

PETER GRUBER UND BRUNO STERNAD

## DER EINFLUSS VON SCHWEFELOXIDEN AUF DEN STEIN DES LINZER DOMES

(Mit 17 Abbildungen und 5 Tabellen)

Manuskript eingelangt im April 1981

Anschrift der Verfasser:

Dr. Peter GRUBER, A-8693 Müritzsteg, Dobrein 19  
Dipl.-Ing. Dr. Bruno STERNAD, A-4020 Linz, Froschberg 8

## THE INFLUENCE OF SULFUROXIDES ON THE STONE OF THE CATHEDRAL OF LINZ

### SUMMARY

Sandstones on basis of calcium carbonate after corrosion by sulfurdioxide can be identified by a zone of gypsum.

This fact depends on the kind of material, so lavatuff shows a deep decomposition-zone, perhaps referring to the inhomogenity of the structure. This may explain the diffusion sulfur dioxide being possible without any reaction.

Theoretically estimated, there could be the possibility of the oxidation of sulfides to sulfates out of the stonephase, but the reactivity ist slow.

The experiments with stones on basis of quarz showed, that they are inert against sulfur dioxide.

The mineralogical methode is a good base for the visuell interpretation of corrosion. In combination with sulfurdioxide-corrosion short testing-simulation-methods (NACHTIGALL u. STERNAD 1978) it could help to decide for the right material in case of conservation und prevention.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung . . . . .	146
2. Standort Linzer Dom und Linzer Luftqualität . . . . .	146
2.1 Fallstaubbefund . . . . .	147
2.2 Schwefeldioxidbefund . . . . .	149
3. Einfluß und Wirkung von Schwefeldioxid und seiner Derivate auf mineralische Baustoffe . . . . .	151
4. Chemische Untersuchungen . . . . .	152
4.1. Probenmaterial . . . . .	152
4.2. Quantitative Untersuchung . . . . .	153
5. Mineralogischer Befund . . . . .	156
5.1. Problemstellung . . . . .	156
5.2. Methodik . . . . .	157
5.2.1. Färbenachweis . . . . .	157
5.2.2. Mikroskopischer Nachweis durch Dunkelfeld-Ultraviolett-Fluoreszenz . . . . .	157
5.3. Untersuchungsergebnisse . . . . .	158
5.3.1. Kalksandstein St. Margarethen . . . . .	158
5.3.2. Lavatuff . . . . .	163
5.3.3. Quarzsandstein . . . . .	165
6. Zusammenfassung . . . . .	166
Literatur . . . . .	167

## 1. EINLEITUNG

Mit dem Bau des Linzer Domes wurde im Jahre 1862 (OBERCHRISTL 1923) begonnen. Im Jahre 1922 wurde der Linzer Dom fertiggestellt. Als Baumaterial wurde vorwiegend Sandstein verwendet, der nach Plänen in die endgültigen Formen gebracht und eingebaut wurde. Es wurde jeder Stein gekennzeichnet, sodaß heute noch die Möglichkeit besteht, nach den Aufzeichnungen die Herkunft, Bearbeitungszeit usw. zu rekonstruieren. Die Steine wurden mit Zementmörtel verlegt.

Nach 50jährigem Bestehen stellte man anlässlich von Routineuntersuchungen enorme Schäden, besonders an den feingliedrigen Bauteilen, fest, die eine Generalsanierung notwendig machten. Mit der damit verbundenen Gerüstung war es leicht möglich, das für diese Untersuchungen herangezogene Probenmaterial zu entnehmen.

## 2. STANDORT LINZER DOM UND LINZER LUFTQUALITÄT

Die Qualität der Linzer Luft im Bereich des Standortes des Linzer Domes ist aus bautechnischer Sicht durch mehrere Arten von Luftschad-

stoffen gekennzeichnet, wie Staub, Schwefeldioxid und ihre Folgeprodukte.

War der Linzer Dom in den ersten Jahren seines Bestehens nur den Emissionen aus den umliegenden kleinen Feuerungsanlagen ausgesetzt, ist nun anzunehmen, daß mit der Industrialisierung von Linz (mit den Schwerpunkten Stahl- und Chemieindustrie) ab dem Jahre 1938 eine Erhöhung des Luftschadstoffgehaltes hervorgerufen wurde, die durch die Motorisierungswelle einen zusätzlichen Aufschlag erhielt.

Der Magistrat der Landeshauptstadt Linz betreibt seit 1953 Luftqualitätsmessungen und veröffentlicht in Zeitabständen die Ergebnisse. Seit 1974 wird auch in anderen Landesteilen Oberösterreichs durch das Amt der oberösterreichischen Landesregierung gemessen.

Im Bereich des Linzer Domes ist mit folgenden Schadstoffgehalten – Fallstaub,  $\text{SO}_2$  – zu rechnen:

## 2.1. Fallstaubbefund

Nach den Messungen von FRENZEL (1971) mittels der Bergeroff-Methode (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, o. J.) für den Zeitraum vom 1. September 1969 bis 31. Juni 1970 im Bereich des Linzer Domes ergab sich ein Dauerbelastungswert zwischen 0,43 bis 0,84  $\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$  bei einer Maximalbelastung zwischen 0,66 bis 1,06  $\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ .

Tab. 1: Fallstaubanalyse im Bereich des Linzer Domes / *Analysis of sedimented dust in the surrounding of the cathedral of Linz.*

Element Verbindung	Gesamtaufschluß $\mu\text{g/g}$	HCl-löslich
		25%/1 <sup>h</sup> $\mu\text{g/g}$
Ca	71.000 – 74.000	56.000 – 67.600
SiO <sub>2</sub>	46.490 – 465.800	2.568 – 4.060
Fe	42.100 – 62.000	39.000 – 47.000
Al	16.000 – 29.600	6.000 – 10.500
Mg	15.200 – 18.200	13.000 – 16.000
K	11.600 – 12.400	960 – 3.060
Na	7.000 – 8.000	150 – 3.200
SO <sub>4</sub>	3.920 – 9.260	
PO <sub>4</sub>	960 – 1.540	680 – 1.000
Mn	880 – 1.900	730
Pb	820 – 940	680 – 700
Zn	440 – 1.200	160 – 800
Cu	88 – 1.800	55 – 1.500

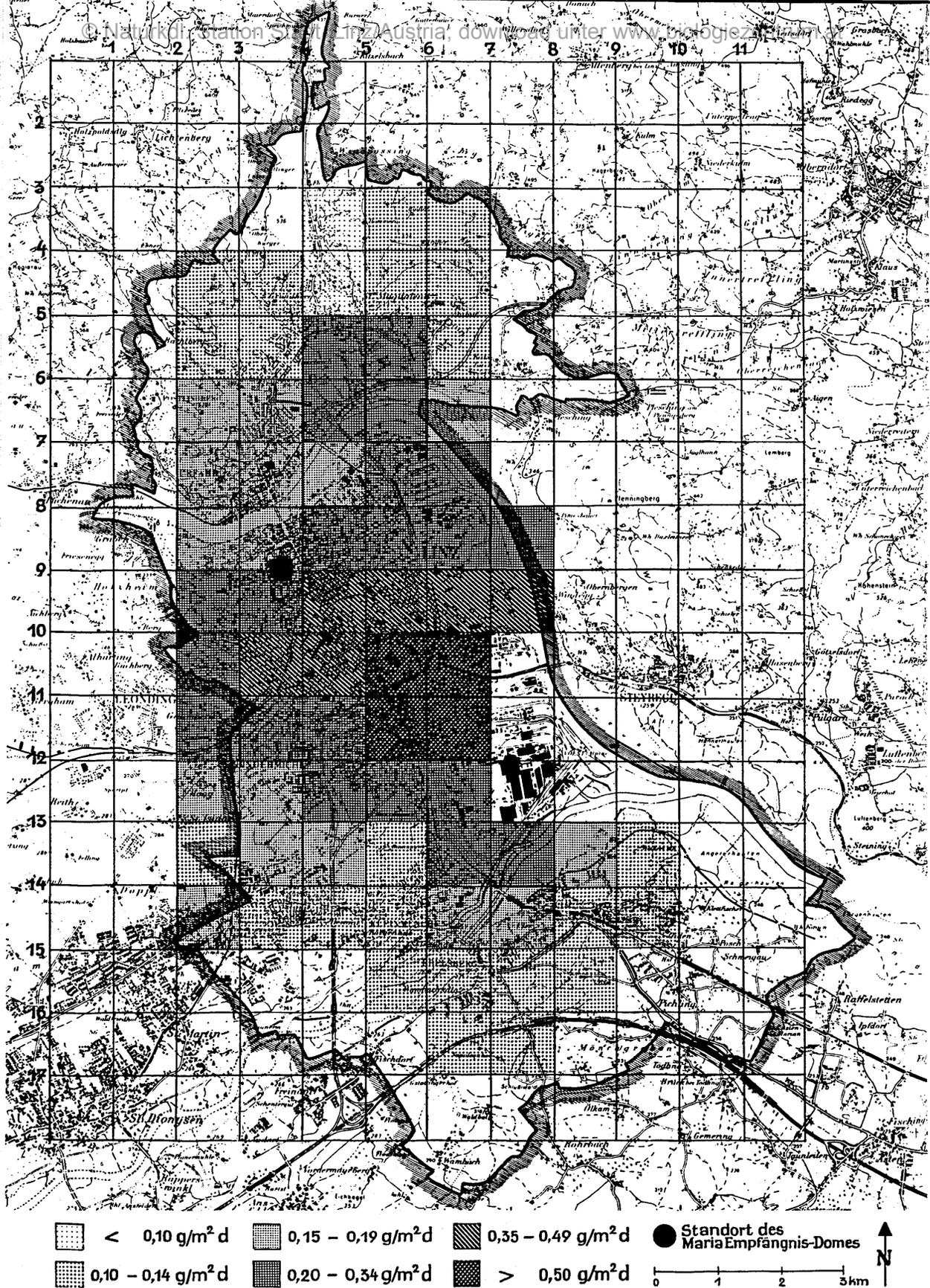


Abb. 1: Die Staubniederschlagsbelastung im Raum Linz 1977/78. / Intensity of sedimented dust in the area of Linz 1977/78.

Messungen des Staubniederschlages in den Jahren 1977/78 zeigten einen quantitativen Rückgang auch im Bereich des Linzer Domes. Nach der beiliegenden Abb. 1 (Quelle: Gesundheitsamt der Stadt Linz, Abt. Umwelthygiene) liegt dieser in einer Belastungszone zwischen 0,20 und 0,34 g/m<sup>2</sup> . d.

Wie GRUBER (1979) feststellte, ist im Bereich des Linzer Domes mit den in Tab. 1 (S. 147) niedergelegten Bandbreiten der Fallstaubzusammensetzung zu rechnen.

Die Daten zeigen deutlich die Dominanz von Calcium, Silikatverbindungen und Eisen vor anderen Elementen und Verbindungen, deren gute Katalysatorwirkungen bekannt sind.

## 2.2. Schwefeldioxidbefund

Die kontinuierlichen Messungen der in Tab. 2 festgehaltenen Halbstundenmittelwerte im Zeitraum 1971 bis 1973 zeigten eine deutliche Belastung der Luft mit Schwefeldioxid im Bereich des Linzer Domes (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN 1975).

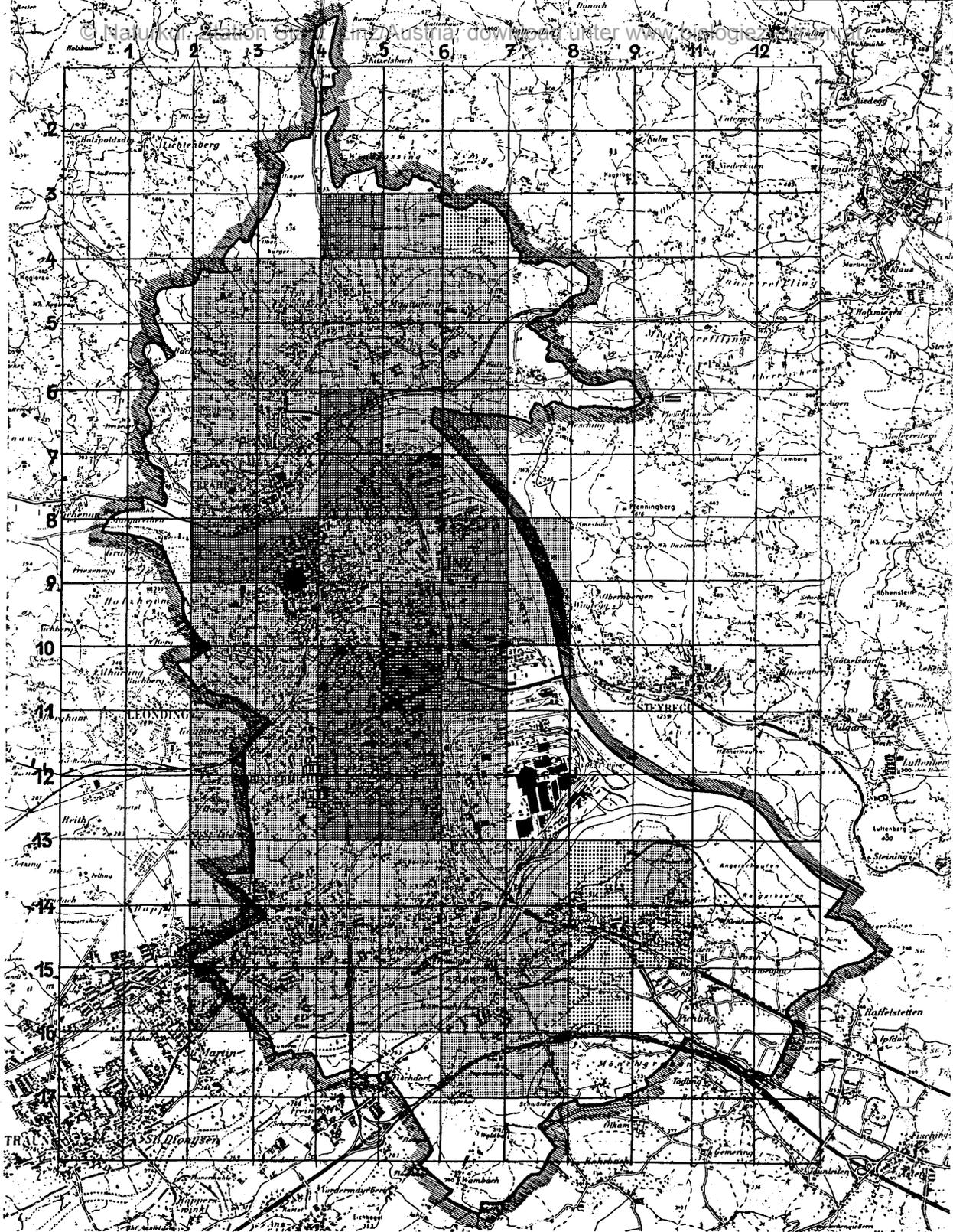
Tab. 2: Die Halbstundenmittelwerte 1971/72/73 im Bereich der Meßstation Stifterschule / *Half hour values 1971/72/73 in the surrounding of Stifterschule.*

mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Winter 1971/72		Sommer 1972		Winter 1972/73	
	abs.	zus. %	abs.	zus. %	abs.	zus. %
0,01 – 0,09	3180	52,8	7280	91,4	4245	51,4
0,10 – 0,19	1463	77,1	550	98,3	2659	83,6
0,20 – 0,29	603	87,1	109	99,6	824	93,6
0,30 – 0,39	399	93,7	22	99,9	297	97,2
0,40 – 0,49	184	96,8	3	99,9	138	98,9
0,50 – 0,59	100	98,4	1	100,0	58	99,6
0,60 – 0,69	48	99,2	3	100,0	18	99,8
> 0,69	48	100,0			17	100,0
	6025		7968		8256	

Der Belastungswert von 0,3 mg/m<sup>3</sup> bildet die zulässige Höchstbelastungsgrenze.

Die Tabelle zeigt, daß nur wenige Prozente der Messungen Ergebnisse über der für Linz zulässigen Höchstbelastungsstufe 3 (0,3 mg/m<sup>3</sup>) lagen.

Der große Unterschied der Meßdaten zwischen Winter- und Sommerperiode lassen die Vermutung zu, daß eine deutliche Belastung



15.0 - 19,9 mg SO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup> · 28 d

25,0 - 29,9 mg SO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup> · 28 d

● Standort des Maria Empfängnis-Domes

20,0 - 24,9 mg SO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup> · 28 d

> 300 mg SO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup> · 28 d

0 1 2 3 km

Abb. 2: Die Schwefeldioxidbelastung im Raum Linz 1977/78. / Intensity of sedimented sulfuroxides in the area of Linz 1977/78.

mit Schadstoffen aus dem Emittentenbereich „Hausbrand“ dafür verantwortlich zeichnet.

Eine weitere Meßmethode der Schwefeldioxidbelastung besteht in der Ermittlung des Umsatzes von exponiertem Bleidioxid mit Schwefeldioxid. Diese Summationsmethode, als „Bleikerzenmessung“ bekannt, wurde in Linz in einem 1-km-Rasternetz eingesetzt und zeigte in den Jahren 1977/78, daß der Linzer Dom am Eckpunkt eines „Schwefelberges“ in der Größenordnung von 25,0 bis 29,9 mg SO<sub>3</sub>/dm<sup>2</sup> · 28d liegt. Die nachfolgende Karte (Abb. 2) zeigt die gesamte Feststellung auf Grund von Messungen in Bodennähe, die sich vermutlich nicht ohne weiteres analog auf andere Verhältnisse, beispielsweise in verschiedenen Turmhöhen, schließen läßt.

### 3. EINFLUSS UND WIRKUNG VON SCHWEFELDIOXID UND SEINER DERIVATE AUF MINERALISCHE BAUSTOFFE

Schwefeldioxid reagiert sowohl mit dem Bindemittel des Verlegemörtels als auch mit den Natursteinen selbst.

An auftretenden Reaktionsmechanismen gibt es mehrere denkbare Möglichkeiten. An aggressiven Medien sind neben Schwefeldioxid auch seine Umwandlungsprodukte zu erwarten, die in der Luft entstehen.

GERHARD u. JOHNSTONE (1955) stellten fest, daß bei einer Konzentration von 5 bis 30 ppm SO<sub>2</sub> ein Umsatz von 0,1 Prozent pro Stunde in SO<sub>3</sub> bei natürlichem Sonnenlicht, unabhängig von der Luftfeuchtigkeit, erfolgte.

In der Arbeit von URONE et al (1968) finden sich hohe Umsatzraten von Schwefeldioxid bei Anwesenheit von Katalysatorsubstanzen, die in den staubförmigen Luftschadstoffen häufig vorkommen.

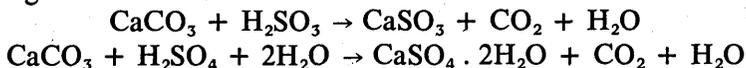
So wurden 18 ppm SO<sub>2</sub> bei Anwesenheit von 20 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> innerhalb von 22 Minuten zu 99,3 Prozent nach der Gleichung  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  umgesetzt.

Weiters wurde ermittelt, daß etwa zehn Prozent von 13 ppm Schwefeldioxid innerhalb von 140 Minuten bei Anwesenheit von Calciumcarbonat und UV-Licht umgesetzt werden konnte, was besonders für die Oberflächenreaktion mit dem Kalksandstein von Bedeutung sein kann. Es ist anzunehmen, daß durch die Anwesenheit von zahlreichen Katalysatorsubstanzen im Linzer Staub die Umsetzung von Schwefeldioxid in Schwefeltrioxid in hohem Maße stattfindet. Diese Schwefeloxide reagieren u. a. auch mit dem Calciumoxid und Calciumcarbonat des

Staubes zu Calciumsulfid und Calciumsulfat. Lagert sich der Staub auf dem Stein ab, so kann dieser durch verschiedene Reaktionen geschädigt werden.

Die Umsetzung von Schwefeldioxid, seinen Folgeprodukten wie Schwefeltrioxid, schwefelige Säure, Schwefelsäure und ihre Salze – die aus den Reaktionen mit Staubbestandteilen stammen – mit den Kalksandsteinen ist durch die leichte Eindringmöglichkeit mit dem großen Porenvolumen und der hohen Kapillarität gegeben.

Die großen Oberflächen stellen gute Reaktionsmöglichkeiten für den Angriff dar:



Das Niederschlagswasser löst das abgelagerte Sulfat und es findet anschließend ein Transport durch das Kapillarsystem statt. Ein Überangebot an Niederschlagswasser löst hingegen in den Außenschichten auch das Calciumsulfat, wobei der „Kern“ erhalten bleibt. Es ist anzunehmen, daß durch die Inkrustierungen besondere zusätzliche Umsetzungen zu Sulfat stattfinden. Simulationsversuche haben diesbezüglich bereits Befunde ergeben (NACHTIGALL u. STERNAD, 1978).

Durch die Reaktion entsteht als Folgeprodukt im wesentlichen Gips, dessen Volumen deutlich über dem der Ausgangssubstanzen liegt. Nach BICZOK (1968) ist dabei eine Gesamtraumvergrößerung von 17,7 Prozent anzunehmen. Aber auch andere Salze entwickeln hohe Kristallisationsdrücke, die zur Zerstörung des Gefüges führen.

Diese Umsetzung ist für den Stein aus zwei Gründen gefährlich:

1. Bildung von besser wasserlöslichem Gips aus dem schwerer löslichen Calciumcarbonat und damit Möglichkeit der indirekten Lösungskorrosion.
2. Entwickeln von Kristallisationsdrücken durch die gebildeten Salze und anschließendes Treiben.

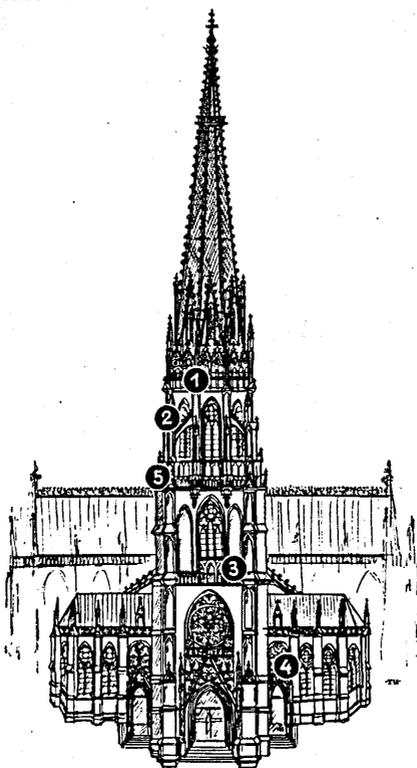
## 4. CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

### 4.1. Probenmaterial

Anläßlich der Sanierungsarbeiten wurden fünf Proben (Tab. 3) im Bereich der Nordseite des Domes (Abb. 3) gezogen:

Tab. 3: Die Probenentnahmestellen nach Exposition, Höhe und Material / *Location of examined material*

Proben-Nr.	Exposition/Lage	Höhe ca.	Material
1	Nordost	55 – 60 m	Sandstein St. Margarethen
2	Ost: Kreuzrose-Unterteil	55 – 60 m	Sandstein St. Margarethen
3	Nord: Hauptportal	30 m	Sandstein St. Margarethen
4	Nord: Hauptportal	5 m	Lava-Tuff
5	Ost: Galerie	50 m	Quarzsandstein Neulengbach



Baumbachstraße

Abb 3: Die ungefähre Lage der Probeentnahmestellen 1–5 im Bereich der Nordseite des Linzer Domes. / *Location of examined material.*

#### 4.2. Quantitative Untersuchung

Um eine chemische Zuordnung der gezogenen Proben zu ermöglichen, wurden nach DIN 1164, modifiziert mit komplexometrischen Methoden, folgende Analysenergebnisse in %-Masse festgestellt:

Tab. 4: Analysenergebnisse der Proben 3, 4 und 5 / *Results of analysis of the samples 3, 4 and 5*

Bestimmungsparameter	% Masse		
	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Trockenverlust	3,43	0,06	0,14
Glühverlust 750 °C	13,56	13,39	0,60
Glühverlust 1000 °C	13,79	43,70	0,67
Salzsäure – unlöslicher Rückstand + SiO <sub>2</sub>	63,04	0,24	97,98
Lösliche Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> )	16,31	0,02	0,96
Sesquioxide (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16,93	0,69	1,14
Eisenoxid (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,99	0,12	0,80
Calciumoxid (CaO)	4,32	53,98	Spuren
Magnesiumoxid (MgO)	0,48	0,91	Spuren
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	0,75	33,72	0,06
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,10	0,19	Spuren

Die Analysenergebnisse zeigen bei den Proben 3 und 5 einen deutlichen Anteil mit Salzsäure unaufschließbaren Anteils mit einem geringen Anteil an für chemische Reaktionen mit Schwefeldioxid relevantem Calciumoxid. Die Probe 4 zeigt deutlich den Calciumcarbonatgehalt mit einer zu erwartenden hohen Reaktivität.

Um die Eindringzonen von Schwefeldioxid in Form seiner Reaktionsprodukte quantitativ-chemisch zu messen, wurden mit einer Diamantsäge Schnitte trocken und parallel zur Oberfläche geführt. Das

Tab. 5: Sulfatprofile der Proben 1 bis 5 / *Sulfate profiles of samples Nr. 1–5*

Zone unter Oberfläche mm	% Masse SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
0 – 2	1,63	0,86	0,08	3,41	Spuren
2 – 4	0,57	0,44	0,05	0,66	Spuren
4 – 6	0,54	0,18	0,03	0,17	Spuren
6 – 8	0,54	0,18	0,03	0,16	Spuren
8 – 10	0,47	0,16	0,03	0,13	Spuren
10 – 12	0,45	0,16	0,03	0,15	Spuren
12 – 14	0,43	0,16	0,03	0,07	Spuren
Inkrustierung	keine	5,20	18,02	keine	keine

Sägemehl wurde gesammelt und der Analyse nach DIN 1164 unterzogen.

Die Meßdaten werden in den folgenden Diagrammen 1 bis 4 veranschaulicht. Daraus wird ersichtlich, daß je nach chemischer Präferenz des Steinmaterials auch die entsprechenden Umsatzraten von Schwefeldioxid gefunden werden konnten.

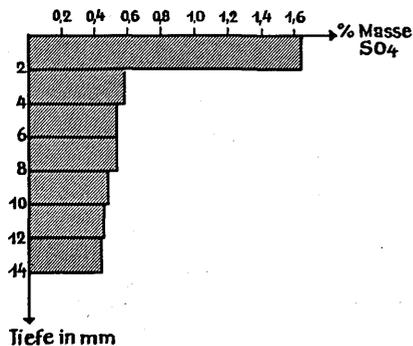


Abb. 4/1: Das Sulfatprofil der Probe 1

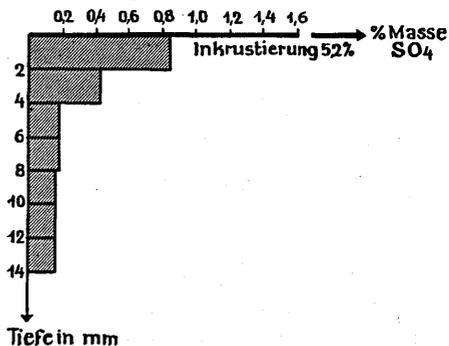


Abb. 4/2: Das Sulfatprofil der Probe 2

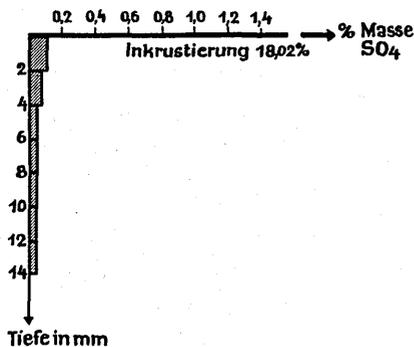


Abb. 4/3: Das Sulfatprofil der Probe 3

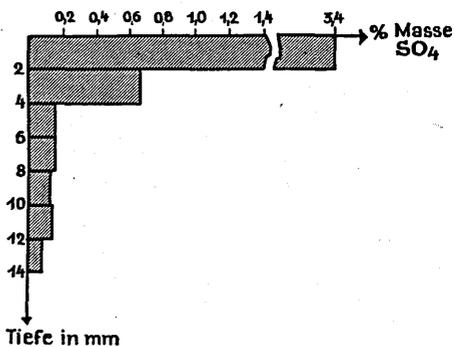


Abb. 4/4: Das Sulfatprofil der Probe 4

Fig. 4/1–4: The sulfate profiles of the samples Nr. 1–4.

Die Eindringzonen sind in den Proben 1 und 4 bis in den Zentimeter-Bereich unterhalb der Oberfläche feststellbar. Selbst hohe Inkrustations-Sulfitgehalte können bei Vorliegen inerter Gesteinsbestandteile keinen bedeutenden Einfluß auf das darunterliegende Material – wie in den Proben 3 und 5 ersichtlich – ausüben. Die Probe 2 zeigt einen durchschnittlichen Korrosionsgrad.

## 5. MINERALOGISCHER BEFUND

### 5.1. Problemstellung:

Ziel der mineralogischen Untersuchung ist es, die Gipsneubildungen im Stein des Linzer Doms sichtbar zu machen.

Um die Auswirkungen der quantitativ chemisch bestimmten Sulfatmengen beurteilen zu können, muß man wissen, wo sie sich ablagern und wie sie in die Struktur des Sandsteines eingewachsen sind.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometerbestimmungen wurde nachgewiesen, daß das chemisch bestimmte Calciumsulfat der untersuchten Proben nur als Dihydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vorliegt und nicht als Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ .

Bei Anwendung der herkömmlichen Polarisationsmikroskopie werden Gefüge und Porensystem des Steins deutlich, Gipsneubildungen erscheinen jedoch nicht kontrastreich genug, wie Abb. 5 zeigt.

Eine Untersuchung der Dünnschliffe im Stereomikroskop bei 30facher Vergrößerung vermittelt einen Einblick in die Struktur des

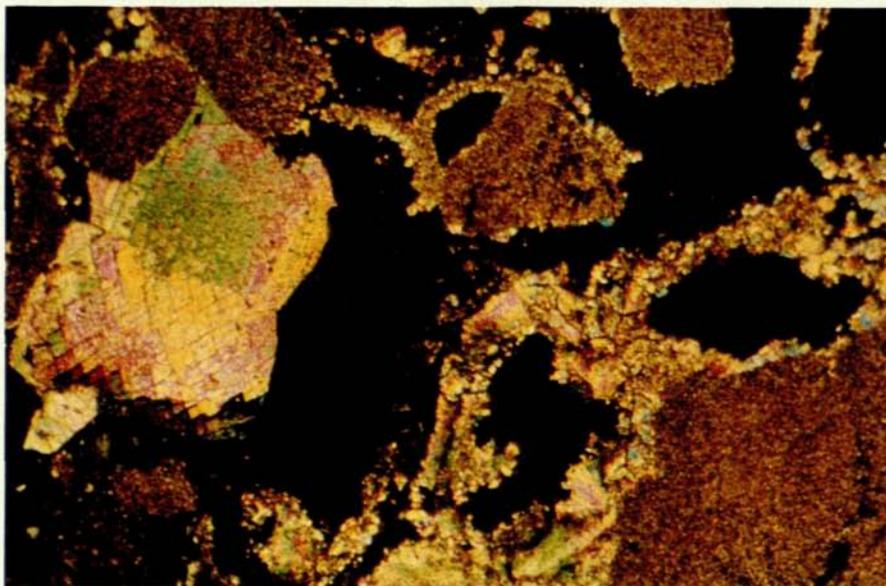


Abb. 5: Dünnschliff bei 72facher Vergrößerung. Kleinkörniges Calcitgefüge einzelner Fossilreste, Calcitneubildungen aus der Zeit der Diagenese des Steins. Schwarz erscheint das Kunstharz in den gefüllten Poren. Die zarten grauen Täfelchen sind Gips.

*Thinlayer, enlargement 72x.*

Steins mit seinem überraschend großen Porenvolumen, die reaktiven Zonen der Gipsneubildungen können dabei jedoch nicht nachgewiesen werden. Es schien daher aussichtsreich, eine Mineralfärbemethode anzuwenden, bei der sich Gips selektiv färbt, die Umgebung aber ungefärbt bleibt.

## 5.2. Methodik

### 5.2.1. Färbenachweis

Nach FRIEDMANN (1959) läßt sich Gips nach folgender Methode einfärben:

Eine Lösung von 0,2 g Titangelb in 25 ml Methanol wird mit 50 ml 5prozentiger Natronlauge gemischt. Darin färbt sich das Dihydrat im Dünnschliff in wenigen Minuten orange gelb, während Calcit farblos bleibt.

Diese Färbung erweist sich als vorteilhaft, um die Verteilung von Gips festzustellen.

Der Nachweis von mikroskopisch kleinen, neugebildeten Gipskristallen gelingt aber nicht mehr, denn bei stärkerer Vergrößerung ist der gebildete Farbblack im Durchlicht kaum noch wahrzunehmen, so daß der Kontrast zur Umgebung für einen deutlichen Nachweis nicht ausreicht.

Hier erweist sich die Fluoreszenzmikroskopie als geeignete Methode.

### 5.2.2. Mikroskopischer Nachweis durch Dunkelfeld-Ultraviolett-Fluoreszenz

Der beim Färbevorgang selektiv auf Gips gebildete Farbkomplex Ca-Titangelb zeigt im ultravioletten Licht (Wellenlängemaximum bei 365 nm) intensive orangegelbe Fluoreszenz. Ein UV-Sperrfilter absorbiert den kurzwelligen Lichtanteil und zusätzlich sorgt noch ein Dunkelfeldkondensator dafür, daß keine direkte Strahlung der äußerst hellen Lichtquelle (Quecksilberdampf höchstdruckbrenner) ins Auge gelangt.

Dadurch können auch schwache Fluoreszenz und somit kleinste Objektdetails sichtbar gemacht werden.

Überall wo sich Gips gebildet hat, tritt er nach diesem Verfahren auffällig in Erscheinung, meist in Form nadeliger oder tafeliger Kristalle oder als Kruste an der Oberfläche oder im Kapillarsystem. Das verwendete Epoxid einbettharz erscheint dunkelgrün.

### 5.3. Untersuchungsergebnisse

#### 5.3.1. Kalksandstein St. Margarethen

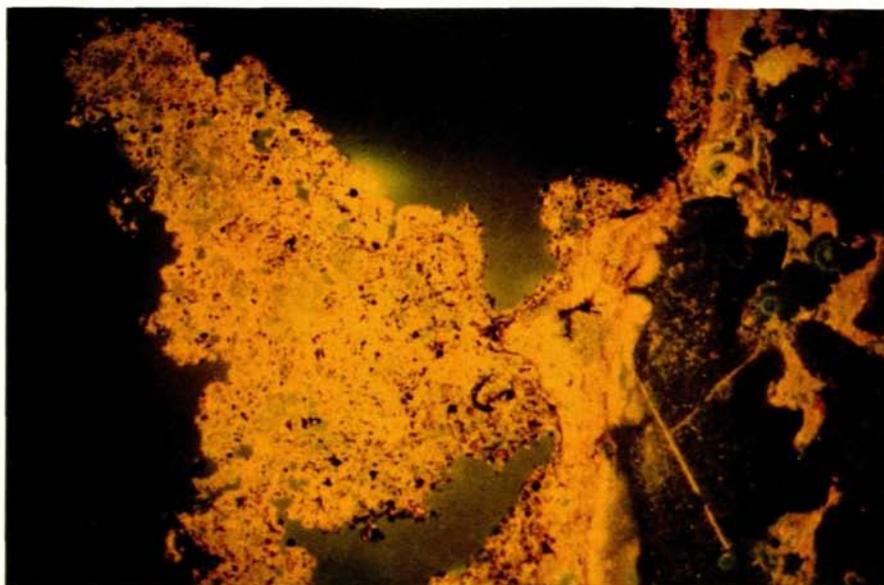
An über 70 Dünnschliffen von Proben des Linzer Doms bot sich im wesentlichen folgendes Bild:

Jene Stellen des Steins, wo dunkel gefärbte Krusten sichtbar sind, enthalten die stärksten Gipsanreicherungen. Die höchsten Gipskonzentrationen finden sich dabei an der Oberfläche, wie in Abb. 6 zu sehen ist.

Die schwarze Krustenbildung an der Steinoberfläche erweist sich zum Großteil als Gipsrinde mit eingelagerten Flugstäuben, wie die Abbildungen 7 und 8 zeigen.

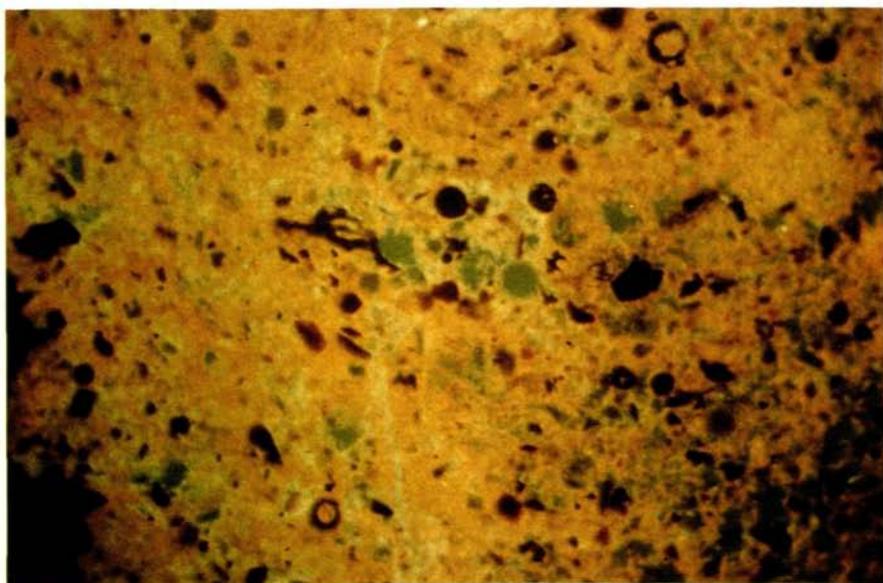
Die Gipsbildung (Abb. 9 u. 10) beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Gesteinsoberfläche. Bei abnehmender Intensität dringt sie bis etwa 5 mm Tiefe ein, aber nur selten tiefer.

Dabei zeigt sich die Bedeutung der Porosität des Kalksandsteins. Weiter innen konnten an den untersuchten Proben keine Gipsneubildungen mehr nachgewiesen werden, es bot sich meist, wie in Abb. 11 zu sehen ist, folgendes Bild:



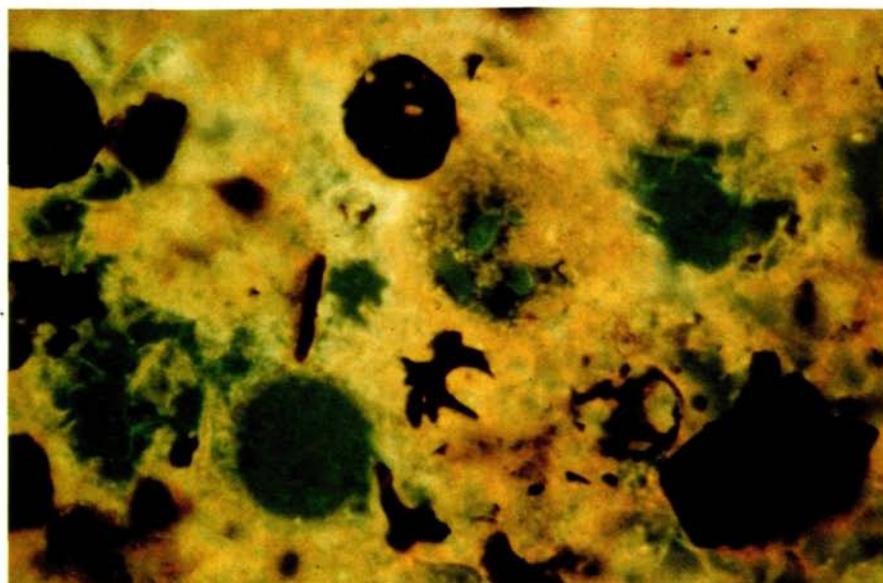
┆ 100  $\mu$ m

Abb. 6: Fluoreszenzaufnahme eines Steindünnschliffes: Steinoberfläche mit schwarzer Kruste. / *Fluorescence microscopy of a thin layer of stone.*



100  $\mu\text{m}$

Abb. 7: Kruste mit eingelagerten Flugstäuben. / *Incrustation with enveloped dust.*



100  $\mu\text{m}$

Abb. 8: Wie Abb. 7, jedoch stark vergrößert; dunkle hohlraumreiche Gebilde sind Örrusse.  
/ *Enlargement of fig. 7.*

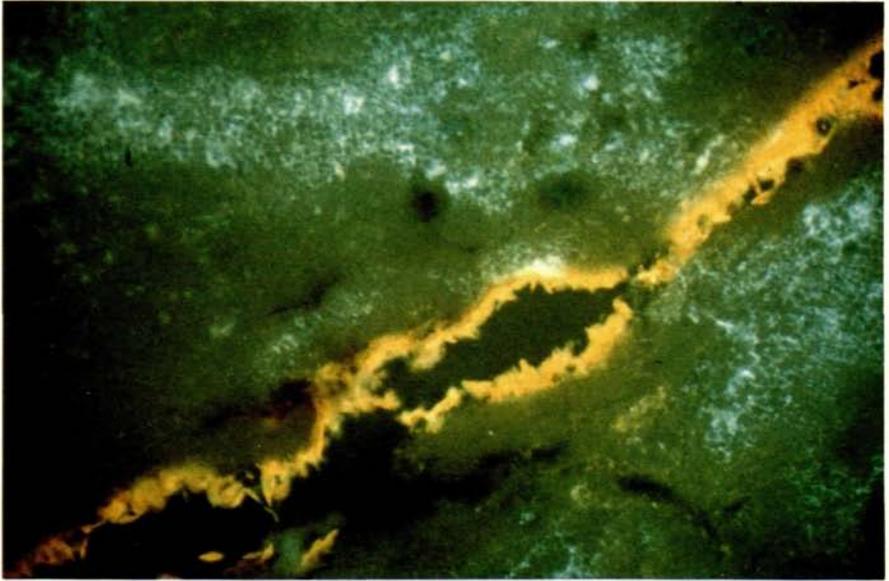


Abb. 9: Gipsbildung in einer Gesteinspore. / *Gypsum in a pore.* |—————| 100  $\mu$ m

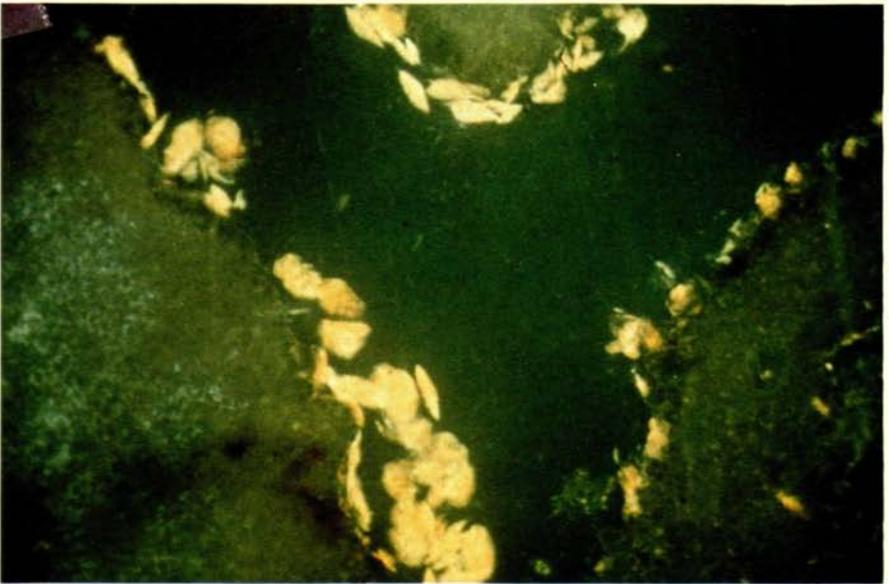
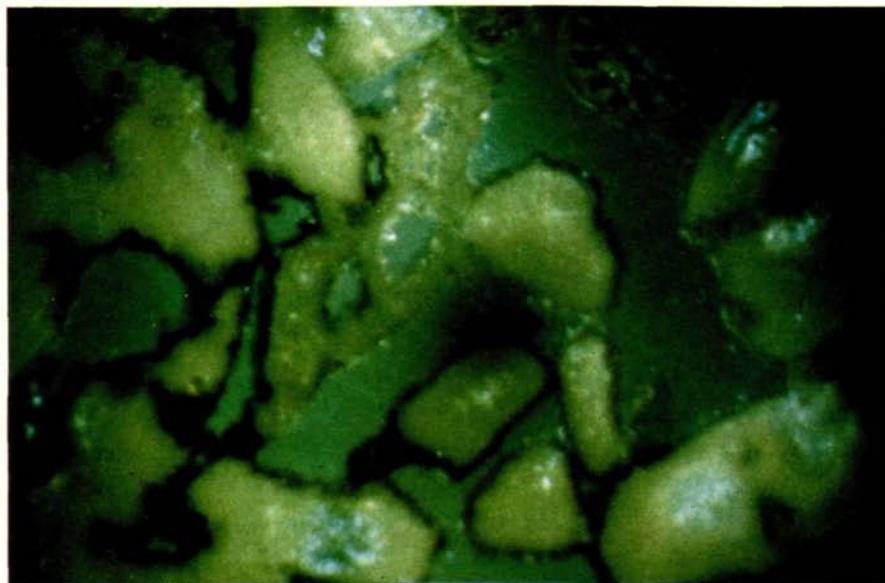


Abb. 10: Teil des Kapillarnetzes mit wandnahen Gipsausscheidungen. / *Part of a capillary system with gypsum.* |—————| 100  $\mu$ m

Deutlich kristallisiert erscheinen die Gipsneubildungen meist nicht unmittelbar an der Oberfläche, sondern erst in den darunterliegenden Hohlräumen, wie die Abbildungen 12, 13 und 14 zeigen.

In dieser Zone sind die einzelnen Körnchen des Kalksandsteines häufig von Gipskrusten (Abb. 13) umhüllt. Hier befinden sich offensichtlich die besseren Kristallisationsbedingungen. Diese Gipsrinden sind Teile des Kapillarsystems des Steins. In dem häufig vorhandenen Wasserfilm können  $\text{SO}_4$ -Ionen diffundieren und mit den ebenfalls gelösten Ca-Ionen zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reagieren.

Die Bilder zeigen, daß Gips auch angelagert werden kann, ohne eine Zerstörung der darunterliegenden Matrix zu verursachen. Die zum Dihydrat reagierenden Ca-Ionen stammen vermutlich aus dem ausgehenden Kapillarnetz, wo sie gelöst wurden. Die bei der Kristallisation auftretenden Drucke könnten oberflächlich eine gesteinszerstörende Wirkung ausüben. Die am besten gewachsenen Gipskristalle befinden sich deshalb nahe unter der Oberfläche, weil dort reichliche Zufuhr von Sulfat bildenden Verbindungen von außen und ein Kapillarwasserange-



—| 100  $\mu\text{m}$

Abb. 11: Dünnschliff aus tieferen Schichten des Steins, wo keine Gipsbildung mehr nachweisbar ist. Grün fluoresziert das Kunstharz, die Probe streut das Licht unterschiedlich. / Thinlayer out of a deeper part of the material, where gypsum cannot be dedected.

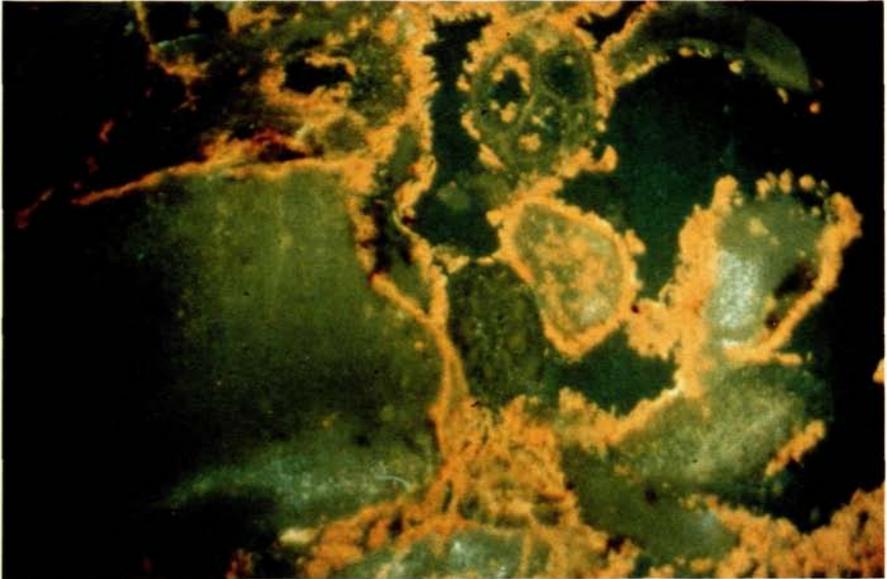


Abb. 12: Fluoreszenzaufnahme der Gipsbildung knapp unter der Oberfläche. / *Fluorescence microscopy of gypsum near the stone surface.* |-----| 100  $\mu$ m

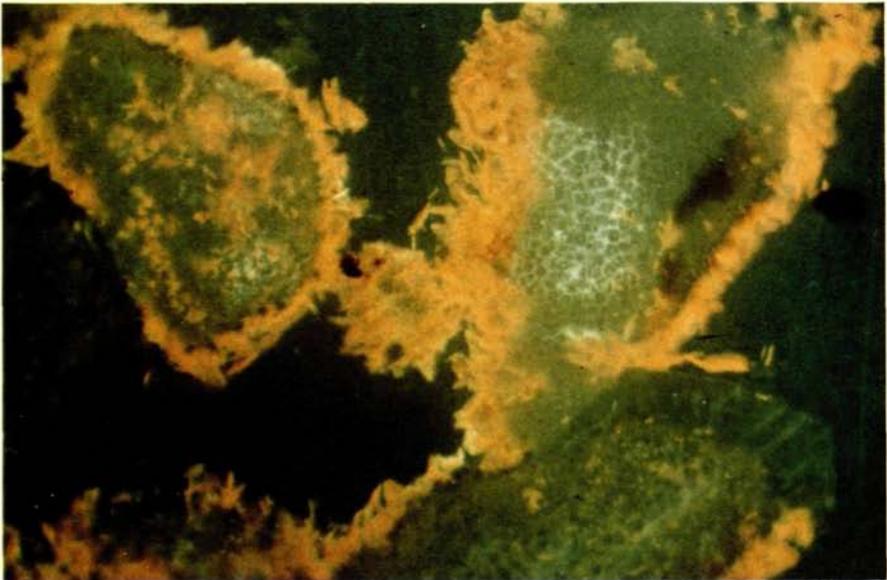
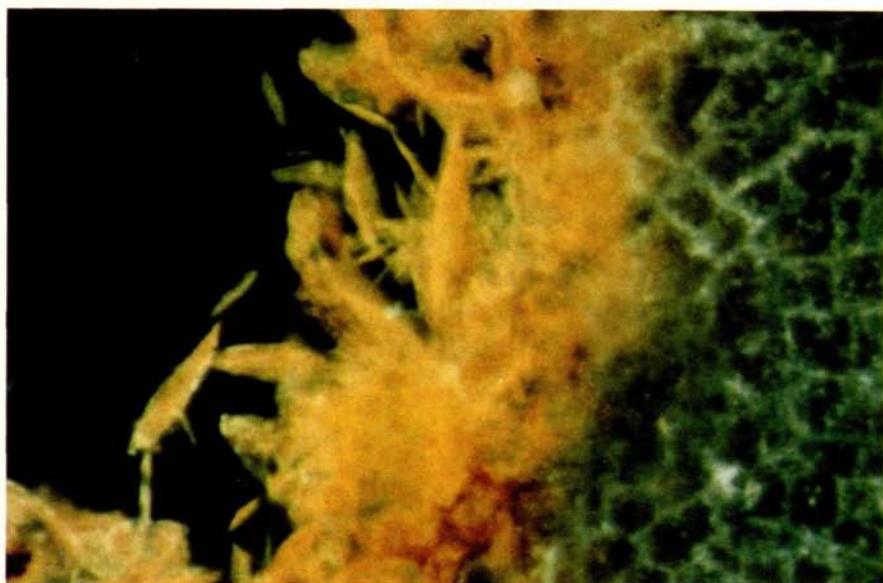


Abb. 13: Fluoreszenzaufnahme der Gipsneubildungen in Hohlräumen knapp unter der Oberfläche, vergrößerte Abb. 12. / *Fluorescence microscopy of gypsum near the stone surface, fig. 12 enlarged.* |-----| 100  $\mu$ m



— 100  $\mu\text{m}$

Abb. 14: Vergrößerung aus Abb. 13 zeigt gut kristallisierten Gips. / *Enlargement of fig. 13, gypsum crystals.*

bot von innen vorhanden sind, so daß hier das Kristallwachstum begünstigt wird.

Die äußere Oberfläche zeigt zwar starke Gipsbildung, die einzelnen Kristalle sind jedoch so klein, daß sie bei der angewandten Vergrößerung nicht einzeln aufgelöst werden.

Häufiger Wechsel im Feuchthaushalt fördert das Gipswachstum durch Umkristallisation.

An Stellen, die dem Schlagregen ausgesetzt waren und wo das Wasser gleichzeitig abfließen konnte, ist Gipsbildung nur selten oder geringfügig nachweisbar. Infolge der leichten Löslichkeit in Wasser unterliegen kleinere Gipsabscheidungen an solchen Stellen wieder der Auswaschung.

Unter dem Einfluß  $\text{SO}_2$  angereicherter Atmosphäre ist daher an der Regenseite ein verstärkter Materialabtrag am Stein zu erwarten.

### 5.3.2. Lavatuff:

Deutlich zeigt sich bei diesem Material bei normaler Dunkelfeldbeleuchtung eine überwiegend glasige Grundmasse mit darin schwimmenden kristallinen Einschlüssen.

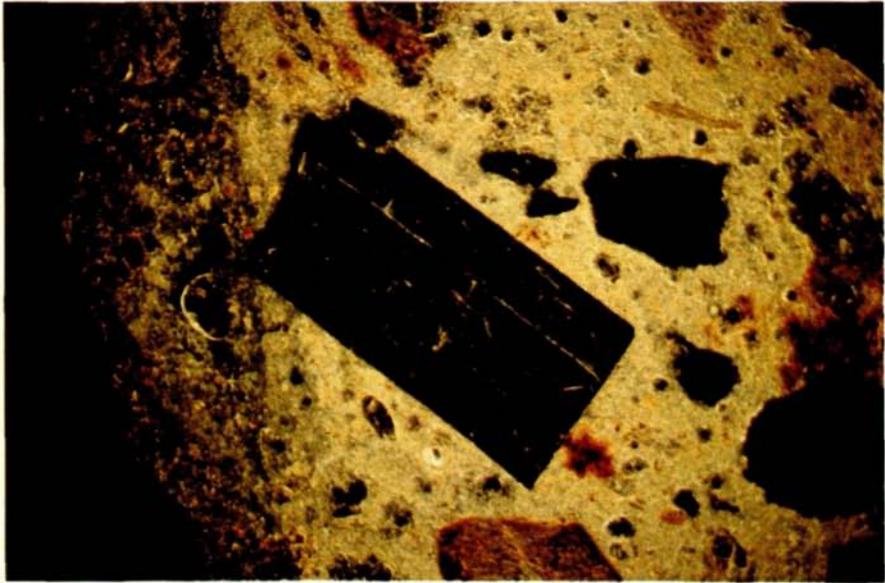


Abb. 15: Lavatuff bei normaler Dunkelfeldbeleuchtung.  
*Lavatuff at normal dark-field illumination.*

100  $\mu$ m

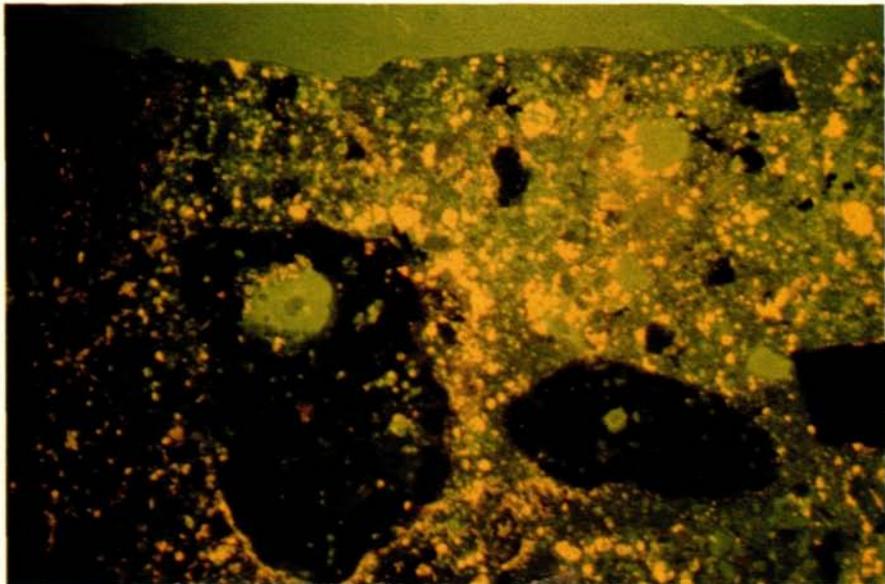


Abb. 16: Lavatuff nach Gipsfärbung im UV-Fluoreszenz-Dunkelfeld: hohlraumreiche Glasphase mit Gipsnachweis, darin dunkelgefärbte, schaumige Glasbrocken. / *Lavatuff after color reaction of gypsum, taken by UV-fluorescence darkfield microscopy.*

100  $\mu$ m

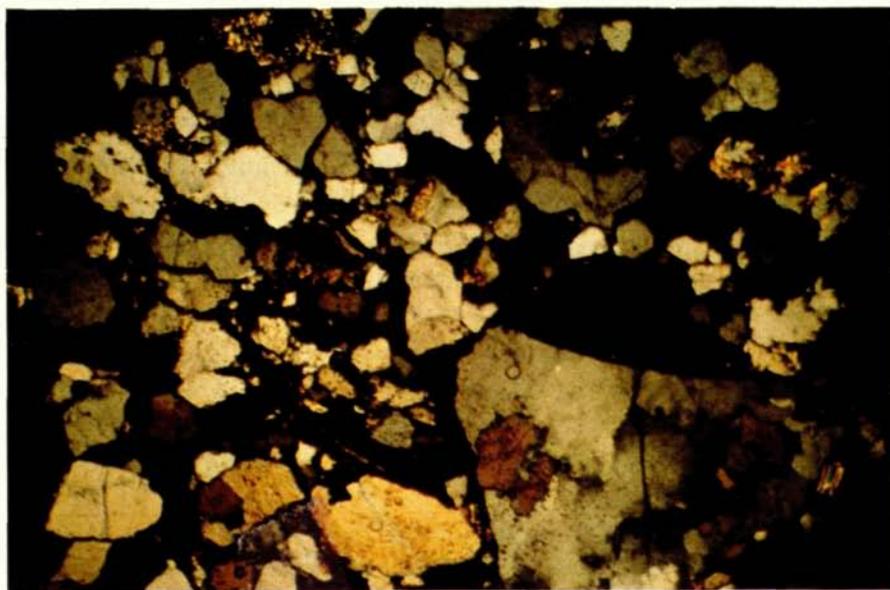
Der Gipsnachweis mittels Färbung und UV-Fluoreszenz gelingt auch hier. Das Erscheinungsbild der Gipskristallisation ist aber von dem im Kalksandstein stark verschieden.

Eine verstärkte Gipsanreicherung an der Oberfläche konnte an diesen Proben nicht beobachtet werden.

Gipshaltige Zonen treten materialbedingt ungleich verteilt in unterschiedlicher Tiefe auf. Auffällig ist, daß das Sulfat in diesen Stein weit tiefer eindringt als in den Sandstein, allerdings treten im Lavatuff nirgends so starke Gipsanreicherungen auf wie im untersuchten Kalk. Der Stein ist oft bis zu 5 cm tief verwittert, ohne daß eine Beziehung zum Gipsgehalt hergestellt werden kann.

### 5.3.3. Quarzsandstein:

Am Quarzsandstein des Linzer Domes konnte mikroskopisch keine Gipsbildung nachgewiesen werden. Die untersuchte Probe zeigte eine gelockerte Außenzone über einem harten Kern.



— 100  $\mu\text{m}$

Abb. 17: Dünnschliff der lockeren Außenzone von Quarzsandstein. / *Thin section through the surface of a stone on basis quartz.*

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Bei Betrachtung des Kalksandsteines mit seiner eindrucksvollen Gipsanreicherungszone wird die Bedeutung der Schwefeloxide der Atmosphäre für die Gesteinskorrosion erkennbar. Gips bildet sich nur in einer relativ dünnen Außenzone, in der seine hauptsächliche Schädigung zu erwarten ist.

Beim Lavatuff fällt bei den mikroskopischen Untersuchungen das tiefere Eindringen der Gipsbildung in das Material auf. Selbst im scheinbar unverwitterten Stein befinden sich oft im Inneren – infolge der Inhomogenität des Lavatuffs – Gipsanreicherungen.

Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, daß eine Diffusion von Schwefeldioxid durch das Porensystem stattgefunden haben muß, ohne zunächst eine Reaktion hervorzurufen.

Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, daß auch Sulfat aus der Oxidation gesteinsgenerer Sulfide gebildet wurde. Die chemische Reaktionsfreudigkeit ist bei diesem Material sicher geringer.

Am untersuchten Quarzsandstein des Linzer Domes läßt sich ein Zusammenhang zwischen Gesteinszerfall und mikroskopischen Gipsbildungen nicht nachweisen. Da reaktive Ca-Ionen in diesem Stein weitgehend fehlen, ist Gipsbildung nicht möglich. In einem solchen Stein ohne wesentliche Reaktionspartner ist zu erwarten, daß Porenwasser bis weit ins Innere schwefelsauer reagieren wird.

Inwieweit das saure Lösungsmittel das Bindemittel des Quarzsandsteins zu lösen vermag, kann hier nicht beurteilt werden.

Die angewandte mineralogische Untersuchungsmethode bringt eine besonders brauchbare Ergänzung quantitativer chemisch analytischer Ergebnisse. Sie erlaubt u. a. eine visuelle Interpretation des Korrosionszustandes.

Wie in NACHTIGALL u. STERNAD (1978) mitgeteilt, ist es möglich, mittels  $\text{SO}_2$ -Simulationsversuchen im Laboratorium innerhalb kürzester Expositionszeiten verschiedenes Probenmaterial hinsichtlich seiner Eignung zu erkunden.

Für künftige Sanierungsarbeiten von Natursteinobjekten wäre demnach eine systematische Eignungsprüfung von Ersatzmaterialien anzuraten, welche die Auswahl des günstigsten Materiales erlaubt. In diesem Zusammenhang könnten auch die Wirkungsweisen von Konservierungsmethoden vergleichend untersucht werden.

Weiters werden Untersuchungsserien angeregt, die Kurzzeitprüfungen mit dem Langzeitverhalten zu korrelieren, da anzunehmen ist, daß die Steinkorrosionen weiterhin progressiv zunehmen.

Es wird daher notwendig sein, verstärkt die chemischen Wechselwirkungen zu studieren.

## LITERATUR

- AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, 1975: Schwefeldioxid in der Atmosphäre, Luftqualitätskriterien SO<sub>2</sub>. Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz Wien.
- BICZOK, I., 1968: Betonkorrosion, Betonschutz. Bauverlag Wiesbaden.
- FRENZEL, J. W., 1971: Landschaftsschutz, Umwelthygiene und Raumordnung. 25. Jahrestagung des OÖ. Volksbildungsvereines, 5. bis 7. April 1971; Landesinstitut für Volksbildung und Heimatpflege in Oberösterreich.
- FRIEDMAN, G. M., 1959: Identification of carbonat minerals by staining-methods. Research Department, Pan American Petroleum Corporation Tulsa, Oklahoma, Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 29 Nr. 1, pp 87–97.
- GERHARD, E. R. u. JOHNSTONE, G. F., 1955: Photochemical Oxidation of Sulfur Dioxide in Air. Industrial Engineering Chemistry, Vo. 470.
- GRUBER, P., 1979: Chemischer und mineralogischer Aufbau der Stäube im Linzer Raum. Unveröffentl. Bericht d. Inst. f. Chem. Technologie anorganischer Stoffe, mechanische Technologie u. Materialkunde; Johannes-Kepler-Universität Linz.
- NACHTIGALL, E. u. STERNAD B., 1978: Der Einfluß von Luftschadstoffen auf Fassadenbaustoffe. Forschungsbericht F 339/1-IV-36/1973, Bundesministerium für Bauten und Technik, Wien.
- OBERCHRISTL, F., 1923: Der Maria-Empfängnis-Dom. Verlag Christl. Kunstblätter.
- URONE, P., LUTSEP, H., NOYES, C. u. PARCLER, J. F., 1968: Static Studies of Dioxide Reactions in Air. Environmental Science a Technology, Vol. 2.
- VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, o. J.: Richtlinie Nr. 2119, Bl. 2: Messung partikelförmiger Niederschläge, Bestimmung des partikelförmigen Niederschlages mit dem Bergerhoff-Gerät (Standardverfahren).

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Naturkundliches Jahrbuch der Stadt Linz \(Linz\)](#)

Jahr/Year: 1981

Band/Volume: [27](#)

Autor(en)/Author(s): Sternad Bruno, Gruber Peter

Artikel/Article: [DER EINFLUSS VON SCHWEFELOXIDEN AUF DEN STEIN DES LINZER DOMES 145-168](#)