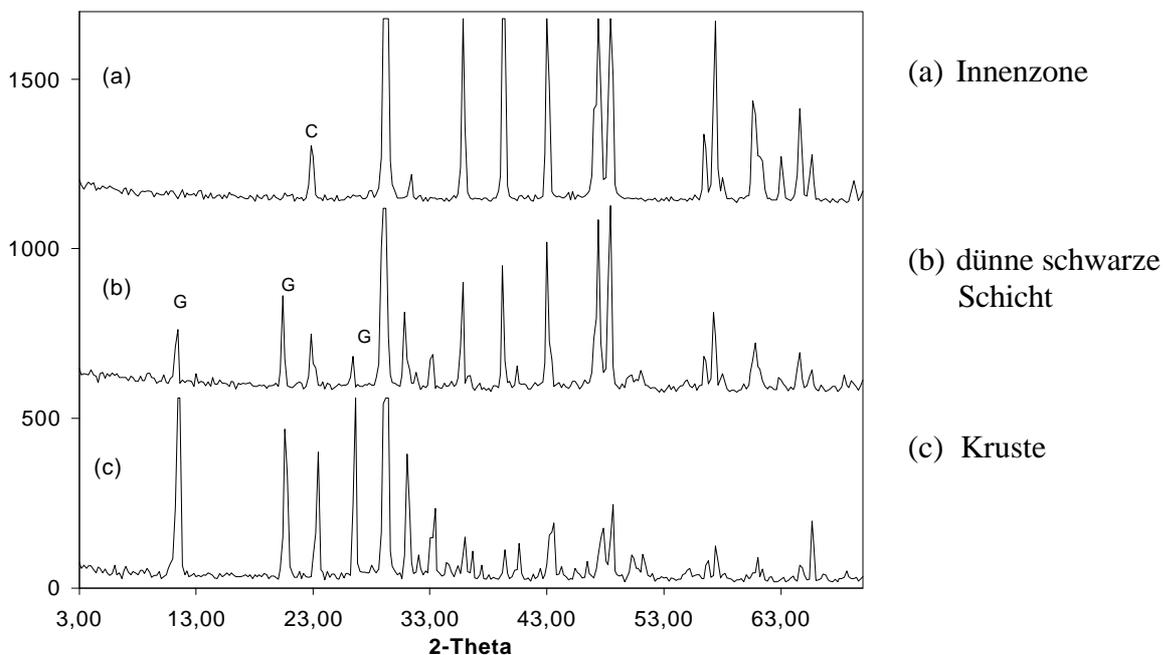


Abb.7.1.4 Röntgendiagramme des Kalksteins vom Pergamon-Museum

(C : Calcit, G : Gips)

Tab.7.1.1 Mineralbestandteile durch röntgendiffraktometrische Verfahren

		Ma (> 10 %)	Mi (1-10 %)	S (< 1 %)
Neues Museum	OF (TBL)	Q		G, O, K
	IN	Q		K
Säulenhallen an der Nationalgalerie	OF-1 (TBL)	Q		G, K
	OF-2 (TBL)	Q	G	O, K
	IN-1	Q		K
	IN-2	Q		O, K
Bode-Museum	OF (TBL)	Q	O	G, Mo
	IN	Q	O	
Nationalgalerie (NG-ES)	OF (TBL)	Q		K
	IN	Q		K
Nationalgalerie (NG-NW) roter Nebraer Sandstein	OF-1 (TBL)	Q, O, G		K, B
	OF-2 (TBL)	Q, O	G	K
	OF-3 (TBL)	Q, O		K, G, B
	OF-4 (OL)	Q, O		
	IN-1	Q, O		K
	IN-2	Q, O		K, G, B
Nationalgalerie (NG-SE) roter Nebraer Sandstein	OF-1 (Kruste)	Q, O, G		Ma, B, C, K
	OF-2 (TBL)	Q, O		G
	OF-3 (TBL)	Q, O	Pb	Py, B, K
	OF-4 (TBL)	Q, O		K, B, G, Pb
	OF-5 (TBL)	Q, G, O		K
	IN-1	Q, O		K
Nationalgalerie (NG-EK)	IN-2	Q, O		B, K
	OF-1 (TBL)	Q, G	S	O, K
Putzmörtel	IN-1	Q	S	O, K
	OF-2 (TBL)	Q	O, C	G
	IN-2	Q	O, C	G, K
	OF-3 (TBL)	Q, C		G
Pergamon-Museum fränkische Muschelkalkstein	IN-3	Q, C		
	OF-1 (Kruste)	C, G	Q	O
	OF-2 (Kruste)	C	G, Q	
	OF-3 (TBL)	C	G	Q
	IN	C		Q

Abkürzungen :

Ma: Hauptminerale (> 10 %), Mi: Nebenminerale (1- 10 %), S: Spurenminerale (< 1 %)

OF: Oberflächenzone, TBL: dünne schwarze Schichten, OL: durch Regenwasser eingesickerte Schichten,

IN: unbeschädigte Innenzone

Mineralien: Q: Quarz, O: Orthoklas, K: Kaolinit, G: Gips, Mo: Montmorillonit, B: Biotit, C: Calcit

Ma: Magnetit, Py: Pyrit, Pb: Blei-Mineral (Anglesit, PbSO<sub>4</sub>), S: Schwefel

### 7.1.2 Analyse mittels FT-IR spektroskopischem Verfahren

Kovalente Bindungen zwischen Atomen in einem Mineral besitzen die Eigenschaft, infrarote Strahlung zu absorbieren. Wenn die Wellenlängen jeder absorbierten Strahlung gemessen ist, kann

das so erhaltene Spektrum rasch als ein Mittel, um mineralische Substanzen zu identifizieren, verwendet werden.[262]

IR-Spektroskopie ist für die Untersuchung einer tonmineralischen Gruppe bei kurzfristiger Auftragserteilung besonders nützlich. Für die Untersuchung amorpher Materials ist sie zudem von größter Wichtigkeit, da röntgendiffraktokristallographische Daten hierfür zu schwach sind.[296]

Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung der Minerale wurde auch mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie durchgeführt.

### Sandsteine

Abbildung 7.1.2(a) zeigt die FT-IR Spektren der Innen- sowie der Oberflächenzone der weissen Sandsteinproben, die vom Neuen Museum, den Säulenhallen, dem Bode-Museum und der Nationalgalerie entnommen wurden.

Die Spektren der unveränderten Innenproben zeigen starke Banden von Quarz und geringe von Tonmineralen. In den Proben des Bode-Museums sowie in einer Probe der Säulenhallen wurden außer den oben genannten Mineralen auch Feldspat identifiziert. Die Gegenwart von verschiedenen kieseligen Mineralen werden mit starken Banden bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  durch in dieser Region verursachte  $\nu(\text{Si-O-Si})$  Schwingungen deutlich. Die Identifizierung jedes einzelnen Minerals ist jedoch schwierig, da ihre Banden sich überlappen. Um eine Identifikation durchzuführen, werden Banden mit niedrigerer Intensität benötigt. Durch das charakteristische asymmetrische Dublett bei  $798\text{-}779\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1082\text{ cm}^{-1}$  mit der Schulter bei  $1168\text{ cm}^{-1}$  wurde Quarz identifiziert. Als Tonmineral wurde hauptsächlich Kaolinit durch die  $\nu\text{OH}$ -Schwingungen im Bereich von  $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu(\text{Si-O-Si})$ -Schwingungen bei  $1032$ ,  $1002$  und  $910\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Feldspat zeigt sich durch Banden bei  $650\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ , eine Schulter bei  $590\text{ cm}^{-1}$  und die schwache Bande bei  $671\text{ cm}^{-1}$ .

Die Spektren der unverwitterten roten Nebraer Sandsteinproben der Nationalgalerie weisen außer charakteristischen Quarz- und Kaolinit-Peaks auch einige Feldspat-Peaks auf (Abb. 7.1.2(b)). Quarz wurde durch die doppelt asymmetrische Bande bei  $798\text{-}779\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1082\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1168\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch. Für Tonminerale sind Banden bei  $3695$ ,  $875$  und  $712\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Die Bereiche, die zwischen  $3700$  und  $3435\text{ cm}^{-1}$  durch  $\nu\text{OH}$ -Streckschwingungen (inhärent  $\text{Al-OH}$ ,  $\text{Mg-OH}$  und  $\text{Fe-OH}$ ) und zwischen  $1630$  und  $1612\text{ cm}^{-1}$  durch  $\text{OH}$ -Deformationsschwingungen verursacht werden, haben mit Tonmineralen zu tun, die mit Wasser verbunden sind. Feldspat, welches den Banden bei  $649\text{-}647\text{ cm}^{-1}$ , der Schulter bei

590-586  $\text{cm}^{-1}$  und der schwachen Bande bei 727-724  $\text{cm}^{-1}$  entspricht, wurde durch röntgenographisches Verfahren hauptsächlich als Orthoklas bestimmt.

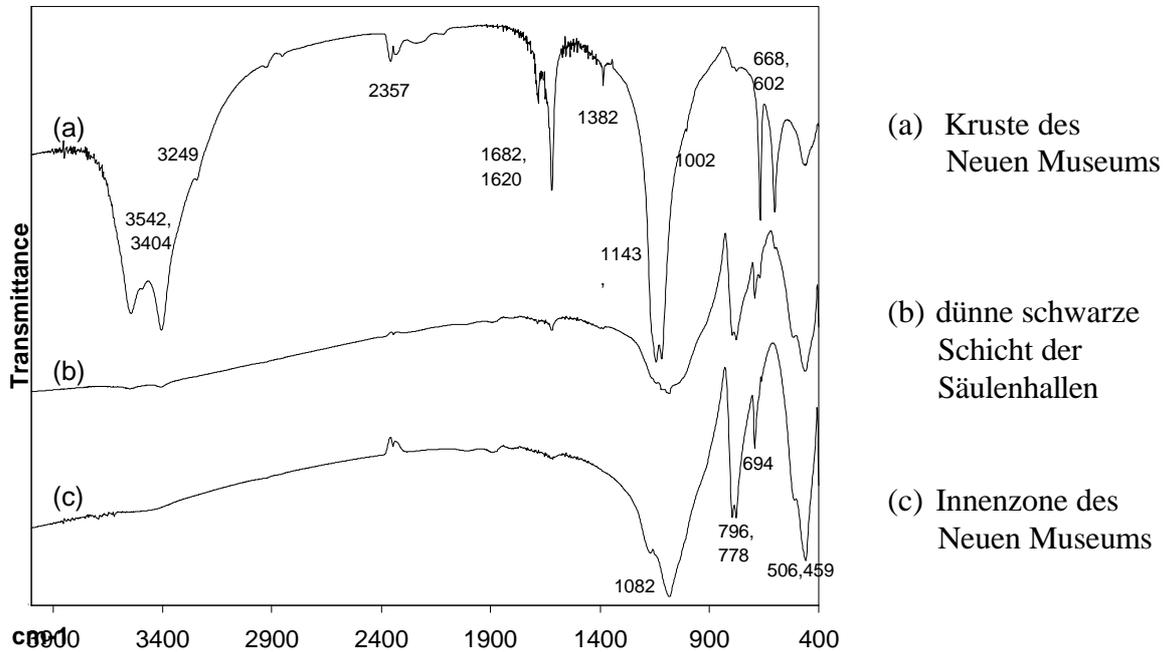


Abb.7.1.2(a) IR-Spektren von verschiedenen Phasen in den weissen Sandsteinen aus Neuem Museum, Säulenhallen, Bode-Museum und Nationalgalerie

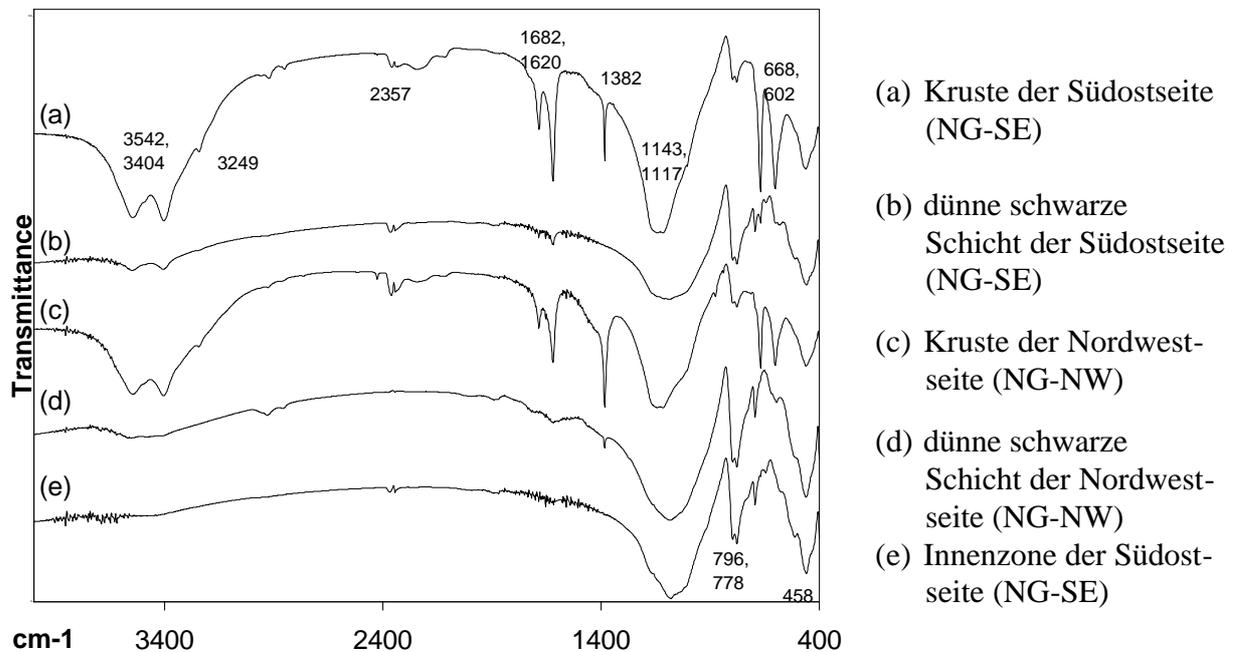


Abb.7.1.2(b) IR-Spektren von verschiedenen Phasen in den roten Nebraer Sandsteinen der Nationalgalerie (NG)

In den Spektren der Sandsteinoberfläche wurden des weiteren starke Banden einiger Salze außer den oben genannten Mineralen beobachtet (Abb.7.1.2(a) und (b)).

Die  $\nu(\text{S-O})$ -Schwingungen von Gips sind bei  $1142\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$ ,  $670\text{ cm}^{-1}$  und  $602\text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar. Spuren von Nitrat ( $1384\text{ cm}^{-1}$ ) wurden in den Oberflächenproben oft festgestellt. Einige Banden zeigen organische Zusammensetzungen. Die Banden bei  $2964$ ,  $2922$  und  $2854\text{ cm}^{-1}$  entstehen durch Valenzschwingungen aliphatischer  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen, diejenigen von Carbonyl liegen bei  $1729\text{ cm}^{-1}$ .

### Putzmörtel der Nationalgalerie (NG-EK)

Die IR-Spektren von Putzmörtel-Proben in der Nationalgalerie zeigen, daß jede Probe verschiedene Mineralphasen enthält (Abb. 7.1.2(c)). Sie enthalten im Allgemeinen Quarz (Symmetrischer Peak bei  $1082\text{ cm}^{-1}$  und Dublett bei  $794\text{-}778\text{ cm}^{-1}$ ) und Calcit (bei  $1420$ ,  $874$  und  $712\text{ cm}^{-1}$ ).

Trotz der verschiedenen Gesteinssorten wurden in den meisten Oberflächenzonen Gips und kleine Mengen an Nitrat ( $1384\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen.

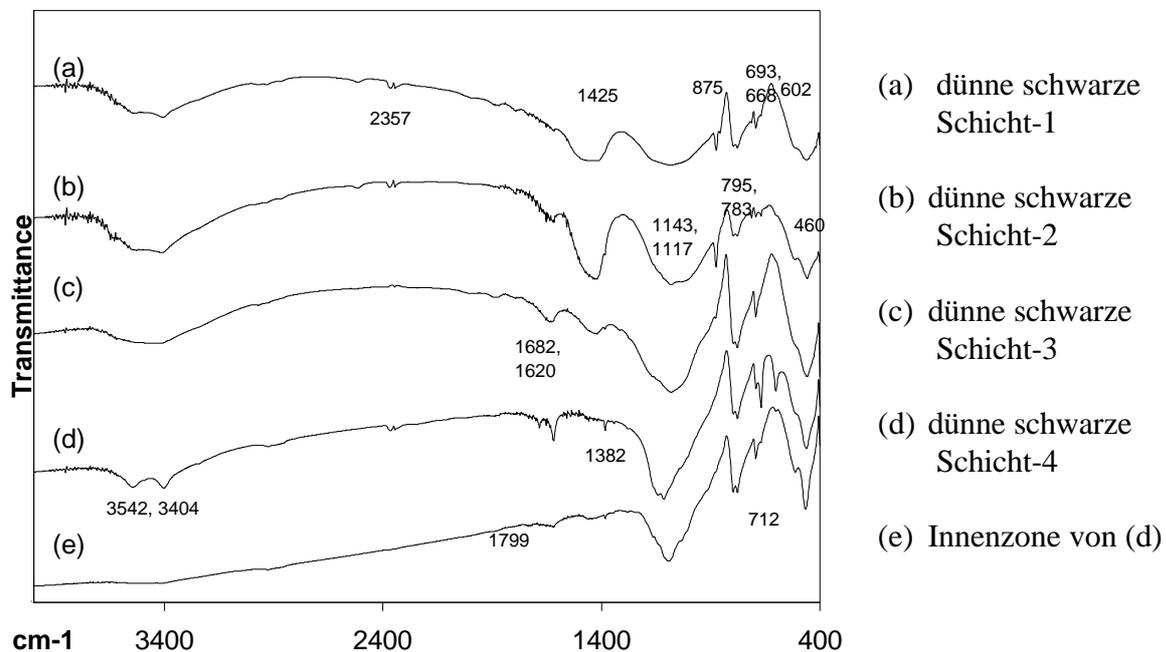


Abb.7.1.2(c) IR-Spektren von verschiedenen Phasen im Putzmörtel der Nationalgalerie

**Kalkstein vom Pergamon-Museum**

Abbildung 7.1.2(d) - die Spektren der Kalksteine vom Pergamon-Museum - zeigt starke infrarote Absorptionsbanden bei  $1434\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrischer Stretch), mittlere Stärke bei  $875$  und  $849\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Deformationsschwingung) und bei  $712\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrischer doppelter Stretch). Calcit wurde vor allem durch die Bande bei  $712\text{ cm}^{-1}$  qualitativ ermittelt. Auf einen Gehalt an Spuren von Quarz weist die Bande bei  $798\text{-}779\text{ cm}^{-1}$  durch Anwendung der mikroskopischen Methode hin.

Die IR-Spektren der Oberflächenzonen des Kalksteins zeigen eine Verminderung des Calcits durch Peaks bei  $1432$ ,  $872$  und  $708\text{ cm}^{-1}$  an. Außerdem sind charakteristische Gips-Banden bei  $1685$ ,  $1136$ ,  $1114$ ,  $668$  und  $598\text{ cm}^{-1}$  offensichtlich. Bei den stark verwitterten Krusten wurden geringe Mengen an Quarz und Kaolinit bei  $798\text{-}779\text{ cm}^{-1}$ , bei  $1082\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1032\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen. Nitrat (Bande bei  $1384\text{ cm}^{-1}$ ) wurde häufig in den Oberflächenzonen identifiziert.

Die Banden bei  $2964$ ,  $2922$  und  $2854\text{ cm}^{-1}$  wurden, wie in oben genannten Oberflächenzonen der Sandsteine, in den Oberflächenzonen beobachtet. Dies weist ebenfalls auf organische Verbindungen hin.

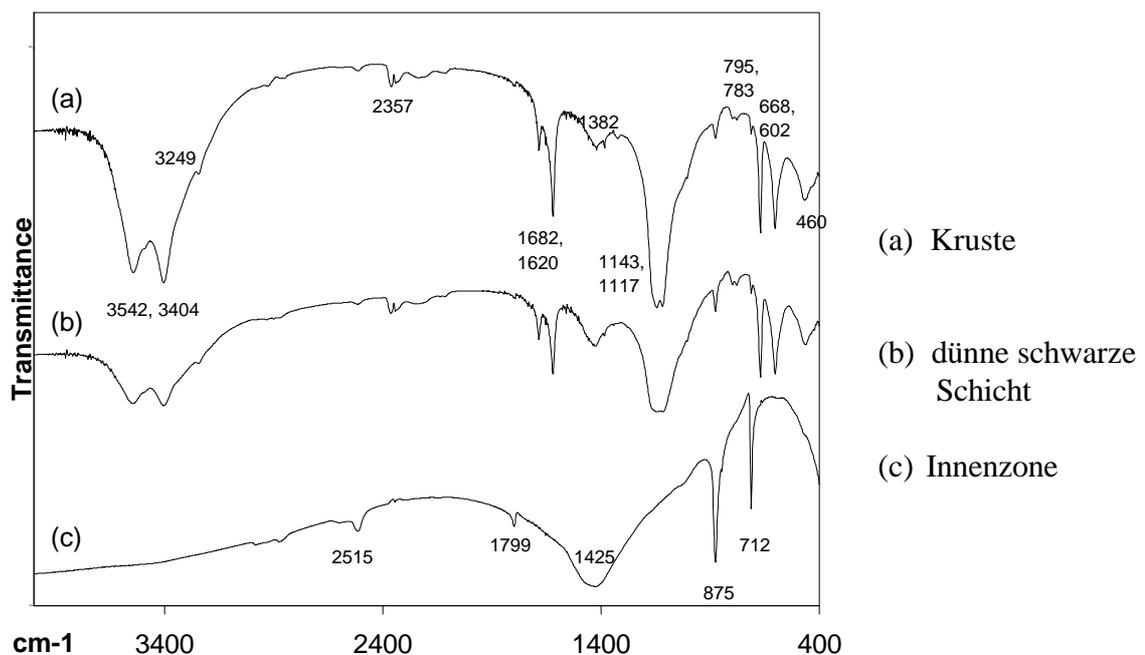


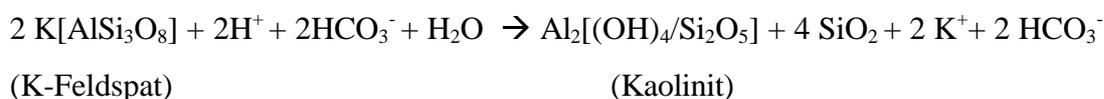
Abb.7.1.2(d) IR Spektren von verschiedenen Phasen in den Kalksteinen vom Pergamon-Museum

Trotz der geringeren Menge an Tonmineralien wurde in den untersuchten Proben Kaolinit identifiziert. Das Vorhandensein einer amorphen Substanz wurden durch die sehr breiten Banden in einigen Spektren vermutet. In FT-IR-Spektren konnten Eisenminerale nicht exakt nachgewiesen werden. Aber in den Spektren erscheinen die Absorptionen der Eisenverbindungen breiter als die des Quarzes, was auf eine weniger perfekte Kristallisation hindeutet. Eine breite Absorption bei  $955\text{ cm}^{-1}$  läßt auf Ferrihydrit oder ein anderes Eisenoxid/ -oxidhydroxid mit gering ausgebildeter Struktur schließen. Dieses Ergebnis korrespondiert mit den Ergebnissen der Analyse von Eisenverbindungen in Kapitel 6.3.

## 7.2 Untersuchung der Gefügemerkmale und des Mineralbestands durch mikroskopisches Verfahren

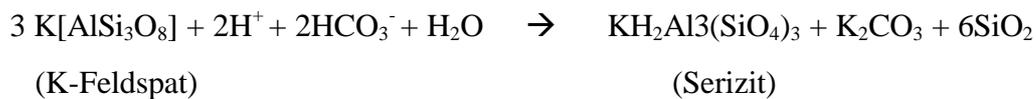
Die weniger gut löslichen Bestandteile der Verwitterungslösungen wie Si, Al und Fe scheiden sich bei feucht-humidem Klima an Ort und Stelle oder nach einem Wanderweg der Lösung aus. Es kommt bereits während des Verwitterungsvorganges zu Mineralneubildungen. Die Korngröße der Neubildung ist sehr klein. Es handelt sich neben Alumogel vorwiegend um Schichtkristalle, wie die Al- und Fe-Hydroxide. Durch das bei der Kaolinisierung freiwerdende  $\text{SiO}_2$  kommt es zum Teil zu einer Einkieselung des Sandsteins und zum Teil zu einer Einkieselung der rippenbildenden Partien desselben.

Sehr häufig tritt Kaolinit ( $\text{Al}_4(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) als das Zersetzungsprodukt der Feldspäte auf, oft als Zwickelfüllung. Die aus Kaolinit bestehenden lamellaren Aggregate sind in ihrer Gesamtheit etwas gebogen. Dies führt zur Annahme, daß der Kaolinit sich mindestens zum großen Teil aus den Feldspäten gebildet hat. In der Hauptsache handelt es sich um Orthoklas. Der ursprünglich vorhandene Orthoklas ist in den meisten Fällen weitgehend umgewandelt und zersetzt. Orthoklas gibt sich durch seine niedrige Lichtbrechung und seine nur einfache Verzwillingung zu erkennen. Er wird unter der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers bei der Verwitterung, aber auch bei auto- und fremdhydrothermalen Einwirkungen zu Serizit oder Kaolinit umgewandelt. Diese Umbildung geht meistens von den Spaltrissen aus, auf denen man die Serizitschüppchen im Dünnschliff erkennen kann. Die Größe der Serizite geht bis zu einem unauflösbaren Filz herunter.



Außer den Feldspäten können Tonminerale aus dem Ab- und Umbau von dioktaedrischen (Muskovit,  $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ ) wie trioktaedrischen (Biotit,  $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})^3[(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ ) Glimmern bei der Verwitterung entstehen. Sowohl die Alaun- und Gipsausblühungen als auch das durch den Sandstein sickende Wasser haben pH-Werte zwischen 4 und 5 ergeben.

Glimmer ist in Form silberweißer Schuppen vorhanden. Einige Biotite zeigen Umwandlungsercheinungen, die mit einer Ausscheidung von Eisenoxiden randlich und auf Spaltrissen verbunden sind. Äußerlich bleichen die Biotitblättchen aus und werden gold- bis blaßgelb. Dieser Verwitterungsvorgang bei Biotit wird auch als Baueritisierung bezeichnet.



Sandsteine enthalten stets accessorische Mineralkörner, die wegen ihrer relativ hohen Dichte gegenüber den Hauptgemengteilen als Schwerminerale bezeichnet werden. Auch Schwerminerale, so resistent sie sich gegenüber Verwitterungseinflüssen im allgemeinen verhalten, werden nicht selten durch die Porenlösung angegriffen.

Fast das gesamte in der Analyse gefundene Eisen steckt bis auf die geringen Spuren, die im Biotit eingebaut sind, in Eisenerzen (Hämatit, Limonit, Pyrit, Magnetit), welche vorwiegend als Eisenoxid vorliegen dürften und je nach der vorhandenen Menge für den roten Farbton der Gesteine verantwortlich sind.

Was die Kornbindung anbelangt, so ist im großen und ganzen die für die Sedimente typische mittelbare Kornbindung zu verzeichnen, bei der die Mineralkörner durch ein Bindemittel (Zement) zusammengehalten werden. Teilweise liegt jedoch eine unmittelbare Kornbindung vor, wobei die einzelnen Gefügekörner ohne erkennbare Bindemittel unmittelbar aneinandergrenzen. Oft sind aber um die Mineralkörner dünne verkittende Säume vorhanden. Bei der Verteilung des Bindemittels kann eine Unterscheidung zwischen einem Kontakt- und einem Porenzement getroffen werden. Der Porenzement wird vorwiegend aus einem Gemenge von feinstem Quarz und glimmerartigen Mineralien gebildet.

Die Bestimmung des Mineralbestands und der Gefügemerkmale (Korngröße, Kornform, Struktur) wurden durch Verbindung makroskopischer mit mikroskopischen Verfahren ermittelt.

### 7.2.1 Lichtmikroskopisches Verfahren

Proben wurden an verschiedenen Fassadenteilen entnommen, mit Polarisations- und Auflichtmikroskopie wurden ihr Mineralbestand und ihre Gefügemerkmale ermittelt. Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben folgende Ergebnisse.

#### 7.2.1.1 *Weisse Sandsteine von Neuem Museum (NM), Säulenhallen (SH), Bode-Museum (BM) und Nationalgalerie (NG-ES)*

Wie in Abbildung 7.2.1 gezeigt, ist Quarz der Hauptbestandteil in den untersuchten Dünnschliffen der Proben des Neuen Museums (evtl. Postaer Sandstein). Die Körner sind durchschnittlich feinkörnig dabei überwiegend subangulare Formen. Die groben Körner (Quarzit), die zwischen die kleinen gemischt zu sehen sind (Abb.7.2.1(a)), sind aus kleinen Körnern zusammengesetzte polykristallisierte Minerale. Feldspäte treten in diesen untersuchten Proben selten als Orthoklas auf, sie enthalten nur kleine Maße an Hornblende und selten Schwerminerale (z.B. Zirkon;  $Zr[SiO_4]$ ). Zwischen den Körnern (am Kornrand) treten Tonminerale in umgewandelter Form auf. Charakteristisch für alle Tonminerale ist, daß sie extrem schuppig-feinblättrig sind.[182] Deshalb ist ein gewöhnliches Polarisationsmikroskop ungeeignet, um ihre Kristallmorphologie zu untersuchen. Hierzu sind Elektronenmikroskop und die Röntgenanalyse erforderlich.

Die Bindung beruht auf Kornbindung und kieseligem Kontaktzement. Oft werden die Poren zwischen den Körnern nur teils mit Zement aufgefüllt. Dieses Bindemittel enthält geringe Mengen an Eisenmineralen, die optisch als opak zu erkennen sind. Diese können an die verwitterte Oberflächenzone wandern und stellen möglicherweise eine Ursache für die charakteristische schwarzfarbige Kruste dar.

In der Nähe der Oberflächenzone wurde eine Umwandlung der originalen Mineralien beobachtet. Vertiefungen der Schwarzzone in die Innenzone von bis zu 0,2 mm wurden im Porenraum beobachtet. Diese schwarze Kruste enthält im Allgemeinen extrem kleine Mineralkörner (Abb. 7.2.1(b)). Deshalb ist sie mit Dünnschliff mineralogisch nicht genau untersuchbar.

Für die Proben der Säulenhallen wurde je nach Proben ein unterschiedliches Dünnschliffbild ermittelt. In der einen Probe können die Kornformen als feinkörnig und gut gerundet beschrieben werden. Hauptbestandteil ist Quarz. Feldspäte treten in dieser Probe kaum auf, Hornblende  $((K,Na)_{0-1}(Ca,Na)_2(Mg,Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_5[(OH,F)_2/(Si,Al)_2Si_6O_{22}])$  wurde ebenfalls selten gefunden. Relativ geringe Mengen an Tonmineralien sind vorhanden. Es ist durchaus möglich, daß aus der Verwitterung der kaum vorhandenen Feldspäte und spärlich vorhandenen glimmerähnlichen Silikate (Muskovit/ Serizit) ein geringer Tonmineralanteil entstanden ist.

In der Nähe der Oberflächenzone sind Vertiefung des schwarzen Belags bis zu 0,1 mm zu erkennen. Die oben liegende dünne schwarze Schicht besitzt eine Dicke von bis zu 20  $\mu\text{m}$  und befindet

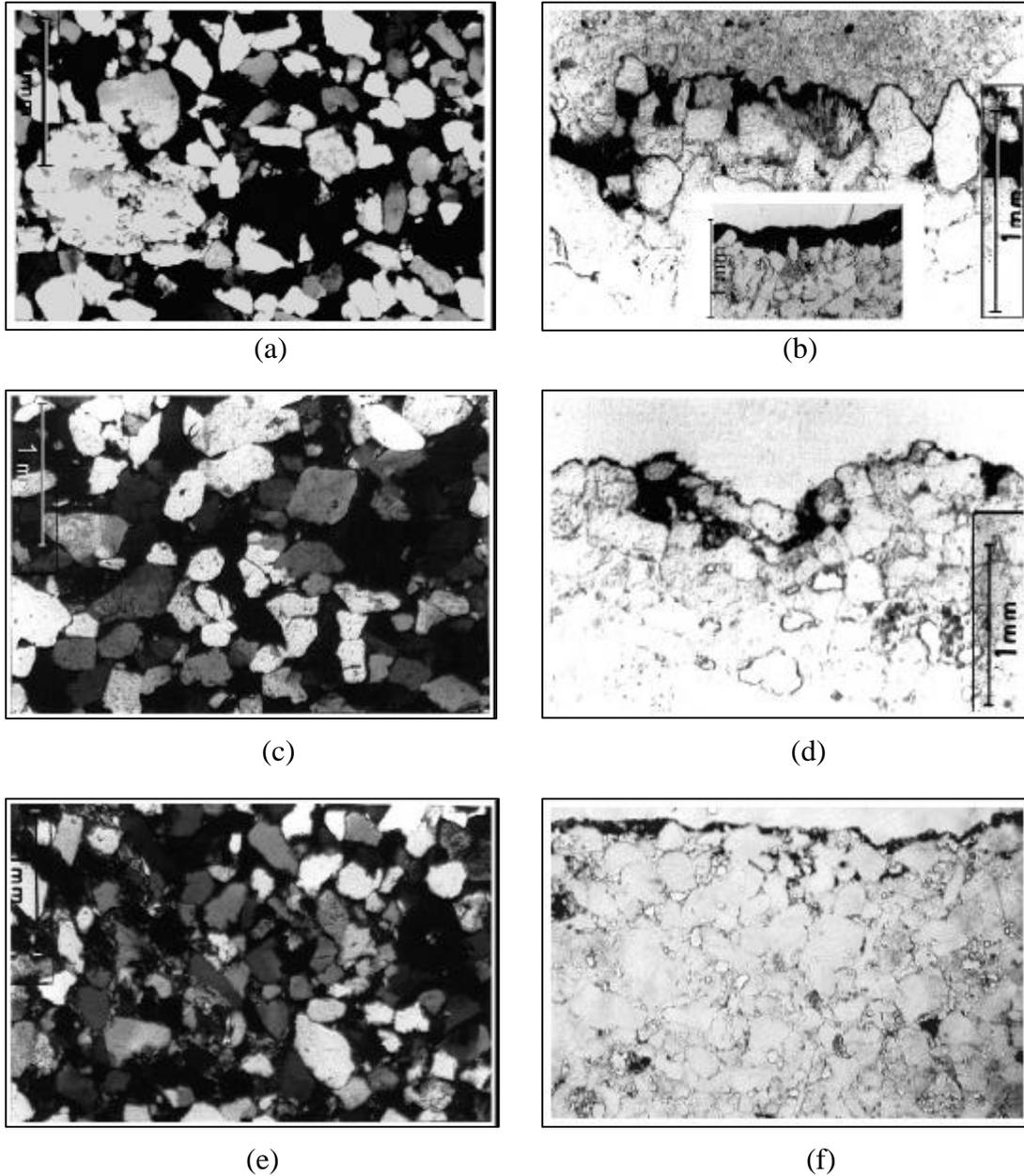


Abb.7.2.1 Dünnschliffaufnahmen der untersuchten Proben von Neuem Museum ((a),(b)) und von den Säulenhallen ((c),(d),(e),(f))

- (a) Innenzone (+ Pol): normales Gefüge (polykristallisierte Quarzit)  
 (b) Nähe der Oberflächenzone (// Pol): Vertiefung der schwarzen Schicht  
 (c), (d) Gefüge der feldspatfreien Probe; (c) Innenzone (+ Pol.), (d) Nähe der Oberflächenzone (// Pol): Vertiefung der dünnen schwarzen Schicht bis zur Innenzone  
 (e), (f) Gefüge der feldspatführenden Probe; (e) Innenzone (+ Pol.), (f) Nähe der Oberflächenzone (// Pol): Vertiefung der dünnen schwarzen Schicht bis zur Innenzone

sich in diskontinuierlichen Anstrichen auf der Oberflächenzone. Die nach außen gerichteten Kornoberflächen weisen nur einen dünnen Überzug auf, während in den nach außen offenen Poren größere Schichtdicken erreicht werden. Die Quarzkörner sind gerissen, Schmutz ist in Poren und Risse eingewandert (Abb.7.2.1(c, d)).

Bei anderen Proben sind die meisten Feinkörner angular bis angerundet, es überwiegen angerundete Formen (Abb.7.2.1(e)). Ihre Einstufung ist als relativ schlecht mit lockerer Packung sortiert (inhomogene Gefüge). Quarz ist der vorherrschende mineralische Bestandteil. Untergeordnet waren Gesteinsfragmente hauptsächlich in Form des polykristallinen Quarzites. Geringe Mengen an Feldspäten sind in unterschiedlichen gerundeten Formen vorhanden. Sie sind meist als Orthoklas bestimmt und von derselben Größe wie der Quarz. Auch untergeordnete Mengen an Mikroklin sind als kleine Partikel vorhanden, die sich trotz einer nicht allzu deutlichen Gitterverzwilligung bei einer unter der von Quarz liegenden Lichtbrechung Korn als zu erkennen geben. Der Feldspatanteil ist beinahe mehr oder weniger verwittert (einige Anteile sind fast vollständig kaolinisiert). Der als Verwitterungsprodukt neugebildete Glimmer (Biotit oder Muskovit/Serizit) ist deshalb nach bevorzugten Richtungen angeordnet, was im Dünnschliffbild oft zu gitterähnlichen Strukturen führt. Bei Bildung von kaolinitischen Verwitterungsprodukten erscheint der Feldspat wolkig getrübt und von bräunlicher Farbe. Viele veränderte Tonmineralien (Kaolinit) und geringe Mengen an Hornblende und Eisenoxiden sind vorhanden. Ein rostfarbener Fleck wurde innerhalb intra-kristalliner Mikrorisse im Feldspat gefunden.

Bei einer Schwarzfärbung, die mikroskopisch als dichte schwarze Schicht ohne erkennbares Einzelkorngefüge einzustufen ist, pausen sich in der Regel noch die Umrisse der äußeren Kornlage des Naturwerksteins durch. Die Dicke der schwarzen Schicht kann auf der Oberfläche der einzelnen Proben in der Größenordnung bis 100 µm variieren (Abb.7.2.1(f)).

Das Gefüge der Proben des Bode-Museums ist inhomogen und ungleichkörnig und sie zeigen stark verwitterten Charakter (Abb. 7.2.2(a)). Die Körner sind fein bis grob (überwiegend grob). Der Modalbestand wird hauptsächlich von Quarzen bestimmt. Diese sind schlecht gerundet oder kantengerundet. Mit ca.10 % treten relativ frische Feldspäte, meistens in Form von Mikroklin, auf. Orthoklas ist nur sehr untergeordnet. Die Bindung beruht auf Kornbindung und kieseligem Kontaktzement. Der Porenraum wird teilweise von opaken Fe-Oxiden gefüllt. Diese bilden bei Wanderung an die verwitterte Oberfläche auch die charakteristische natürliche rotbräunliche schwarze Schicht.

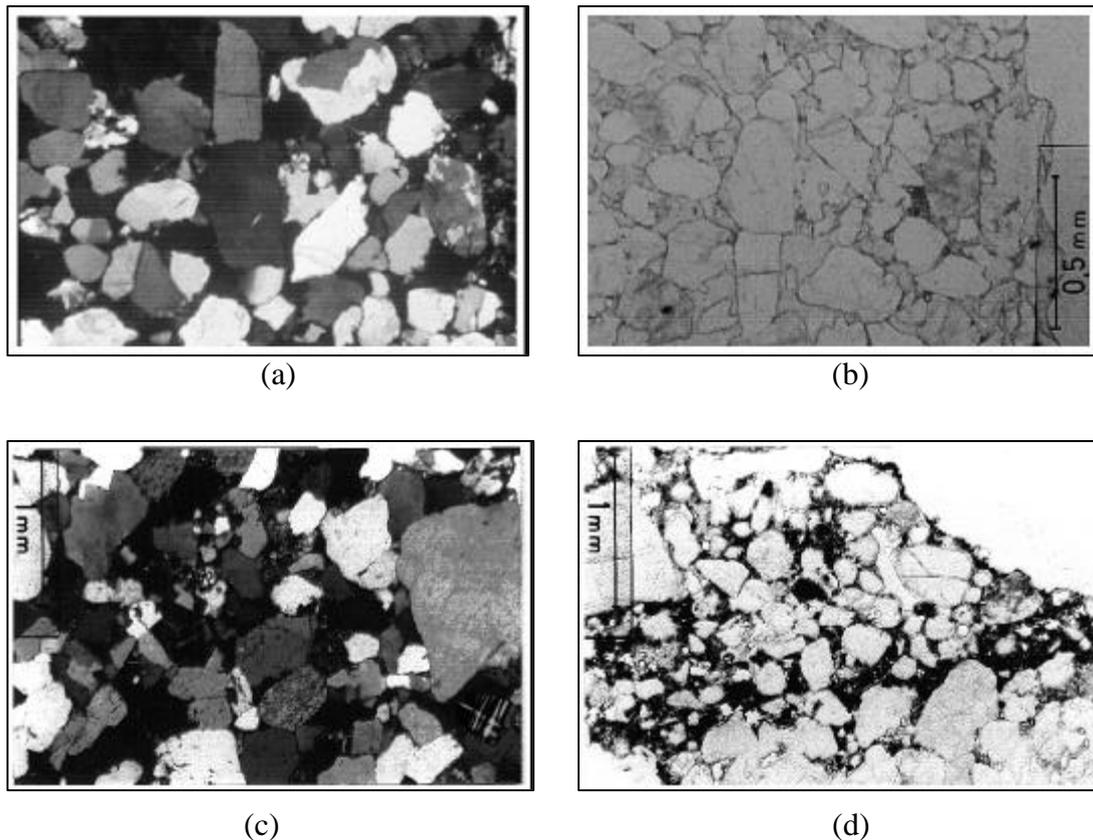


Abb.7.2.2 Dünnschliffaufnahmen der Proben vom Bode-Museum ((a),(b)) und des weissen Sandsteins der Nationalgalerie ((c),(d))

(a) Innenzone (+ Pol): K-Feldspat (Mikroklin), (b) Nähe der Oberflächenzone (// Pol): Vertiefung der schwarzen Schicht bis zur Innenzone, (c) Innenzone (+ Pol), (d) Nähe der Oberflächenzone (// Pol)

In der Nähe der Kruste bildet sich oft eine geschädigte Zone mit einem stark gelockerten Korngefüge. Vertiefungen der schwarzen Zone wurden mit einer Stärke von bis zu 2,5 mm beobachtet (Abb.7.2.2(b)). Sie besteht in der Regel aus Fremdpartikeln und Verwitterungsmineralen (z.B. Gips;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), die sich an der Gesteinsoberfläche anlagern, bzw. dort entstehen. Dabei wird die Gesteinsoberfläche weitgehend geschlossen und ein Feuchtigkeitstransport sowohl in den Stein als auch aus dem Stein behindert.

Alle Proben, die den weissen Sandsteinen der Nationalgalerie entnommen wurden, zeigen einen fast reinen Quarzsandstein mit direkter Kornbindung sowie untergeordnet kieseligem Bindemittel mit nur sehr kleinen Mengen an Tonmineralen. Die Quarzkörner sind fein bis grob im Bereich von bis zu 0,6 mm und gut gerundet. Ein untergeordnetes Maß an Fe-Oxiden und Tonmineralen erscheint an den Korngrenzen. Die Tonmineralien scheinen dabei frisch und nicht umgewandelt zu sein. Feldspat ist nicht vorhanden, sehr selten sind Hellglimmerleisten (Muskovit), Hornblende

und opake Mineralien (vereinzelt Schwermineralkörner) zu finden. In der Nähe der Oberflächezone wurde eine schwache Umwandlung der Originalmineralien und keine schwarze Schicht beobachtet (Abb. 7.2.2(c),(d)).

### **7.2.1.2 Roter Nebraer Sandstein der Nationalgalerie (NG)**

Der Roter Nebraer Sandstein der Nationalgalerie ist im Allgemeinen ein feldspatführender, gering glimmerführender Quarzsandstein mit kieseligem Bindemittel und tonig-serizitischen bis tonig-limonitischen Porenfüllungen. Sie unterscheiden sich in etwas wechselnden Korngrößen, färbenden Pigmenten und in einheitlichem oder schichtig aufgebautem Gefüge.

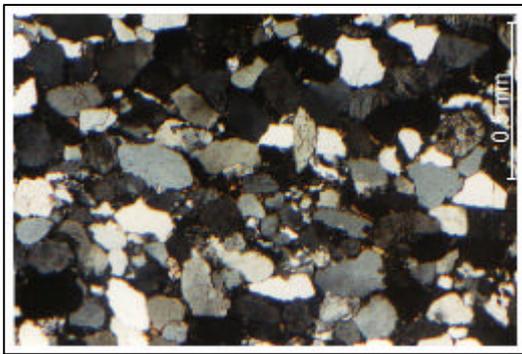
#### **Den Fassaden der Südostseite entnommene Proben (NG-SE)**

In den von der Südostseite der Nationalgalerie stammenden Proben treten außer Quarz als Hauptbestandteil folgende Mineralien auf: Feldspat, Tonminerale, Gesteinsfragmente (tonmineralische, quarzische), Glimmer. Durch Röntgendiffraktometrie wurde der Feldspat als Orthoklas und Mikroklin, die Tonminerale als Kaolinit identifiziert. Die Gefüge sind ziemlich dicht und gut sortiert, mit durchschnittlich feinkörnigen und überwiegend gut gerundeten Quarzbestandteilen (im Durchmesser bis zu 0,4 mm). Der Feldspat in den Proben ist meist unveränderter Orthoklas und seltener rechteckiger Mikroklin. Wenige tonige Substanzen finden sich meist an den Korngrenzen. Verwitterte Biotite wurden je nach Probe weniger oder häufiger gefunden (Abb.7.2.3(a),(b)). Erzkörner (Eisenmineralien) wurden an den meisten Korngrenzen ermittelt. Diese Minerale können aufgelöst und zur Oberfläche transportiert werden, wo sie dann durchsickern. Die meisten Minerale der Oberfläche sind so klein, daß außer dem Charakter der Hauptzone und den Interferenzfarben keine weiteren optischen Daten ermittelbar sind.

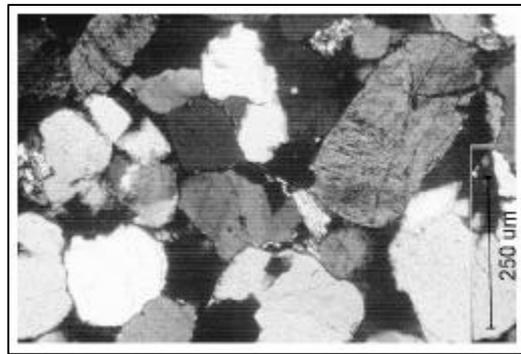
Die schwarze Zone tritt auf der nach außen weisenden Seite der äußeren Kornlage auf, ihre Vertiefungen reichen bis unter die Mineralien der Innenzone (Abb.7.2.3(d)).

Das Gefüge der stark verwitterten Probe ist homogen, ihre Körner sind rundlich und völlig isoliert (Abb.7.2.3(c)). Einzelne Quarzkristalle, die Hauptbestandteile, sind stark rissig und besitzen Größen mit einem Durchmesser bis zu 0,7 mm. Die vorhandene Porenräume sind oft mit neugebildetem Quarz ausgefüllt. Die meisten der Körner sind von sehr dünnen Rändern, die aus einem tonig-serizitischen Mineral bestehen, umgeben. Die Änderung des Feldspats ist offensichtlich. Orthoklas ist demzufolge als primär vorhandener Feldspat in der Überzahl, Mikroklin tritt nur untergeordnet auf. Daraus resultierend handelt es sich bei den Mineralumwandlungen fast ausschließlich um Se-

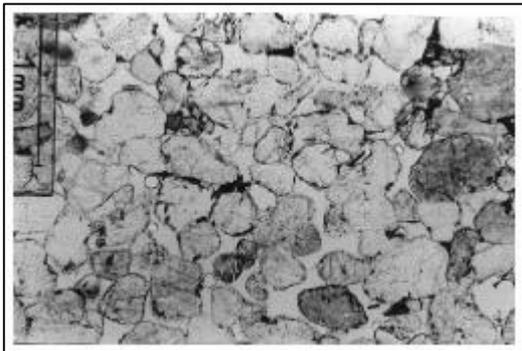
rizitisierungen und nur untergeordnet um Kaolinisierungen. Dies bestätigt die Rolle chemischer Verwitterung für die Verschlechterung der Struktur des Steins.



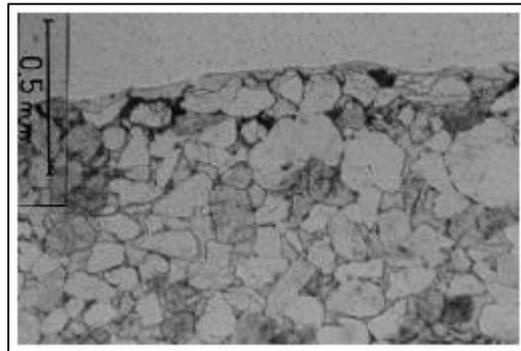
(a)



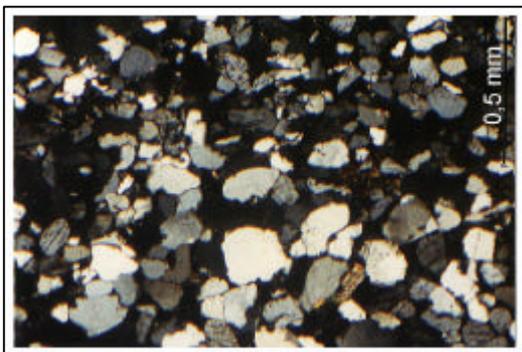
(b)



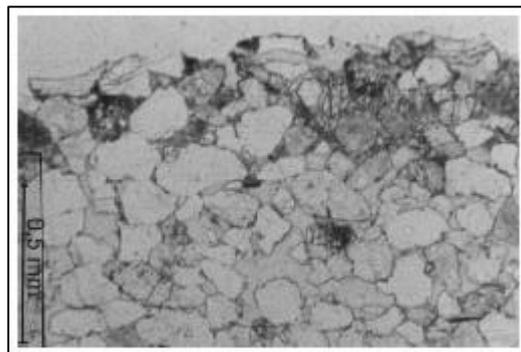
(c)



(d)



(e)



(f)

Abb.7.2.3 Dünnschliffaufnahmen der untersuchten Proben des roten Nebraer Sandsteins (a), (b), (c), (d) von der Südostseite stammende Proben; (a), (b) Innenzone der normalen Probe (+ Pol), (c) Innenzone der stark verwitterten Probe (// Pol), (d) Nähe der Oberflächenzone (// Pol): Vertiefung der dünnen schwarzen Schicht bis zur Innenzone (e), (f) Gefüge der von der Nordwestseite stammenden Proben; (e) Innenzone (+ Pol), (f) Nähe der Oberflächenzone (// Pol): Vertiefung der dünnen schwarzen Schicht bis zur Innenzone

Diese Verschlechterung ist das Ergebnis der Transformation der konstituierenden Minerale zu anderen Mineralen, die für mechanische Belastung und Auflösung anfälliger waren. Einige Glimmer (Biotit, Muskovit/ Serizit) zeigen an den Rändern (Korngrenzen) deutliche Anzeichen von Tonmineralisierung mit anomalen Interferenzfarben. Kleine Biotitpartikel liegen häufig auf der Feldspatoberfläche vor. Auch konnte idiomorpher Zirkon als akzessorisches Mineral in geringen Mengen festgestellt werden.

In den schwarzen Oberflächen ist in Reinform vorhandener Gips schwer zu identifizieren, da er meist nur im Gemisch vorliegt. Die Quarzkörner sind gerissen und Fremdpartikel sind in Poren und Risse eingewandert.

### **Den Fassaden der Nordwestseite entnommene Proben (NG-NW)**

Im Vergleich zu den Proben der Südost-Fassaden bilden die Körner der aus der Nordwestseite stammenden Proben ein locker gepacktes und heterogenes Gefüge, wobei zwischen ihnen viel freier Porenraum verbleibt. Die Körner sind fast getrennt oder an einzelnen Kontaktstellen durch geringe Mengen an Quarz- und Feldspatzement miteinander verbunden. Angrenzend an den Porenraum gibt es dünne Überzüge aus Tonmineralen, die auch als Neubildung im Porenraum auftreten. Die Eisenminerale treten je nach Proben unterschiedlich auf. Die Risse in den Quarz- und Feldspatkörnern verlaufen in der Mehrzahl in paralleler Ausrichtung zur Gesteinsoberfläche (Abb.7.2.3(e)).

In der Oberfläche wurden Mineralumwandlung und schwarzer Schmutz von relativ feinkörniger Substanz sowie Gips gefunden. Der Gips wächst dabei über die Gesteinsoberfläche hinaus (Abb.7.2.3(f)).

#### ***7.2.1.3 Putzmörtel der Nationalgalerie (NG-EK)***

Wie auf dem Foto gesehen werden kann (Abb.7.2.4(a)), ist Quarz in allen untersuchten Putzmörtel-Proben das Hauptmineral. Die Gesamtheit aller enthaltenen Substanzen ist heterogen: So sind Quarzkristalle, grobe Fragmente des fossilführenden Kalksteins, braune, gerundete, eisenreiche Körner und schwarzfarbige Bindemittel zwischen den Körnern festzustellen (Abb.7.2.4(b)).

#### ***7.2.1.4 Muschelkalkstein vom Pergamon-Museum (PM)***

Die Kristallstruktur des untersuchten Kalksteins ist ziemlich kompakt. In der wechselhaften Schichtung, die sich je aus Schichten mit großen oder kleinen Körnern zusammensetzt, befinden sich zwischen diesen Schichten Risse. Überwiegende Bestandteile sind Schalenreste.

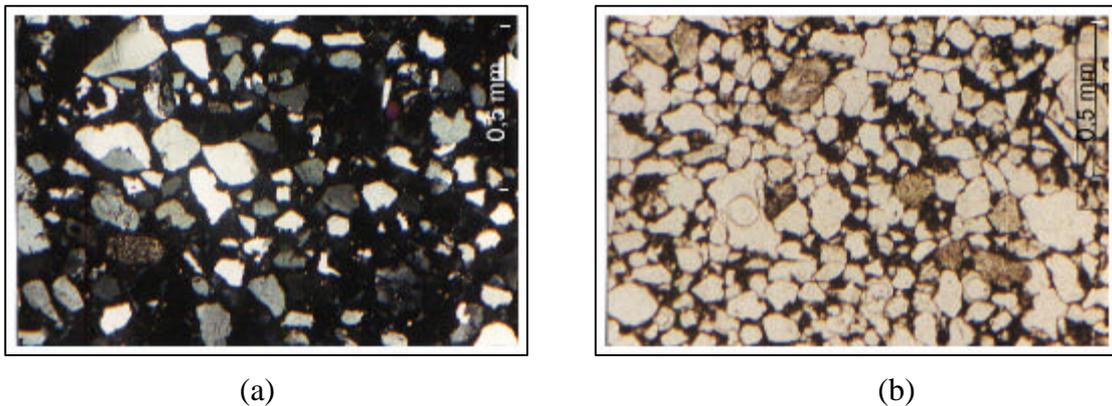


Abb.7.2.4 Dünnschliffaufnahmen der Putzmörtel der Nationalgalerie

(a) Innenzone der rotfarbigen Probe (+ Pol), (b) (// Pol)

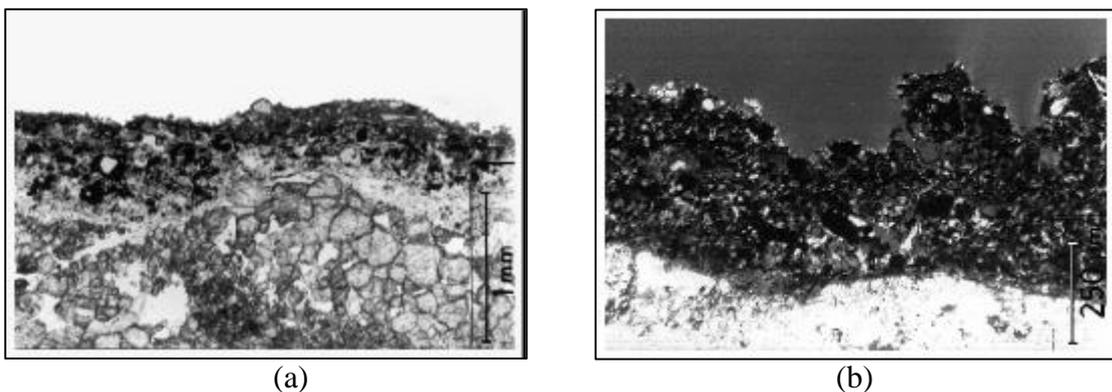


Abb.7.2.5 Dünnschliffaufnahmen des Kalksteins vom Pergamon-Museum

(a) Nähe der Oberflächenzone (+ Pol), (b) Vergrößerte Ansicht der (a) (+ Pol)

Internstrukturen sind aufgrund von Wachstum sparitischen Zements nicht mehr erkennbar, sie sind meist von mikritischen Säumen mit Größe im Millimeter-Bereich (stark variierend, meist 4 bis 8mm) umgeben. Bindemittel ist überwiegend sparitischer Zement, z. T. auch Mikrospartit. Die Porengröße beträgt im Mittel 0,1 mm (kleine Mesoporen), Zwickelporen sind häufig vorhanden, ebenfalls Partikellösungs- und Hohlformporen mit recht inhomogener Verteilung (Abb.7.2.5(a)).

In den die schwarze Krusten enthaltenden Proben wurden die Umwandlung der Originalminerale zu Gips in der Grenze zwischen dem Stein und der schwarzen Krusten gefunden.

In den die dünne schwarze Schichte enthaltenden Proben ist der Kontakt zwischen dem Stein und der schwarzen Schicht äußerst klar und Übergangslos. Die schwarze Schicht (mit einer unregelmäßigen, durchschnittlichen Dicke von 200-500 µm) besteht aus Fremdpartikeln wie anthropogenen Substanzen (z.B. sphärischen Kohlenstoffpartikeln) als auch restlichem Kalkspat, Quarz und Feldspat. Einen großen Anteil zu den Fremdpartikeln, wie z.B. unregelmäßige Quarzkörner, trägt häufig der Staub bei. Differenziert nach Partikelgruppen handelt es sich dabei um biologische (Pflanzenreste, Pollen), anorganische amorphe sowie anorganische kristallisierte Partikel (z.B. Ruß und opake Partikel sowie rostartige Stäube wie Eisenoxid u.a.). Hinzu kommen schwarze Partikel mit differierender Gestalt und Größe, deren Ursprung sehr unterschiedlich interpretiert wird (Abb.7.2.5(b)).

## 7.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Das rasterelektronenmikroskopische Verfahren (REM) dient vor allem bei rauhen Oberflächen zur Beschreibung von Gefügeveränderungen und der verschiedenen auftretenden morphologischen Erscheinungsformen. Oft werden aufgrund ihrer kleinen Größe einige der Bestandteile vom Bereich der optischen Mikroskopie an REM übergeben.

Parallel zum lichtmikroskopischen Verfahren für das Gefüge sind die Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop, das eine höhere Auflösung erreicht, betrachtet worden. Ein Tiefenprofil von relativen Konzentrationen wird durch EDX über einer senkrecht auf der Steinoberfläche gemachten Probe erhalten.

### 7.2.2.1 *Weisse Sandsteine von Neuem Museum (NM), Säulenhallen (SH), Bode-Museum (BM) und Nationalgalerie (NG-ES)*

#### **Weisser Sandstein des Neuen Museums (NM)**

Auf der REM-Aufnahme ist zu erkennen, daß der zugängliche Porenraum ein System von Platten-spalt-poren darstellt. An den Korngrenzen der Quarzkörner in den Innenzonen wurden umgewandelte Tonmineralien nachgewiesen. Im weiteren konnten eine Auflösung des Bindemittels, Mineralneubildungen und Änderung der Porenraumverhältnisse an dieser Probe nicht nachgewiesen werden (Abb. 7.2.6(a)).

Abbildung 7.2.6(b) zeigt die schwarze Schicht des Neuen Museums, ihre Dicke beträgt zwischen 10 und 70 µm. Die EDX-Analyse der Oberflächenzonen zeigte eine hohe Konzentration von Si

und eine geringe von Ca und Fe - wahrscheinlich als eine Folge der chemischen Änderung und des Standortwechsels von Kationen sowie der Ablagerung der Luftstäube auf den Oberflächenbereichen.

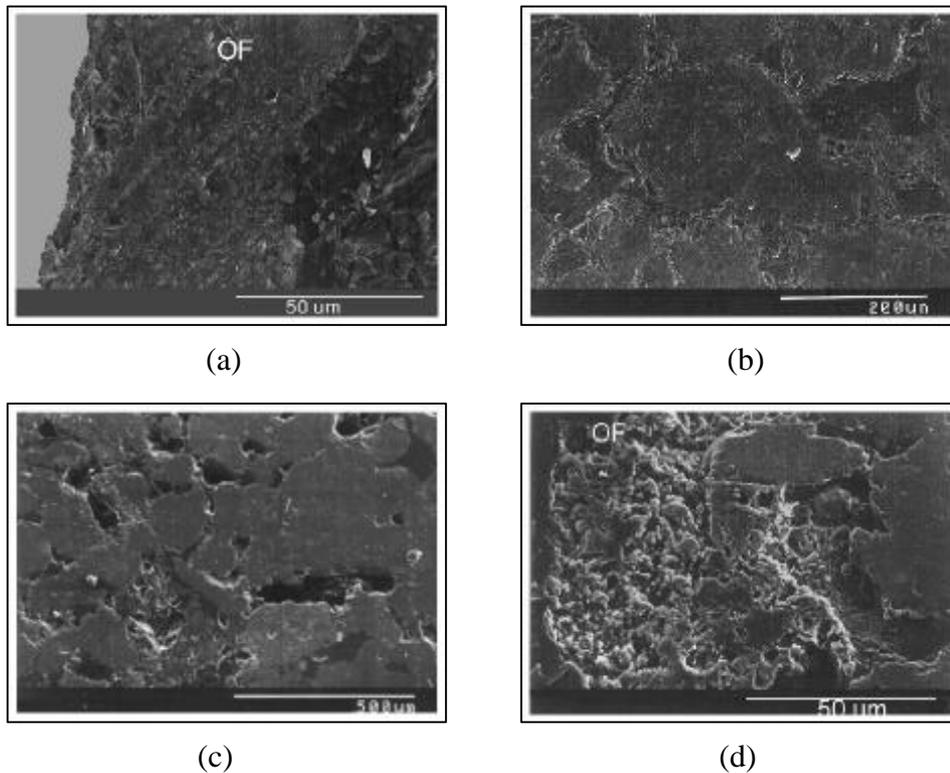


Abb. 7.2.6 REM- Aufnahmen; polierter Querschnitt von einer quarz-zementierten Sandsteinprobe des Neuen Museums((a),(b)) und der Säulenhallen ((c),(d))

(a) dünne schwarze Schicht, (b) typisches Gefüge der Innenzone, große Porenräume, Mineralumwandlung (Tonminerale) an der Grenze des Quarzkorns, (c) Korngefüge bei weitergehender Binde-mittelauflösung. (d) Oberflächenbereich; Mikrongröße sphäroider Partikel, diese an Ca, Si, Al und O reichen Partikel sind durch Verbrennen von Öl entstanden

### **Die Proben der Säulenhallen (SH)**

Auf Abbildung 7.2.6(c) sind große Porenwickel zwischen den Mineralkörnern in einer feldspatführenden Probe der Säulenhallen zu erkennen. Dieser Porenraum tritt mengenmäßig aufgrund des mikroskopischen Eindruckes hinter den großen Poren zurück.

Im Porenraum wurden fortgeschrittene Bindemittelauflösung sowie Quarz- und Feldspatkristalle mit kleiner Größe nachgewiesen. Tonminerale sind auf Feldspatkörnern gewachsen, die als Relikte in unterschiedlichen Auflösungsstadien (serizitisierte Kalifeldspäte) auftreten.

In der Nähe der Oberflächenzone wurden korrodierte Kornformen der Feldspäte sowie Quarz gefunden (die Auflösung und Fracturing wurden im Allgemeinen nicht nur auf der Oberfläche von Feldspat, sondern auch auf dem geochemisch stabilen Quarz nachgewiesen).

Die EDX-Analyse zeigt, daß im Vergleich zur unverwitterten Zone die Krusten höhere Konzentrationen an Fe, P, Ca, K, S und Cl in sich bergen. In den Krusten wurden Gipskristalle und sphärische Partikel von mineralischen Fragmenten und von Schadstoffen gebildet. (Abb.7.2.6(d)).

### **Proben vom Bode-Museum (BM)**

In den Proben vom Bode-Museum können Korngefüge bei weitgehender Bindemittelauslösung gefunden werden. Nur noch feinkristalline Bindemittelreste (freiliegende Sandkörner durch Auflösung von umliegender Matrix) wurden beobachtet (Abb.7.2.7(a)). Die Feldspate zeigen einen niedrigen Grad der Verwitterung (Abb.7.2.7(b)). Größere Leerstellen in der durch eine einheitliche Korngröße ausgezeichneten Struktur sind durch kleine Kristalle ausgefüllt. Das Porengerüst von Kristallingesteinen kann man somit auf Luftablagerung zurückführen

In der Oberflächenzone wurden mineralische Fragmente, die eindeutig auf Steinsubstrat beruhen, gefunden (Abb.7.2.7(c)). Sind Krusten mitsamt Gesteinsmaterial vom Untergrund gelöst, so ist das ursprüngliche Interngefüge des Gesteins in der Regel aufgelöst und durch ein neues ersetzt. Das ursprüngliche korngestützte Gefüge ist in ein aus Gips bestehendes sekundäres Grundmasse- bzw. bindemittelgestütztes Gefüge übergegangen. Zudem hat sich eine sekundäre Porosität herausgebildet.

### **Die weissen Sandstein-Proben der Nationalgalerie (NG-ES)**

Für die Probe des weissen Sandsteins der Nationalgalerie ergab die SEM-Aufnahme, daß sich die Breiten der intrakristallinen Mikrorisse bis zu 10 µm innerhalb des Quarzes erstreckten. Ansonsten wurden keine verwitterungsbedingten Veränderungen im Porengefüge erkannt (Abb.7.2.7(d)). In den Proben wurden außerdem große Porenzwickel zwischen den Quarzkörnern charakterisiert.

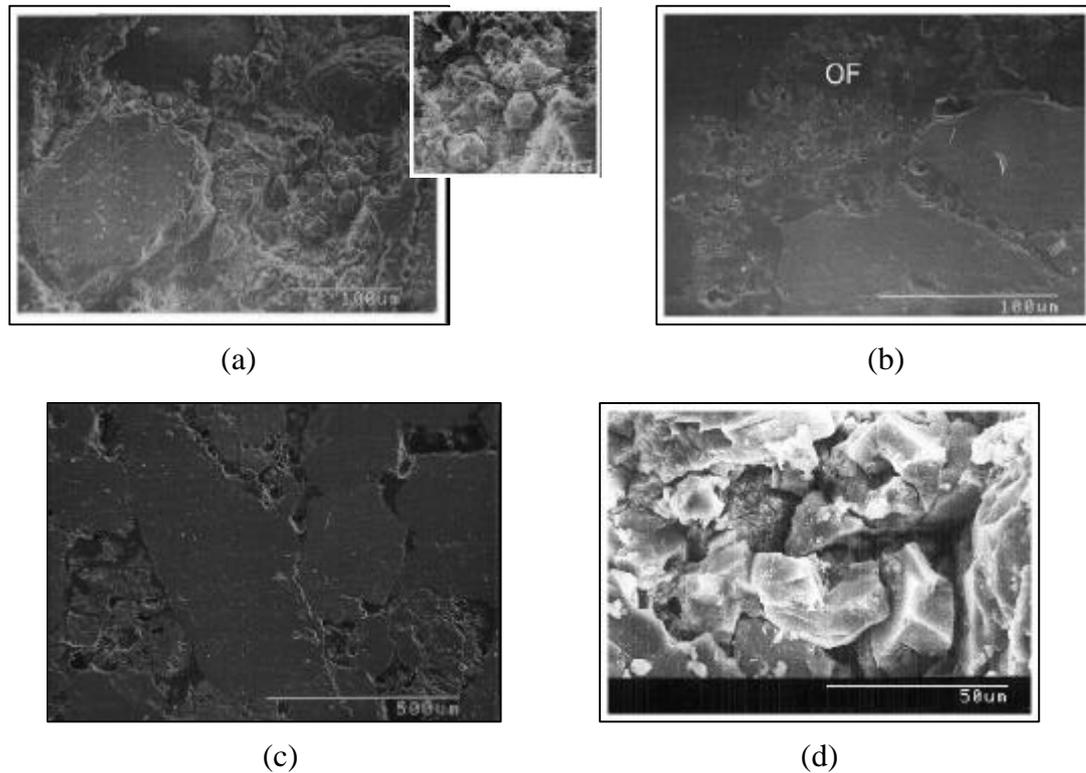


Abb.7.2.8 REM-Aufnahmen der Proben vom Bode-Museum ((a),(b),(c)) und von weissem Sandstein der Nationalgalerie (d).

(a) Typisches Gefüge, (b) Porengefüge bei fort geschrittener Bindemittelauflösung: Mit porösen Flugaschensphären von verschiedenen Größen und kleinem kugelförmigen Festkörper, stark überwuchertes, von gut kristallisiertem Kaolinit umgebenes Feldspatkorn, (c) Oberflächenzone, (d) Kornverband des weissen Sandsteins der Nationalgalerie im unverwitterten Zustand

### 7.2.2.2 Roter Nebraer Sandstein der Nationalgalerie (NG)

Feldspat und Glimmer zeigen einen hohen Grad der Verwitterung. In vielen Fällen wird der Umriß des Hauptsilikats nach totalem Gipsersatz immer noch erhalten, während sich andere Mineralien im mittleren Verwitterungsstadium befinden.

Auf der aufgerauhten Oberfläche des roten Nebraer Sandsteins wurden die häufigsten Ansammlungen des Gipses von einem Netz von Gipskristallen mit Flugaschen gebildet. Abbildung 7.2.8(a) zeigt, daß wesentliche Anteile an Gips und Kaolinit in der Oberflächenzone nachgewiesen wurden. Gips ist in verschiedenen Morphologien (Gestalt) vorhanden.; z.B. als eine Schicht von Lenticular-Kristallen, welche in den nach außen gerichteten Bereichen erodiert sind (bei der EDX-

Analyse wurden starke Peaks von Ca, S und Fe bestimmt) (Abb. 7.2.8(b)). Den Abschluß bilden Gipsrosetten (Rosenformen) oder sehr große, fast idiomorphe Kristalle (Abb. 7.2.8(c, e)). Durch parallel zu den nach außen weisenden Kristallflächen angeordnete Einschlüsse werden Wachstumsunterbrechungen belegt, außerdem sind mehrere tafelige Formen (Abb. 7.2.8(g)) sowie eine fast völlig sulfatierte Oberfläche (Abb. 7.2.8(h)) zu erkennen. Nach außen folgt eine Zone mit überwiegend dunklen Fremdpartikeln (sphärischen Partikeln: Flugaschen mit atmosphärischem Ursprung), die in Gips eingeschlossen sind. Im Gips eingeschlossen oder in den Interkristallporen finden sich Fremdpartikel unterschiedlicher Art, Gestalt und Größe. Die Flugaschen zeigen die zwei für sie typischen Morphologien und Kompositionen. Der eine Typ mit poröser Oberfläche enthält sphärische Partikel, die an C, S und Si sowie in gleichhohen oder niedrigeren Maßen an Al, Ca, Fe und K reich sind, den typischen Nebenprodukten von Fossiltreibstoffverbrennungsprozessen (Abb. 7.2.8(g,k)). Der andere Typ mit glatter Oberfläche enthält sphärische und pseudosphärische Mikrongrößen-Partikel (durchschnittlich 10 µm in Durchmesser), die an Si und Al (mit einer Aluminosilikat-Struktur) und in gleichhohem oder niedrigerem Maß an K, Fe, Ca, Ti reich sind. Dieser Typus ist vermutlich ursprünglich auf Kohleverbrennung zurückzuführen (Abb. 7.2.8(i)). Der sowohl im Porenraum als auch auf der Oberfläche gefundene Gips wirkt als ein Beschleuniger des Verwitterungsprozesses. Die Gipskristallisation führte zu einer Zerstörung des Korngefüges. Obwohl Luftpartikel an einer Oberfläche haften können, können sie immer noch Salze bilden, welche diese Partikel zusammen- und zum Substrat zu binden helfen. Einige Flugaschen enthalten selbst Gips oder anderes nicht-verbranntes Material, das aufgelöst und wieder deponiert werden kann, um wiederum Gips durch die Wirkung von atmosphärischen Schwefeloxiden zu bilden. Fischer et al. weisen auf die Formung von Gipskristallen auf Kohleflugasche hin.[91] Del Mont et al. zeigen, daß in der durch Ölverbrennung entstandenen Flugasche Magnesium- und Vanadiumsulfat als die Hauptzusammensetzungen der Kristalle auftreten.[68] Die hochspezifische Oberfläche der Flugaschepartikel sowie deren mögliche katalytische Wirkung bei der Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> können zu Reaktionen an der Krustensubstrat-Abschnittstelle beitragen.[55] Eine weitere Quelle von Salzen ist durch sauren Regen aufgelöster Mörtel. Dies ist für Sandsteine besonders wichtig, da sie im Allgemeinen poröser als Kalksteine sind und nahe der Oberfläche die Salze enthaltende Lösung absorbieren können. Die Wanderung von Wasser von den Vorderseiten durch die Kruste bis in die Nähe des Oberflächensubstrats kann ebenfalls Salz liefern.

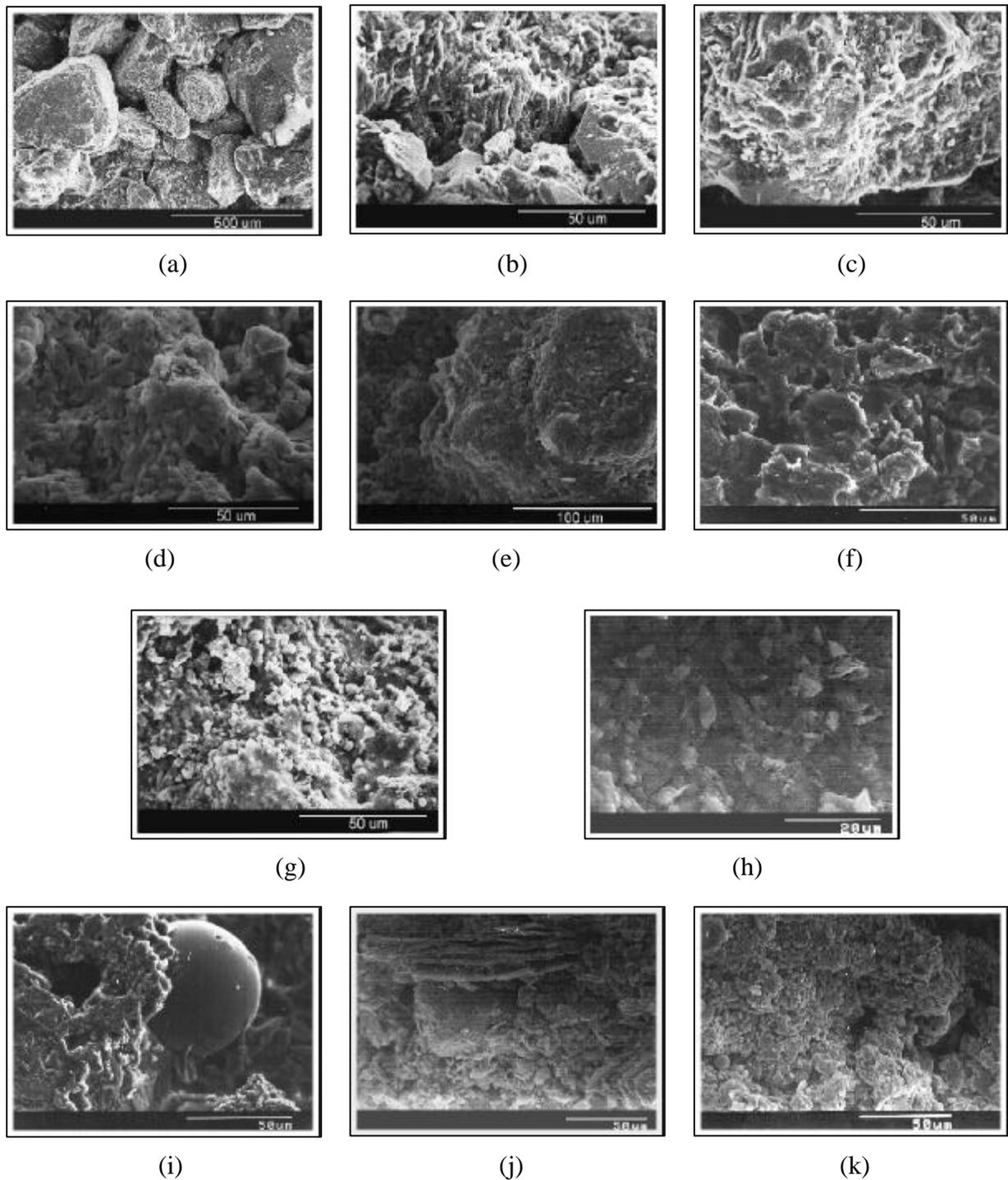


Abb.7.2.8 Aufgerauhte Oberfläche der Nebraer Sandsteine

- (a) Mit mikrongroßer eisen-reicher Komponente bedeckte Oberfläche  
 (b),(c),(d),(e),(f),(g),(h) unterschiedlich gebildete Gipskristalle  
 (i) Partikel aus Kohleverbrennung - glatte Kugel  
 (j), (k) Partikel aus Ölverbrennung - poröse Kugel

### 7.2.2.3 Putzmörtel der Nationalgalerie (NG-EK)

Eine Anzahl von Brüchen und Mikrorissen, die parallel zur Steinoberfläche bis zu einer Tiefe von mehreren mm verlaufen, wurden in den Putzmörtel-Proben der Nationalgalerie gefunden. Zwischen dem Bindemittel (Zement) und den Mineralkörnern wurden größere Risse gefunden.

Die EDX-Analyse zeigt für die Bindemittel starke Peaks von S und Si. Die Mineralkörner zeigten keine Verwitterungserscheinungen.

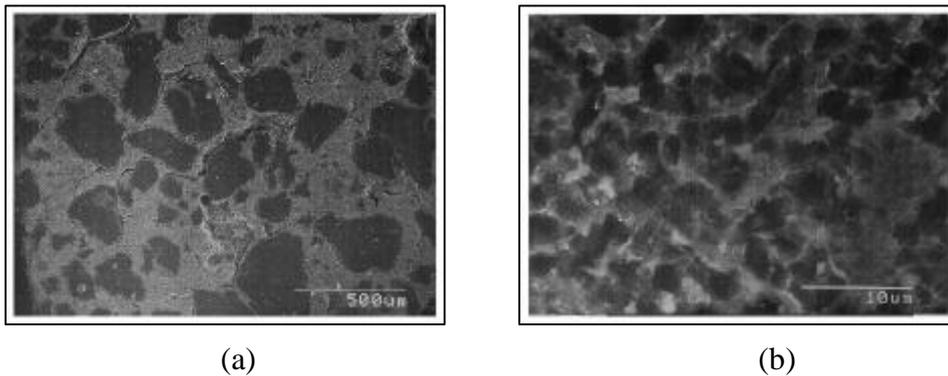


Abb.7.2.9 REM-Aufnahmen der Putzmörtel-Proben

- (a) die homogenen, feinkörnigen Quarzkörner und Binde-Materialien
- (b) Vergrößerte Ansicht von (a) zeigt die Bindemittel

Die Mikroanalyse auf den Kohlenstoffpartikeln zeigt die Gegenwart von großen Mengen an Kalzium und Schwefel, was auf die Gegenwart von Gips hinweist.

Der Überschuß an Schwefel in Bezug auf das stöchiometrische Verhältnis zwischen Kalzium und Schwefel deutet darauf hin, daß während der Verbrennung von Treibstoff eine Adsorption von Schwefelverbindungen auf der Oberfläche von Kohlenstoffpartikeln stattfinden kann.

Direkt hinter der Oberfläche verändert sich das Gefüge des Kalksteins infolge von Verwitterungseinflüssen kaum.

Für die eingesickerten Proben, die wenig oder keine schwarze Schicht enthalten, zeigt die EDX-Analyse Ca als Hauptbestandteil und S in geringen Maßen an. Zwar konnte Gips in Kristallform nicht direkt gefunden werden, doch weisen die beiden letztgenannten Elemente auf die Gegenwart von Gips hin.

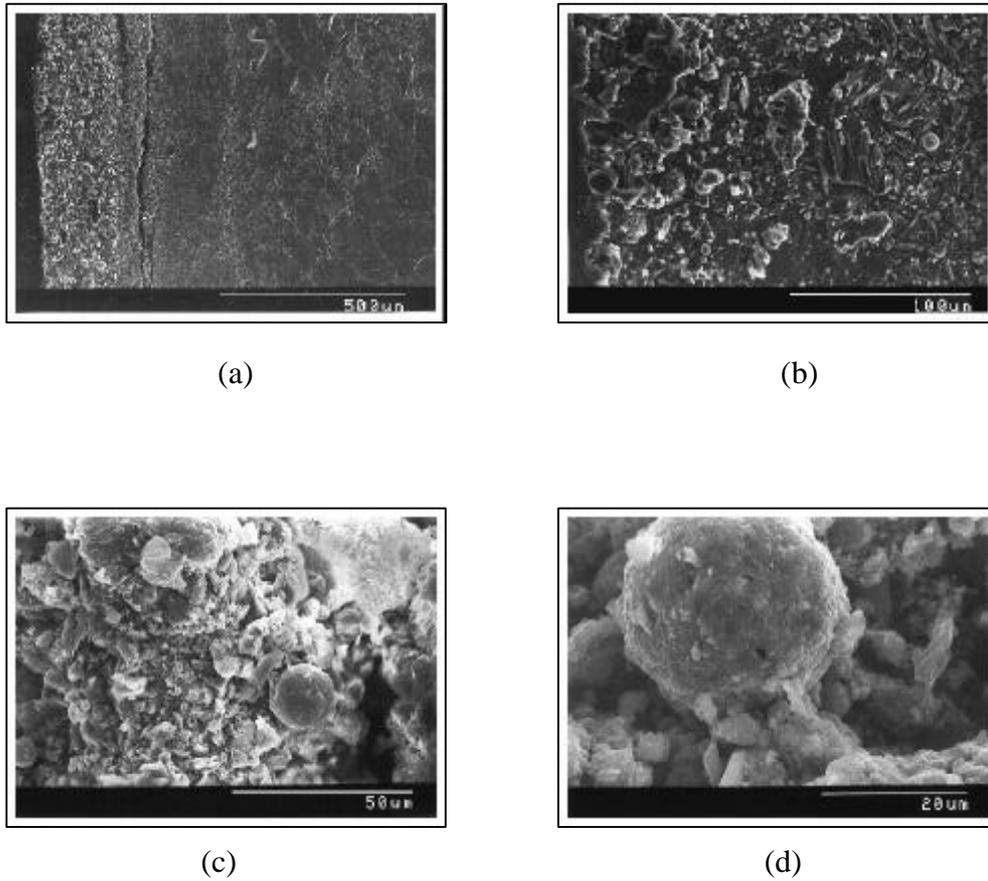


Abb.7.2.10 REM-Aufnahmen der Proben vom Pergamon-Museum

- (a) Schnittstelle zwischen schwarzer Schicht und Innenzone
- (b) Vergrößerte Ansicht von (a) zeigt schwarze Schicht
- (c),(d) REM-Photo von Partikeln von Schadstoffen
  - (c) glatte und poröse Oberflächenpartikel
  - (d) Vergrößerte Ansicht von (c)

## 8. Schlußfolgerungen

Der Hauptuntersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit lag im Zusammenhang zwischen der Sorte des Baugesteins und ihrem jeweiligen Verwitterungszustand, d.h. der Frage, wie die unterschiedlichen Gesteinseigenschaften bezüglich verschiedener Verwitterungsarten jeweils die Anfälligkeit der Steinsorten bedingen.

Die aus fünf Gebäuden bestehende Museumsinsel weist dafür besonders geeignete Charakteristika auf: Sie ist mit verschiedenen Steinsorten (v.a. Natursteine) verbaut und dabei hohen Witterungsbedingungen ausgesetzt. Dadurch zeigen sich auf den Gebäudeoberflächen nach - gemessen am relativ jungen Alter der Gebäude - kurzer Zeit unterschiedliche Verwitterungserscheinungen mit relativ starken Schädigungen. Darunter sind die Herausbildung einer schwarze Kruste sowie einer dünnen schwarzen Schicht besonders augenfällig. Bezüglich ihrer Lage am Gebäude sind diese Schwarzfärbungen in dem vor direktem Regen geschützten Bereich anzutreffen, während die Proben, die aus dem offenem Regen ausgesetzten Bereich stammen, meist die Originalfarbe oder diese in gebleichtem Zustand beibehalten. Für alle Gebäude gelten dabei die fast gleichen mikroklimatischen Bedingungen.

Die meisten Arten physikalischer Verwitterung und alle Arten der chemischen Verwitterung sind an das Vorhandensein von Wasser im Gestein gebunden. Physikalische Faktoren wirken hauptsächlich auf das Gesteinsgefüge, dessen Zersetzung durch mechanische Einwirkungen verursacht wird. Im Vergleich zu den Kalksteinen wurden in den untersuchten Sandsteinen eine höhere Porosität und Wasseraufnahmefähigkeit gezeigt. Innerhalb der untersuchten Sandsteine wiesen die vom Neuen Museum stammenden Postaer Sandsteine sowie die roten Nebraer Sandsteine, die aus der Nordwestseite der Nationalgalerie stammen, diese Eigenschaften am ausgeprägtesten auf. Während sich die Steinsorten insgesamt bezüglich Porosität und gesamter Wasseraufnahmefähigkeit voneinander unterschieden, galt gleichzeitig für alle Gesteine, daß beide Eigenschaften in den jeweiligen Oberflächenbereichen höher als in den unbeschädigten Proben waren. Die hohe Porosität kann eine geringe Festigkeit aufweisen, da hier nur eine geringe Zahl von Kornkontakten und Brückenbildungen vorliegt. Bei porösen Sandsteinen dringt entsprechend viel Feuchtigkeit aus der Luft und aus dem Boden ein. Die dabei mitgeführten Salze werden im Inneren gelöst, zerstören dort zum Teil das Bindemittel und werden im Verlauf der Austrocknung an die Gesteinsoberfläche transportiert. Dort lagern sie sich infolge der Verdunstung des Wassers ab. Der berechnete erhöhte Sättigungsgrad in der verwitterten Sandsteinoberflächenzone läßt sich durch die „aufgeweiteten“ Porenräume gut erklären. Durch die vergrößerten Porenkanäle kann bei normaler Be-

regnung im Verhältnis mehr Wasser in den Porenraum eindringen, als dies bei einem frischen Gestein möglich ist. Im Fall der untersuchten Proben war die kapillare Wasseraufnahmefähigkeit der Oberflächenbereiche immer höher als die der unbeschädigten Innenzonen, obwohl sie in einigen Fällen anfangs durch die dünne schwarze Schicht verringert wurde. Der hohe Wasseraufnahmekoeffizient  $w$  des Oberflächenbereichs weist darauf hin, daß Niederschlagsfeuchte mit den darin angereicherten Schadstoffen in beträchtlichem Umfang in kurzer Zeit aufgenommen werden kann. Die Trocknung wird durch die Krusten behindert, so daß hinter den äußeren Krusten mit einem erhöhten Feuchterückhaltevermögen zu rechnen ist.

Aufgrund der geringeren Saugfähigkeit der untersuchten dichten Kalksteine ist bei ihnen der Angriff auf die Oberfläche vermutlich nur begrenzt. Der Stein behält zwar im Inneren seine originale Festigkeit, chemisch gelöste Bestandteile der Oberfläche werden entweder sofort wieder abgewaschen oder bilden eine lockere Kruste. Allerdings verliert der Stein allmählich an Substanz, erkennbar an mehrenden oder ausgewaschenen Oberflächen, bei dichten Kalken an schwarzen Überzügen oder Ablagerungen von Gips und Staub. Im Vergleich zu ihrer geringen Wasseraufnahmefähigkeit haben die untersuchten Kalksteinproben einen hohen Sättigungswert gezeigt. Obwohl die Frostempfindlichkeit von Gesteinen normalerweise mit dem Sättigungsgrad steigt, reichen die hier festgestellten Werte für Kalkstein nicht aus, um ihn als frostgefährdet bezeichnen zu können.[131]

Für alle untersuchten Steinsorten kann vermutet werden: Wird der Porenraum durch andere Verwitterungseinflüsse vergrößert, so nimmt auch die Reaktionsfläche für chemische Verwitterung zu. Hierbei führt sodann anthropogen verursachte Schadgas- und Staubimmission zu einer verstärkten chemischen und Salzverwitterung. Zu nennen sind hier die Hydrolyse mineralischer Komponenten, Oxidations-, Reduktionsreaktionen, Ionenaustausch, Reaktion mit Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden sowie Lösungsprozesse. In den schwarzen Krusten wurden starke Konzentrationen von  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$  nachgewiesen. Der Salzuntersuchung zufolge wurden diese beiden Oxide meistens als leicht wasserlösliche Salze (hoher Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen) gebildet, die Ergebnisse der Datenanalyse weisen auf die Möglichkeit von Gipsbildung hin; bezüglich der Kationen korreliert die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration mit der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration, was Gips als wichtigstes Salzmineral bestätigt. Da die unbeschädigten Innenzonen im Fall der untersuchten Sandsteine geringe Konzentrationen an den o.g. Elementen enthalten, kann für diese Steinsorte vermutet werden, daß die Elemente nicht durch Mineralienumwandlung entstanden sind, sondern hauptsächlich durch äußere Umwelteinflüsse angereichert wurden. Bezüglich der Oberflächen der Kalksteine ist der dort identifizierte hohe Ca-Gehalt - neben dem Beitrag des Antrages aus der

Außenluft - hauptsächlich auf die Reaktion vom  $\text{CaCO}_3$  im Stein mit Sulfat sowie mit  $\text{SO}_2$  zurückzuführen. Die hier vorgefundenen Schwefelanteile sind generell auf Außeneinflüsse zurückzuführen.

Der höhere Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Sandsteinoberfläche sowie die mineralogischen Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß sich ein Teil der Silikatminerale in Tonminerale umgewandelt hat und/oder, daß sich Stäube aus der Luft abgelagert haben. Der höhere Gehalt an  $\text{SiO}_2$  in der Oberfläche des Kalksteins kann auf quarzhaltige Stäube zurückgeführt werden. Der höhere Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{TiO}_2$  ist in den meisten schwarzen Zonen aller Steinsorten auffällig. Diesbezüglich ist festzuhalten, daß Minerale, die Eisen, Mangan oder Schwefel in einer niedrigen Oxidationsstufe enthalten, durch Einwirkung sauerstoffhaltigen Wassers höhere Oxidationsstufen dieser Elemente entwickeln.

Die aus der Nationalgalerie stammende stark verwitterte Kruste dürfte hauptsächlich auf den umfangreichen (Kriegs-) Schäden, Rissbildungen und grösseren Ausbrüchen an den Sandsteinen und einem dadurch verursachten Feuchtigkeitseintrag beruhen, der als für die auftretenden Salze ursächlich angesehen werden kann. Die stellenweise umfangreichen Mörtelergänzungen können zudem eine Quelle zur Bildung von Salzen darstellen. Die dabei gelösten Ionen werden nach außen geführt und verdichten die Steinoberfläche. Was hier im weiteren hindurchdringt, wird als Außenkruste abgelagert.

All diese chemischen Prozesse erzeugen die chemische Zersetzung der Körner und auch der Bindemittel.

Einen weiteren Gegenstand dieser Arbeit stellten die Schwarzfärbungen der Bausteine dar. An Gebäuden auftretende Krusten sind in den Städten durch Ruß und Staubeinlagerungen oft grauschwarz bis schwarz gefärbt. Darüber hinaus überwiegen in der Mehrzahl der Krusten deutlich schwarze Fremdpartikel unterschiedlichster Herkunft. Die durchgeführten Untersuchungen belegen, daß elementarer Kohlenstoff, einige organische Anteile und Eisenminerale, die sich während der Verwitterungsvorgänge auf der Oberfläche anreichern, die entscheidende Ursache der Schwarzfärbung sind. Die Kohlenstoffgehalte sind dabei eher gering. Mikroorganismen (Moose, Flechten, Algen, Pilze) siedeln sich bevorzugt auf ständig durchfeuchteten Bauteilen an. Obwohl typisch biogene Moleküle nicht gefunden wurden, ist zu erwähnen, daß wir in der Kruste eine Anzahl von Verbindungen gefunden haben, die indirekt biogenen Quellen zugeordnet werden können (wie Kohlenwasserstoff  $n\text{-C}_{29}$  : pflanzliches Wachs z.B. in Moosen und  $n\text{-C}_{12}\text{-C}_{19}$  : Mikroorganismen und pflanzliches Wachs). Desweiteren ist auch Eisen für die Dunkelfärbung der Krusten mitverantwortlich. Nach den vorgenommenen mössbauerspektroskopischen Untersuchungen han-

delt sich es um ein Gemisch aus Eisenoxiden und Eisenoxidhydroxiden, die weitestgehend amorph sind. Die hohe Anreicherung von Eisen in den Krusten kann nicht durch ihre Mobilisierung aus dem verbauten Gestein allein erklärt werden, vielmehr stellt sie einen Beleg für den großen Einfluß von Luftschadstoffen auf die Krustenbildung dar. Durch den Zufluß sauerstoffhaltiger Niederschlags- und Grundwässer oxidieren die Kationen mancher in den Natursteinen vorhandener Minerale. Wesentlich ist die Oxidation von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen, z.B. bei Eisenoxiden, Eisensulfiden, Eisencarbonaten. Diese dreiwertigen Eisenverbindungen sind braun gefärbt und erscheinen im Schadensbild an den Außenflächen der Bauwerke als häßliche Verfärbungen. Jedoch können Verfärbungen schon durch sehr geringe Konzentrationen hervorgerufen werden.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben bezüglich der Herkunft der an der Museumsinsel verwendeten Sandsteine (Schlesien, Sachsen) konnten durch petrographische Analysen bestätigt werden. Die im Tiefenprofil entnommenen Dünnschliffe wurden hinsichtlich ihres Mineralbestandes, ihres Porenanteils und des Zustandes der Feldspäte ausgezählt. In allen unverwitterten Zonen der weissen Sandsteinproben wurde Quarz als Hauptmineral, sowie in einigen Proben Spuren von Feldspäten und Tonmineralien gefunden. In der verwitterten Zone wurde Quarz als ursprüngliches Hauptmineral und Gips in der Eigenschaft als Neubildung ermittelt. Die Postaer Sandsteine wiesen im Vergleich zu den anderen untersuchten Sandsteinarten einen geringen Gehalt an Nebenmineralen auf. Der Anteil an löslichen Elementen war in der Regel außerordentlich gering. Als Ursache ist hierzu deren direkte oder indirekte Bindung möglich. Bei der indirekten Bindung werden die Körner durch eine Matrix verbunden, die als Bindemittel kieselig oder tonig sein kann. Bei der direkten Bindung sind die Körner miteinander verwachsen. Dazwischen gibt es zahlreiche Mischformen. In Proben von der Nationalgalerie wurden runde Körner und verwitterte Glimmer gefunden. In der verwitterten Zone der Säulenhallenproben fanden sich viele Tonmineralien. Diese Tonmineralien liegen in Form von dioktaedrischen und trioktaedrischen Chloriten und Kaolinit vor. In der verwitterten Zone aller Proben lag ein erhöhter Grobporenanteil vor. Der Wünschelburger Sandstein des Bode-Museums besitzt ein inhomogenes Gefüge mit relativ grobem Korn. Im stark verwitterten Nebraer Sandstein wurden deutliche Unterschiede zwischen Partikeln und Matrix beobachtet. Zwischen ihnen sind viele große Poren zu erkennen. Der Rand des Kornes ist unregelmäßig, dort wurden Al, Si, S und Ca identifiziert. Die Anzahl der umgewandelten und abgelösten Feldspäte in den oberflächennahen Zonen weist auf eine intensivere Anlösung und Umwandlung hin. Eine Abnahme des Feldspatgehaltes im verwitterten, oberflächennahen Bereich im Vergleich zu wenig verwitterten, tieferen Bereichen kann auf die Weglösung und Umwandlung der Feldspäte am Bauwerk zurückgeführt werden. Mittels REM konnte ein Anlösungsgefüge von Tonmi-

neralen aufgezeigt werden. Fränkischer Muschelkalkstein besteht aus geäderten Schichten zwischen großen und kleinen Körnern. In seinem Gefüge wurden Risse gefunden. Die verwitterte Zone des Muschelkalksteins enthält Gips, der durch Umwandlung von originalem Kalkstein entstanden ist. In der inneren Zone der Kalksteinproben wurde Calcit als Hauptmineral und Quarz als Nebenbestandteil erfaßt. In ihren äußeren Zonen sind Calcit und außerdem Gips als Hauptminerale sowie Quarz als Nebenbestandteil analysiert worden. Ein hoher Calcitanteil wurde dabei in Gips umgewandelt.

In den verwitterten Zonen aller Steinsorten wurde Mineralumwandlung und eine Vertiefung der äußeren in die innere Zone beobachtet. Die Krusten weisen eine Stärke von 20 bis 500 µm auf. Unterhalb der erhaltenen Krusten finden sich gipsgefüllte Poren bis in Tiefen von 400 µm. Die Krusten bestehen zum größten Teil aus Gips, der durch Ruß und Staub vor allem in den Städten grau oder auch schwarz gefärbt ist. Meistens handelt es sich bei den organischen Materialien um Öl und um verwitterte runde Partikel. Die witterungsexponierten Profilrundungen sind hingegen frei von Gipskrusten. In diesen Partien befinden sich auch keine Schwefelanreicherungen im Gefüge.

Die Veränderungen und Schäden an den Bausteinen sind das Ergebnis einer komplexen Kombination der verschiedenen Verwitterungsarten. Durch ihre nachgewiesenen Eigenschaften kann die dünne schwarze Schicht der Oberfläche als eine Vorform der schwarzen Krusten angesehen werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können als Basis für anstehende Renovierungsarbeiten an den Gebäuden der Berliner Museumsinsel dienen. Hierbei ließen sich aus den Resultaten folgende Anregungen für den Erhalt der historischen Bausubstanz ableiten:

Eine eventuell erforderliche Reinigung sollte möglichst schonend durchgeführt werden. Als Ersatz für nicht mehr wiederherstellbare Steine sollten geeignete, möglichst verwitterungsbeständige Bausteine ausgewählt und eingesetzt werden. Darauffolgend müßte ein weiterer Feuchtigkeitseintritt in das Gestein verhindert werden. Die zu verwendenden Mörtel müßten in Porosität und Durchlässigkeit dem Naturstein gleichen sowie sich gleichmäßig in den Fugen verfüllen lassen. Diese genannten Anforderungen sollten schließlich bei der Feststellung und Entwicklung geeigneter Steinschutz- und Konservierungsmittel Berücksichtigung finden.

## **Anhangsübersicht**

- AT-1. Probenahme-Methode und Stammort
- AT-2(a). Hauptelemente in den untersuchten Proben (Gew.%)
- AT-2(b). Spurenelemente (ppm) und Glühverlustwerte (Gew.%) in den untersuchten Proben
- AT-3(a). Korrelationsmatrix der Hauptelemente und Spurenelemente in den Oberflächenzonen der Sandsteine
- AT-3(b). Korrelationsmatrix der Hauptelemente und Spurenelemente in den Krusten und dünnen schwarzen Schichten des Kalksteins
- AT-4(a). Auflistung der bei einer Messung verwendeten Anregungsbedingungen und ihrer Eigenschaften
- AT-4(b). Kalibrationsbereiche und Meßfehler der mittels RFA erfaßten Komponenten - bei "St. Line" wurde eine Gerade als Kalibrationsfunktion verwendet, bei "Intensity" erfolgte eine Korrekturrechnung nach Lucas-Tooth.
- AT-5. Die wasserlöslichen Salze in den untersuchten Proben (Gew.%)
- AT-6. Die nachgewiesenen organischen Verbindungen in den untersuchten Proben

## AT-1. Probenahme-Methode und Stammort

Probe-Nr	Stammort		Probenahme	Schadensformen	Farbe <sup>1</sup>
1	NM-S	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, TBL	Bk (2,5Y 2/0) d.Gy, vd.Gy (2,5Y 4/0, 3/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen, Absan- den	d. ye Bn (10YR 3/4)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/2)
2	NM-S	OF	Abkratzen	Verfärbung	d.gy Bn (10YR 4/2)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/2), Ye (10YR 7/6)
3	NM-F, OL	OF	Brechen	Absanden	Wh (10YR 8/1), Ye (10YR 7/8)
4	NM-F, OL	OF	Abkratzen	Absanden	I.Gy (10YR 6/1)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1)
5	NM-F, OL	OF	Abkratzen	Absanden	Ye (10YR 8/6)
		IN	Brechen		Ye (10YR 8/6)
6	NM-F, OL	OF	Abkratzen	Absanden	p.Ye (2,5Y 8/4), vp.Bn (10YR 7/4)
		IN	Brechen		p.Ye (2,5Y 8/4), vp.Bn (10YR 7/4)
7	SH-L	OF	Abkratzen	TBL	vd.Gy (2,5Y 3/0)
		IN	Brechen	I. Absanden	Wh (10YR 8/1)
8	SH-S	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten	vd.Gy (7,5YR 3/0)
		IN	Brechen	I. Absanden	Wh (10YR 8/1)
9	SH-S	OF	Abkratzen	TBL	vd. Gy (7,5YR 3/0)
		IN	Brechen	I. Absanden	p.Ye (2,5Y 8/4), vp.Bn (10YR 7/4)
10	BM	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, TBL Absanden	vd. Gy (10YR 3/0)
		IN	Brechen	Absanden	vp. Bn (10YR 7/3)
11	NG-SE	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten	vd.Gy (7,5YR 3/0)
		IN	Brechen	Absanden	gy Bn (7,5YR 5/6)
12	NG-SE	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, Schuppen	Bk (2,5Y 2/0)
		IN	Brechen	Absanden	gy Bn (7,5YR 5/6)
13	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten	vd. Gy (2,5Y 3/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	d.Bn (10YR 3/3)
		IN	Brechen		pk Wh (5YR 8/2)
14	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten Rißbildung	vd. Gy (7,5YR 3/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	pk Gy (7,5YR 6/2)
		IN	Brechen		pk Wh (7,5YR 8/2), pk Wh (5YR 8/2)
15	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten Rißbildung	vd. Gy (7,5YR 3/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	Bn (7,5YR 5/2)
		IN	Brechen		Pk (5YR 7/3)
16	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten Rißbildung	vd. Gy (7,5YR 3/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	Bn (7,5YR 5/2)
		IN	Brechen		Pk (5YR 7/4), pk Wh (5YR 8/2)
17	NG-SE	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, Absanden, Ausblüfung	vd. Gy (2,5Y 3/0, ) Pk (7,5YR 8/4)
		IN	Brechen		Pk (7,5YR 7/4)
18	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten Rißbildung	vd. Gy (7,5YR 3/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	Pk (7,5YR 8/4)
		IN	Brechen		Pk (7,5YR 8/4)
19	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten	d. Gy (7,5YR 4/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	Bn (7,5YR 5/2,5/3)
		IN	Brechen		Pk (7,5YR 8/2,8/3)
20	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Verfärbung, Absanden	p.Bn (10YR 6/3)
		IN	Brechen		Pk (7,5YR 8/2)
21	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Absanden	Gy (7,5YR 6/0)
		IN	Brechen		Pk (7,5YR 8/4)
22	NG-SE	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, Absanden	Bn (7,5YR 5/2)
		IN	Brechen		I.Bn (7,5YR 6/4)
23	NG-SE	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten Absanden	pk Gy (7,5YR 6/2)
		IN	Brechen		Pk (7,5YR 7/4)

Probe-Nr.	Stammort		Probenahme	Schadensformen	Farbe <sup>1</sup>
24	NG-NW	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten, TBL	vd. Gy (10YR 3/1)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	gy Bn (10YR 5/2)
		IN	Brechen		rd Ye (5YR 7/8)
25	NG-NW	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten, TBL	vd. Gy (10YR 3/1)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	gy Bn (10YR 5/2)
		IN	Brechen		rd Ye (5YR 7/6)
26	NG-NW	OF	Abkratzen	TBL Rißbildung	vd. Gy (7,5YR 4/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	rd Gy (5YR 5/2)
		IN	Brechen		rd Ye (5YR 7/8)
27	NG-NW	OF	Abkratzen	TBL	vd. Gy (7,5YR 4/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	rd Gy (5YR 5/2)
		IN	Brechen		l.Bn (7,5YR 6/4)
28	NG-NW	OF	Abkratzen	TBL	vd. Gy (7,5YR 4/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	pk Gy (7,5YR 6/2)
		IN	Brechen		Pk (5YR 7/4)
29	NG-NW	OF	Abkratzen	I. Schwarzkrusten, Ab- sanden,	vd. Gy (7,5YR 4/0,3/0)
		IN	Brechen		Pk (5YR 7/4)
30	NG-NW, OL	OF	Abkratzen	I. Absanden	Pk (5YR 7/3), rd Ye (7,5YR 8/6)
		IN	Brechen		Pk (5YR 7/3), rd Ye (7,5YR 8/6)
31	NG-NW, OL	OF	Abkratzen	I. Absanden	Pk (5YR 7/4), Pk (7,5YR 8/4)
		IN	Brechen		Pk (5YR 7/4), Pk (7,5YR 8/4)
32	NG-NW, OL	OF	Abkratzen	I. Absanden	pk Wh (5YR 8/2)
		IN	Brechen		pk Wh (5YR 8/2)
33	NG-NW	OF	Abkratzen	TBL, Schwarzkrusten Absanden	d. Gy (10YR 4/1)
		UOF	Abkratzen	Verfärbungen	Gy (10YR 6/1)
		IN	Brechen		vp. Bn (10YR 8/3)
34	NG-ES	OF	Abkratzen	Schwarzpartikel in Po- renraum	Wh (10YR 8/2)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		vp. Bn (10YR 8/3)
35	NG-ES	OF	Abkratzen	Schwarzpartikel in Po- renraum	Gy (7,5YR 5/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/2)
36	NG-ES	OF	Abkratzen	Schwarzpartikel in Po- renraum	Gy (7,5YR 6/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1), vp. Bn (10YR 7/4)
37	NG-ES	OF	Abkratzen	Schwarzpartikel in Po- renraum	Gy (7,5YR 5/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1,8/2)
38	NG-ES	OF	Abkratzen	L.schwarze Verfärbung	l. Gy (7,5YR 7/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		l.Gy (10YR 7/2), Ye (10YR 7/6)
39	NG-ES	OF	Abkratzen	L.schwarze Verfärbung	l. Gy (7,5YR 7/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		l.Gy (10YR 7/2), Ye (10YR 7/6)
40	NG-ES	OF	Abkratzen	L.schwarze Verfärbung	Gy (7,5YR 5/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		vp. Bn (10YR 7/3,7/4)
41	NG-ES	OF	Abkratzen	L.schwarze Verfärbung	Gy (7,5YR 5/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1,8/2)
42	NG-ES	OF	Abkratzen	L.schwarze Verfärbung	Gy (7,5YR 6/0)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung	vp. Bn (10YR 8/4)
		IN	Brechen		Wh (10YR, 8/2), Ye (10YR 7/6)
43	NG-EK	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten,	Bk (2,5Y 2/0)
		IN	Brechen		rd Bn (2,5YR 5/4)
44	NG-EK	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten,	Gy (5YR 6/1)
		IN	Brechen		pk Gy (5YR 7/2)

Probe-Nr.	Stammort		Probenahme	Schadensformen	Farbe <sup>1</sup>
45	NG-EK	OF	Abkratzen	TBL, Verfärbung	d.Gy (7,5YR 5/0)
		IN	Brechen		d.Gy (7,5YR 4/0)
46	NG-EK	OF	Abkratzen	TBL, Verfärbung	d.Gy (7,5YR 5/0)
		IN	Brechen		d.Gy (7,5YR 4/0)
47	NG-EK	OF	Abkratzen	TBL	Bn (7,5YR 5/2)
		IN	Brechen		Wh (5YR 8/1)
48	NG-EK	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, TBL	Gy (10YR 5/1)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1)
49	NG-EK	OF	Abkratzen	TBL	l.Gy (10YR 7/1)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1)
50	NG-EK	OF	Abkratzen	TBL	l.Gy (10YR 7/1)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1)
51	NG-EK	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten, TBL	vd.Gy (7,5YR 3/0)
		IN	Brechen		Wh (7,5YR 8/0)
52	PM-SE	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten	vd.Gy (10YR 3/1)
53	PM-SE	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten	vd. Gy (2,5Y 3/0)
		IN	Brechen	Verfärbung	Wh (2,5Y 8/2)
54	PM-SE	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten	vd. Gy (2,5Y 3/0)
		IN	Brechen	Verfärbung	Wh (2,5Y 8/2), p.Ye (2,5Y 7/4)
55	PM-SE	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten	d. Gy (5Y 4/1)
		IN	Brechen	Verfärbung	l. Gy (2,5Y 6/2)
56	PM-SE	OF	Abkratzen	Schuppen, Schwarzkrusten	gy Bn (2,5Y 5/2)
		IN	Brechen	Verfärbung	Wh (10YR 8/1), l. Gy (10YR 7/1)
57	PM-N, OL	OF	Abkratzen	Verfärbung(weiß)	Wh (10YR 8/1), d. gy Bn (10YR 4/2)
		IN	Brechen		Gy (2,5Y 6/0)
58	PM-N	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten	vd. gy Bn (2,5Y 3/2)
		IN	Brechen		Wh (10YR 8/1)
59	PM-N	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten	Gy (10YR 5/1)
		UOF	Abkratzen	Verfärbung(dunkel BN)	d. gy Bn(2,5Y 4/2)
		IN	Brechen		Gy (2,5Y 6/0)
60	PM-N, OL	OF	Abkratzen	Verfärbung(weiß)	Wh (10YR 8/1), Gy (10YR 6/1)
		IN	Brechen		Gy (10YR 6/1), Ye (10YR 7/6)
61	PM-N	OF	Abkratzen	Schwarzkrusten	d. gy Bn (2,5Y 4/2)
		IN	Brechen		l.Gy (10YR 6/1), Ye (10YR 7/6)

<sup>1</sup> Munsell, A.H.; Soil Color Charts, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, Baltimore 1975 [189]

#### <Abkürzung>

NM: Neues Museum, SH: Säulenhallen an der Nationalgalerie, BM: Bode Museum,  
NG: Nationalgalerie, PM: Pergamon Museum

S : Säule, F: Fensterumramungen, L: Gegänder

NW : Nordwestseite, SE: Südostseite, N : Nord

ES : Ergänzte Sandsteine, EK: Ergänzte Putzmörte

OF : Oberfläche, IN : Innenzone, UOF : untere Bereiche der OF

TBL : dünne schwarze Oberfläche, OL : eingesickerte Oberfläche l.: leicht

#### Farbe

l. : light, d.: dark , vd. : very dark, p. : pale, vp. : very pale

Bk: Black, Gy: Gray, Bn:Brown, Wh: White, Ye: Yellow, Pk: Pink

ye : yellowish, gy: grayish, rd: redish, pk: pinkish

AT-2(a). Hauptelemente in den untersuchten Proben (Gew.%)

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Neues Museum (NM)	S. Kruste	0,11	0,61	1,88	80,47	0,00	6,24	2,82	0,27	0,09	0,02	0,35		
		0,08	0,59	1,67	79,89	0,00	6,11	3,04	0,24	0,08	0,03	0,38		
	TBL	0,09	0,08	1,48	95,90	0,06	0,25	0,20	0,25	0,09	0,01	0,28		
		0,09	0,05	1,42	95,53	0,06	0,31	0,23	0,29	0,08	0,00	0,25		
	OL	0,00	0,01	0,87	97,69	0,05	0,03	0,07	0,20	0,08	0,01	0,26		
		0,00	0,02	0,77	96,97	0,03	0,04	0,18	0,26	0,07	0,01	0,17		
		0,00	0,03	1,83	96,10	0,04	0,05	0,06	0,12	0,02	0,01	0,29		
		0,00	0,00	2,10	96,73	0,02	0,03	0,06	0,12	0,01	0,01	0,31		
	IN	0,00	0,05	1,00	97,57	0,01	0,03	0,12	0,08	0,03	0,00	0,13		
		0,00	0,02	1,07	97,08	0,02	0,03	0,07	0,01	0,02	0,00	0,12		
		0,00	0,01	1,13	97,58	0,01	0,03	0,07	0,01	0,02	0,01	0,11		
		0,00	0,00	1,08	97,61	0,03	0,02	0,13	0,03	0,04	0,01	0,13		
Säulen – hallen (SH)	TBL, S.Kruste	0,00	0,11	2,11	86,03	0,08	3,72	1,87	0,18	0,06	0,01	0,41		
	0,00	0,08	5,04	81,51	0,03	5,02	2,88	0,96	0,11	0,01	0,43			
IN	0,00	0,09	1,15	96,55	0,02	0,58	0,23	0,03	0,05	0,00	0,07			
	0,00	0,06	2,06	93,34	0,02	0,66	0,31	0,93	0,11	0,01	0,14			
Bode- Museum	S.Kruste	0,00	0,13	4,03	86,30	0,05	3,04	1,78	1,91	0,05	0,01	0,42		
	IN	0,02	0,07	2,27	93,39	0,03	0,51	0,26	2,05	0,04	0,01	0,26		
National- galerie	S.Krusten	0,15	0,23	2,65	47,63	0,10	23,79	15,91	1,06	0,11	0,020	1,97		
		0,57	0,45	3,45	42,93	0,03	20,91	13,42	2,54	0,15	0,054	1,57		
	TBL	0,00	0,13	3,82	87,39	0,14	2,30	1,59	2,52	0,09	0,014	0,83		
		0,00	0,15	4,15	75,63	0,00	3,60	0,32	1,84	0,23	0,007	0,54		
		0,25	0,35	3,93	85,20	0,01	0,47	0,21	3,77	0,14	0,002	0,33		
		0,32	0,10	5,16	87,13	0,03	0,39	0,18	3,78	0,12	0,004	0,22		
		0,44	0,12	3,57	87,99	0,04	0,46	0,19	2,99	0,13	0,005	0,20		
		0,37	0,04	5,76	82,27	0,08	1,18	0,51	3,30	0,16	0,006	0,54		
		0,00	0,08	5,28	89,66	0,05	0,30	0,18	3,19	0,09	0,005	0,20		
		0,10	0,11	4,58	87,89	0,05	0,62	0,43	3,65	0,10	0,005	0,29		
		0,00	0,15	5,43	85,00	0,14	1,84	1,27	4,01	0,09	0,008	0,29		
		0,00	0,30	3,29	83,80	0,27	4,18	2,12	4,05	0,08	0,010	0,29		
		0,00	0,10	3,46	89,62	0,04	1,48	0,75	2,58	0,09	0,011	0,34		
		roter Nebraer Sandstein	UOF	0,00	0,08	2,43	91,81	0,06	0,29	0,21	2,72	0,08	0,012	0,61
				0,00	0,10	3,90	90,96	0,06	0,21	0,13	3,31	0,08	0,003	0,25
				0,05	0,13	4,42	89,26	0,08	0,16	0,13	3,94	0,18	0,003	0,18
				0,00	0,02	5,22	88,12	0,05	0,15	0,15	4,10	0,10	0,004	0,15
				0,33	0,04	5,67	88,04	0,05	0,19	0,14	3,98	0,13	0,001	0,18
0,19	0,10			4,35	87,69	0,03	0,69	0,48	3,43	0,16	0,006	0,17		
0,00	0,09			6,56	85,46	0,08	0,27	0,21	4,54	0,14	0,004	0,20		
0,20	0,03			4,53	89,44	0,04	0,18	0,13	3,99	0,16	0,005	0,17		
0,00	0,12			3,95	90,04	0,05	0,34	0,26	3,46	0,06	0,005	0,22		
0,00	0,13			6,07	86,03	0,09	0,61	0,38	4,70	0,07	0,006	0,26		
In Südost Richtung  (NG-SE)	IN	0,00	0,10	3,98	88,96	0,03	0,52	0,34	4,35	0,08	0,004	0,20		
		0,00	0,10	3,50	90,76	0,03	0,26	0,22	3,13	0,06	0,004	0,22		
		0,00	0,12	4,88	89,56	0,04	0,19	0,10	3,68	0,10	0,003	0,14		
		0,00	0,11	5,11	89,40	0,09	0,14	0,11	4,03	0,11	0,005	0,15		
		0,13	0,03	5,47	88,35	0,06	0,14	0,11	4,53	0,11	0,002	0,16		
		0,12	0,08	5,43	88,06	0,06	0,13	0,12	4,27	0,12	0,001	0,17		
IN	0,00	0,09	5,94	87,88	0,06	0,18	0,10	4,18	0,10	0,003	0,18			
	0,00	0,11	5,83	88,31	0,05	0,18	0,10	4,37	0,10	0,003	0,15			

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	S.Krusten	0,00	0,16	2,47	52,19	0,25	20,96	14,33	1,65	0,10	0,021	2,73
		0,00	0,25	2,37	50,51	0,27	22,55	15,71	1,16	0,16	0,091	2,52
National- galerie	TBL	0,00	0,16	6,47	85,19	0,15	0,43	0,30	3,72	0,10	0,010	0,42
		0,00	0,11	5,66	85,83	0,12	0,86	0,55	3,94	0,11	0,005	0,41
		0,00	0,09	4,87	87,15	0,10	0,35	0,23	3,84	0,08	0,006	0,62
		0,00	0,06	3,43	91,29	0,07	0,33	0,25	2,97	0,04	0,001	0,29
		0,00	0,07	4,12	90,67	0,07	0,44	0,20	3,12	0,06	0,003	0,36
		0,00	0,07	4,07	79,80	0,13	3,94	2,58	4,56	0,06	0,004	0,34
Roter Nebraer	OL	0,00	0,18	6,26	86,55	0,16	0,26	0,18	3,76	0,13	0,007	0,70
Sandstein		0,00	0,08	5,32	89,03	0,09	0,31	0,24	3,76	0,07	0,006	0,22
		0,00	0,15	5,57	88,77	0,09	0,28	0,21	3,99	0,11	0,007	0,30
In Nordwest Richtung	UOF	0,00	0,10	3,56	92,19	0,08	0,16	0,16	2,98	0,15	0,004	0,18
		0,00	0,31	6,86	83,87	0,13	1,20	0,32	4,59	0,11	0,009	0,30
		0,00	0,09	5,66	86,36	0,07	0,62	0,29	3,92	0,08	0,007	0,26
		0,00	0,14	4,63	88,52	0,07	0,20	0,24	3,81	0,09	0,005	0,42
		0,00	0,08	3,46	92,18	0,05	0,17	0,21	2,92	0,07	0,004	0,24
		0,00	0,15	3,55	91,20	0,07	0,11	0,24	3,26	0,06	0,004	0,23
		0,00	0,11	6,36	85,95	0,12	0,81	0,38	4,15	0,08	0,004	0,25
		0,00	0,08	5,55	89,44	0,06	0,15	0,19	3,85	0,09	0,005	0,25
		0,00	0,20	4,96	89,85	0,08	0,18	0,18	3,66	0,13	0,003	0,31
		0,00	0,09	3,58	92,00	0,05	0,16	0,17	3,12	0,08	0,001	0,26
(NG-NW)	IN	0,00	0,13	6,87	84,34	0,15	0,86	0,38	4,42	0,13	0,006	0,32
		0,00	0,22	6,92	84,52	0,08	0,18	0,17	4,72	0,08	0,008	0,25
		0,00	0,09	5,92	87,50	0,13	0,17	0,29	3,96	0,09	0,004	0,31
		0,00	0,09	5,58	88,47	0,07	0,17	0,18	4,12	0,07	0,006	0,24
		0,00	0,12	3,30	92,04	0,05	0,18	0,17	3,29	0,04	0,005	0,30
		0,00	0,06	6,25	87,41	0,06	0,15	0,15	4,59	0,06	0,005	0,24
National- galerie	OF	0,00	0,15	6,61	86,70	0,18	0,16	0,22	4,39	0,32	0,005	0,35
		0,49	0,00	0,52	96,36	0,05	0,07	0,09	0,03	0,01	0,003	0,32
		0,00	0,00	0,38	97,28	0,02	0,06	0,06	0,00	0,02	0,003	0,21
		0,00	0,03	0,38	96,96	0,06	0,07	0,10	0,06	0,00	0,002	0,15
		0,52	0,00	0,34	97,00	0,01	0,05	0,05	0,02	0,01	0,001	0,15
		0,44	0,00	0,41	96,92	0,05	0,07	0,06	0,04	0,02	0,001	0,13
		0,40	0,10	0,65	96,02	0,05	0,09	0,18	0,02	0,15	0,001	0,31
Weisser Sandstein	UOF	0,07	0,11	0,42	97,24	0,02	0,07	0,09	0,01	0,06	0,002	0,31
		0,33	0,01	0,42	97,18	0,05	0,06	0,08	0,03	0,02	0,000	0,09
		0,00	0,00	0,36	97,49	0,03	0,08	0,09	0,00	0,03	0,004	0,14
		0,00	0,05	0,36	97,29	0,03	0,04	0,06	0,01	0,01	0,001	0,09
		0,28	0,02	0,23	97,77	0,01	0,04	0,05	0,01	0,02	0,001	0,13
		0,00	0,05	0,35	97,20	0,03	0,06	0,05	0,01	0,02	0,000	0,11
		0,51	0,12	0,49	97,60	0,04	0,07	0,09	0,01	0,02	0,000	0,19
(NG-ES)	IN	0,00	0,10	0,56	97,24	0,04	0,08	0,12	0,02	0,08	0,000	0,23
		0,00	0,04	0,33	97,42	0,04	0,04	0,06	0,00	0,01	0,003	0,05
		0,00	0,05	0,31	97,54	0,03	0,05	0,06	0,02	0,01	0,001	0,07
		0,00	0,00	0,27	97,84	0,05	0,07	0,06	0,03	0,02	0,000	0,08
		0,00	0,00	0,47	97,79	0,02	0,07	0,05	0,01	0,01	0,000	0,10
		0,09	0,05	0,38	97,23	0,03	0,07	0,06	0,01	0,02	0,004	0,15
		0,38	0,07	0,56	97,92	0,03	0,06	0,06	0,03	0,03	0,000	0,23
0,00	0,00	0,46	97,53	0,02	0,06	0,05	0,00	0,03	0,003	0,21		

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
National- galerie	OF	0,21	0,28	2,16	33,74	0,07	27,44	2,95	0,58	0,06	0,007	0,94
		0,38	0,40	3,03	73,93	0,00	1,59	12,16	1,58	0,07	0,013	0,50
		0,88	0,38	3,67	68,35	0,05	1,04	11,76	1,67	0,19	0,031	2,15
		0,40	0,12	3,49	85,18	0,07	0,49	3,35	1,43	0,11	0,024	1,34
		1,15	0,34	3,17	75,74	0,10	1,78	8,70	0,94	0,08	0,135	0,42
		0,42	0,22	3,39	86,03	0,07	0,97	2,98	1,04	0,25	0,028	1,35
		0,00	0,46	2,40	74,05	0,00	0,88	12,62	0,81	0,05	0,013	0,24
		0,49	0,39	2,12	74,62	0,00	0,89	12,25	0,82	0,05	0,011	0,24
		1,14	1,00	3,74	50,64	0,35	1,69	27,04	0,52	0,12	0,028	1,87
Putzmörtel (NG-EK)	IN	0,13	0,10	1,90	32,54	0,00	30,75	0,77	0,28	0,04	0,002	0,34
		0,45	0,42	2,46	71,41	0,00	1,52	14,04	1,43	0,07	0,007	0,56
		0,51	0,46	3,13	66,84	0,03	1,16	14,20	1,57	0,12	0,037	2,49
		0,35	0,34	2,61	72,58	0,00	1,17	14,37	1,35	0,12	0,028	1,71
		0,00	0,21	2,30	70,27	0,00	0,90	15,98	0,85	0,05	0,009	0,25
		0,00	0,28	2,09	73,25	0,00	1,02	13,63	0,82	0,05	0,009	0,17
		0,19	0,43	2,83	74,15	0,00	0,54	12,49	0,72	0,08	0,007	0,23
		0,35	0,27	2,17	72,38	0,00	0,71	14,02	0,96	0,05	0,009	0,20
		0,21	0,70	2,70	53,41	0,06	0,76	30,06	0,35	0,07	0,015	1,20
		Pergamon	S.Krusten	0,22	0,55	1,08	7,69	0,080	15,11	38,54	0,29	0,12
0,00	0,30			1,08	8,11	0,120	19,98	34,43	0,30	0,14	0,031	1,57
0,00	0,35			0,67	4,04	0,090	9,23	43,54	0,24	0,11	0,032	0,80
0,26	0,33			1,16	10,80	0,110	9,45	40,83	0,37	0,43	0,047	0,68
0,27	0,55			0,39	2,22	0,040	3,02	49,85	0,12	0,07	0,035	0,32
Museum	TBL	0,64	0,61	0,54	2,78	0,050	6,31	46,77	0,14	0,21	0,034	0,67
		0,34	0,73	0,89	5,25	0,120	9,99	43,54	0,25	0,09	0,036	1,03
		0,00	0,56	0,57	2,37	0,070	4,41	49,93	0,07	0,07	0,044	0,71
Fränki- scher Muschel- kalkstein	OL	0,52	0,57	0,36	2,00	0,070	1,85	51,25	0,12	0,06	0,031	0,22
		0,37	0,42	0,19	1,44	0,080	0,50	53,75	0,02	0,06	0,041	0,25
(PM)	UOF der Krusten	0,37	0,21	0,69	1,36	0,100	4,44	51,38	0,04	0,05	0,028	0,23
		0,00	0,26	0,26	1,94	0,060	3,26	50,20	0,06	0,06	0,037	0,21
		0,00	0,39	0,35	2,94	0,030	3,22	50,72	0,13	0,09	0,034	0,22
		0,38	0,60	0,62	2,98	0,080	1,51	50,02	0,23	0,09	0,031	0,27
(PM)	IN	0,00	0,53	0,28	1,15	0,030	0,84	53,06	0,07	0,05	0,024	0,24
		0,00	0,61	0,25	1,25	0,090	0,52	53,18	0,02	0,06	0,045	0,20
		0,00	0,57	0,23	1,38	0,060	0,55	54,49	0,03	0,05	0,051	0,22
		0,39	0,56	0,29	1,27	0,050	0,57	53,24	0,06	0,06	0,031	0,21
		0,42	0,52	0,16	1,22	0,070	0,46	53,98	0,01	0,06	0,038	0,24

AT-2(b). Spurenelemente (ppm) und Glühverlustwerte (Gew.%) in den untersuchten Proben

		Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb	Summe Gew.%	L.O.I. Gew.%	ToT Gew.%
Neues Museum (NM)	S.Kruste	1418	0	57	151	32	878	10046	93,94	5,08	99,02
		1814	40	17	88	30	1084	14101	93,63	5,52	99,15
	TBL	69	6	182	82	53	320	664	98,76	0,53	99,29
		30	11	126	64	46	323	461	98,36	0,83	99,19
	OL	0	33	358	15	49	68	71	99,27	0,14	99,41
		0	23	258	58	76	327	33	98,52	0,64	99,16
		0	10	329	12	21	182	0	98,55	1,08	99,63
		0	19	372	21	19	234	54	99,39	0,71	100,10
	IN	10	38	534	24	55	261	128	99,02	0,18	99,20
		8	28	175	5	21	303	43	98,44	1,29	99,73
		0	23	345	3	18	75	22	98,98	1,03	100,01
		0	44	295	68	24	105	38	99,08	0,59	99,67
Säulen- hallen (SH)	TBL, S.Kruste	7	0	133	40	20	595	107	94,58	4,48	99,06
		1	36	252	127	37	136	34	96,07	3,70	99,77
	IN	1	16	167	11	23	193	83	98,77	1,22	99,99
Bode- Museum	TBL, S.Kruste	142	49	305	49	52	25	69	97,64	1,89	99,53
	IN	66	80	176	87	18	313	92	97,72	2,11	99,83
	S.Kruste	44	56	236	59	16	992	20	98,91	0,88	99,79
	S.Krusten	679	49	132	1220	23	626	244	93,62	6,31	99,93
National- galerie	TBL	853	60	107	493	27	457	113	86,07	13,03	99,10
		50	73	357	102	27	627	208	98,82		98,82
		720	110	66	525	51	1981	28751	89,56	10,00	99,56
		288	84	165	151	69	678	5379	95,24	3,39	98,63
		471	145	98	181	71	607	250	97,46	2,22	99,68
		465	110	137	238	21	739	10665	97,28		97,28
		498	111	36	306	105	1920	21011	96,48	3,48	99,96
		338	134	124	196	47	930	1420	99,19	0,71	99,90
		238	112	101	130	32	998	12	97,83	1,53	99,36
		243	119	166	111	37	727	32	98,23	1,52	99,75
roter Nebraer Sandstein	TBL	493	108	147	389	35	952	1120	98,51	0,91	99,42
		359	65	245	113	15	590	320	98,51	0,38	98,89
In Südost Richtung  (NG-SE)	UOF	1	78	420	77	22	347	74	98,30	0,33	98,63
		173	116	118	85	33	796	912	99,10	0,80	99,90
		68	157	92	78	197	1132	113	98,53	0,64	99,17
		174	127	104	142	36	1155	183	98,08	0,96	99,04
		207	145	108	120	203	453	221	98,75	1,05	99,80
		568	102	77	114	21	721	34	97,30	1,48	98,78
		351	172	90	127	253	1134	226	97,58	1,13	98,71
		163	161	91	112	132	857	112	98,88	0,44	99,32
		28	96	128	123	20	927	21	98,51	1,12	99,63
		20	132	118	109	33	836	21	98,35	1,34	99,69
IN	IN	28	96	139	111	22	1031	10	98,56	0,81	99,37
		98	76	144	107	26	514	12	98,28	0,79	99,07
		92	127	127	92	96	883	144	98,81	0,54	99,36
		54	178	92	93	61	209	51	99,26	0,42	99,68
		10	154	103	118	100	722	52	99,09	0,67	99,76
		39	138	98	85	89	1126	52	98,56	0,33	98,89
		1	119	125	95	39	782	32	98,71	0,82	99,53
		6	162	128	119	68	787	42	99,20	0,24	99,44

		Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb	Summe Gew. %	L.O.I. Gew. %	ToT Gew. %
	S.Krusten	520	42	50	508	151	713	63	94,86		94,86
		803	36	42	581	30	515	143	95,59	4,36	99,95
National- galerie	TBL	58	95	4	71	121	1207	72	96,95		96,95
		25	152	4	84	192	766	12	97,60		97,60
		80	115	73	71	25	811	168	97,34	1,34	98,68
		27	89	87	45	39	452	52	98,73	1,11	99,84
		30	97	195	88	27	614	65	99,11	0,59	99,70
		70	128	103	116	18	976	91	95,55	3,25	98,80
		115	135	151	111	62	670	165	98,19	0,88	99,07
Nebraer Sandstein	OL	69	123	106	93	36	673	60	99,13	0,84	99,96
		0	138	131	105	64	922	60	99,48	0,46	99,94
		0	87	151	68	83	611	77	99,56	0,39	99,95
In Nordwest Richtung  (NG-NW)	UOF	676	168	132	97	225	921	16	97,70	2,01	99,71
		541	117	79	114	24	812	72	97,36	1,59	98,95
		431	111	81	75	25	488	102	98,13	0,84	98,96
		44	82	120	51	38	285	0	99,38	0,42	99,80
		13	95	137	59	20	945	0	98,87	0,38	99,25
		39	166	140	113	27	880	49	98,21	0,82	99,03
		7	109	145	94	24	576	0	99,67	0,45	100,11
		0	97	161	63	82	844	0	99,55	0,49	100,04
0	94	133	60	48	871	0	99,51	0,29	99,81		
201	166	140	141	55	912	77	97,61	1,03	98,64		
	IN	34	128	136	122	24	952	22	97,35	1,42	98,77
		39	117	113	106	58	910	67	98,46	1,33	99,79
		26	111	105	103	26	717	91	99,00	0,66	99,66
		0	56	138	67	23	642	0	99,50	0,50	99,99
		0	147	147	104	26	975	0	98,98	0,32	99,30
		0	146	207	119	272	1206	0	99,09	0,85	99,93
National- galerie	OF	26	12	107	0	30	104	87	97,94	1,33	99,27
		0	22	158	17	24	24	0	98,03	0,97	99,00
		0	15	144	0	15	0	0	97,81	0,81	98,62
		0	24	168	8	17	221	0	98,15	0,75	98,90
		0	6	140	6	22	166	32	98,14	0,58	98,72
		16	0	169	23	25	33	15	97,97	0,61	98,58
		22	16	162	23	17	13	0	98,40	0,65	99,05
Weisser Sandstein	UOF	0	13	181	1	20	255	62	98,27	0,86	99,13
		41	0	232	12	30	125	0	98,22	0,92	99,14
		0	19	187	18	23	0	0	97,94	0,60	98,54
		0	7	202	1	17	85	0	98,56	-	98,56
		0	9	136	6	19	0	2	97,88	0,64	98,52
		0	3	150	7	21	0	0	99,14	0,12	99,26
		5	0	131	16	21	0	0	98,47	0,64	99,11
(NG-ES)	IN	0	18	114	22	16	182	0	97,99	0,61	98,60
		0	18	125	0	26	333	0	98,14	0,91	99,05
		0	23	155	0	20	94	0	98,42	0,51	98,93
		0	6	155	8	17	340	0	98,52	0,64	99,16
		61	0	256	0	17	221	2	98,09	0,50	98,60
		0	2	139	5	22	201	0	99,37	0,27	99,64
		0	19	163	0	22	410	0	98,36	0,45	98,81

		Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb	Summe Gew.%	L.O.I. Gew.%	ToT Gew.%
National- galerie	OF	341	33	135	461	38	319	120	68,44		68,44
		12	68	264	115	31	510	21	93,65	6,26	99,91
		230	54	120	400	32	441	35	90,17	9,43	99,60
		322	41	177	105	42	545	12	96,00	2,55	98,55
		650	43	250	72	37	628	106	92,56	6,94	99,50
		824	42	169	152	51	1802	21	96,75	2,38	99,13
		624	31	162	128	30	192	128	91,52	8,26	99,78
Putzmörtel		249	24	194	84	35	256	21	91,88	8,10	99,98
		302	42	99	632	24	223	34	88,14	11,72	99,86
(NG-EK)	IN	79	25	183	42	42	0	95	66,85	33,08	99,93
		13	52	270	119	20	378	22	92,37	7,21	99,58
		44	76	171	390	30	474	24	90,55	9,09	99,64
		21	64	147	235	29	7	0	94,63	5,16	99,79
		73	31	214	88	29	103	21	90,82	7,84	98,66
		128	31	161	52	32	507	0	91,32	8,07	99,39
		308	32	190	32	26	521	12	91,67	8,23	99,90
		79	30	198	89	48	173	7	91,12	8,78	99,90
		80	52	119	768	23	146	21	89,54	10,56	100,10
Pergamon- Museum	S.Krusten	238	39	145	784	15	244	130	64,96	34,87	99,83
		237	38	144	741	15	505	177	66,06	33,64	99,70
		240	17	144	893	8	402	122	59,10	40,42	99,53
		220	46	133	788	15	6350	103	64,47	35,15	99,62
		242	18	140	925	0	304	0	56,77	42,78	99,55
Fränkischer Muschel- kalkstein	TBL	239	30	141	828	5	431	103	58,75	40,73	99,48
		237	53	145	849	15	133	189	62,27	36,64	98,91
		236	23	141	924	1	312	69	58,80	40,52	99,32
	OL	240	31	143	1126	16	128	52	56,94	42,19	99,24
		234	33	140	996	9	310	15	56,92	43,02	100,14
(PM)	UOF der Krusten	245	52	142	1066	3	278	56	58,70	41,07	99,76
		236	44	140	868	3	91	37	56,17	42,61	98,78
		242	40	140	1005	1	566	6	58,03	41,05	99,08
		243	61	143	744	14	0	341	56,71	42,82	99,53
		IN	246	45	140	984	0	33	31	57,03	42,55
246	18		142	1017	0	232	35	56,99	42,28	99,27	
243	10		142	923	15	216	35	58,03	41,71	99,74	
243	0		143	1073	12	333	16	57,73	41,73	99,47	
244	40		141	962	2	297	26	56,98	43,10	100,08	

AT-3(a). Korrelationsmatrix der Hauptelemente und Spurenelemente in den Oberflächenzonen der Sandsteine

schwarze Krusten der Sandsteine																			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	K	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb	LOI
Na	1,00																		
Mg	0,11	1,00																	
Al	<b>0,82</b>	-0,46	1,00																
Si	-0,49	<b>0,81</b>	<b>-0,89</b>	1,00															
P	-0,40	<b>-0,81</b>	0,15	-0,53	1,00														
S	0,27	<b>-0,92</b>	<b>0,76</b>	<b>-0,97</b>	<b>0,67</b>	1,00													
Ca	0,22	<b>-0,94</b>	<b>0,73</b>	<b>-0,96</b>	<b>0,71</b>	1,00	1,00												
K	<b>0,83</b>	-0,39	<b>0,98</b>	<b>-0,85</b>	<b>0,17</b>	<b>0,71</b>	<b>0,68</b>	1,00											
Ti	0,34	-0,64	<b>0,73</b>	<b>-0,83</b>	<b>0,71</b>	<b>0,80</b>	<b>0,80</b>	0,79	1,00										
Mn	-0,08	-0,47	0,26	-0,47	<b>0,82</b>	0,49	0,52	0,40	<b>0,84</b>	1,00									
Fe	0,03	<b>-0,95</b>	0,58	<b>-0,88</b>	<b>0,87</b>	<b>0,95</b>	<b>0,97</b>	0,56	<b>0,84</b>	<b>0,68</b>	1,00								
Zn	-0,29	<b>0,87</b>	<b>-0,77</b>	<b>0,93</b>	<b>-0,61</b>	<b>-0,96</b>	<b>-0,95</b>	<b>-0,68</b>	<b>-0,77</b>	-0,39	<b>-0,89</b>	1,00							
Rb	0,55	-0,48	<b>0,70</b>	<b>-0,74</b>	0,16	<b>0,65</b>	<b>0,64</b>	<b>0,72</b>	0,47	0,24	0,52	-0,46	1,00						
Cr	0,56	-0,51	<b>0,76</b>	<b>-0,71</b>	-0,03	<b>0,67</b>	<b>0,63</b>	<b>0,60</b>	0,28	-0,27	0,43	<b>-0,75</b>	0,45	1,00					
Sr	0,07	<b>-0,88</b>	0,51	<b>-0,75</b>	0,44	<b>0,84</b>	<b>0,83</b>	0,36	0,35	0,01	<b>0,74</b>	<b>-0,84</b>	0,49	<b>0,80</b>	1,00				
Zr	-0,35	<b>0,66</b>	<b>-0,60</b>	<b>0,70</b>	-0,09	<b>-0,71</b>	<b>-0,69</b>	-0,46	-0,19	0,21	-0,51	<b>0,65</b>	<b>-0,71</b>	<b>-0,85</b>	<b>-0,89</b>	1,00			
Ba	-0,47	<b>0,72</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,94</b>	-0,58	<b>-0,90</b>	<b>-0,89</b>	<b>-0,85</b>	<b>-0,92</b>	-0,57	<b>-0,85</b>	<b>0,93</b>	-0,49	<b>-0,62</b>	<b>-0,60</b>	0,46	1,00		
Pb	-0,36	<b>0,85</b>	<b>-0,82</b>	<b>0,96</b>	<b>-0,63</b>	<b>-0,97</b>	<b>-0,96</b>	<b>-0,77</b>	<b>-0,85</b>	-0,49	<b>-0,91</b>	<b>0,99</b>	-0,54	<b>-0,70</b>	<b>-0,77</b>	<b>0,61</b>	<b>0,97</b>	1,00	
LOI	<b>0,99</b>	0,06	<b>0,84</b>	-0,53	-0,34	0,32	0,27	<b>0,86</b>	0,39	-0,01	0,09	-0,30	<b>0,63</b>	0,54	0,08	-0,37	-0,49	-0,39	1,00

dünne schwarze Schichten der Sandsteine																			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	K	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb	LOI
Na	1,00																		
Mg	0,04	1,00																	
Al	0,00	0,07	1,00																
Si	-0,03	-0,28	-0,57	1,00															
P	-0,41	0,35	0,19	-0,32	1,00														
S	-0,32	0,12	-0,13	<b>-0,61</b>	0,29	1,00													
Ca	-0,37	0,07	-0,10	<b>-0,61</b>	0,30	<b>0,99</b>	1,00												
K	0,08	0,34	<b>0,68</b>	-0,49	0,38	-0,18	-0,15	1,00											
Ti	<b>0,68</b>	0,25	0,44	-0,26	-0,14	-0,28	-0,31	0,24	1,00										
Mn	-0,16	0,04	0,25	-0,17	0,27	0,20	0,17	-0,10	0,21	1,00									
Fe	-0,26	0,02	0,31	-0,27	0,33	0,12	0,16	0,06	0,13	0,33	1,00								
Zn	<b>0,66</b>	0,28	0,16	-0,18	0,00	-0,12	-0,19	0,40	0,54	0,10	-0,34	1,00							
Rb	0,14	0,14	<b>0,75</b>	-0,41	0,27	-0,25	-0,22	<b>0,92</b>	0,28	-0,02	0,03	0,41	1,00						
Cr	-0,20	0,11	-0,35	0,13	-0,10	0,35	0,38	-0,37	-0,15	0,08	0,27	-0,10	-0,41	1,00					
Sr	0,49	0,35	0,15	-0,36	0,30	0,18	0,10	0,35	0,47	0,18	-0,18	<b>0,85</b>	0,36	-0,06	1,00				
Zr	0,13	0,06	0,48	-0,13	0,14	-0,32	-0,32	0,26	0,47	0,09	0,07	-0,01	0,34	<b>-0,61</b>	0,03	1,00			
Ba	0,33	0,03	0,49	-0,44	0,31	-0,14	-0,17	0,56	0,44	0,20	0,14	0,49	0,50	-0,53	0,52	0,37	1,00		
Pb	<b>0,76</b>	-0,06	0,14	-0,23	-0,16	-0,14	-0,20	0,10	<b>0,64</b>	0,11	0,04	0,57	0,13	-0,24	0,58	0,20	<b>0,65</b>	1,00	
LOI	0,27	0,09	0,19	<b>-0,68</b>	-0,15	0,44	0,42	-0,05	0,26	0,00	0,07	-0,06	-0,09	-0,27	0,02	0,24	0,24	0,32	1,00

AT-3(b). Korrelationsmatrix der Hauptelemente und Spurenelemente in den Krusten und dünnen schwarzen Schichten des Kalksteins

Krusten und dünne schwarze Schichten des Kalksteins																			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	K	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Cr	Sr	Zr	Ba	Pb	LOI
Na	1,00																		
Mg	0,56	1,00																	
Al	-0,19	-0,40	1,00																
Si	-0,14	-0,53	<b>0,96</b>	1,00															
P	-0,36	-0,34	<b>0,81</b>	<b>0,72</b>	1,00														
S	-0,32	-0,44	<b>0,80</b>	<b>0,69</b>	<b>0,69</b>	1,00													
Ca	0,26	0,53	<b>-0,88</b>	<b>-0,82</b>	<b>-0,73</b>	<b>-0,97</b>	1,00												
K	-0,11	-0,51	<b>0,91</b>	<b>0,94</b>	<b>0,76</b>	<b>0,72</b>	<b>-0,85</b>	1,00											
Ti	0,29	-0,44	0,51	<b>0,69</b>	0,28	0,09	-0,29	<b>0,60</b>	1,00										
Mn	0,04	0,02	0,12	0,27	0,16	-0,42	0,28	0,13	0,50	1,00									
Fe	-0,34	-0,24	<b>0,71</b>	0,53	<b>0,68</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,87</b>	0,54	-0,10	-0,48	1,00								
Zn	-0,01	0,39	<b>-0,62</b>	<b>-0,74</b>	-0,48	-0,10	0,28	<b>-0,60</b>	<b>-0,89</b>	<b>-0,72</b>	0,03	1,00							
Rb	0,27	0,17	<b>0,77</b>	<b>0,69</b>	<b>0,71</b>	0,50	-0,56	<b>0,66</b>	0,42	0,31	0,50	-0,53	1,00						
Cr	-0,19	0,32	-0,06	-0,31	0,10	0,39	-0,21	-0,14	<b>-0,80</b>	<b>-0,77</b>	0,56	<b>0,78</b>	-0,05	1,00					
Sr	-0,10	0,38	<b>-0,85</b>	<b>-0,82</b>	-0,58	<b>-0,86</b>	<b>0,90</b>	<b>-0,78</b>	-0,50	0,19	<b>-0,75</b>	0,40	<b>-0,67</b>	0,00	1,00				
Zr	-0,05	-0,25	<b>0,94</b>	<b>0,86</b>	<b>0,85</b>	<b>0,81</b>	<b>-0,88</b>	<b>0,92</b>	0,40	-0,01	<b>0,74</b>	-0,45	<b>0,83</b>	0,12	<b>-0,83</b>	1,00			
Ba	0,07	-0,48	0,50	<b>0,69</b>	0,32	0,00	-0,21	0,58	<b>0,94</b>	<b>0,72</b>	-0,20	<b>-0,96</b>	0,37	<b>-0,88</b>	-0,33	0,34	1,00		
Pb	-0,08	-0,05	<b>0,68</b>	0,49	<b>0,83</b>	<b>0,76</b>	<b>-0,73</b>	<b>0,60</b>	0,06	-0,30	<b>0,83</b>	-0,12	<b>0,69</b>	0,47	<b>-0,65</b>	<b>0,82</b>	-0,06	1,00	
LOI	0,19	0,33	<b>-0,98</b>	<b>-0,90</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,88</b>	<b>0,91</b>	<b>-0,84</b>	-0,38	-0,01	<b>-0,82</b>	0,49	<b>-0,79</b>	-0,07	<b>0,89</b>	<b>-0,93</b>	-0,35	<b>-0,74</b>	1,00

AT-4(a). Auflistung der bei einer Messung verwendeten Anregungsbedingungen und ihrer Eigenschaften

Anregungsbedingungen	Very Light Elements	Solids (S-V)	Steels	Very Heavy Elements
kV	5	12	15	50
$\mu$ A	700	250	200	500
Filter	Keiner	dünnes Aluminium	dickes Aluminium	dickes Kupfer
Erfasste Elemente	Na, Mg, Al, Si	K, Ca, Ti	Cr, Mn, Fe, Zn	Rb, Sr, Zr, Ba, Pb
Analyten	Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O, CaO, Ti <sub>2</sub> O	Cr, MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zn	Rb, Sr, Zr, Ba, Pb

AT-4(b). Kalibrationsbereiche und Meßfehler der mittels RFA erfaßten Komponenten - bei "St. Line" wurde eine Gerade als Kalibrationsfunktion verwendet, bei "Intensity" erfolgte eine Korrekturrechnung nach Lucas-Tooth.

Analyten	Einheit	Kalibrations- Funktionen	Analytanteile in den Standards in Sandstine			Analytanteile in den Standards in Kalksteine		
			niedrigster Wert	Höchster Wert	Rest- streuung	niedrigster Wert	Höchster Wert	Rest- streuung
Na <sub>2</sub> O	Gew.%	St. Line	0,01	4,49	0,50	0,01	4,49	0,50
MgO	Gew.%	St. Line	0,01	1,06	0,08	0,01	13,28	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.%	Intensity	0,77	15,38	0,26	0,77	32,00	0,26
SiO <sub>2</sub>	Gew.%	Intensity	63,96	99,99	0,84	44,64	72,83	0,84
SO <sub>3</sub>	Gew.%	St. Line	0,01	28,9	0,02	0,01	45,8	0,23
K <sub>2</sub> O	Gew.%	St. Line	0,01	6,06	0,08	0,18	12,30	0,08
CaO	Gew.%	Intensity	0,01	2,69	0,05	0,11	13,80	0,05
TiO <sub>2</sub>	Gew.%	St. Line	0,01	0,67	0,01	0,05	2,85	0,01
MnO	Gew.%	St. Line	0,002	0,352	0,005	0,002	0,352	0,005
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.%	Intensity	0,01	3,54	0,03	0,10	17,93	0,03
Zn	ppm	St. Line	5	2577	70	5	248	30
Rb	ppm	St. Line	9	466	19	9	466	9
Cr	ppm	St. Line	55	863	75	55	3636	37
Sr	ppm	St. Line	23	1320	20	23	530	13
Zr	ppm	St. Line	53	530	25	61	3314	111
Ba	ppm	St. Line	61	1882	118	61	3314	111
Pb	ppm	St. Line	13	10870	75	13	10870	75

Alle Messungen wurden unter Vakuum ausgeführt. Die Meßzeit betrug jeweils 100 s, wobei die Totzeit immer < 45 % war. Als Totzeit bezeichnet man die Zeitspanne, die der Detektor nach Erfassung eines Signals benötigt, um in seinen Ausgangszustand zurückzukehren und wieder zur Aufnahme eines Signals bereit zu sein. Die Totzeit des Meßsystems kann durch eine entsprechende Verlängerung der Meßzeit ausgeglichen werden.

Die Detektion wurde energiedispersiv ausgeführt, im Gegensatz zu der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) sind die leichten Elemente dabei nicht so gut zu erfassen. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Energie der Röntgenstrahlung über das Mosleysche Gesetz quadratisch mit der Ordnungszahl zunimmt und die Wellenlänge der Strahlung sich reziprok zur Energie verhält. Dadurch werden die leichten Elemente nur mit einer geringen Intensität (geringe Empfindlichkeit) und einer schlechten spektralen Auflösung erfaßt. Die Gehalte der Elemente Na und Mg sind also bei der ED-RFA nur mit einem vergleichsweise hohen analytischen Gesamtfehler zu bestimmen.

AT-5. Die wasserlöslichen Salze in den untersuchten Proben (Gew.%)

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
Neues Museum (NM)	S. Kruste	0,9637	0,0786	0,0948	0,0000	0,0060	0,1798	2,4940		
		0,0881	0,0082	0,0535	0,0093	0,0061	0,0225	0,0961		
		0,0551	0,0059	0,0477	0,0081	0,0079	0,0177	0,0630		
	TBL	0,0297	0,0027	0,0432	0,0054	0,0027	0,0162	0,0297		
		0,0287	0,0017	0,0104	0,0034	0,0017	0,0051	0,0203		
		0,0276	0,0018	0,0037	0,0018	0,0018	0,0018	0,0165		
	OL	0,0293	0,0020	0,0152	0,0020	0,0020	0,0039	0,0117		
		0,0295	0,0020	0,0039	0,0020	0,0039	0,0039	0,0157		
		0,0230	0,0019	0,0019	0,0038	0,0019	0,0019	0,0135		
		0,0200	0,0015	0,0029	0,0029	0,0015	0,0070	0,0206		
	IN	0,0159	0,0016	0,0016	0,0032	0,0000	0,0034	0,0143		
		0,0357	0,0022	0,0079	0,0059	0,0045	0,0022	0,0223		
		0,0305	0,0020	0,0066	0,0061	0,0041	0,0020	0,0203		
		0,0276	0,0017	0,0017	0,0034	0,0000	0,0040	0,0121		
		0,0151	0,0000	0,0054	0,0050	0,0017	0,0067	0,0101		
TBL, S.Kruste		0,3703	0,0159	0,0484	0,0095	0,0057	0,0190	1,1051		
		0,7985	0,0079	0,0337	0,0098	0,0060	0,0109	2,0512		
IN	0,0666	0,0101	0,0105	0,0077	0,0031	0,0146	0,0891			
	0,1147	0,0068	0,0462	0,0051	0,0034	0,0034	0,2969			
Bode- Museum (BM)	TBL, S.Kruste, S.Kruste	0,3241	0,0095	0,0500	0,0086	0,0034	0,0208	0,8017		
		0,8530	0,0110	0,0210	0,0290	0,0400	0,3890	1,8777		
		0,4810	0,0060	0,0280	0,0300	0,0390	0,0700	1,2060		
	IN	0,0278	0,0037	0,0315	0,0056	0,0037	0,0074	0,0504		
National- galerie	S. Kruste	8,3798	0,0520	0,1081	0,0353	0,0078	0,1381	21,5473		
		8,0798	0,0520	0,1081	0,0353	0,0078	0,1381	20,8473		
	TBL	1,0524	0,0905	0,1725	0,0390	0,0064	0,2287	3,3714		
		1,2080	0,0080	0,0252	0,0116	0,0059	0,0167	2,8400		
		0,2036	0,0478	0,1088	0,0382	0,0052	0,1411	0,5948		
		0,1933	0,0181	0,0593	0,0265	0,0082	0,0704	0,4630		
		0,2192	0,0361	0,0947	0,0453	0,0053	0,1142	0,4553		
		0,1280	0,0250	0,0773	0,0233	0,0047	0,0900	0,3307		
		0,0710	0,0061	0,0456	0,0071	0,0057	0,0413	0,2670		
		0,0376	0,0054	0,0453	0,0047	0,0071	0,0388	0,0965		
		0,0580	0,0040	0,0380	0,0040	0,0060	0,0340	0,1160		
		0,0256	0,0026	0,0385	0,0026	0,0046	0,0179	0,0631		
		0,0647	0,0100	0,0380	0,0060	0,0120	0,0410	0,1980		
		roter Nebraer Sandstein	UOF	0,1275	0,0350	0,0867	0,0241	0,0031	0,1122	0,3344
				0,1255	0,0345	0,0875	0,0170	0,0050	0,1050	0,2800
0,1027	0,0356			0,0820	0,0242	0,0018	0,1038	0,1042		
0,0635	0,0020			0,0278	0,0060	0,0020	0,0060	0,1821		
0,0354	0,0021			0,0354	0,0042	0,0063	0,0083	0,0208		
0,0229	0,0019			0,0267	0,0038	0,0038	0,0171	0,0107		
0,0286	0,0029			0,0257	0,0057	0,0029	0,0076	0,0107		
0,0295	0,0023			0,0295	0,0045	0,0045	0,0159	0,0068		
0,0273	0,0050			0,0212	0,0030	0,0030	0,0152	0,0061		
In Südost Richtung  (NG-SE)	IN	0,0369	0,0028	0,0355	0,0063	0,0043	0,0061	0,0199		
		0,0420	0,0230	0,0810	0,0220	0,0060	0,0880	0,0540		
		0,0297	0,0157	0,0595	0,0108	0,0027	0,0611	0,0343		
		0,0189	0,0021	0,0211	0,0021	0,0021	0,0052	0,0211		
	IN	0,0277	0,0031	0,0308	0,0031	0,0031	0,0071	0,0154		
		0,0377	0,0029	0,0290	0,0058	0,0029	0,0216	0,0058		
		0,0027	0,0012	0,0200	0,0053	0,0026	0,0053	0,0053		
		0,0320	0,0027	0,0267	0,0053	0,0053	0,0076	0,0053		
		0,0024	0,0011	0,0217	0,0048	0,0037	0,0045	0,0048		

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
	S. Krusten	7,8229	0,0553	0,1061	0,0065	0,0091	0,1510	19,4968		
		6,9920	0,0525	0,1225	0,0125	0,0120	0,1500	17,5300		
National- galerie	TBL	0,5684	0,0083	0,0521	0,0080	0,0093	0,0305	1,9211		
		0,0523	0,0359	0,0819	0,0066	0,0091	0,1010	0,7112		
		0,0991	0,0259	0,0788	0,0098	0,0069	0,0984	0,7012		
		0,3685	0,0376	0,0816	0,0130	0,0107	0,1028	0,6008		
		0,0295	0,0203	0,0515	0,0059	0,0087	0,0686	0,0661		
		0,0319	0,0179	0,0664	0,0058	0,0082	0,0721	0,0445		
		0,0135	0,0092	0,0337	0,0045	0,0082	0,0292	0,0464		
		0,0184	0,0195	0,0395	0,0132	0,0125	0,0384	0,0553		
roter Nebraer Sandstein	OL	0,0057	0,0016	0,0486	0,0086	0,0097	0,0486	0,0171		
		0,0094	0,0021	0,0419	0,0063	0,0080	0,0280	0,0125		
		0,0065	0,0022	0,0261	0,0065	0,0083	0,0054	0,0109		
In Nordwest Richtung	UOF	0,0820	0,0184	0,0687	0,0130	0,0107	0,0828	0,2008		
		0,0416	0,0079	0,0337	0,0079	0,0094	0,0343	0,1248		
		0,0095	0,0024	0,0238	0,0071	0,0088	0,0230	0,0276		
		0,0234	0,0026	0,0364	0,0078	0,0092	0,0104	0,0675		
		0,0306	0,0028	0,0389	0,0056	0,0058	0,0306	0,0222		
		0,0053	0,0127	0,0267	0,0080	0,0087	0,0080	0,0187		
		0,0156	0,0013	0,0333	0,0044	0,0069	0,0156	0,0111		
		0,0054	0,0027	0,0266	0,0081	0,0094	0,0165	0,0108		
(NG-NW)	IN	0,0055	0,0027	0,0219	0,0055	0,0080	0,0027	0,0082		
		0,0180	0,0035	0,0347	0,0040	0,0098	0,0207	0,0160		
		0,0471	0,0079	0,0471	0,0059	0,0037	0,0565	0,0412		
		0,0150	0,0119	0,0454	0,0082	0,0055	0,0403	0,0247		
		0,0062	0,0031	0,0246	0,0031	0,0033	0,0076	0,0154		
		0,0212	0,0030	0,0242	0,0020	0,0038	0,0085	0,0152		
National- galerie	OF	0,0096	0,0024	0,0193	0,0072	0,0088	0,0063	0,0120		
		0,0400	0,0020	0,0100	0,0040	0,0040	0,0079	0,0659		
		0,0277	0,0024	0,0095	0,0029	0,0087	0,0078	0,0287		
		0,0128	0,0009	0,0023	0,0023	0,0023	0,0043	0,0170		
		0,0069	0,0017	0,0121	0,0121	0,0052	0,0069	0,0159		
		0,0070	0,0008	0,0023	0,0023	0,0047	0,0033	0,0093		
		0,0060	0,0007	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0090		
		0,0045	0,0018	0,0034	0,0000	0,0023	0,0070	0,0068		
		0,0116	0,0019	0,0048	0,0058	0,0029	0,0062	0,0087		
		0,0057	0,0008	0,0029	0,0029	0,0057	0,0029	0,0057		
		0,0045	0,0012	0,0085	0,0045	0,0023	0,0039	0,0045		
		Weisser Sandstein	UOF	0,0056	0,0007	0,0028	0,0028	0,0056	0,0028	0,0085
				0,0044	0,0006	0,0044	0,0022	0,0044	0,0022	0,0088
0,0468	0,0016			0,0023	0,0052	0,0026	0,0063	0,0679		
0,0149	0,0021			0,0044	0,0043	0,0021	0,0063	0,0285		
0,0056	0,0008			0,0045	0,0037	0,0037	0,0022	0,0075		
0,0190	0,0024			0,0038	0,0024	0,0024	0,0060	0,0195		
0,0160	0,0020			0,0040	0,0060	0,0020	0,0058	0,0107		
0,0076	0,0019			0,0066	0,0076	0,0019	0,0053	0,0057		
0,0055	0,0018			0,0043	0,0055	0,0030	0,0048	0,0036		
0,0026	0,0005			0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026		
(NG-ES)	IN	0,0100	0,0015	0,0100	0,0080	0,0020	0,0045	0,0100		
		0,0039	0,0007	0,0039	0,0020	0,0039	0,0029	0,0098		
		0,0026	0,0007	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0097		
		0,0090	0,0011	0,0040	0,0090	0,0030	0,0051	0,0090		
		0,0049	0,0007	0,0029	0,0029	0,0059	0,0020	0,0088		
		0,0040	0,0018	0,0031	0,0070	0,0020	0,0042	0,0086		
		0,0027	0,0003	0,0027	0,0027	0,0027	0,0022	0,0081		
		0,0054	0,0005	0,0041	0,0027	0,0027	0,0028	0,0081		
		0,0038	0,0007	0,0048	0,0038	0,0038	0,0019	0,0077		
		0,0074	0,0007	0,0033	0,0037	0,0019	0,0039	0,0074		

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
National- galerie	OF	0,7669	0,1634	0,1234	0,0135	0,0123	0,0208	3,1970
		1,8628	0,2335	0,0702	0,0168	0,0201	0,0157	1,4000
		1,7000	0,1666	0,1018	0,0152	0,0205	0,0297	1,0688
		0,4667	0,0116	0,0523	0,0085	0,0058	0,0084	0,5420
		1,4667	0,0121	0,0455	0,0084	0,0103	0,0087	0,9697
		0,4966	0,0090	0,0415	0,0092	0,0045	0,0055	0,5618
		1,9390	0,0073	0,0386	0,0098	0,0109	0,0113	1,0280
		1,5553	0,0289	0,0486	0,0093	0,0108	0,0102	0,9184
Putzmörtel		2,3175	0,0317	0,0693	0,0093	0,0110	0,0208	1,9746
(NG-EK)	IN	0,2519	0,0522	0,0588	0,0119	0,0082	0,0066	0,3790
		1,4543	0,2258	0,0647	0,0164	0,0195	0,0190	1,6140
		1,7710	0,2295	0,1656	0,0140	0,0129	0,0371	0,6613
		1,3513	0,0282	0,0443	0,0094	0,0106	0,0058	0,7385
		2,9957	0,0043	0,0306	0,0067	0,0022	0,0071	0,5413
		1,4617	0,0165	0,0662	0,0101	0,0055	0,0146	0,8752
		1,2721	0,0070	0,0391	0,0085	0,0047	0,0146	0,5674
		1,4276	0,0207	0,0560	0,0083	0,0046	0,0105	0,8851
		1,6022	0,0215	0,0403	0,0096	0,0086	0,0147	0,9020
Pergamon- Museun  (PM)	S.Krusten	15,1070	0,0141	0,0620	0,0141	0,1011	0,1099	20,6254
		10,0379	0,0227	0,0549	0,0095	0,0080	0,0606	17,5606
		3,7947	0,0187	0,0333	0,0080	0,0080	0,1147	9,1133
		3,9973	0,0164	0,0329	0,0110	0,0055	0,0630	9,4521
	TBL	2,2074	0,0252	0,0288	0,0097	0,0088	0,0814	5,5806
		5,0357	0,0214	0,0447	0,0100	0,0096	0,0614	9,9043
		2,1443	0,0114	0,0129	0,0043	0,0062	0,0071	3,8400
	OL	0,9521	0,0160	0,0155	0,0071	0,0065	0,0035	0,0248
		0,9421	0,0097	0,0069	0,0069	0,0053	0,0028	0,0070
	UOF	1,8611	0,0250	0,0417	0,0083	0,0056	0,0806	1,8861
		2,4083	0,0222	0,0111	0,0083	0,0056	0,1750	2,6139
		1,9644	0,0247	0,0301	0,0110	0,0164	0,0959	0,2479
		1,3178	0,0082	0,0137	0,0055	0,0055	0,0219	2,1534
		2,0685	0,0137	0,0137	0,0082	0,0055	0,0466	3,6356
	IN	0,8104	0,0149	0,0209	0,0030	0,0056	0,0030	0,2694
		0,7567	0,0150	0,0217	0,0133	0,0040	0,0033	0,2833
		0,7556	0,0311	0,0053	0,0104	0,0032	0,0015	0,1694
		0,7273	0,0140	0,0068	0,0056	0,0063	0,0042	0,0050
		0,7254	0,0159	0,0149	0,0095	0,0058	0,0016	0,0020

## AT-6. Die nachgewiesenen organischen Verbindungen in den untersuchten Proben

Retention Time	Compound	Mwt.	Formular	CAS -Nr.	Area (%)	
					SH	NG-SE
Alkane (C <sub>13</sub> -C <sub>36</sub> )						
11,2	Tridecane	184	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	000629-50-5		0,09
13,68	Tetradecane	198	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	000629-59-4		0,16
16,1	Pentadecane	212	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	000629-62-9	0,14	0,17
35,29	Pentacosane	212	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	000629-99-2		1,22
20,66	Hexadecane	226	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	000544-76-3	0,18	0,23
43,97	Heptadecane	240	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	000629-78-7	0,38	3,73
48,48	Octadecane	254	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	000593-45-3		2,06
41,35	Octacosane	254	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	000630-02-4	0,67	
30,37	Nonadecane	268	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	000629-92-5	0,47	0,18
32,08	Eicosane	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	000112-95-8	0,12	0,28
41,05	Heneicosane	296	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	000629-94-7	0,47	3,29
43,97	Docosane	310	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	000629-97-0	0,21	3,73
32,09	Tricosane	324	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	000638-67-5	0,14	
43,97	Tetracosane	338	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	000646-31-1	0,38	3,73
36,87	Hexacosane	366	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	000630-01-3		2,06
38,73	Heptacosane	380	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	000593-49-7	0,5	2,86
41,35	Tetratriacontane	479	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	014167-59-0	0,67	
48,48	Hexatriacontane	507	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	000630-06-8		0,35
41,35	Dodecane, 5,8-diethyl-	226	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	024251-86-3	0,67	
22,79	Tridecane, 6-propyl-	226	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	055045-10-8	0,18	
28,61	Heptadecane, 8-methyl-	254	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	013287-23-5	0,14	
48,48	Nonadecane, 9-methyl-	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	013287-24-6	0,47	0,35
22,99	Octadecane, 2,6-dimethyl-	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	075163-97-2	0,28	
32,09	Pentadecane, 8-hexyl-	296	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	013475-75-7	0,14	
32,08	Heptadecane, 9-octyl-	352	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	007225-64-1		0,28
22,97	Docosane, 11-butyl-	366	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	013475-76-8		0,57
38,73	Docosane, 7-hexyl-	394	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	055373-86-9	0,5	
Cycloalkane						
5,95	Exo-tricyclo[5,2,1,0(2,6)]decane	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1000215-28-7	0,21	1,55
6,58	Endo-tricyclo[5,2,1,0(2,6)]decane	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1000215-28-8	0,76	5,45
15,48	Cyclodecane	140	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	000293-96-9	0,21	0,11
6,87	Tricyclo[5,2,1,0(2,6)]decane, 4-methyl-	150	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	1000150-03-4		0,21
20,14	Cyclopropane, nonyl-	168	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	074663-85-7	0,21	0,1
15,48	Cyclododecane	168	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	000294-62-2	0,27	0,11
24,4	Cyclotetradecane	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	000295-17-0	0,17	0,31
28,32	Cyclohexadecane	224	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	000295-65-8	0,22	
Alkene (C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> )						
24,42	1-Tetradecene	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	001120-36-1	0,17	
24,42	2-Tetradecene	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	035953-53-8	0,17	
20,16	3-Tetradecene	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	041446-68-8	0,27	
28,32	1-Heptadecene	238	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	006765-39-5	0,22	
28,32	8-Heptadecene	238	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	054290-12-9	0,22	
28,29	5-Octadecene	252	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	007206-21-5		0,38
Terpenoid derivative						
23,72	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	268	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	000502-69-2	0,1	
20,79	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl (Pristane)	268	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	001921-70-6	0,16	0,18
38,73	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Phytane)	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	000638-36-8	0,35	2,86

Aliphatic carboxylic Acid (C <sub>8</sub> -C <sub>22</sub> )						
8,16	Octanoic Acid	144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	000124-07-2	0,23	
10,54	Nonanoic acid	158	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	000112-05-0	0,72	
17,6	Dodecanoic acid	200	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	000143-07-7	0,36	
13,11	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl	216	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	074367-31-0	0,12	
22	Tetradecanoic acid	228	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	000544-63-8	0,65	
24,03	Pentadecanoic acid	242	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	001002-84-2	0,27	
29,27	9-Hexadecenoic acid	254	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	002091-29-4	0,23	
29,72	Octadecanoic acid	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	000057-11-4	0,83	
20,37	Hexanedioic acid, bis(2-methylprop	258	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	000141-04-8	0,3	
33,73	Hexanedioic acid, dioctyl ester	370	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	000123-79-5	0,28	
Aldehyde						
6,66	Nonanal	142	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	000124-19-6		0,17
8,93	Decanal	156	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	000112-31-2		0,04
41,83	Docosa-2,6,10,14,18-pentaen-22-al,			1000163-04-7		0,24
Aliphatic Ester						
23,33	Isopropyl Myristate	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	000110-27-0	0,29	0,13
27,23	Isopropyl Palmitate	298	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	000142-91-6		0,25
4,49	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	222	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	000541-05-9	9,52	4,4
13,09	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	370	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	000541-02-6	4,86	3,72
8,68	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	296	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	000556-67-2	8,43	6,62
Alkohol (C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> )						
15,5	1-Dodecanol	186	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	000112-53-8	0,21	
24,4	1-Pentadecanol	228	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	000629-76-5		0,31
20,16	Hexadecanol	242	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	029354-98-1	0,27	
28,29	1-Octadecanol	270	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	000112-92-5		0,38
28,29	1-Eicosanol	298	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	000629-96-9		0,38
5,36	Benzylalcohol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	000100-51-6	15,82	4,89
6	Phenol, 3-methyl-	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	000108-39-4	0,21	
22,44	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-	262	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	005806-73-5		0,29
Aromatic carboxylic Acid						
13,35	Benzoic Acid	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	000065-85-0		0,29
26,13	1,2-Benzenedicarboxylic acid,	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	000084-69-5	9,3	
25,15	1,2-Benzenedicarboxylic acid, buty	304	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	000085-69-8	0,18	
35,95	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dihe	334	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	000084-75-3	0,05	
36,09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diis	390	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	027554-26-3	2,9	
Aromatic Ester						
22,09	Benzyl Benzoate	212	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	000120-51-4	0,44	
18,37	Diethyl Phthalate	222	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	000084-66-2	0,85	0,21
15,06	Dimethyl phthalate	194	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	000131-11-3	1,95	0,42
26,06	Dibutyl phthalate	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	000084-74-2	9,3	1,74
36,06	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	390	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	000117-81-7	2,9	1,38
Aromatic Hydrocarbon and Derivates						
5,24	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	120	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	000526-73-8	2,25	12,57
5,17	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	120	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	000108-67-8	2,25	
5,24	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	000673-32-5		12,57
5,61	Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	000766-97-2		0,28
5,61	Benzene, 1-propynyl-	116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	000673-32-5		0,28
6,28	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	000768-49-0		0,26
6,38	Benzene, (2-methyl-2-propenyl)-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	003290-53-7	0,11	
7,49	Benzene, (1-methyl-1-propenyl)-,	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000768-00-3		0,43
5,99	Benzene, (1-methylpropyl)-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000135-98-8		1,11
6,98	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000488-23-3	0,15	0,82
7,07	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000527-53-7	0,15	0,61
6,98	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000488-23-3	0,15	0,82
5,89	Benzene, 1,2-diethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000135-01-3	0,48	0,22

5,66	Benzene, 1,3-diethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000141-93-5	0,48	1,77
5,66	Benzene, 1,4-diethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000105-05-5		1,77
6,18	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000933-98-2		1,11
6,35	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000874-41-9	0,47	1,21
5,82	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000934-74-7	0,06	2,77
5,18	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000527-84-4	0,13	2,8
5,99	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	001074-17-5	0,65	1,11
6,22	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000535-77-3	0,47	0,78
16,82	Benzene, 1-methyl-3-(phenylmethyl)	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000620-47-3	0,2	
5,69	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	001074-43-7	0,65	4,17
5,18	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000099-87-6	0,36	2,8
5,99	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	001074-55-1		1,11
6,49	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	002870-04-4	0,27	0,14
5,82	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	001758-88-9	0,21	2,77
6,35	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	000934-80-5	0,47	1,21
8,52	Azulene	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	000275-51-4	0,24	
9,44	Benzene, 1-pentenyl-	146	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	000826-18-6		0,23
9,44	Benzene, cyclopentyl-	146	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	000700-88-9	1,33	0,23
8,26	Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-	148	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	002049-95-8		0,16
8,79	Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1-methyle)	148	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	004706-90-5		0,17
8,79	Benzene, 1,4-dimethyl-2-(1-methyle)	148	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	004132-72-3		0,17
7,41	Cis-3-methyl-endo-tricyclo[5,2,1,0	150	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	1000215-29-0		0,18
10,72	Benzene, (3-methylcyclopentyl)-	160	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	005078-75-1	0,09	0,24
11,73	Benzene, cyclohexyl-	160	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	000827-52-1	0,09	0,26
8,79	Benzene, 1-ethyl-4-(1-methylethyl)	162	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	004218-48-8		0,17
8,26	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)	162	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	001595-16-0		0,16
13,73	Diphenylmethane	168	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	000101-81-5	0,24	
13,73	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	168	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	000643-58-3	0,24	
13,73	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	168	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	000644-08-6	0,24	
16,04	1,1'-Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000611-43-8	1,14	
16,04	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000611-61-0	1,14	
18,25	1,1'-Biphenyl, 3,4'-dimethyl-	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	007383-90-6	0,55	
14,32	1,1'-Biphenyl, 2-ethyl-	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000713-36-0	0,34	
17,06	2,2'-Dimethylbiphenyl	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000605-39-0	1,14	0,59
18,46	3,3'-Dimethylbiphenyl	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000612-75-9	1,08	
18,46	4,4'-Dimethylbiphenyl	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000613-33-2	1,08	
16,86	Benzene, 1-methyl-2-(phenylmethyl)	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000713-36-0	0,31	0,49
17,06	Benzene, 1-methyl-4-(phenylmethyl)	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000620-83-7	0,42	0,59
16,61	1,2-diphenylethane	182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	000713-36-0	6,19	0,9
20,86	1,2-Diphenylethylene	180	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	000588-59-0	0,14	
Hydroaromatic Compound						
6,4	Indan, 1-methyl-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	000767-58-8	0,11	0,41
5,47	2,3-Dihydroinden	118	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	000103-30-0		8,61
8,51	1H-Indene, 1-methylene-	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	002471-84-3		1,13
7,49	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	000824-22-6		0,43
7,74	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	000874-35-1	0,1	0,53
6,58	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	006004-38-2	0,76	5,45
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)						
8,02	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	000119-64-2	0,17	0,67
8,51	Naphthalene	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	000091-20-3	0,24	1,13
11,12	Naphthalene, 1-methyl-	142	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	000090-12-0	0,1	0,31
11,12	Naphthalene, 2-methyl-	142	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	000091-57-6	0,1	0,31
5,77	Naphthalene, 1,2,3,5,8a-hexahydr	160	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	062690-65-7	0,48	2,77
22,32	Phenanthrene	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	000085-01-8	0,6	
22,32	Anthracene	178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	000120-12-7	0,6	
20,86	Anthracene, 9,10-dihydro-	180	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	000613-31-0	0,14	

27,83	Pyrene	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	000129-00-0	0,32	
27,83	Fluoranthene	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	000206-44-0	0,32	
21,1	2,6-Diisopropylnaphthalene	212	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	024157-81-1	0,11	0,2
21,1	Diisopropylnaphthalene	212	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	038640-62-9	0,11	0,2
34,64	Triphenylene	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	000217-59-4	0,12	
34,46	Chrysene	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	000218-01-9	0,04	
34,64	Benz[a]anthracene	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	000056-55-3	0,12	
39,93	Perylene	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	000198-55-0	0,04	
39,93	Benzo[a]pyrene	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	000050-32-8	0,04	
39,93	Benzo[e]pyrene	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	000192-97-2	0,04	
Oxygenic PAHs						
21,43	9H-Fluoren-9-one	180	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	000486-25-9		0,13
25,78	Xanthone	196	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	000090-47-1		0,08
28,94	Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	218	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	000243-42-5		0,09
15,4	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-	220	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	000719-22-2		0,21
N, S, P- Compound						
33,07	9-Octadecenamide,	281	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	000301-02-0	0,34	0,15
7,79	Hydroxylamine, o-(phenylmethyl)-	123	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	000622-33-3	8,91	8,91
6,82	Oxime-, methoxy-phenyl-	151	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	1000222-86-6	70,31	34,81
22,16	4-Nitro-4'-chlorodiphenylsulphoxid	281	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> S	024535-53-3	0,94	0,56
8,68	Ethanethioic acid, S-[8-(diethylphenyl)			129065-11-8		6,62
23,2	Benzene, 1,1'-[thiobis(methylene)]	214	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> S	000538-74-9	0,37	
28,02	Disulfide, bis(phenylmethyl)	246	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	000150-60-7	7,8	
45,54	1,3,5-Trithiane, 2,4,6-triphenyl-	366	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub>	000531-05-5		0,5
13,4	Benzyl methyl disulfide	170	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	000699-10-5	0,25	
6,28	Benzenemethanethiol	124	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> S	000100-53-8	2,08	
27,31	Cyclic octaatomic sulfur	256	S <sub>8</sub>	010544-50-0	3,61	
35,61	Triphenylphosphine oxide	278	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> OP	000791-28-6		0,58
35,61	Formylmethylenetriphenylphosphoran	304	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> OP	028900-91-6		0,58

## Literaturverzeichnis

1. Abraham, H.-J., Diekmann, H., Luftverschmutzung in Berlin im Jahr 1993, *Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz*, Luftgüte-Meßnetz Informationsreihe zur Luftreinhaltung in Berlin 20, 1996.
2. Fleet, M., The Structure of Magnetite; Defect Structure II, *Acta Crystallogr. Sect. B38*, 1982, S.1718–1723.
3. Adler, I., Sommer, S., Gershon, R., Analytical Methods related to Building and Monument Preservation, *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*, 1982, S.163-182.
4. Aires-Barros, L., The Decay of Stonework: Mechanism, Methodology of Study, *Weathering and Air Pollution*, 1991, S.111-118.
5. Alessandrini, G., Dassu, G., Bugini, R., The technical Examination and Conservation of the Portal of St. Aquilino's Chapel in the Basilica of St. Lorenzo, Milan, *Studies in Conservation*, 29, 1984, S.161-171.
6. Alessandrini, G., Toniolo, L., Cariati, F., A Black Paint on the Facade of a Renaissance Building in Bergamo, Italy, *Studies in Conservation*, 41, 1996, S.193-204.
7. Allgemeine Gesteinskunde, *Natursteinkunde*, 1991, S.70-85.
8. Alsberg et al., Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles, *Envir. Sci. Technol.* 19, 1985, S.43-50.
9. Alves, C., Sequeira Braga, M., Salt systems on Granitic Monuments (Braga-NW Portugal), *Environmental protection and conservation of the european cultural heritage*, 1996, S.109-114.
10. Amoroso, G., Fassina, V., The Oxidation of Sulphur Dioxide, *Stone Decay and Conservation*, 1983, S.176-221.
11. *Amtsblatt für Berlin*, 47, Jg. Nr. 23, Hrsg. Senatsverwaltung für Inneres, 1998.
12. Arakawa, Y., Shinmura, T., Nd-Sr isotopic and geochemical characteristics of two contrasting types of calcalkaline Plutons in the Hida belt, Japan, *Chemical Geology*, 124, 1995, S.217-232.
13. Arnold, A., Determination of Mineral Salts from Monuments, *Studies in Conservation*, 29, 1984, S.129-138.
14. Arnold, A., Zehnder, K., Salt Weathering on Monuments, *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 1989, S.31-58.
15. Arnold, A. *Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, 1985.
16. Atlas, R., Chowdhury, M., Ahad, N., Gauri, K., Microbial Calcification of Gypsum-Rock and Sulfated Marble, *Studies in Conservation*, 33, 1988, S.149-153.
17. Atrawal, O., Singh, T., Jain, K., Study and Conservation of spotted Red Sandstone of Mathura, *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings*, 1986, S.165-169.
18. Atzeni, C., Grazia, M., Remarks on the electrochemical mechanism of sulfation on calcite surface, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.89-92.
19. Backbier, L., Rousseau, J., Analytical Study of salt migration and efflorescence in a mediaeval cathedral, *Analytica Chimica Acta*, 283, 1993, S.855-867.
20. Bauer-Bornemann, U., Steinkonservierung- Möglichkeiten und Grenzen, Konservieren und Restaurieren. *Aktive Substanzerhaltung*, 5, 1995, S.83-90.
21. Baumewerd, D., Das Baudenkmal als Zeugnis der Geschichte, *Bautenschutz und Bausanierung*, 13, 1990, S.5-9.
22. Becker, T., Krumbein, W., Warscheid, T., Investigations into Microbiology, *IDEAS-Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.147-190.
23. Beeger, H.-D., Geologischer Untergrund und Bauwerkschäden an der Rochsburg, *Jahrb. d. Staatl. Mus. Mineral. f. Geol. zu Dresden*, 21, 1974, S.39-45.
24. Beeger, H.-D., Materna, H., Möller, R., Steinkonservierung in der Denkmalpflege der DDR, *Jahrb. d. Staatl. Mus. Mineral. f. Geol. zu Dresden*, 25, 1976, S.1-12.
25. Beeger, H.-D., Mineralien und Gesteine in den Altären der Stadtkirchen zu Bad Penig, *Jahrb. d. Staatl. Mus. Mineral. f. Geol. zu Dresden*, 21, 1974, S.47-52.
26. Beeger, H.-D., Petrographische und technische Eigenschaften des Labiatussandsteines im Raum Königstein-Cotta, *Jahrb. d. Staatl. Mus. f. Mineral. u. Geol. zu Dresden*, 1962, S.9-68.
27. Beeger, H.-D. et al., Geologisch-mineralogische Untersuchungen der Sandsteine und Zemente an der Goldenen Pforte am Dom zu Freiberg, *Jahrb. d. Staatl. Mus. Mineral. f. Geol. zu Dresden*, 1962, S.69-114.
28. Begonha, A. et al., Physical characteristics of the Oport granite related to stone decay in monuments, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.541-546.
29. Begonha, A., Sequeira Braga, M., Black crusts and thin black layers in granitic monuments: Their Characterization and The Role of Air Pollution, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.371-375.
30. Begonha, A., Sequeira Braga, M., Gomes da Silva, F., Rain Water as a Source of the Soluble salts Responsible for Stone decay in the granitic Monuments Oporto and Braga-Portugal, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.481-487.

31. Begonha, A., Sequeira Braga, M., Characterization of black crusts and thin black layers in granitic monuments : The Role of Air Pollution, *Environmental protection and conservation of the european cultural heritage*, 1996, S.121-126.
32. Behlen, A., Wittenburg, C., Steiger, M., Dry deposition of NO, NO<sub>2</sub>, HONO, HNO<sub>3</sub>, and Pan on historical building stones, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.377-385.
33. Bell, F. et al., Assessment of the durability of Sandstones with illustrations from some buildings in the North of England, *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, 1988, S.707-716
34. Bello, M. et al., Decay and Treatment of Micael White Marble, *Studies in Conservation*, 37, 1992, S.193-200
35. Bianchi, H. et al., Object, *IDEAS-Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994.
36. Biscontin, G., Bakolas, A., Maravelaki, P., Microstructural and composition characteristics of historic mortars in Venice, *Conservation of Stone and Other Materials*, 1993, S.178-185.
37. Biscontin, G., Drussi, G., Maravelaki, P., Physical-chemical Investigations of Stone Architecturic Surfaces in Venice: the Scuola Grande dei Carmini, *Conservation of Architectural Surfaces: Stones and Wall Covering*, 1993, S.125-136.
38. Blankenstein, Die Baumaterialien, *Berlin und seine Bauten (1)*, 1877, S. 154-165.
39. Blankenstein, Die Baumaterialien, *Berlin und seine Bauten (2)*, 1877, S. 16-26.
40. Bock, E., Sand, W., The microbiology of masonry biodeterioration, *J. of Applied Bacteriology*, 74, 1993, S.503-514.
41. Bock, E., Krumbein, W., Aktivitäten von Mikroorganismen und mögliche Folgen für Gestein und Baudenkmäler. *Bautenschutz und Bausanierung*, 1989, S. 34-37.
42. Bradly, S., Hanna, S., The Effect of soluble salt movements on the conservation of an egyptian limestone standing figure, *Case Studies in the conservation of Stone and Wall Paintings*, 1986, S.57-61.
43. Brassell, S., Biomarkers in Sediments, Sedimentary Rocks and Petroleums: Biological Origin, *Geochemistry of Organic Matter in Sediments and Sedimentary Rocks*, 1992, S.29-72.
44. Burchard, W., Clooth, G., Neisel, J., Das Kryor-REM Verfahren: Methode zur Untersuchung und Darstellung von Feuchtigkeit in mineralischen Baustoffen, *Jahresb. Steinzerfall- Steinkonservierung*, 1991, S.203-206.
45. Burre, O., Die wichtigsten an Berliner Bauten in der Außenarchitektur verwandten natürlichen Gesteine nach Art und Herkunft, *Jahrb. der preußischen Landesanstalt* 47, 1926, S. 116-159.
46. Butlin, R., Cooke, R., Research on Limestone Decay in the United Kingdom, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1985.
47. Butterworth, B., *Transaction of the 7th International Ceramic Congress*, London, 1960, S. 275-285.
48. Cadot-Leroux, L., Rural Nitrogenous Pollution and Deterioration of Granitic Monuments: Results of a Statistical Study, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.301-310.
49. Cammenga, H., Welzel, K., Martin M., *Grundlagen der Chemie, Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege*, 1997, S.257-282.
50. Cammenga, H., Daum, J. et al., *Bauchemie*, Verlag Vieweg, 1996.
51. Campanella, L., Flamini, P., Instrumental chemical analysis of graffiti from storza Cesarini Palace, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.121-128.
52. Camuffo, D., Del Monte, M., Sabbioni, C., Wetting, Deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area, *Atmospheric Environment*, 16, 9, 1982, S.2253-2259.
53. Caner, E., Göktürk, E., Türkmenoglu, A., Effects of Air Pollution on the Monuments in Ankara-Case Study: Temple of Augustus, *Air Pollution and Conservation*, 1988, S.279-289.
54. Charola, E., Weber, J., Bolle, E., Preliminary Studies of Deterioration Patterns at Cerro Colorado, Argentina: Open Cave Formation and Honeycomb weathering, *Working Group*, 10, 1990, S.321-325.
55. Cheng, R., Hwu, J., Kim, J., Deterioration of Marble Structures, *Analytical Chemistry*, 59, 1987, S.104a-106a.
56. Clifton, J., Frohnsdorff, G., Stone-Consolidation Materials: A Status Report, *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*, 1982, S.287-311.
57. Cooper, T., O'Brien, P., Jeffrey, D., Rate of deterioration of Portland limestone in an urban environment, *Studies in Conservation*, 37, 1992, S.228-238.
58. Coote, A., Lewry, A., Yates, T., Acid Deposition and Building Materials, *Acid Deposition*, 1989, S.265-286.
59. Costa Pesspa, J., Farinha Antunes, J., Figueiredo, M., Removal and Analysis of Soluble Salts from ancient Tiles, *Studies in Conservation*, 41, 1996, S.153-160.
60. Cramer, T., *Die Marmore des Telephosfrieses am Pergamonalter*, 1996.
61. Craunwell, P., Organic geochemistry of Cam Loch Sediments, *Chem.Geol.*, 20, 1977, S.205-221.
62. David Castello Branco, H., dos Santos, A., Object Identification, *IDEAS-Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.45-61.
63. De La Torre Lope, M., Sebastian Pardo, E., The effect of urban pollution on construction materials: Stone and Brick, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.325-332.
64. Dehio, G., *Museumsinsel*, Handbuch der deutschen Kunstdenkmäler : Berlin, 1994, S.99-105.
65. Del Monte, M., Sabbioni, C., Authigenic dolomite on marble surface, *Nature*, 288, 57, 89, 1980, S.350-351.

66. Del Monte, M., Sabbioni, C., Ventura, A., Crystal growth from carbonaceous particles, *The Science of the Total Environment*, 36, 1984, S.247-254.
67. Del Monte, M., Sabbioni, C., Vittori, O., Airborne Carbon Particles and Marble Deterioration, *Atmospheric Environment*, 15, 5, 1981, S.645-652.
68. Del Monte, M., Sabbioni, C., Vittori, O., Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles, *The Science of the Total Environment*, 36, 1984, S.369-376.
69. Del Monte, M., Sabbioni, C., Weddellite on Limestone in the Venice Environment, *Environ.Sci.Technol.*, 17, 1983, S.518-522.
70. Delgado Rodrigues, J., Causes, Mechanisms and Measurement of Damage in Stone Monuments, *Science, Technology and European Cultural Heritage*, 1989, S.124-137.
71. Delgado Rodrigues, J., Estimation of the Content of Clay Minerals and its Significance in Stone Decay, *I-Colloque, La Rochelle*, 1972, S.143-146.
72. Dibenedetto, A., The Suitability of Polymer Composites as Protective Materials, *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*, S.312-321.
73. *Bergung-Evakuierung- Rückführung, Die Berliner Museen*, Preussischer Kulturbesitz, 1991, S.49-51.
74. *Die Museumsinsel zu Berlin*, Henschelverlag Kunst und Gesellschaft, 1987.
75. Die technischen Eigenschaften der Natursteine, *Natursteinkunde*, 1991, S.259-279.
76. Dienemann, W. und Burre, O., Die nutzbaren Gesteine Deutschlands und Ihre Lagerstätten mit Ausnahme der Kohlen, Erze und Salze. II Band, Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart, 1929.
77. Dietz, F., Ursachen des Steinzerfalls, *Das Bauzentrum*, 1990, Nr. So, S.42-52.
78. Dragovich, D., Weathering of sandstone tombstones in a coastal environment, Sydney, *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, 1998, S.853-858.
79. Duffy, A., Perry, S., The mechanisms and causes of Portland Limestone decay - A Case Study, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.135-145.
80. Duttlinger, W., Knöfel, D., Chemical and mineralogical investigations of decay phenomena at the curbs of the wells in Bad Nauheim, *The Conservation of monuments in the Mediterranean Basin*, 1989, S.71-74.
81. Efes, Y., Wasserdampfdurchlässigkeit von unverwitterten und verwitterten Naturbausteinen, *Bautenschutz und Bausanierung*, 3, 3, 1980, S.91-96.
82. Elbers, G., Zang, T., Buck, M.: *Staub* 50, 1990, S.439-443.
83. Endlicher, G., Petrographisch-mineralogische Untersuchungen der Bausteine und Verwitterungskrusten des Regensburger Domes, *Acta Albertina Ratisbonensia*, 42, 1984, S.53-80.
84. Esbert, R. et al., Solid particles of atmospheric pollution found on the Hontoria Limestone of Burgos Cathedral (Spain), *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.393-395.
85. Everett, D., The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids, *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1961, S.1541-1557.
86. Everett, L. et al, The Effects of Acid Deposition on Buildings and Building Materials in the UK, 1989.
87. Fassina, V., Environmental Pollution in relation to Stone Decay, *Air Pollution and Conservation*, 1988, S.133-173.
88. Fassina, V., Lazzarini, L., Effects of Atmospheric Pollutants on the Composition of Black Crusts Deposited on Venetian Marbles and Stones, *Int. Symp. Deterior Build. Stones Proc.* 2nd, 1976, S.201-211.
89. Fassina, V., The Weathering Mechanisms of Marble and Stone Venetian Monuments in Relation to the Environment, *ICOM Comm. for Conserv.*, 1, 1993, S.345-351.
90. Fath, J., Stern, R., *Verursacherspezifische Ausbreitungsrechnungen für die Region Berlin*, i. A. d. Senatsverw. f. Stadtentw. u. Umweltschutz angef. v. GEOS Angew. Umweltforsch. GmbH, Berlin, Sept.1991.
91. Fisher, G., Prentice, G. et al., Physical morphological studies of size-classified coal fly ash, *Environmental Science and Technology*, 12, 1978, S. 447-451.
92. Fitzner, B., Heinrichs, K., Kownatzki, R., Natursteinbauwerke, Materialanalyse und Schadensdiagnose, *Das Bauzentrum*, 7, 1993, S.41-47.
93. Fitzner, B., Heinrichs, K., Sliwka, P., Field Investigation into Lithology and State of Weathering, *IDEAS- Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.75-105.
94. Fitzner, B., Heinrichs, K., Volker, M., Investigation into petrographical Properties, *IDEAS- Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.107-126.
95. Fobe, B., Sweevers, H., Vleugels, G., Weathering of miocene ferruginous sandstone in ancient buildings in northeastern Belgium, *The Science of the Total Environment*, 132, 1993, S.1993.
96. Frohne und Jensen, *Systematik des Pflanzenreichs*, 2, Stuttgart: Fischer, 1979.
97. Fürst, M., Das Fürstenportal des Bamberger Doms, *Mainzer geowiss Mitt.*, 17, 1988, S.341-356.
98. Garcia de Mignel, J., Characterization and Deterioration Causes of the Novelda Stone, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.547-554.
99. Gauri, K., Kulshreshtha, N., Punuru, A., Rate of Decay of Marble in Laboratory and Outdoor Exposure, *Journ. of Materials in Civil Engineering*, 1, 2, 1989, S.73-85.

100. Gauri, K., Chowdhury, A., Kulshreshtha, N., The Sulfation of Marble and the Treatment of Gypsum Crusts, *Studies in Conservation*, 34, 1989, S.201-206.
101. Gendler, T. et al., The effect of the microflora vital activity products on the transformation of amorphous Fe(III) Hydroxide, *Applications of the Mössbauer Effect*, 1983, 1585-1589.
102. Gertis, K., Steinzerstörung aus bauphysikalischer Sicht -Ist mangelhafter Regenschutz Schuld ?, *Bautenschutz und Bausanierung*, 10, 2, 1987, S.95-98.
103. Gisbert, J. et al., Black crusts from Rueda Cloister: An Approximation to Fossil, Effects of Pollution a semi Arid Climate, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.387-392.
104. Glaser, G., Bestandsaufnahme und Schwerpunktsetzung in Sachsen, *das Bauzentrum*, 8, 1992, S.38-41.
105. Gomez-Alarcon, G., Cilleros, B., Flores, M., Microbial communities and alteration processes in monuments at Alcala de Henares, Spain, *The Science of the Total Environment*, 167, 1995, S.231-239.
106. Gomez-Alarcon, G., Munoz, M., Arino, X., Microbial communities in weathered sandstones: the case of Carrascosa del Campo church, Spain, *The Science of the Total Environment*, 167, 1995, S.249-254.
107. Gonzalez Limon, T., Alvarez de Buergo, M., Analysis of the Deterioration Causes of the Petrous Facades of the Communications Palace, Madrid, Spain, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.109-120.
108. Goretzki, L., et al, Verfahren zum Entsalzen von Naturstein, Mauerwerk und Putz, *WTA-Schriftenreihe Heft* 8, 1996.
109. Goretzki, L., Fütting, M., Köhler, W., Untersuchungen zur Korrosion der Marmorskulpturen im Park von Potsdam-Sanssouci, *Bautenschutz und Bausanierung*, 10, 1987, S.104-109.
110. Goretzki, L., Schadensphänomene und ihre Ursachen, *Bausubstanz*, 3, 1993, S.65-67.
111. Grassegger, G., Bohrmann, R., Häberl, K., Die Schilfsandsteine Baden-Württembers Teil I: *Technische Eigenschaften*, *Bautenschutz und Bausanierung*, 13, 1990, S.68-70.
112. Grassegger, G., Die Verwitterung von Natursteinen an Bauten und Baudenkmalern, *Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege*, Ebner verlag Ulm, 1994, S. 433-489.
113. Grasselli, J., FT-IR in the Service of Art Conservation, *Analytical Chemistry*, 55, 8, 1983, S.874a-880a.
114. Grim, W.-D., Der Petersfriedhof zu Straubing, *Naturstein*, 2, 1993, S.62-69.
115. Grimm, W.-D., Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland, *Arbeitshefte 50. Bayerisches Landesamte für Denkmalpflege*, 1990, München.
116. Grimm, W.-D., Naturwerksteine und ihre Verwitterung an münchener Fassaden und Denkmälern, *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung Berichtsband des internationalen Kolloquiums*, 1983, S.317-319.
117. Grimm, W.-D., Rauigkeitsmessungen zur Kennzeichnung des Verwitterungsfortschrittes an Naturwerkstein-Oberflächen, *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung Berichtsband des internationalen Kolloquiums*, 1983, S.321-324.
118. Grimm, W.-D., Zur Verwitterung von Naturwerksteinen insbesondere bayerischer Provenienz, *Geologica Bavarica*, 86, 1984, S.507-550.
119. Grossi, C., Laboratory studies on the interaction between SO<sub>2</sub> polluted atmospheres and dolomitic building stone, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.227-232.
120. Gruber, P., Sternad, B., The Detection and Identification of Gypsum Alteration Products in Stone by Means of Ultraviolet Fluorescence Microscopy, *Studies in Conservation*, 26, 1981, S.161-167.
121. Grunert, S., Der Sandstein der sächsischen Schweiz, *Abhandlungen der Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden*, Bd. 34., 1986.
122. Haber, J., Haber, H., Kozlowski, R., Air Pollution and Decay of Architectural Monuments in the City of Cracow, *Air Pollution and Conservation*, 1988, S.315-363.
123. Hagemann, O., *Berlin vor der Zerstörung Angenommen*, 1949, S.23.
124. Hamilton, R., Revitt, D., Vincent, K., Sulphur and nitrogen particulate pollutant deposition on to building surfaces, *The Science of the Total Environment*, 167, 1995, S.57-66.
125. Haneef, S., Dickinson, C., Johnson, J., Simulation of the degradation of coupled Stones by artificial acid rain, *Studies in Conservation*, 37, 1992, S.105-112.
126. Hawthorne, F., Mössbauer Spectroscopy, *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy*, vol. 18, 1988, S.255-340.
127. Hayles, C.S., Sandstone decay mechanisms under examination on the balcony stone of Culzean Castle, South west Scotland, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.729-735.
128. Heidelmann, H., Die Restaurierung von Sandsteinfassaden am Beispiel des Dresdner Zwinger, *Arbeitshefte des Landesamtes für Denkmalpflege Sachsen*, 1992.
129. Herlan, A., Mayer, J.: *Zbl. Bakt. Hyg.*, 1. Abt. Orig. B 176, 1982, S. 206-248.
130. Herz, N., Provenance Determination of Neolithic to Classical Mediterranean Marbles by Stable Isotopes, *Archaeometry*, 34, 2, 1992, S.185-194.

131. Hirschwald, J., *Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung*, Verlag von Gebrüder Borntraeger, 1912.
132. Höcker H., Bedeutung molekularer Untersuchungen für die Ursachenforschung in der Steinerzstörung, *Bautenschutz und Bausanierung*, 1988, So.H., S. 87-91.
133. Hollerbach, A., *Grundlagen der organischen Geochemie*, Springer Verlag, 1985.
134. Honsinger, D., Sasse, H., Neue Wege zum Schutz und zur Substanzerhaltung von Sandsteinoberflächen unter Verwendung von Polymeren, *Bautenschutz und Bausanierung*, 11, 6, 1988, S.205-211.
135. Idler, R., *Deutsches Steinbuch - ein Handbuch für die Kenntnis und Verwendung deutscher Gesteine*, 1904.
136. Inoue, H. et al, Mössbauer spectroscopic characterization of Iron in environmental particulate matter, *Applications of the Mössbauer Effect*. Vol 5. 1983.
137. Israel, G., Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission, *Bericht der Technischen Universität Berlin, Fachgebiet Luftreinhaltung*, 1990.
138. Jain, K, Singh, T., Mishra, A., Deterioration and Conservation of Sandstone, *Recent Trends in Conservation of Art Heritage*, 1996, S.153-168.
139. Jeffery, P., The Determination of Carbon (non-carbonate carbon), *Chemical Methods of Rock Analysis*, 2, 1975, S.184-185.
140. Jesberg, P., Eine Kirche wird enttrümmert, *Beratende Ingenieure*, 7/8, 1993, S.34-37.
141. Jimenez de Haro, M. et al, FT-IR Microspectroscopy and Grazing-Incidence X-ray Diffraction Study on Granites, *Environmental protection and conservation of the European cultural heritage*, 1996, S.79-87.
142. Johnston, J. et al, *Industrial Application of the Mössbauer Effect*, 1987, S.565.
143. Karasek et al., F. et al., Analysis of complex organic mixtures on airborne particulate matter, *Anal. Chem.*, 50, 1978, S. 82-87.
144. Kawamura K. et al., Implication of w-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photooxidation of unsaturated fatty acids. *Nature*, 325, 1987, S. 320-332.
145. Keppens, E., Roekens, E., van Grieken, R., Effect of Pollution on Sandy Limestone of a Historical Cathedral in Belgium, *Vth Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 1985, S.499-507.
146. Kießl, K., Gesteinsschädigung aus bauphysikalischer Sicht, *Bautenschutz und Bausanierung*, So.H., 1989, S.56-60.
147. Klemm, W, Siedel, H., Sources of sulphate efflorescences at historical monuments a geochemical study from Freiberg, Saxony, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.489-495.
148. Knöfel, D., Bautenschutz mineralischer Baustoffe, *Wiesbaden und Berlin*, 1979, S.110-127.
149. Knöfel, D., Ergebnisse chemischer und mineralogischer Untersuchungen von Gesteinsborkernen und Proben historischer Mörtel, *Bautenschutz und Bausanierung*, 1989, S.38-43.
150. Koch, H., *Natürlichen Bausteine - Deutschlands*, 1892.
151. Koch, H., *Die Baustoffe, Berlin und seine Bauten* 1, 1896.
152. Kozłowski, R., Magiera, J., Weber, J., Decay and Conservation of Pinczow Porous Limestones I. Lithology and Weathering, *Studies in Conservation*, 35, 1990, S.205-221.
153. Krage, L., Environmental Studies, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.147-153.
154. Krieg, M., Schuhmann, H., Sandsteinreparaturen an einer Kirche in Waldshut-Tiengen, *Bautenschutz und Bausanierung*, 1, 1978, S.31-32.
155. Krumbein, W., Zum Begriff Patina, seiner Beziehung zu Krusten und Verfärbungen und deren Auswirkungen auf den Zustand von Monumenten, *Jahresb. aus dem Forschungsprogramm Steinerzfall Steinkonservierung*, vol. 4, 1991, S.215-229.
156. Kulshreshtha, N., Punuru, A., Gauri, K. Lal, Kinetics of Reaction of SO<sub>2</sub> with Marble, *Journ. of Materials in Civil Engineering*, 1, 2, 1989, S.60-72.
157. Künzel, H., Mechanismen der Steinschädigung bei Krustenbildung, *Bautenschutz und Bausanierung*, 11, 1988, S.61-68.
158. Künzel, H., Überlegungen zur Gesteinsverwitterung (2), *Bautenschutz + Bausanierung*, 13, 1990, S.84-87.
159. Lahmann, E., Steinbach, J., Zhao, L.-Z. u. a.: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Stadtluft von Berlin (West), *Wa-Bo-Lu-Hefte* 1/1984.
160. Lal Gauri, K., Decay and Preservation of Stone in Midern Environments, *Environ. Geol. Water Sci.*, 15, 1, 1990, S.45-54.
161. Leeder, O., Lagerstätten der Stein und Erden in Sachsen. – Führer zur Exkursion , *V2.Beih. Z. Eur. J. Mineral.* Vol. 6, No. 2, Stuttgart, 1994.
162. Lemaire, R., van Balen, I., Stable-Unstable, *Structural Consolication of ancient Buildings*, 1988.
163. Lentschih-Sommer, S., Ein Vorkommen von Alunogen (Keramohalit) im Elbsandsteingebiet, *Jahrb. d. Staatl. Mus. f. Mineral. u. Geol. zu Dresden*, 1961, S.109-110.
164. Lentschih-Sommer, S., Petrographische Untersuchung der Wabenverwitterung des Elbsandsteins, *Jahrb. d. Staatl. Mus. f. Mineral. u. Geol. zu Dresden*, 1960, S.111-126.

165. Lewin, S., The Mechanism of Masonry Decay Through Crystallization, *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*, 1982, S.120-144.
166. Lewin, S., Charola, A., An HF-SEM Technique for Characterization of the Weathering Properties of Building Stones. I. Granite, *Scanning Electron Microscopy*, 1, 1981, S.555-561.
167. Leysen, L. et al., Air-Pollution-Induced chemical decay of a Sandy-Limestone cathedral in Belgium, *The Science of the Total Environment*, 78, 1989, 263-287.
168. Leysen, L., Roekens, E., Komy, Z., A Study of the Weathering of an Historic Building, *Analytica Chimica Acta*, 195, 1987, S.47-255.
169. Leysen, L., Roekens, E., Stoms, H., Classification of Suspended Particles in Deposition Samples and Run-off Water Samples from a Limestone Cathedral, *Atmospheric Environment*, 21, 11, 1987, S.2425-2433.
170. Leysen, L., Roekens, E., van Grieken, R., Characterization of the weathering crust of various historical building in Belgium, *The Science of the Total Environment*, 90, 1990, S.117-147.
171. Lindsley, W., Chemical equilibria in soils, *Stone cleaning and the nature, soling and decay mechanism of stone*, 1979.
172. Livingston, R., Wolde-Tinsae, A., Chaturbahai, A., The Use of Gypsum Mortar in Historic Buildings, *Structural Repair and Maintenance of Historical Buildings II*, 1, 1991, S.157-165.
173. Löfvendahl, Runo, Bylund, Chralotta, Gustafsson, Marianne, Building stone and sculptural decorations, *Air Pollution and the Swedish Heritage*, Progress 1988-1991, S.51-99.
174. *Luftverschmutzung in Berlin im Jahr 1988-1993*, Informationsreihe zur Luftreinhaltung in Berlin, Hg. Senatsverw. f. Stadtentw. u. Umweltschutz, Berlin.
175. Lunde, G. et al., Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmos. Environ.*, 11, 1977, S.1007ff.
176. Loddy, M., Scherwood, S., Limestone and Marble dissolution by Acid Rain, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1985, S.517-526.
177. Mahieu, B. et al., Mössbauer Spectroscopy of Airborne Particulate Matter, *Jurnal de Physique, Colloque C6*, No. 12, Tome 37, 1976, S.837-848.
178. Marschner, H., Die Hydrophobierung von Bausteinen, *Steinkonservierung*, 1984, S.145-166.
179. Martinez, G., Marinez, E., Characterization of stone from the Metropolitan Cathedral and from the facade of the national Museum at Tepozotlan, Mexico, *Studies in Conservation*, 36, 1991, S.99-110.
180. Martin-Patino, M., Parra, E., Gayo, M., Artificial Paint or Patina on the Sandstone of the Ramos Gate at the Catedral Nueva in Salamanca, Spain, *Studies in Conservation*, 39, 1994, S.241-249.
181. Matteini, M., Moles, A., *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, 1990.
182. Matthes, S., *Mineralogie*, 4. Auflage, Springer-Lehrbuch, 1993.
183. Maxwell, J., *Rock and Mineral Analysis*, 2, 1981.
184. Mcfadden, W., *Geochemistry, Techniques of combined GC-MS*, 1992, S.342-343.
185. Mineralkunde, Allgemeine Mineralogie, *Natursteinkunde*, 1991, S.18-42.
186. Mossotti, V., Lindsay, J., Michael, F., Effect of an acid rain environment on limestone surfaces, *Materials Performance*, Nov, 26, 1987, S.47-52.
187. Müller, F., *INSK*, 2, Ebner Verlag GmbH, 1997.
188. Müller, F., Die gesteinsbildenden Minerale, *Gesteinskunde*, 1984, S.27-43.
189. Munsell, A., *Soil Color Charts*, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, Baltimore 1975.
190. Murad, E. et al, Iron Oxides and Oxyhydroxides, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic chemistry*, Vol 3, 1987.
191. Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color*, John Wiley & Sons, 1983, S.155-169.
192. *Nationalgalerie*, Staatliche Museen preussischer Kulturbesitz, 1968.
193. *Naturwiss. Rundsch.* 41, 1988, S.251.
194. Navarros, C., Petrophysical-mechanical parameters for decay evaluation of building stones, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.595-603.
195. Neubauten auf der Museumsinsel in Berlin (1866-1876). *Deutsche Bauzeitung* 41, 1907, S. 118-120.
196. Neubauten auf der Museumsinsel in Berlin. II. *Deutsche Bauzeitung*, 27, 1907, S. 185-187.
197. Neumann, -H., Aufbau und Ausbildung schwarzer Gipskrusten und damit zusammenhängender Gefügeschäden von Naturwerksteinen am Beispiel des Leineschlusses (Hannover), *Jahresb. Steinzerfall-Steinkonservierung*, Berlin, 1993.
198. Newman, R., Applications of Petrography and Electron Microprobe Analysis to the study of Indian Stone Sculpture, *Archaeometry*, 34, 2, 1992, S.163-174.
199. Nielson, T., The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenta(cd)pyrene in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 22, 1988, S.2249-2254.
200. Niesel, K, Aspekte der Natursteinverwitterung aus der Sicht eines Materialprüfers 2. Teil, *Bautenschutz und Bausanierung*, 9, 1986, S.60-66.
201. Niesel, K. et al., Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale, *Forschungsbericht Bundesanstalt für Materialprüfung*, 86, 1982, S.1-100.

202. Niesel, K., Zur Verwitterung von Baustoffen in SO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre, *Fortschr. Miner.*, 57, 1979.
203. Nodoushani, M., *Sanierung historischer Bauwerke aus Naturstein*, 1993.
204. Noll, W., *Alte Keramiken und ihre Pigmente*, 1991.
205. Nord, A., Ericsson, T., Chemical Analysis of Thin Black Layers on Building Stone, *Studies in Conservation*, 38, 1993, S. 25-35.
206. Novakov, T., Chang, S., Harker, A., Sulfates as Pollution Particulates: Catalytic Formation on Carbon (Soot) Particles, *Science*, 1974, S.259-261.
207. O'Brien, P. et. al., Rate of deterioration of Portland limestone in an urban environment, *Studies in Conservation*, 37, 1992, S.228-238.
208. Ordaz, J., Porosity and Capillarity in some Sandstone and Dolomite Monumental Stones, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1985, S.93ff.
209. Petras, R., *Die Bauten der Berliner Museumsinsel*, 1987.
210. Price, C., Stone Conservation- An Overview of Current Research, *Research in Conservation*, 1996, S.41-66.
211. Puehringer, J., Berntsson, L., Hedberg, B., Hydrate Salts and Degradation of Materials, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 1985, S.231-241.
212. Puehringer, J., Engström, L., Unconventional Methods for the Prevention of Salt Damage, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 1985, S.241-250.
213. Puehringer, J., Perander, T., Extraction of Salt from Materials of Coarse Porosity, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 1985, S.251-254.
214. Pühringer, J., Salt migration and degradation by salt - a hypothesis, *Salt disintegration*, 1983.
215. Rabelo de Carvalho, C., Pataca, L., Habel, W., Site Description, *IDEAS-Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.63-71.
216. Ramdahl, T., Retene- a molecular marker of wood combustion in ambient air, *Nature*, 306, 1983, S.580-582.
217. Ramdahl, T., Polycyclic aromatic ketones in environmental samples, *Envir. Sci. Technol.*, 17, 1983, S.666ff.
218. Ramdohr, P., Strunz, H., *Lehrbuch der Mineralogie*, 1 Aufl., Ferdinand Enke Verlag, 1978, S. 876.
219. Ramsey, M. et al., An objective assessment of analytical methods precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks, *Chemical Geology*, 124, 1995, S.1-19.
220. Rave, P., Baugeschichte, Das Gebäude, *Die Geschichte der Nationalgalerie Berlin*, Nationalgalerie der staatlichen Museen preußischer Kulturbesitz, Berlin, 1968.
221. Reinsch, D., Nichtsilikatische gesteinsbildende Mineralien, *Natursteinkunde*, 1991, S.58-61.
222. Reul, H., Nachweis von Schadsalzen am Objekt, *Bautenschutz und Bausanierung*, 10, 1987, S.14-17.
223. Reuthe, T., Mauerwerkstroekenlegung am ev. Krankenhaus Königin Elisabeth Herzberge in Berlin, *Bautenschutz und Bausanierung*, 2, 1993, S.24-27.
224. Riederer, J., Hoefs, J., Die Bestimmung der Herkunft der Marmore von Büsten der Münchner Residenz, *Naturwissenschaften*, 67, 1980, S.446-451.
225. Riederer, J., Protection From Weathering of Building Stone in Tropical Countries, *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings*, 1986, S.151-154.
226. Riederer, J., Staub-Reinhalt, *Luft*, 33, 1973.
227. Robertson, E., Physical Properties of Building Stone, *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*, 1982, S.62ff.
228. Robertson, W., A Three Dimensional Description of the Pore Structure in Limestone, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 1985, S.87-92.
229. Roekens, E., Leysen, L., van Grieken, R., Chemical Characterization of Weathering Crust and Run-off Water for a Deteriorated Limestone Cathedral, 2. *Int.Kolloquium*, 1986, S.487-489.
230. Roekens, E., van Grieken, R., Rates of Air pollution Induced Surface Recession and Material Loss for a Cathedral in Belgium, *Atmospheric Environment*, 23, 1, 1989, S.271-277.
231. Roekens, E., van Raemdonck, C., Leysen, L., Weathering Products and Surface Recession Rates for Sandy Limestones Exposed to Air Pollution, *Int. Conference Acid Rain*, Lisbon, 1987, S.707-714.
232. Roekens, E., Vleugels, G., van Put, A., Chemical Characterization of the weathering Crust of the Jeroimus Monastery, *Science, Technology and European Cultural Heritage*, 2, 1989, S.863-867.
233. Roggie, W. F. et al., Sources of fine organic aerosol, *Envir. Sci. Technol.* 25, 1991, S. 1112-1125.
234. Roose, H., Niesel, K., Hoffmann, D., Über Phänomene des Feuchtigkeitstransports in Ziegeln und Mauerwerk, *GIT Fachz. f. d. Lab.*, 32, 1988.
235. Röper, D., Marmororiginalen auf der Spur, *Naturstein*, 8, 1997, S.36-40.
236. Rösch, H., Schwarz, H., Damage to Frescoes Caused by Sulphate bearing Salt: Where does the Sulphur come from?, *Studies in Conservation*, 38, 1993, S.224-230.
237. Rossi-Manaresi, R., Effectiveness of Conservation Treatments for the Sandstone of Monuments in Bologna, *The Conservation of Stone II*, 1989, S.665-688.
238. Rossi-Manaresi, R., Tucci, A., Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone, *Studies in Conservation*, 36, 1990, S.53-58.

239. Rump, H., Krist, H., Laboratory Measurements, Laboratory Manual for the Examination of water, *Waste Water and Soil*, 1992, S.85ff.
240. Sabbioni, C., Zappia, G., Ghedini, N., Carbon due to atmospheric deposition on stone monuments and historical buildings, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.333-340
241. Saiz-Jimenez. C., Deposition of airborne organic pollutants on historic buildings, *Atmospheric Environment*, 27B, 1993, S.77-85.
242. Saiz-Jimenez. C. et al., Endolithic cyanobacteria in maastricht limestone, *The Science of the Total Environment*, 94, 1990, S.209-220.
243. Saiz-Jimenez. C. et al., Pyrolysis-gaschromatography-mass spectrometry of isolated, synthetic and degraded lignins. *Org. Geochem.*, 10, 1984, S. 417-422.
244. Saleh, A., Helmi, Fatma M., Kamal, Monir M., Study and Consolidation of Sandstone: Temple of Karnak, Luxor, Egypt, *Studies in Conservation*, 37, 1991, S.93-104.
245. Santamaria, P., Calatayud, C., Perez Lorente, S., More about gypsum crust on historic buildings (gypsum crusts on calcareous sandstone from la rioja, Northern Spain), *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.585-588.
246. Sarrazin, O., Eggert, H., Über die in Berlin gebräuchlichsten natürlichen Bausteine, *Centralblatt der Bauverwaltung* 2, 35, 1882, S. 317-340.
247. Sarrazin, O., Hoßfeld, O., Der Neubau des Pergamonischen Museums in Berlin, *Centralblatt der Bauverwaltung* 19, 1899, S. 405-406.
248. Sarrazin, O., Schultze, F., Die neuen Museumsbauten auf der Museumsinsel in Berlin, *Centralblatt der Bauverwaltung*, 1910, S.198ff.
249. Sarrazin, O., Schultze, F., Das neue Kaiser Friedrich Museum in Berlin, *Centralblatt der Bauverwaltung*, 85, 24, 1904, S. 529-533.
250. Sarrazin, O. et. al., Über die in Berlin gebräuchlichsten natürlichen Bausteine, *Centralblatt der Bauverwaltung*, 35, 1882, S.317-331.
251. Sauder, M., Schloenbach, R., Schäden an Außenmauerwerk aus Naturstein, *IRB Verlag*, 1995.
252. Schade, G., Die historische Entwicklung, *Die Museumsinsel zu Berlin*, 1987, S.6-47.
253. Schaffer, R., *The weathering of natural building stones*, 1932.
254. Schaffer, R., The Weathering, Preservation and Restoration of Stone Buildings, *Journ. of the Royal Soc. of Arts*, 103, 1954, S.843-867.
255. Scheunert, I., Microbial degradation of organic foreign substances in the soil, *Chemie Unserer Zeit*, 28, 1994, S.68-78.
256. Schiavon, N., Chiavari, G., Schiavon, G., Nature and decay effects of urban soiling on granitic building Stones, *The Science of the Total Environment*, 167, 1995, S.87-101.
257. Schiavon, N. et al., Microscopical and chemical analysis of black patinas on granite, *Stone and Monuments: Methodologies for the Analyses of Weathering and Conservation. Proceedings of the 3th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 1994, S. 93-99.
258. Schmalstieg, D., Sicherungs- und Sanierungsaufgaben am Turmhelm der Christuskirche Hannover, *Bautenschutz und Bausanierung*, 11, 1988, S.19-25.
259. Schneider, B., Am Passauer Dom zerfällt der Grünsandstein, *Steinmetz und Bildhauer*, 6, 1990, S.14-19.
260. Schuh, H., *Physikalische Eigenschaften von Sandsteinen und ihren verwitterten Oberflächen*, Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen, 1987.
261. Seyfarth, Kenne, Thermische Phasenanalyse, *Phasenanalyse*, 1980, S.149-165.
262. Shearer, J. et al. FT-IR in the Service of Art Conservation, The Analytical Approach, *Analytical Chemistry*, 55, No.8, 1983, S. 874A-880A.
263. Siedel, H., Verwendung, Verwitterung und Konservierung von Naturstein an historischen Bauwerken in Dresden, *Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 6, 2, 1994, S.53-59.
264. Sieverding, T., Die Konservierung eines barocken Früchtekorbes aus Buntsandstein, *Form*, S.135-140.
265. Sikietis, D., Kirkitos, P., The adverse effects of gaseous nitric and on stone monuments, *III. International symposium on the conservation of monuments in the mediterranean basin*, 1994, S.203-211.
266. Silva, B., Rivas, T., Prieto, B., A Comparison of the Mechanisms of Plaque Formation and Sand Disintegration in Granite in Historical Buildings, *Environmental protection and conservation of the European cultural heritage*, 1996, S.269-274.
267. Simoneit, B.R.T., Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport. A Review., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 1986, S. 207-237.
268. Simoneit, B.R.T., *Chemical Oceanography*, Vol. 7, Academic Press, 1978, S. 241-250.
269. Simoneit, B.R.T., Organic matter of the troposphere-V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. atmos. Chem.* 8, 1989, S. 251-275.

270. Smith, B., Weathering of granite in a polluted environment, *Alteration of Granites and Similar Rocks Used as Building Materials*, 1993, S. 159-162.
271. Snethlage, R., Hygric and thermal Properties as Criteria for the selection of natural stone exchange Material, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1985, S.113-120.
272. Snethlage, R., Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Steinkonservierung, *Das Südportal des Augsburger Domes Geschichte und Konservierung*, 1984, S.95-102.
273. Snethlage, R., *Steinkonservierung 1979-1983*, 1984, S. 13-173.
274. Snethlage, R., Auswirkungen des Salzbildung, *Deutsche Bauzeitung*, Nr.9, 1983, S.78f.
275. Sramek, J., Determination of the Source of Surface Deterioration on Tombstones at the old Jewish Cemetery in Prague, *Studies in Conservation*, 25, 1980, S.47-52.
276. Sramek, J., Eckert, V., The Kohl Fountain in Prague-Conservation of a Stone Object in Prolonged Contact with Water, *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings*, 1986, S.109-111.
277. Steen Mørup, Mössbauer Effect Studies of Microcrystalline Materials, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic chemistry*, Vol 2, 1987.
278. Steger, W., Mehner, H., The iron in black weathering crusts on saxonian sandstones investigated by Mössbauer Spectroscopy, *Studies in Conservation*, 43, 1998, S. 49-58.
279. *Stichprobenmeßprogramm zur Luftqualität in Berlin 1992/1993*, BIFAU Umwelt Analytik GmbH.
280. *Stichprobenmeßprogramm zur Luftqualität in Berlin 1993/1994*, BIFAU Umwelt Analytik GmbH.
281. *Stichprobenmessungen des TÜV im Jahr 1988, 1989*.
282. Sulovsky, P., Gregerova, M., Mineralogical Study of Stone Decay in Charles Bridge, Prague, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.29-36.
283. Sweevers, H., van Grieken, R., Analytical Study of the Deterioration of Sandstone, Marble and Granite, *Atmospheric Environment*, 26B, 2, 1992, S.159-163.
284. *Tabellenbuch Chemie*, 6., durchgesehene Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.
285. Tamba, S., Lal Gauri, K., Li, S., Kinetic Study of SO<sub>2</sub> Reaction with Dolomite, *Environ.Sci.Technol.*, 25, 1991, S.2071-2075.
286. Terreros, G., Alcalde, M., Investigation and Treatment of the Portal of the San Telmo Palace in Seville, *Studies in Conservation*, 41, 1996, S.145-152.
287. Torfs, K., Buzek, F., Van Grieken, R., Use of Stable Isotopes to Study the Deterioration of Building Stone, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 2, 1996, S.783-789.
288. Twilley, J., Podany, J., Deterioration of Arizona Red Sandstone and Refinement of Methods for its Treatment, *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings*, 1986, S.174-179.
289. Überblick über Eigenschaften von Gesteinsarten, *Naturstein*, 1988, S.146-149.
290. Übersicht über mögliche Laborverfahren zur Gesteinsuntersuchung, *Naturstein*, 1988, S.63.
291. Van Cauwenberghe, K., Atmospheric reactions of PAH, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vol.2 ; Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry*, Marce Dekker, 1983, S. 351-384.
292. Van Dyck, P., van Grieken, R., Absorption Correction via Scattered Radiation in EDXRF Analysis for Samples of variable Composition and Thickness, *Analytical Chemistry*, 52, 1980, S.1859-1864.
293. Van Grieken, R., Fobe, B., Advanced micro-analytical techniques for the study of material deterioration, *Analytical Methodologies for the Investigation of damaged Stones*, Pavia (Italy), 1990, S.1-13.
294. Van Grieken, et al. Modern Micro-Analytical Techniques to Elucidate the Causes and Mechanisms of damage to Cultural Property, *Science, Technology and European Cultural Heritage*, 1989, S.101-109.
295. Van Houte, Del Mont, Kinetics of reactions of CaCO<sub>3</sub> with SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> below 650 °C., *J.Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 1979, S.1593-1605.
296. Van Olphen, H., Fripiat, J., *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, Pergamon Press, 1979.
297. Vanucci, S., Cassar, J., Tampone, G., The treatment of a typical soft limestone with different consolidants: a comparative study, *Bollettino Ingegneri*, 11, 1985, S.3-11.
298. Vargas, M., Franquelo, M., Garcia Talegon, J., Chemical Analysis of granites from Quarries and monuments, *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 5, 1996, S.53-60.
299. Vargas, M., Maqueda, C., Franquelo, M., Chemical Analysis of Granites from Quarries and Monument, *Environmental protection and conservation of the European cultural heritage*, 1996, S.53-59.
300. Verordnung über des Schwefelgehalt von Braunkohle für Heizzwecke im Land Berlin 15.01.1981, *Gesetz- und Verordnungsblätter Berlin* 198, S. 217.
301. Verputz auf altem Mauerwerk, *Natursteinmauerwerk der Außenwände*, S.58-61.
302. Vertes, A., Czako-Nagy, I., Mössbauer spectroscopy and its Application to corrosion studies, *Electrochimica Acta*, 34, 6, 1989, S.721-758.
303. Viecente, M. et al., Weathering mechanism of silicated rocks in continental environment, *Proceeding of International Congress on the conservation of stone and other materials*, Paris, 1993, S.320-327.

304. Viles, H., Monitoring the Effects of the Oxford Transport Strategy on Building Stone Decay and soiling, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 2, 1996, S.831-848.
305. Villegas Sanchez et al., Characterization and Conservation of the Stone used in the Cathedral of Almeria (Spain), *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.89-99.
306. Visser, H., Gervais, A., Neumann, H.-H., Recognition of Stone Provenance and Case histories of Deterioration of two ancient Elbsandstone tombstones from Hamburg and Hanover, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.1-11.
307. Visser, H., Steinzerfall am Leineschloß in Hannover, Teil 2, *Jahresber. Steinzerfall-Steinkonserv.*, 1992, S.381-399.
308. Vitina, I., Igaune, S., Krage, L., Problems of Soluble Salts in the Monuments of Latvia, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.477-480.
309. Vleugels, G., Roekens, E., van Grieken, R., Study of the Weathering of Bare and treated Limestones in ambient atmospheric conditions, *Science, Technology and European Cultural Heritage*, 1989, S.696-699.
310. Vogel, K., Das Grünsandsteinvorkommen von Anröchte, *Rohstoffe und Umwelt*, 1993, S.111-116.
311. Von Plehwe-Leisen, E., Warscheid, T., Leisen, H., Studies of Long-term Behaviour of Conservation agents and microbiological contamination on twenty years exposed treated Sandstone cubes, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 2, 1996, S.1029-1037.
312. Von Plehwe-Leisen, E., Wendler, E., Snethlage, R., Conservation and Restoration Procedures, *IDEAS- Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.224-237.
313. Waedlaw, N., Mekellar, M., Mercury Porosimetry and the Interpretation of Pore Geometry in sedimentary Rocks and Artificial Models, *Powder Technology*, 29, S.127-143.
314. Wang, y., Zhu, h., The mechanism of the corrosion of black marble and its preventive measure, *Engineering Geol. of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, 1988, S.963-968.
315. Wangerin, G., Stannek, N., Bestandsaufnahme, Dokumentation und Ausschreibung, *Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege*, 1997, S.491-539.
316. Warscheid, T. et al., Die Besiedlung unterschiedlicher Sandsteine durch chemoorganotrophe Bakterien und deren Einfluß auf den Prozeß der Gesteinszerströrung. *Z. dt. geol. Ges.* 140, S.209-217, 1989.
317. Weber, J. et al., *Wiener Ber. Naturwiss. Kunst*, 2/3, 239, 1985.
318. Weber, J., Natural and Artificial Weathering of Austrian Building stones due to Air Pollution, *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1985.
319. Whalley, B. et al, Effects of particulate air pollutants on materials, *Stone Cleaning*, Donhead, 1992.
320. Wihr, R., Das Südportal des Augsburger Domes Geschichte und Konservierung, *Die Maßnahmen zur Steinkonservierung*, 1984, S.103-110.
321. Winkler, E., Important Agents of Weathering for Building and Monumental Stone, *Eng. Geol.* 1, 5, 1966, S.381-400.
322. Wittenburg, W., Steiger, M., Dannecker, W., Chemical Analysis of Stone Material, *IDEAS- Investigations into Devices against Environmental Attack on Stones*, 1994, S.191-202.
323. Wollenberg, H., Fugeninstandsetzung mit traßhaltigen Mörteln, *Bautenschutz und Bausanierung*, 4, 1993, S.18-21.
324. Yerrapragada, S., Tambe, S., Gauri, K., Fractals, Pore Potential and Sphinx Limestone Durability, *Rock for Erosion Control*, 1993, S.38-45.
325. Zappia, G. et al., Non-carbonate carbon content on black and white areas of damaged stone monuments, *Atmospheric Environment*, vol. 27A, No.7, 1993, S.1117-1121.
326. Zehnder, K., New aspects of decay caused by crystallization of Gypsum, *Conservation of Stone and Other Materials*, 1, 1993, S.107-114.
327. Zimmermann, G., Bauschäden-Sammlung, *DAB*, 3, 1994, S. 372-376

## LEBENS LAUF

Name: Jinyoung Do

Geburtsdatum und -ort: 01, 01, 67 in Seoul / Südkorea

Adresse: Triftstr. 67, App.50709, bei Han, 13353, Berlin

Geschlecht : weiblich

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

1970 - 1979	Engam	Grundschule		Seoul
1979 - 1982	Myungji	Mittelschule		Seoul
1982 - 1985	Hongik	Oberschule		Seoul
1985 - 1989	Chungang	Universität	Bachelor	Seoul
1991 - 1993	Chungang	Universität	Master	Seoul
1993 - 1996	Chungang	Universität	Doktor-Kurs	Seoul
1996 - 2000	Doktorandin bei Prof. Dr. J. Riderer an der TU und Rathgen Forschungslabor			Berlin

Hiermit bestätige ich, daß ich die oben genannten Angaben richtig und wahrheitsmäßig geschrieben habe.