

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München

STABILISIERUNG VON LÖSSLEHMOBERFLÄCHEN IN
ARCHÄOLOGISCHEN GRABUNGEN
AM BEISPIEL DER TERRAKOTTAARMEE DES
QIN SHIHUANGDI



von
Rupert Utz
aus
Wasserburg a. Inn

2004

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 4 (Absatz 6 und 8) der Promotionsordnung vom 28. Juli 1997 (In der Fassung der Änderungssatzung vom 6. Juli 2001) von Prof. Dr. Rolf Snethlage angeregt und betreut.

Wesentliche Teile der Dissertation wurden noch nicht in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt und bewertet.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, am 8. März 2004

Dissertation eingereicht am 8. März 2004

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Snethlage
2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. D. Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 2004

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter im China Projekt des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege. Sie wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit des Bundesministeriums für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie (BMBF) und des Ministeriums für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi gefördert.

Für die Bereitstellung des Arbeitsmaterials und der Labors möchte ich dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, namentlich den Generalkonservatoren Dr. M. Petzet und Dr. E. Joh. Greipl sowie dem Direktor des Museums der Terrakottaarmee Herrn Wu Yongqi danken.

Großen Dank schulde ich Prof. Dr. Rolf Snethlage für die wissenschaftliche Betreuung, für seine vielfältige Unterstützung und sein fortwährendes Interesse am Fortschritt der Arbeit.

Besonderer Dank gilt:

meinen Kollegen im China Projekt I. Rogner, D. Bathelt, S. Bucher, S. Scheder und M. Weichert für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Ganz besonders Catharina Blänsdorf für die langjährige gemeinsame Arbeit und die geduldige Vermittlung ihres restauratorischen Fachwissens.

den Kollegen im Museum der Terrakottaarmee Guo Baofa, Zhang Zhijun, Zhou Tie, Rong Bo und Xia Yin für die schöne und lehrreiche Zeit der gemeinsamen Arbeit in China und Deutschland.

den Mitarbeitern des Zentrallabors des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege Christian Gruber, Vojislav Tucic, Edith Woznik, Martin Mach und Mathias Kocher für die Jahrelange gute Zusammenarbeit, die stete Unterstützung bei analytischen Problemen und die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Mathias Kocher und Stefan Simon für die vielen wertvollen Hinweise, fachlichen Anleitungen, freundschaftlichen Diskussionen und ihr ermunterndes Interesse an dieser Arbeit.

Herbert Juling, Christian Gruber und Klaus Rapp für die REM-Aufnahmen und Prof. Koch für die Messung der Hg-Porosimetrie und der spezifischen Oberfläche.

Elfriede Fink, Gisele Wiedemann und Ilka Hornschild für ihre Unterstützung bei der Endredaktion und für die Durchsicht des Manuskripts.

Meiner Freundin Gisele für ihre verständnisvolle Unterstützung und ihre Liebe.

Hinweis:

Beim fünften internationalen Expertentreffen zur Konservierung von Lehmbaustoffen und Lehmarchitektur 1987 in Rom, wurde für die Konservierungswissenschaft der allgemein gültige Überbegriff "earthen architecture" eingeführt.

In Anlehnung an diese internationale Konvention, werden in der vorliegenden Arbeit für die bearbeiteten Lösslehmstrukturen oftmals die Begriffe "Erde" oder "Erdstrukturen" verwendet. Die eigentliche, geowissenschaftliche Bedeutung des Wortes "Erde" als humoser Oberboden ist hierbei zu vernachlässigen. Gemeint sind Architekturelemente aus ungebrannten, lehmartigen Baustoffen, mit vielfältigen Erscheinungsformen in ihrer Komposition und Herstellung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
1 Einführung	8
1.1 Antike Erdstrukturen in der Ausgrabung der Terrakottaarmee	8
1.2 Schadensbilder und Schadensursachen an den antiken Erdstrukturen ...	12
1.3 Zielsetzung der Arbeit.....	20
2 Materialuntersuchungen an der antiken Stampferde von Lintong.....	21
2.1 Das Rohmaterial Löss	21
2.1.1 Löss, ein klastisches Sediment der besonderen Art	22
2.1.2 Zur Entstehungsgeschichte des chinesischen Löss-Plateaus	23
2.1.3 Die Lage der Terrakotta Armee am Südrand des Löss-Plateaus.....	24
2.2 Bodenmechanische Kennwerte	26
2.2.1 Siebanalyse/Sedimentationsanalyse	26
2.2.2 Atterbergsche Konsistenzgrenzen, Korndichte, Karbonatgehalt.....	28
2.2.3 Schrumpfung	31
2.3 Mineralogische Zusammensetzung und Gefügeeigenschaften	32
2.3.1 XRD-Analysen an Streu- und Texturpräparaten	32
2.3.2 Dünnschliffmikroskopie an ungestörten Bodenproben.....	35
2.3.3 Kryo-REM-Aufnahmen an ungestörten Proben	37
2.3.4 Bestimmung der KAK und der austauschbaren Kationen	41
3 Wechselwirkungen zwischen fester Phase, Luft und Wasser in Erde	43
3.1 Arten von gebundenem Wasser im Mineralboden.....	43
3.2 Quellung in tonigen Strukturen	45
3.3 Die strukturerhaltende Wirkung des Wassers in bindigen Böden	46
3.4 Die Funktion der Tonminerale in der Bodenstruktur der Stampferde von Lintong.....	47
4 Wirkung chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger auf die Stampferde in der Ausgrabung von Lintong.....	50
4.1 Quellminderer	50
4.1.1 Voruntersuchung zum Effekt handelsüblicher Quellminderer an der Stampferde von Lintong.....	51
Behandlung.....	52
Behandlungseffekte	52
Schlussfolgerung der Vorversuche	55

4.1.2	Modifikation der chemischen Quellminderer	56
	Konzentration.....	56
	Anion.....	56
	Moleküllänge.....	57
4.1.3	Voruntersuchungen mit modifizierten, chemischen Quellminderern	59
	Herstellung der Presslinge.....	59
	Methodik	59
	Ergebnisse der Voruntersuchungen mit modifizierten Quellminderern ..	60
4.2	KSE-Steinfestiger	66
	Funktionsweise der KSE-Festigung.....	68
4.2.1	Voruntersuchungen zur Auswahl des KSE-Steinfestigers für die Stampferde von Lintong.....	70
	Behandlung und Methodik	72
	Ergebnisse und Schlussfolgerung	73
4.3	Laboruntersuchungen zur Wirkung modifizierter chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger (F300E) auf die Originalstampferde von Lintong ..	79
4.3.1	Behandlungsmittel; Zielsetzung; Probennahme.....	79
4.3.2	Die Behandlung der Prüfkörper	80
	Behandlung mit modifizierten Quellminderern (DE und DEBH).....	80
	Behandlung mit KSE-Steinfestiger (F300E).....	81
4.3.3	Untersuchungen und Ergebnisse zur Porosität.....	82
	Untersuchungsmethoden.....	84
	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Porosität	95
4.3.4	Untersuchungen und Ergebnisse zum Wassertransport.....	97
	Untersuchungsmethoden.....	97
	Untersuchungsergebnisse	100
	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Wassertransport	104
4.3.5	Untersuchungen und Ergebnisse zur Quellwirkung des Wassers an den behandelten Proben	106
	Untersuchungsmethoden.....	107
	Untersuchungsergebnisse	108
4.3.6	Untersuchungen und Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit	114
	Untersuchungsmethoden.....	115
	Untersuchungsergebnisse	120
	Zusammenfassung der Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit	135
4.4	Modellierung des Wärme- und Feuchtetransportes für Bauteile aus Stampferde mit und ohne Oberflächenbehandlung	137
4.4.1	Eingabeparameter für die Modellierung mit Wufi-2D-Bauteilaufbau, Materialdaten, Klimadaten	137
4.4.2	Modellierungsergebnisse für das Verhalten der unbehandelten Erde im Luftfeuchtewechsel	139
4.4.3	Auswirkung der Behandlungsmethoden auf den Feuchtetransport in oberflächenbehandelter Erde.....	145

5	Zusammenfassung und grundlegende Bewertung der Ergebnisse zu den Behandlungsmethoden – mit Bezugnahme auf die Situation in den Gruben der Terrakottaarmee	149
5.1	Quellmindererbehandlung	149
5.2	Festigungsbehandlung	151
5.3	Kombinationsbehandlung	153
6	Literatur	155
7	Anhang	165
7.1	Pläne	165
7.2	Ausgrabungsgeschichte	169
7.3	Bodenfeuchteprofile	170
7.4	Klimamessungen	174
7.5	Staubanalysen	176
7.6	Ausgewählte Messwerte der Laboruntersuchungen	177
7.7	Eingabeparameter für Wufi-2D-Modellierungen	183
7.8	Technische Datenblätter	202

Zusammenfassung

Schon vor vielen Jahrzehnten hat sich das Bild des Archäologen vom reinen Schatzsucher zum Entdecker und Dokumentator komplizierter umfassender kultureller Zeugnisse gewandelt. Die Notwendigkeit der langfristigen Erhaltung und musealen Präsentation archäologische Relikte aus weniger edlen Materialien wie Erde, Holz, Textilien etc. wurde zu einem zentralen Thema in der Bodenarchäologie und Bodendenkmalpflege.

Die Denkmalpflege als die Idee, das kulturelle Erbe der Menschen zu erhalten, hat sich inzwischen über die ganze Welt ausgebreitet. Weil in vielen Ländern Amerikas, Afrikas und Asiens ein Großteil der architektonischen Denkmale aus Erde gebaut sind, gewinnt die Erhaltung von Erde immer mehr an Bedeutung. Die Konservierungswissenschaft hat bei der systematischen Erforschung der Konservierungsproblematik Erde erst wenige kurze Schritte getan. Mit der Analyse der Verwitterung an den Erdstrukturen im Terrakottamuseum Lintong und der Entwicklung und systematischen Untersuchung spezifischer Behandlungskonzepte, soll diese Arbeit einen Beitrag dazu leisten.

Zielsetzung dieser Arbeit war insbesondere:

1. die Untersuchung der Stampferde im Museum der Terrakottaarmee hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften und deren Veränderung im hygrokopischen und überhygrokopischen Feuchtigkeitsbereich.
2. die Untersuchung und Entwicklung spezifischer Konservierungsmethoden für die Oberflächenstabilisierung der Erdstrukturen in den Museumshallen von Lintong. Die Steigerung der Resistenz gegen mechanische und klimatische Belastungen im hygrokopischen Feuchtigkeitsbereich stehen dabei im Vordergrund.
3. die Untersuchung der Einflussnahme der Konservierungsmethoden auf die Materialeigenschaften der originalen Stampferde von Lintong. Dabei wird der Versuch gemacht, Methoden der Steinkonservierung auf das Baumaterial Erde zu übertragen.
4. die Validierung möglicher Belastungsanforderungen über eine computergestützte Modellierung des Feuchtigkeitstransportes in der Erde.
5. die Bewertung der Methoden bezüglich ihrer Schutzwirkung gegen mechanische und klimatische Oberflächenbelastungen und bezüglich ihrer Kompatibilität mit dem unbehandelten Substrat - mit besonderer Rücksichtnahme auf die Situation in den Gruben der Terrakottaarmee.

Zu 1. Die Erde der Stampflehmwände im Museum der Terrakottaarmee ist aufgrund ihrer Korngrößenfraktionierung und des Karbonatanteiles als Löss oder Lösslehm zu klassifizieren. Sedimentologisch konnten klare Beziehungen zu den lokal anstehenden, früh- und mittelpleistozänen Lössen der Wuheng- und Unteren Lishi-Formationen nachgewiesen werden.

Die Materialuntersuchungen ergaben, dass bei der Erbauung der Lehmwände diese Löss aus der Umgebung des Museums ohne organische oder anorganische Zuschläge bei Wassergehalten unterhalb der materialspezifischen Ausrollgrenze eingebaut wurden. Bodenmechanisch ist die Stampferde als normal aktiver, leicht plastischer Ton einzustufen. In der Tonfraktion überwiegen Schichtsilikate der Illit-Muskovit-Reihe und Chlorite. Obwohl die Erde keine nennenswerten Anteile quellfähiger Tonminerale enthält, erreicht sie hygroskopische Dehnungsbeträge bis zu 2mm/m. Bei Lagerung unter Wasser löst sie sich sofort auf. Im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich ergibt sich die Quellung der Erdstruktur aus interkristallinen Quellmechanismen zwischen den Tonmineralien, die wiederum zwischen den Kornkontakten der korngestützten Schluffstruktur sitzen. Die Untersuchungen konnten zeigen, dass die Gefügestruktur neben der mineralischen Komposition ein wichtiges Kriterium für die hygroskopische Dehnung der Erde ist. Deshalb ist es nicht unproblematisch, bei Materialuntersuchungen an Erde auf nachgestellte Proben zurückzugreifen.

Zu 2. Die Schadensanalysen in den Gruben der Terrakottaarmee legen nahe, dass konservatorische Behandlungsansätze an den Erdoberflächen der Ausgrabungen auf die Reduktion der hygroskopischen Quellung und die Verbesserung der Resistenz gegen mechanische Abrasionen abzielen sollten. Zur Reduktion des hygroskopischen Quellens wurden im Zuge dieser Arbeit erstmals bifunktionale, kationische Tenside an Erde eingesetzt. Die Formulierungen dieser Tenside, wie sie für vergleichbare Zwecke in der Steinkonservierung angewendet werden, konnten hinsichtlich ihrer Konzentrationen, Molekülgrößen und Reaktionsrückstände verbessert und auf die Anforderung der Erde eingestellt werden. Zusätzlich wurde der Einsatz von Festigungsmitteln auf Basis monomerer Kieselsäureethylester getestet. Beide Methoden und auch die Kombination der Methoden haben keine negative Auswirkung auf das optische Erscheinungsbild der Oberflächen gezeigt.

Zu 3. Die Versuchsreihen zur Untersuchung der Wirkung der vorgestellten Behandlungsmethoden auf die Erde wurden am ungestörten Originalmaterial durchgeführt. Erstmals in der Konservierungsforschung an Lehmstoffen konnte die auf kleine Probenformate und zerstörungsarme Analytik ausgelegte Methodik der Steinkonservierung auf das Material Erde übertragen werden. Die komplette Erfassung aller relevanten hygrischen und physikalischen Parameter am Originalmaterial und am behandelten Originalmaterial ist beispielgebend in der Konservierung von Erde, die sich bisher zumeist auf Methoden der Bodenmechanik an nachgestellten, großformatigen Proben beschränkt hat. Die gewonnenen Daten aus Ultraschallmessungen, Biegezugprüfungen, Messungen des Dampfdiffusionswiderstandes usw. ermöglichen die Beurteilung des Materials hinsichtlich seiner Anfälligkeit für langfristige Verwitterungsprozesse.

Zu 4. Gestützt auf die umfangreichen Materialdaten aus den Versuchsreihen gelang es, das Schadenspotential der klimatischen Schwankungen für Erdoberflächen in den Gruben der Terrakottaarmee mit und ohne Konservierungsbehandlung abzuschätzen.

Mit Hilfe einer Wufi-2D Modellierung des hygrokopischen Feuchtigkeitstransports im oberflächennahen Bereich behandelter und unbehandelter Erde konnte die Tiefenwirkung der klimatischen Schwankungen im Tages-, Wochen-, Monats- und Jahreszyklus nachgestellt werden. Demnach wird der Feuchtigkeitshaushalt in der Erde von den untersuchten Behandlungen nicht beeinträchtigt. Über die modellierte Tiefenwirkung der Klimawechsel konnte zudem das Spannungspotential der hygrischen Dehnung in der kritischen Zone des Übergangs von behandelter Oberfläche zur unbehandelten Erde abgeschätzt werden. Daraus ergaben sich für die bearbeiteten Behandlungstypen notwendige Mindesteindringtiefen von zwei bis drei Zentimetern.

Zu 5. Die Untersuchungen zu den Behandlungsmethoden ergaben, dass sich die Behandlung mit Quellminderern nur geringfügig, aber positiv auf die mechanischen Eigenschaften und die Abrasionsresistenz der Erde auswirkt. Die Behandlung erreicht eine Reduktion der hygrokopischen Quellung von mehr als 50% und kann damit das Schädigungspotential von Schwankungen im hygrokopischen Klimabereich erheblich verringern. Die Tenside wirken sich nur auf die Mikroporen der Erde aus. Sie verhindern das Aufschlännen der Erde bei Wasserlagerung und können somit auch zum Schutz der Oberflächen bei direktem Wasserkontakt beitragen. Allerdings reduziert die Behandlung das Austrocknungsverhalten der Erde, so dass eine Anwendung im Außenbereich gründlich geprüft werden sollte. Für die Anforderungen in den Gruben der Terrakottaarmee erscheint dieser Behandlungstyp gut geeignet.

Die Festigungsbehandlung reduziert Teile der Kapillarporosität und verändert damit den Dampfdiffusionswiderstand und die kapillare Wasseraufnahme der Erde. Für die hygrischen Bedingungen in den Gruben der Terrakottaarmee (ohne flüssigen Wasserzutritt) ergeben sich daraus aber keine verwitterungsrelevanten Nachteile.

Hinsichtlich der Festigungswirkung ist die Behandlung sehr erfolgreich. Die strukturelle Stabilisierung des Porenraumes ist stark genug, um die Formstabilität kleinformatiger Säulenproben auch in mehrtägiger Wasserlagerung voll zu gewährleisten. Die Festigungswirkung und die damit erzielte Abrasionsresistenz sollte für die mechanischen Oberflächenbeanspruchungen in den Museumshallen von Lintong bei weitem ausreichen. Aus konservatorischer Sicht hat die Festigungsbehandlung jedoch einen Effekt, der die Nachhaltigkeit dieser Behandlung sehr in Frage stellt. Infolge der Festigung erhöht sich die Quellung innerhalb des hygrokopischen Feuchtigkeitsbereiches um 30 bis 80%. Für die Anwendung in den Museumshallen bedeutet dies, dass der gesteigerten Stabilität gefestigter Oberflächen ein zusätzliches, inneres Spannungspotential entgegenwirkt das langfristig zu Schäden führen kann.

Bei der Kombinationsbehandlung überlagern sich die Effekte der Quellminderung und Festigung. Demzufolge sind die behandelten Proben mechanisch gefestigt, aber ihr hygrokopisches Dehnungspotential bewegt sich auf dem Niveau der unbehandelten Erde.

Wenn man eine irreversible Festigungsbehandlung an den Oberflächen der Ausgrabungen im Museum der Terrakottaarmee anstrebt, dann erscheint die Methode der Kombinationsbehandlung hinsichtlich ihrer Wirkung und ihrer Nachhaltigkeit sehr vielversprechend.

1 Einführung

Im März 1974 wurden die ersten Fragmente der über 2200 Jahre alten Terrakottaarmee des ersten Kaisers von China Qin Shishuangdi (259-210 v. Chr.) bei einer Brunnengrabung nahe der Kleinstadt Lintong entdeckt. Die Armee wurde vermutlich zum Schutz des nahegelegenen Kaisergrabes angelegt (Abb.2). Ihre Entdeckung galt als archäologische Sensation, denn sie wird vom chinesischen Geschichtsschreiber Siam Qian in seinen ausführlichen Beschreibungen zum Kaisergrab nicht erwähnt (Nienhauser, 1994). Vor ihrer zufälligen Entdeckung hatten daher weder die Archäologen noch die Historiker mit ihrer



Existenz gerechnet. Bis heute dauern die Ausgrabungen an den unterirdisch aufgestellten Formationen der tönernen Armee an. Die Archäologen prognostizieren über 7000 Terrakottasoldaten, von denen bislang etwa 1000 Figuren ausgegraben, restauriert und in situ aufgestellt worden sind (vgl.: Abb.1). Seit 1979 sind die Gruben der Terrakottaarmee für die Öffentlichkeit zugänglich.

Abb.1 In situ wiedererrichtete Tonsoldaten in Grube 1.
(Foto: Museum der Terrakottaarmee)

Die Terrakottaarmee gehört - neben der Großen Mauer und dem Kaiserpalast in Beijing - zu den wichtigsten und bekanntesten chinesischen Kulturdenkmälern. Das Terrakotta Museum zählt jedes Jahr 1,5 Millionen Besucher. Die Grabanlage des Qin Shihuang wurde 1987 in die Liste des Weltkulturerbes der UNESCO aufgenommen worden. Alle Funde im Bereich dieser Anlage sind künstlerisch und historisch von höchstem Wert.

1.1 Antike Erdstrukturen in der Ausgrabung der Terrakottaarmee

Die Architektur der Terrakottaarmee:

Die Terrakottaarmee ist eine von vielen unterirdischen Anlagen ähnlicher Bauart, die zum Kaisermausoleum (genannt "Qin Ling") gehören (vgl.: Anhang 7.1). Die Tonfiguren wurden, verteilt auf drei separate Gruben, in unterirdischen Korridoren aufgestellt. Die Korridore sind mit Ziegelböden versehen. Dicke Wände aus Stampflehm (chinesisch "hangtu") trennten die Korridore. Sie trugen die Dachkonstruktion, bestehend aus einer geschlossenen Balkenlage, die mit Strohmatten abgedeckt und anschließend mit einer dicken Erdschicht überlagert worden ist. Um die Dachlast auf den Stampferdewänden zu verringern, waren an den Wänden der Korridore im Abstand von 3 Metern zusätzliche Stützbalken eingezogen (vgl.: Abb.3).

Die Technik der Stampflehmwand ist in China bis heute weit verbreitet. Zum Aufbau dieser

Wände wird feuchter Lehm in einer Holzschalung verdichtet. Sukzessive wird die Schalung nach oben gezogen, so dass die Wand bei jedem Schritt um eine Lehmlage in Höhe der Schalungsbretter emporwächst (Abb.4). Vereinzelt sind an den Zwischenwänden der Terrakottaarmee heute noch die Abdrücke der Schalungsbretter sichtbar. Die Aufbauhöhe einer Lage betrug demnach ca. etwa 8-10cm. Zwischen den Lagen waren keine stabilisierenden Materialien eingebaut. Besonders in Europa verwendete man häufig Flechtmatten, Zweige, Kalk oder ähnliche stabilisierende Zusätze zwischen den Lagen der Stampflehmwände (Houben, 1994). Auch der Lehm selbst enthält keine strukturverbessernden organischen Zuschläge wie zum Beispiel Stroh oder Hanffasern.

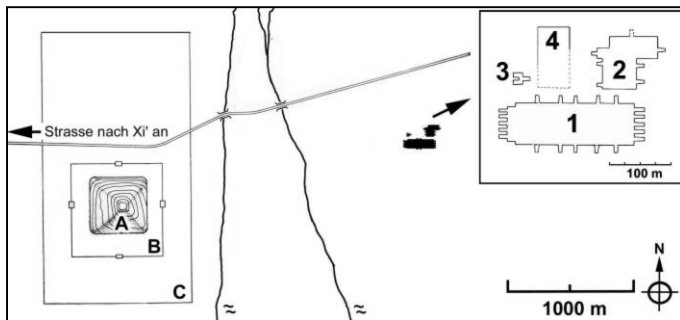


Abb.2 Die Armee mit den Gruben eins bis vier (Grube 4 enthält keine Soldaten) liegt außerhalb des eigentlichen Grabbezirkes. Die Erdpyramide (A) über dem Grab des Kaisers und Teile der Ummauerungen der Grabanlage (B u. C) sind heute noch weithin sichtbar (Bild aus (Rogner, 2000)). Ein detaillierter Plan der Grabanlage ist in Anhang 7.1 abgebildet.

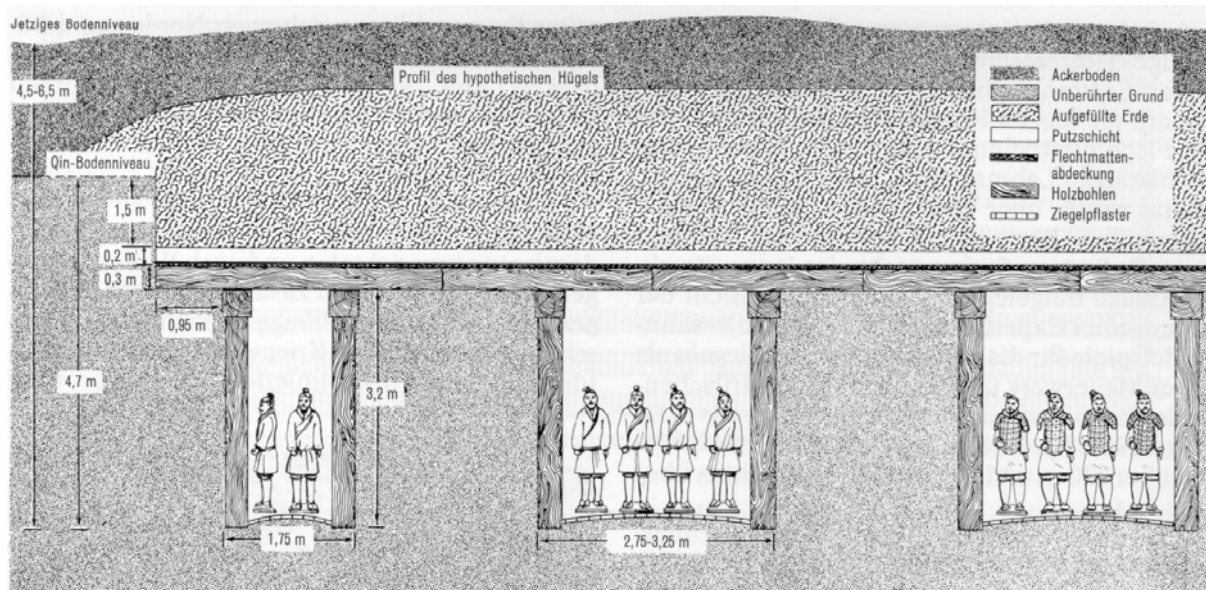


Abb.3 Rekonstruktion der Grubenkonstruktion am Beispiel der Grube 1 (Bild aus (Brinker, 1980)). Vor der Errichtung der Stampflehmwände wurden die Gruben bis zum Bodenniveau ausgehoben. Weiterer Querschnitt im Anhang 7.1

Abb.4 Technik der Stampflehmwand im alten China. Die Holzverschalung wird mit einer Zange aus Rundhölzern und Flechtwerk zusammengehalten. Von unten wird sie gegen Abrutschen abgestützt (Bild aus (Schmidt, 1993)).



Geschichte des Zerfalls:

Nur wenige Jahre nach der Fertigstellung wird die Tonarmee von einer Rebellenarmee geplündert. Dabei brennen Teile der Gruben aus, Deckenbalken kollabieren und Korridore stürzten ein. Verkohlte Holzreste, rotgebrannte Erde und Terrakotta zeugen heute von den Verwüstungen. In den folgenden Jahrhunderten biegen sich die feuchten Balkenlagen unter dem Auflastdruck der überlagernden Erde bis auf 50 – 100cm über dem Ziegelboden durch. Die darunter stehenden Tonfiguren fallen um und zerbrechen. Die verbliebenen Hohlräume in den Korridoren füllen sich in Folge zahlreicher Überschwemmungsereignisse mit Sand und Schlack. Bei den Ausgrabungen im Bereich des Mausoleums wurden bis heute bis zu sieben Überschwemmungsablagerungen nachgewiesen (Arbeitsbericht, 2000).

Ausgrabungsgeschichte und die Situation heute:

Erste Probegrabungen an der Ostseite der **Grube 1** begannen bereits im Jahr der Entdeckung 1974 – damals noch unter freiem Himmel. Nach einer Vielzahl von Probegrabungen wurde 1979 über Grube 1 eine geschlossene Hallenkonstruktion aus Stahl und Blech fertiggestellt. Seither ist die Halle täglich für Besucher geöffnet. Bis heute schützt sie die Ausgrabung vor Regen, bietet ihr allerdings keinen ausreichenden Schutz gegen klimatische Schwankungen, Staubeintrag oder andere Umwelteinflüsse, wie dies in TEUTONICO (2001) für archäologische Schutzbauten gefordert ist. Große Teile der Grube 1 waren zwischenzeitlich bis zu den Deckenbalken ausgegraben, wurden später aber wieder verfüllt. Der östliche Teil ist komplett ausgegraben. Die Deckenbalken sind vollständig entfernt und die restaurierten Figuren an ihrem alten Platz wiedererrichtet (Abb.1). Am westlichen Ende der Grube wurde bislang noch nicht in größerem Umfang gegraben (vgl.: Anhang 7.1). Derzeit ruhen die Grabungen in Grube 1.



In **Grube 2** wurde erst 1994, nach der Fertigstellung einer überdachenden Museumshalle, mit umfangreichen Grabungen begonnen. Die Hallenkonstruktion der Grube 2 kann aufgrund ihrer massiveren Bauweise die Ausgrabung vor Regen, Sonneneinstrahlung, Klimaschwankungen und Staub schützen. Allerdings werden seit Jahren die baulichen Vorteile (bezüglich Staub und Klimaschwankungen) durch den täglichen Einsatz einer ungefilterten Belüftungsanlage weitgehend aufgehoben (Utz, 2001b).

Abb.5 Freilegung der Deckenbalken in Grube 2
(Foto: Museum der Terrakottaarmee, 1997)

Zwischen 1994 und 1997 wurde die gesamte Grube 2 bis zum Niveau der Deckenbalken freigelegt (Abb.5). Freilegungen bis zum Bodenniveau der Korridore konzentrieren sich bisher auf die Sektoren T15 bis T21 (vgl.: Anhang 7.1). Nach zweijähriger Grabungspause um das Jahr 2000 setzten 2001 erneut Grabungen im Sektor T21 (G18 – G20) ein. Eine detaillierte Auflistung der Ausgrabungsgeschichte findet sich in Anhang 7.2. Die Ausgrabungstätigkeit in den Gruben 1 und 2 blieb in den letzten 15 Jahren begrenzt, weil die Konservierungstechniken für die zutage tretenden Funde – insbesondere für die Farbfassungen an den Terrakottafiguren – noch in der Entwicklungsphase sind.

Die Erdstege sind innerhalb der 2000 Jahre unter der Last der überlagernden Erde kleiner und breiter geworden. Auf ihren gerundeten Oberflächen haben sich die Abdrücke der Deckenbalken erhalten (vgl.: Abb.6, Anhang 7.1). Die Standhöhe der Zwischenwände beträgt bei der Freilegung 1,2 – 1,5m. Vermutlich haben die hohen Wassergehalte während der Überschwemmungsereignisse, bei denen die Korridore teilweise geflutet wurden, eine plastische Verformung der Wände ermöglicht. Erstaunlicherweise sind dabei die steilen Flanken der Wände erhalten geblieben. Kollabierte Zwischenwände werden nur äußerst selten gefunden.

Die Klimasituation in den Hallen der Grube 1 und Grube 2 wird in UTZ (2001B) diskutiert. Sie lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Die Außenlufttemperatur kann in Lintong Spitzenwerte von 45°C und –10°C erreichen. Die Sommer sind heiß, so dass im Juli Monatsmittelwerte um 25°C gemessen werden. Die Wintermonate sind kalt, und aufgrund der geringen Niederschlagszahl oft sehr trocken (vgl.: Anhang 7.7).

In der Halle 2 werden die Temperaturschwankungen der Außenluft über die Wände soweit abgedämpft, dass im Winter nur selten Frost entsteht (es sei denn, die Belüftungsanlage wird eingeschaltet). In der Halle 1 hingegen folgt die Lufttemperatur nahezu den Werten der Außenluft.

Bei frischen Ausgrabungen dunstet sehr viel Wasser von den feuchten Erdoberflächen ab. In Bodennähe stellen sich Luftfeuchtigkeiten zwischen 70 und 95% rel. F. ein. Das führte bei den großflächigen Ausgrabungen in Grube 2 (1994-1997) zu erheblichen Schimmelproblemen. Der Schimmelpilzbefall verschwand aber bereits innerhalb eines Jahres nach Beendigung der Grabungstätigkeiten infolge der raschen Abtrocknung der Erde (Warscheid, 2001).

Im Zuge der Abtrocknung nähern sich in den letzten Jahren auch in Grube 2 die Werte der relativen Luftfeuchtigkeit mehr und mehr den Monatsmittelwerten der Außenluft an. Die Tagesschwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit werden in Bodennähe aufgrund der hohen sorptiven Reaktivität der abgetrockneten Erde stark abgepuffert.

1.2 Schadensbilder und Schadensursachen an den antiken Erdstrukturen

Die Erdstege mit den Abdrücken der Deckenbalken haben als Zeugnis der Grubenarchitektur hohen Erhaltungswert. An den Oberflächen der Erde haben sich zudem oft die Abdrücke organischer Gegenstände (Schilf- und Strohmatte, hölzerne Streitwagen, hölzerne Armbrüste etc.) erhalten, deren materielle Existenz sich unter Umständen schon vor Jahrhunderten aufgelöst hat (vgl.: Abb.8). Auch die Deckenbalken bestehen nicht mehr aus Holz, aber ihre Struktur wird von der Erde, die das Holz ersetzt hat, nachgebildet. Weil diese Oberflächenstrukturen der Erde vielfach die einzigen Zeugen der genannten Materialien und Gegenstände sind, sollten sie ebenfalls erhalten bleiben.

Bezüglich der Erdstrukturen in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee sind zwei in Maßstab und Ursache sehr verschiedene Schadensbilder zu beobachten:

A: Zerreißen großer zusammenhängender Erdstrukturen während der Abtrocknung

B: Materialverlust an den Oberflächen der Erdstrukturen

Zu A: Abtrocknung und Schrumpfrisse

Die Abtrocknung der Erdstrukturen in den Gruben setzte mit dem Bau der Hallen ein. Entsprechend der Sorptionsisothermen kann die Oberfläche des Bodens auch bei konstanten Raumluftfeuchtigkeiten über 90% rel. F. ohne Wassereintrag nicht mehr als 6 Gewichtsprozent Wasser halten (vgl.: Kap. 4.3.3; Anhang 7.6).

Wird, wie in großen Bereichen der Grube 2, nur bis zu den Deckenbalken ausgegraben, dann entsteht innerhalb der ersten zwei Jahre nach Grabungsende ein ausgeprägtes **Risssystem** mit durchlaufenden Parallelrissen entlang der Scheitel und Kanten der Erdstege. Ihr Abstand beträgt zwischen 1 und 1,5 Meter. Es entstehen auch Risse, die dieses dominante System spitz- oder rechtwinklig kreuzen. Die ersten Risse treten immer dort auf, wo die Erde am schnellsten abtrocknet. Die Scheitellinien der Erdstege sind prädestiniert, weil sie am weitesten vom Grundwasser entfernt sind – also bereits bei der Freilegung die geringsten Wassergehalte haben – und von der Raumluft besser belüftet werden, als die Senken zwischen den Erdstegen (vgl.: Abb.5).

Werden die Erdstege ganz freigelegt, dann trocknen die zweiseitig belüfteten Oberkanten am schnellsten ab, so dass sich **gefährliche flankenparallele Risse** entwickeln (Abb.6), an denen mit Unterstützung gravitativer Zugkräfte auch Teile der Erdstege abrutschen können (Abb.6).

Große Risse mit über einem Zentimeter Spaltweite haben die freigelegten Erdstege in Grube 1 erheblich beschädigt. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass durch abstürzende Flanken die wiedererrichteten Tonfiguren beschädigt werden (vgl.: Abb.6). Grundsätzlich kann man die Austrocknung der Erde und die dabei entstehenden Schrumpfrisse nicht verhindern. Für die Sicherung der Erdstege in den Gruben wurde daher in den letzten Jahren ein geeignetes Verankerungssystem mit innenliegenden Sandankern eingeführt (Miculitsch, 1996), (Utz, 2003b).

Die Abtrocknung der Erde gefährdet auch die Polychromie der noch in der Erde verbliebenen Terrakottafiguren. Der Grundierungslack der Figurenbemalung hebt sich bei Luftfeuchtigkeiten unter 94% von der Terrakotta ab (Thieme, 1993). Dringen die Schrumpfrisse bis zu den Terrakottafragmenten vor oder trocknet die Erde, in der die Fragmente eingebettet liegen, bis unter einen Wassergehalt von 6 Gew. -% ab, dann kann die Malschicht bereits vor der Ausgrabung Schaden nehmen. Es war deshalb wichtig herauszufinden, wie schnell und wie tief die Erde in der Ausgrabung abtrocknet und ob sich die Schadensbilder, die in Grube 1 bereits offenkundig waren, in der später geöffneten, offensichtlich feuchteren Grube 2 wiederholen würden.

Der entscheidende Faktor für die Feuchtigkeit des Bodens bei der Ausgrabung, und für die Geschwindigkeit und Tiefenwirkung der folgenden Austrocknung ist der jeweilige Abstand des Grabungshorizontes von der Grundwasseroberfläche. Auch die relative Luftfeuchtigkeit beeinflusst wenigstens die Entwicklung in den ersten Monaten nach der Grabung. Freigelegte Oberflächen werden in den trockenen Wintermonaten erheblich schneller abtrocknen als im Sommer. Die längerfristigen Trocknungsfortschritte werden allerdings vom Jahresmittelwert der Luftfeuchtigkeit bestimmt, der in der Gegend von Xi'an um die 75% rel. F. liegt (Anhang 7.7).

Unter den Bodenziegeln in den Korridoren der Gruben steht bis zum Grundwasser homogener, ungeschichteter Löss an. Innerhalb des Areals der Museumshallen bleibt das Gefälle der Grundwasseroberfläche bei weitem unter dem Betrag der normalen jährlichen Schwankung von 20 – 25cm. Der mittlere Grundwasserabstand der Bodenziegel in Grube 1 beträgt zehn Meter. Die Grube 2 liegt tiefer. Das Niveau der Bodenziegel steigt in Grube 2 von Nordosten nach Südwesten um zwei Meter an, so dass in Grube 2 vom Bodenziegelniveau Grundwasserabstände zwischen vier Metern in der Nordostecke und sechs Metern in der Südwestecke der Grube gemessen werden (Utz, 2001c).

Im Frühling 1999 und im Herbst 2000 wurde die Feuchtigkeitsverteilung im Boden mit Bohrstocksondierungen an zwei Erdstegen und in einem Brunnenschacht der Grube 2 gemessen (vgl.: Anhang 7.3). Die Austrocknungsentwicklung der Erde wurde für diese drei Positionen mit dem Computerprogramm "Wufi – 2D" für 25 Jahre nach der Ausgrabung modelliert (vgl.: Abb.7 und Anhang Feuchtigkeitsverteilung). Als Außenklima wurden die Monatsmittelwerte von Xi'an angesetzt. Einzelheiten zum Wufi 2D Modellierungsprogramm finden sich in Kapitel 4.4, die Eingabedaten zur Trocknungsmodellierung im Anhang 7.7.

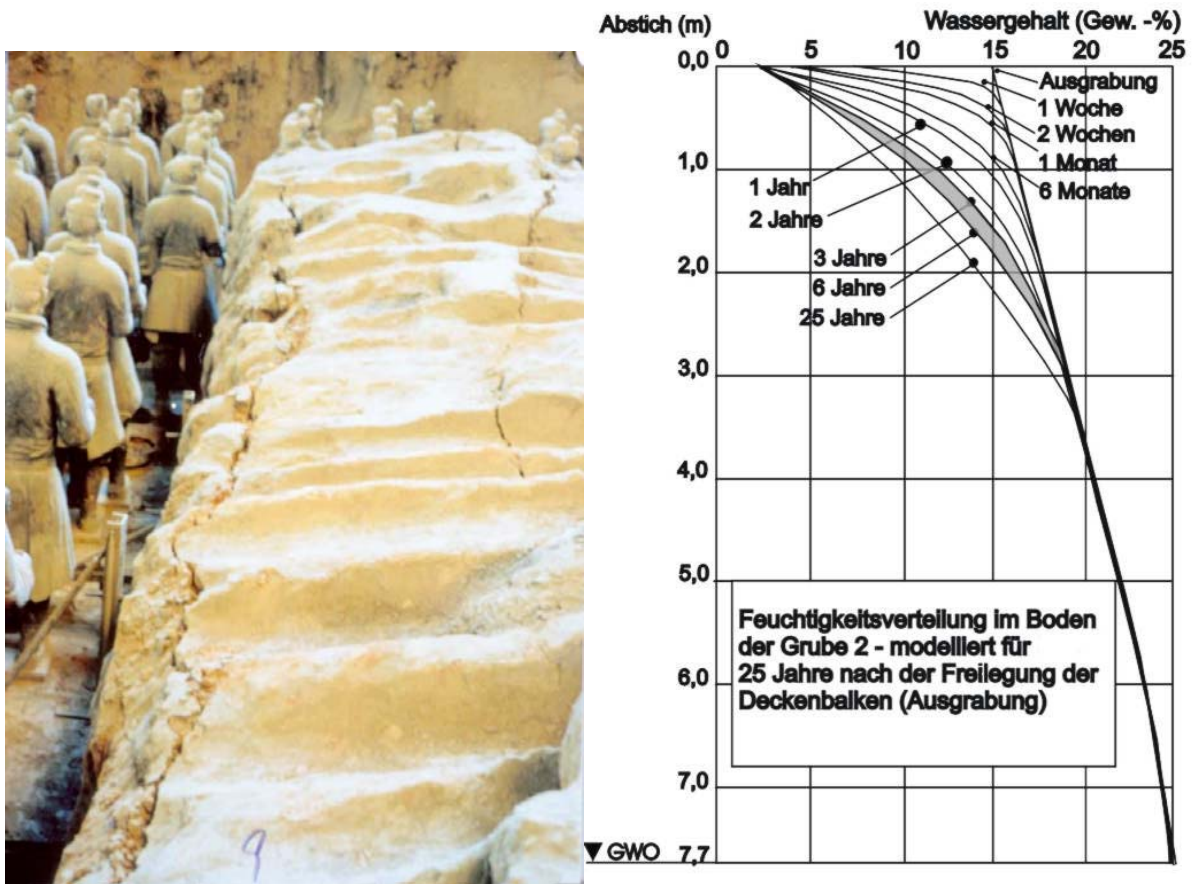


Abb.6 Links: Abgetrockneter Erdsteg in Grube 1. An kantennahen Schwundrissen droht die Flanke des Erdsteges abzurutschen. Der Erdsteg sowie die Schultern und Köpfe der Tonsoldaten sind mit einer grauen Staubschicht bedeckt.

Abb.7 Rechts: Wufi-2D Modellierung der Austrocknung im Boden der Grube 2 an der Position des Brunnenschachtes. Die Modellierung wurde mit den Monatsmittelwerten des Klimas in Xi'an berechnet (vgl.: Anhang 7.7). Die Feuchtekurven zwischen 3 und 6 Jahren stimmen gut mit den Sondierungsergebnissen vom Brunnenschacht aus den Jahren 1999 und 2000 überein (vgl.: Anhang 7.3).

Die Ergebnisse der Modellierung decken sich im Trocknungsbereich sehr gut mit den Zustandsmessungen aus den Bodensondierungen in den Jahren 1999 und 2000. Bei Abstichtiefen über 4 Meter und im Bereich des Kapillarwassersaumes gibt es Abweichungen zwischen Modell und Messung, die auf die Veränderung der Porosität durch den Überlagerungsdruck und die steigende Wassersättigung zurückzuführen sind (vgl.: Abb.7 und Anhang 7.3).

Ausgehend vom Zustand im Jahr 2000 ergeben die Bodensondierungen und Modellierungen folgende Entwicklungsprognosen für die Trocknung in Grube 1 und 2:

- bezüglich des Ausgrabungsstandes in 2000 ist die Entwicklung der Trocknungsrisse in der Grube 1 abgeschlossen.
- in Grube 1 sind die Farbfassungen von Terrakottafragmenten mit weniger als 90cm geschlossener Erdbedeckung gefährdet.
- die Abtrocknung in der Grube 2 wird sich in den nächsten Jahren in erheblich abgeschwächter Form fortsetzen.

- in der NE – Ecke der Grube 2 werden sich die Trockenrisse bis zu einem Meter unter die Balkenlage ausbreiten. Im SW – Teil der Grube bis zu 1,4 Meter.
- für die sichere Lagerung polychromer Terrakotta ist in Grube 2 eine geschlossene Erdbedeckung mit 0,5 Meter Mächtigkeit notwendig.
- bei weiteren Ausgrabungen müssen die Trocknungsentwicklungen neu berechnet werden.
- die gefährlichen Rissbildungen an den Seiten freigelegter Erdstege werden sich in Grube 2 ähnlich entwickeln wie in Grube 1, da die Flankentrocknung von der höheren Feuchtigkeit im Profilkern der Stege nicht ausreichend gebremst wird.
- die Freilegung feuchter Erdstege in Grube 2 – ein Beispiel ist der beprobte Erdsteg in Sektor T 21 – lässt stärkere Risschäden als in Grube 1 erwarten. Aufgrund der hohen Feuchtigkeitswerte im Kern der Stege, stellen sich bei der Flankentrocknung sehr steile Feuchtigkeitsgradienten ein. Die schrumpfungsbedingten Spannungen zwischen getrockneter Oberfläche und feuchtem Kern werden daher stärker sein als dies bei den Grabungen in Grube 1 der Fall war. Dieser Effekt kann reduziert werden, wenn mit der Freilegung der Erdstege möglichst lange gewartet wird. Dann kann sich die Trockenfront weiter in die Tiefe ausbreiten und die Schrumpfungsgradienten an den Flanken der Erdstege werden nach deren Freilegung geringer ausfallen.

Zu B: Materialverlust an den Oberflächen der Erdstrukturen

Die Erdoberflächen der Zwischenwände mit den Abdrücken der auflagernden Balken sind bei der Ausgrabung noch gut erhalten. Unmittelbar nach der Freilegung sind auch die Abdrücke von Strohmatte und hölzernen Streitwagen sowie in Erde gebettete Pigmentrelikte der Figuren deutlich zu sehen (Abb.8).

Kleinformatische Schrumpfrisse:

Die Entwicklung kleinformatiger Schrumpfrisse in den obersten Zentimetern der Erde vollzieht sich schon innerhalb der ersten Wochen nach der Freilegung (vgl.: Trocknungs-Modellierung im Anhang 7.3). Die Oberflächen werden von den Schrumpfrissen im Dezimeterbereich zergliedert. Zwischen den Rissen bleiben abgetrocknete Felder erhalten, auf denen sich keine neuen Schrumpfrisse bilden. Es sei denn, sie werden von den Archäologen erneut bewässert, so dass sich der Schrumpfungsprozess wiederholt und dabei neue Rissstrukturen entstehen (Manchmal werden die Erdabdrücke wiederbefeuchtet, um für Fotoaufnahmen die Schrumpfrisse zu schließen und kurzzeitig den Farbeindruck zu verbessern).

Es ist möglich den Schrumpfungsprozess und die Aufgliederung der Oberflächen mit temporären Folienabdeckungen zu verzögern. Weil sich dadurch die Trocknungsgradienten zur unterlagernden Erde verkleinern, ergibt sich aufgrund dieser Maßnahme ein gröberes Rissmusters. Je schneller die Oberflächen getrocknet werden, um so mehr kleinformatige Oberflächenrisse entstehen und desto schwerwiegender ist der Schrumpfschaden an den zu erhaltenden Abdrücken.

Wie bereits bei den Erdstegen erwähnt, kann die Schrumpfung auch unter optimierten klimatischen Bedingungen nicht verhindert werden (Miculitsch, 1996). Im Normalfall aber ist das Trockenschwinden an den Oberflächenstrukturen ein einmaliges Schadensphänomen, das nach der Trocknung auf ca. 4 - 5 Gew. -% Wassergehalt abgeschlossen ist und keine flächigen Materialverluste verursacht.

Oberflächenverluste:

Abstaubende Oberflächen

Wie in Abb.8 sehr deutlich zu sehen ist, stellen sich in den Jahren nach der Freilegung an den Oberflächen der Erde schwerwiegende, flächige Materialverluste ein. Die obersten Kornlagen der Abdrücke lösen sich vom Untergrund und stauben ab. Durch diesen Prozess sind in den letzten Jahrzehnten die meisten erhaltenen Erdabdrücke in der Grube 1 unwiederbringlich verloren gegangen. Für dieses Schadensbild hat sich der Begriff der "abstaubenden Oberflächen" eingebürgert.

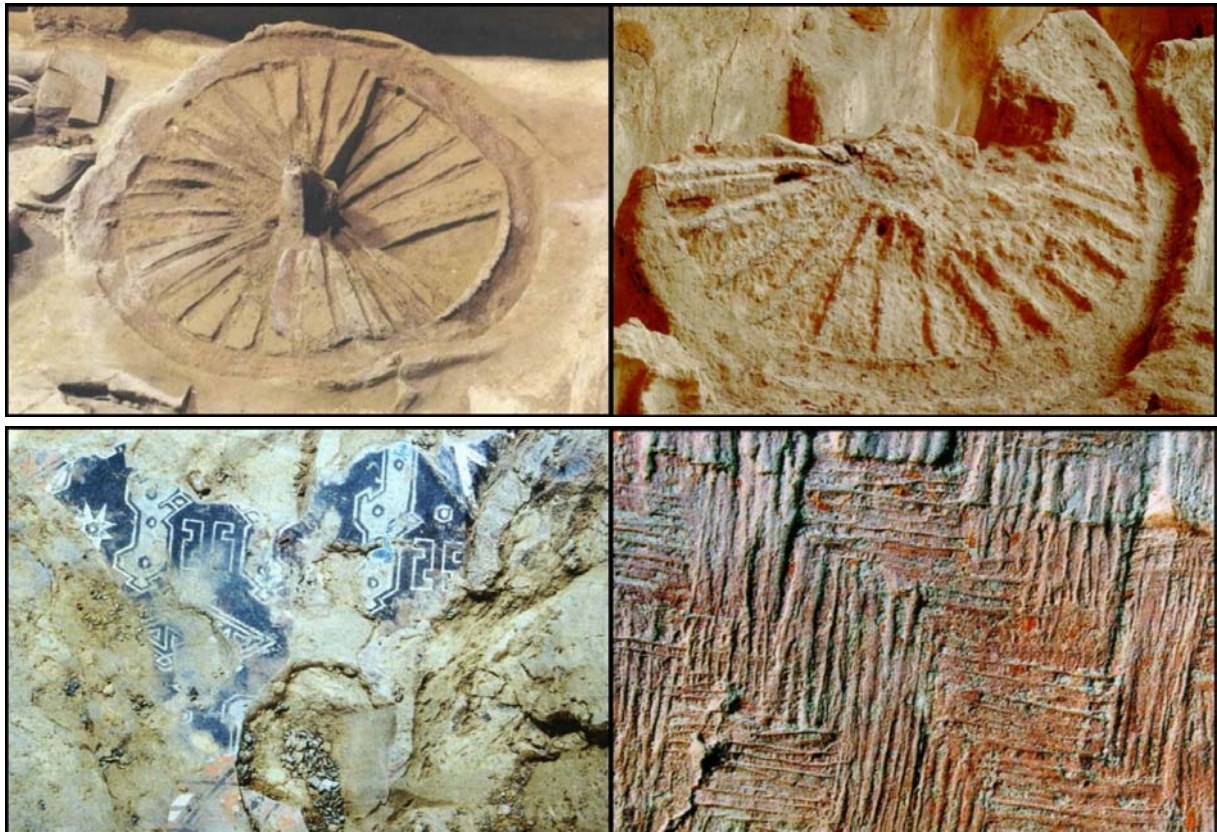


Abb.8 An den Erdoberflächen haben sich viele wichtige archäologische Befunde erhalten (Fotos: Museum der Terrakottaarmee).

Oben: Abdrücke von Wagenrädern hölzerner Streitwagen (links: kurz nach der Ausgrabung; rechts: nach mehrjähriger Exposition); Bildunterkante ca.: 1,8m.

Unten links: Beim Ausgraben der Terrakottafiguren kann sich die von der Terrakotta abgelöste Malschicht in der Erde erhalten. Bildunterkante ca.: 0,4m.

Unten rechts: Abdruck einer Schilfmatte an der Oberfläche eines Erdsteges. Bildunterkante ca.: 0,1m.

Schalenablösung:

In untergeordneter Brisanz wird auch das Problem oberflächlicher Schalenbildung beobachtet. Wie in Abb.8 (links unten) deutlich zu sehen ist, lösen sich dabei kleinteilige Schalen mit 0,2 bis 1cm Dicke vom Untergrund ab.

Theorien zur Ursache der Oberflächenverluste:

Für die abstaubenden Oberflächen und die Schalenablösungen in den Gruben der Terrakottaarmee wurden in der Vergangenheit mehrere Ursachen diskutiert, von denen heute einige aufgrund genauerer Beobachtungen und einiger Testversuche in den Gruben sowie der umfassenderen Materialkenntnis ausgeschlossen werden können:

- Frost als Ursache für Oberflächenverluste durch Schalenbildung:

Die Stampferde von Lintong ist keineswegs frostsicher (vgl.: Kapitel 2.2). Allerdings kann Frost nur bei Annäherung an die Wassersättigung die Porenraumstruktur der Erde sprengen. Nach dem Bau der Museumshallen war und ist die Erde in den Gruben zu trocken, als dass sie von Frost – der im Winter durchaus vorkommen kann – geschädigt würde. Einige der Schäden im Ostteil der Grube 1, die hier Anfang der 70er Jahre noch unter freiem Himmel ausgegraben wurde, sind vermutlich auf oberflächliche Frostablösungen zurückzuführen. Auch ausgedehnte, oberflächliche Befeuchtungen, wie sie während der Ausgrabungen häufig zur Reduktion der Staubentwicklung praktiziert werden, könnten theoretisch Frostschäden auslösen. Allerdings wird im Winter nicht gegraben, so dass auch diese Möglichkeit ausscheidet.

- Schalenbildung durch Befeuchtung und Verdichtung der Oberflächen

Die bereits erwähnten Befeuchtungen der Oberflächen während der Ausgrabung verursachen zusätzliche starke Quellbewegungen und fördern die Rissbildung. Gleichzeitig dienten die Erdstege früher als Laufwege der Grabungsarbeiter. Gefördert durch eingebrachte Feuchtigkeit kann sich durch den Druck der Füße die Gefügestruktur der obersten Erdschicht irreversibel verdichten. Ist die Veränderung der oberflächlichen Gefügestruktur so stark, dass sie sich in ihren mechanischen Eigenschaften deutlich vom Untergrund unterscheidet, dann könnten sich die verdichteten Oberflächen im Klimawechsel ablösen. Dieser Schädigungsmechanismus sollte mit der inzwischen gewachsenen Umsicht der Ausgrabungsteams an Bedeutung verlieren. Es ist aber auch denkbar, dass sich durch häufiges Befeuchten und Abtrocknen wasserlösliche Verbindungen an der Oberfläche konzentrieren und diese soweit verdichten und verspröden, dass sie sich Schalen ablösen.

- Klimawechsel als Ursache für abstaubende Oberflächen

Die Klimaschwankungen in den Museumshallen gleichen in Betrag und Frequenz dem Außenklima. Sie haben keinerlei Verwandtschaft zum sogenannten Museumsklima, das konstante Werte um 55 %rel. F und 20°C einfordert. Die hygroscopische Feuchtedehnung der Stampferde von Lintong übertrifft mit bis zu 2 mm/m die hygrische Dehnung von Sandsteinen bei Wasserlagerung (Hilbert, 1995). Für einige Sandsteine gilt die entfestigende Wirkung von Befeuchtungszyklen als erwiesen (Wendler, 1996b). Die Annahme, dass klimatisch bedingte Dehnungsbewegungen in den obersten Kornlagen der Erde zu

Ablösungserscheinungen führen ist naheliegend. Die möglichen Mechanismen der schädigenden Wirkung von Luftfeuchteschwankungen auf Erd- und Lehmobjekte werden in MÜLLER (2002) diskutiert. Über Staubfallen, die an senkrechten Erdwänden der Grube 1 und Grube 2 angebracht wurden, um das Oberflächenstauben quantitativ zu messen, konnte die Theorie der Schädigung durch Klimawechsel bislang nicht gestützt werden. Innerhalb von drei Jahren hatte sich an insgesamt 14 Testflächen kein Korn von der Oberfläche gelöst. Dennoch ist die hygroscopische Dehnung als Ursache der Oberflächenentfestigung nicht auszuschließen.

- Mechanische Belastung

Schöne Oberflächenabdrücke werden häufiger von Staub gereinigt als andere Flächen der Erdstrukturen. Beim Einsatz von Besen oder Staubsaugern für die Oberflächenreinigung der Erde sind Materialverluste an den obersten Kornschichten unvermeidlich (Abb.9 rechtes Bild). Interessanterweise erscheinen staubgeschützte, überhängende Flanken auch bei alten Erdstegen in Grube 1, deren Oberflächen schon stark "abgewittert" sind, wie frisch ausgegraben. An diesen Flanken sind keinerlei Materialverluste erkennbar. Die Beobachtungen in den Gruben der Terrakottaarmee führen zu dem Schluss, dass mechanische Belastungen (Kehren, Betreten etc.) als Hauptursache für die Oberflächenverluste der Erdstrukturen anzusehen sind. Vermutlich leisten auch krabbelnde und bohrende Insekten bei dieser "Verwitterungsform" einen nicht unerheblichen Beitrag (Abb.9 linkes Bild).

- Staub

Die Staubablagerungen in den Gruben der Terrakottaarmee sind enorm (vgl.: Abb.6). Die Annahme, die Staubbelastung käme von den abstaubenden Oberflächen der Ausgrabung wurde mit Untersuchungen an dem auf Terrakottafiguren abgelagerten Staub widerlegt. Der Staub in den Gruben enthält große Mengen an Rußpartikeln und Gips, die nicht aus der Grube stammen (vgl.: Anhang 7.5). Allein der Farbvergleich zwischen dem Staub, der beim Aufmahlen der Stampferde entsteht und den sich ablagernden Staubschichten beweist, dass die Staubbelastung in den Gruben zu mindestens 80% meteorischen Ursprungs ist (vgl.: Abb.9 mittleres Bild). Die Staubbelastung ist keine unmittelbare Bedrohung für die Erdoberflächen. Weil der Staub aber – auch aus Rücksicht auf die Besucher - immer wieder von den sensiblen Oberflächen der Erde entfernt werden muss und die Oberflächen dabei unweigerlich mechanischem Stress ausgesetzt sind, ist der Staub als eine der Hauptursachen für die Oberflächenverluste an den Erdstrukturen im Museum der Terrakottaarmee zu benennen.

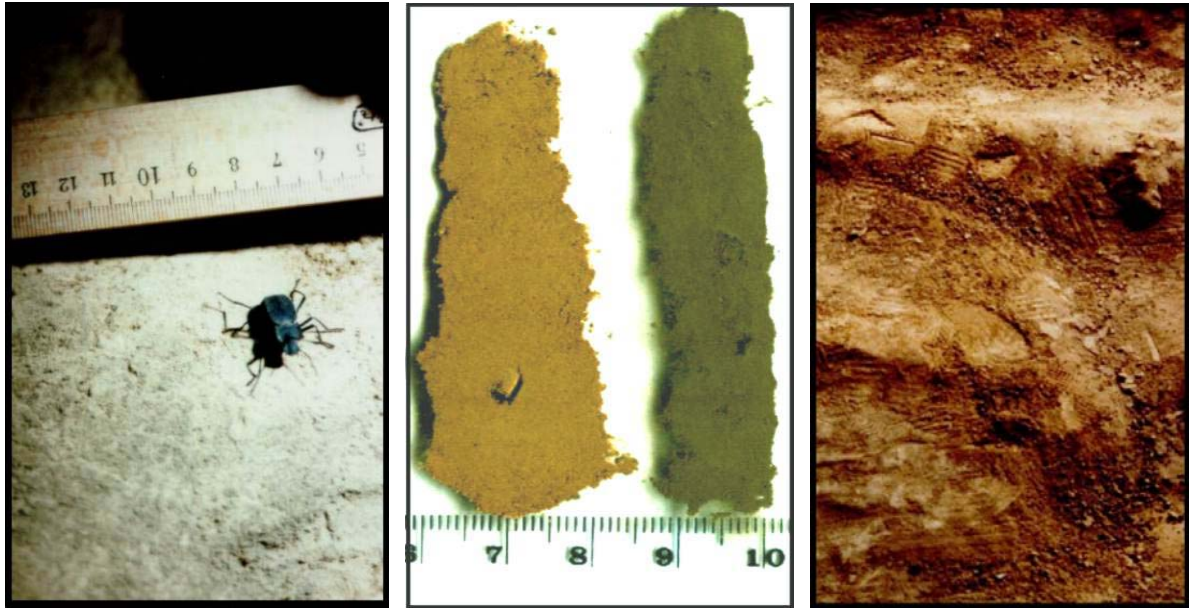


Abb.9 Schadensursachen neben der klimatischen Belastung:

Links: Wühlende und bohrende Insekten tragen zur Zerstörung der Oberflächen bei

Mitte: Farbvergleich des Staubes der Stampferde (links) mit dem "meteorischen Staub", der sich in Grube 1 auf den Erdoberflächen und Figuren abgelagert (Probe stammt von der Schulter eines Tonsoldaten)

Rechts: Fußspuren und Besenriefen auf den Balkenabdrücken eines freigelegten Erdsteges

Schlussfolgerung:

Die Ursachen für die Oberflächenverluste der Erdstrukturen im Museum der Terrakottaarmee sind vielfältig. Durch bauliche Verbesserungen der Museumshallen könnten die klimatische Belastung und die Staubbelastung in den Gruben verbessert werden. Die eigentliche Ursache der Oberflächenverluste ist in der extremen mechanischen und auch klimatischen Sensibilität des Materials Erde zu sehen, die den Belastungen eines Museumsbetriebes nicht in ausreichendem Maße standhalten kann. Wiederverfüllungen archäologischer Ausgrabungen zum Schutz der Erdstrukturen werden daher sehr häufig und oft sinnvoll praktiziert (Chiari, 2000b), (Goodman, 2002). Diese Möglichkeit scheidet aber für die Gruben der Terrakottaarmee aus.

In der folgenden Arbeit sollen Möglichkeiten erarbeitet und untersucht werden, die sich auf die Resistenz der Erdoberflächen gegen mechanischen und klimatischen Stress positiv auswirken können. Das Augenmerk richtet sich hierbei nicht auf großflächige Anwendungen, sondern auf die konservatorische Behandlung kleinräumiger, besonders schützenswerter Strukturen.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen hatten folgende Punkte zum Ziel:

1. die Untersuchung der Stampferde im Museum der Terrakottaarmee hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften und deren Veränderung im hygroskopischen und über-hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich.
2. die Untersuchung und Entwicklung spezifischer Konservierungsmethoden für die Oberflächenstabilisierung der Erdstrukturen in den Museumshallen von Lintong. Die Steigerung der Resistenz gegen mechanische und klimatische Belastungen im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich stehen dabei im Vordergrund.
3. die Untersuchung der Einflussnahme der Konservierungsmethoden auf die Materialeigenschaften der originalen Stampferde von Lintong. Dabei wird der Versuch gemacht, Methoden der Steinkonservierung auf das Baumaterial Erde zu übertragen.
4. die Validierung möglicher Belastungsanforderungen über eine computergestützte Modellierung des Feuchtigkeitstransportes in der Erde.
5. die Bewertung der Methoden bezüglich ihrer Schutzwirkung gegen mechanische und klimatische Oberflächenbelastungen und bezüglich ihrer Kompatibilität mit dem unbehandelten Substrat - mit besonderer Rücksichtnahme auf die Situation in den Gruben der Terrakottaarmee.

2 Materialuntersuchungen an der antiken Stampferde von Lintong

2.1 Das Rohmaterial Löss

Das große chinesische Löss-Plateau bedeckt etwa zwei Drittel der Provinz Shaanxi. Es erstreckt sich auch über weite Bereiche der Nachbarprovinzen Shanxi, Gansu und Ningxia. Das Plateau mit 317600km² Gesamtfläche ist im Osten, Süden und Westen von Gebirgszügen begrenzt. Im Norden, in der chinesischen Provinz Innere Mongolei, geht das Lössplateau graduell in die sandige Wüste Gobi über (vgl.: Abb.11). Das Höhenniveau des Plateaus erstreckt sich von 1000m bis 2000m ü. N.N. Die Mächtigkeit der Lössbedeckung beträgt auf dem gesamten Plateau meist über 100m. In den trockeneren Landstrichen am Westrand des Plateaus - nahe der Stadt Lanzhou, in der Provinz Gansu - gibt es die höchsten offen aufgeschlossenen Lössdecken mit bis zu 600m tiefen Schluchten (Derbyshire, 1982b). Die größten Mächtigkeiten alluvialer Lössablagerungen sollen sich unter den Überschwemmungsebenen und Terrassen des Huang He (Gelber Fluss) befinden. Laut XIA YUEI UND LI PING-YENG (1980) erreichen sie im Wie-He-Graben, nahe der Stadt Xi'an, Mächtigkeiten über 1200m (Xia, 1980). Insgesamt ist in Zentralchina eine Fläche von mindestens 631000km² mit meterdickem Löss bedeckt (Wang, 1980). Die Gesamtfläche der Bundesrepublik beträgt 357 021km².

Die kulturhistorische Bedeutung des Löss in dieser Region Zentralchinas kann man nicht überbewerten. In Erdhäusern und Höhlen, die direkt in den Löss gegraben sind, lebten und leben die Menschen in den Provinzen des Lössplateau seit Jahrtausenden. Sie bauen Häuser aus dem Lehm, brennen Ziegel und hochwertige Terrakotta daraus. Der intensive Getreide- und Gemüsebau, der die reiche Esskultur dieser Gegend bestimmt - Shaanxi ist das "Nudelmekka" Chinas -, basiert auf der außerordentlichen Fruchtbarkeit des Lössbodens. Die Durchlässigkeit und Erosionsanfälligkeit der Lössdecken zwingt zu Terrassenfeldbau und Bewässerungssystemen. Die bizarren, zerschluchteten Erosionslandschaften im Lössplateau sind ein wichtiges Grundmotiv der traditionellen chinesischen Landschaftsmalerei (vgl.: Abb.10). In der langen Kulturgeschichte dieser Region und bis auf den heutigen Tag beeinflusst der Löss das tägliche Leben der Menschen. Bei Regen verwandelt er sich in Morast, bei Trockenheit erhebt er sich in die Luft und verdeckt die Sonne mit gelben Staub .



Abb.10 Bilder aus dem chinesischen Löss-Plateau

2.1.1 Löss, ein klastisches Sediment der besonderen Art

Die Gruben der Terrakotta Armee sind in Löss gegraben und Löss diente als Rohmaterial für die Stampferdewände zwischen den Kriegern. Löss ist ein Sediment, das durch die Ablagerung von feinkörnigen Teilchen aus Staubwolken entstanden ist. Diese genetische Besonderheit begründet die klare petrographische Definition, die für alle geologischen Zeiten und Räume gleichermaßen gilt.

Löss ist ein gelblich gefärbtes, ungeschichtetes äolisches Lockersediment mit einem ausgeprägten Korngrößenmaximum seiner Bestandteile zwischen 10 und 60µm Durchmesser. Die Anteile der verschiedenen Fraktionen betragen 70 – 80% Schluff (Korngröße: 63 – 2µm), 10 – 15% Sand (Korngröße: 200 – 65µm) und ebenfalls 10 – 15% Ton (Korngröße: <2µm). Darüber hinaus ist der meist hohe Kalkgehalt charakteristisch, er kann je nach Einzugsgebiet bis zu 35% betragen. Die Schluff- und Sandfraktion besteht vorwiegend aus Quarz. Eckige Kornformen sind typisch. (Murawski, 1992), (Metzger, 2003).

Die Besonderheiten von Löss als geologisches Phänomen und petrographische Einheit ist bei METZGER (2003) so zusammengefasst:

“Löß ist ein klastisches Gestein. Durch seinen hohen Gehalt an Quarz zählt man ihn zu den Siltsteinen. Da Löß durch die Ablagerung von abgetragenem Gestein entstand, gehört er genetisch betrachtet in die Klasse der Sedimentgesteine. Er besteht aus gleichmäßigem, äußerst feinem, von 8 bis 20% Kalk-Bruchstücken durchsetztem Quarzstaub. Verfestigt wird er durch ein toniges Bindemittel, das durch Eisenhydroxide gelblich eingefärbt ist. Zudem ist Löß mit wechselnden Mengen Feinsand durchmischt, sein Anteil am Gemenge kann bis zu 20% ausmachen. Löß ist primär ein äolisches Sediment, seine Bestandteile wurden durch Wind ausgeblasen und transportiert, daher rührt seine charakteristisch gute Sortierung. Auffallend ist die hohe Standfestigkeit von Lößwänden an Berghängen und in Hohlwegen. Das durch den Wind angeblasene Sediment ist gewöhnlich ungeschichtet, unverfestigt und sehr porös, kann jedoch bei späterer Umlagerung durch Wasser eine Schichtung erhalten. Der durch fließendes Wasser umgelagerte Schwemm-Löß lässt sich durch seine Schichtung meist vom primären Löß unterscheiden. Der in Wasserbecken abgelagerte See-Löß zeigt stets eine deutliche Schichtung. Durch Mineralverwitterung und Ausschwemmung bei der Bodenbildung wird Löß zu Lößlehm. Der vom Sickerwasser gelöste Kalk scheidet sich in tieferen Bereichen des Lößprofils wieder als Lößkindl oder Lößpuppen aus“.Kälte- und Wärmewüsten mit der in ihnen vorherrschenden kräftigen mechanischen Verwitterung und dem spärlichen Pflanzenbewuchs sind bevorzugte Liefergebiete für Löß. Daher nimmt man an, dass in Mitteleuropa während der Eiszeit und der Nacheiszeit große Mengen von feinem Staub durch Stürme aus den Gletscherabschmelzgebieten (Sandflächen, Schotterterrassen etc.) ausgeblasen und an Gebirghängen und in Flußtälern im Windschatten als Löß abgelagert wurden. Aus Löß entstehen fruchtbare, wasserdurchlässige, ungeschichtete Böden, die in einer breiten Zone nördlich des deutschen Mittelgebirgsrandes sowie im Raum des Rhein-, Donau- und Elbetals verbreitet sind. In China findet man stellenweise Lößablagerungen mit einer Mächtigkeit von 600 Metern. Weitere große Vorkommen sind aus Nord- und Südamerika bekannt“.

2.1.2 Zur Entstehungsgeschichte des chinesischen Löss-Plateaus

Der Zusammenhang zwischen Lössbildung und Eiszeiten wurde schon zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts erkannt (Soergel, 1919). Seit dieser Zeit wird Löss im allgemeinen als typisch periglaziale Ablagerungsform angesehen. Andere Forschungen brachten aber auch den Begriff des sogenannten "heißen Löss" in die Diskussion, dessen Ursprung man in der mechanischen Verwitterung in warmen Wüstengebieten annahm (Obruchev, 1911). Das große chinesische Löss-Plateau, direkt neben der Wüste Gobi gelegen, diente als Paradebeispiel für Wüstenlöss. Jüngere Untersuchungen zeigten, dass diese Wüste tatsächlich als Hauptliefergebiet vieler stratigraphischer Einheiten des Plateaus anzusehen ist (Derbyshire, 1982b). Doch die typische Löss-Fraktion zwischen 10µm und 60µm entsteht nicht bei der Verwitterung in heißen Wüstengebieten. In diesen Wüsten bilden sich vorwiegend Korngrößen unter 10µm (Smalley I. J., 1968). Umfangreiche Studien der weltweiten Lössvorkommen belegen, dass keine hinreichende Menge der Lössfraktion in heißen Wüsten produziert wird (Smalley, 1966), (Smalley, 1982). Dem überwiegenden Anteil der weltweiten Lössproduktion liegen nach SMALLEY (1982) zwei nah verwandte Verwitterungsmechanismen zugrunde:

- Aufmahlen des Gesteines durch Gletscher > "ice sheet loess" (Lössvorkommen in Nordamerika und Nordeuropa, entstanden bei der quartären Vergletscherung).
- Frostverwitterung in Gebirgsregionen > "mountain loess" (Lössvorkommen in China, ursprüngliches Liefergebiet: Himalaya und Tibetisches Hochland).

Demnach ist der Satz von Carl Troll "Ohne Frost kein Löss" auch heute noch gültig (Troll, 1942).

Die typischen Lössfraktionen, die unter anderem aus der Wüste Gobi in das chinesische Lössplateau transportiert wurden und werden, haben ihren Ursprung in den Gebirgsregionen des Himalaya (Smalley, 1982). Der Weg zum chinesischen Lössplateau führte oft über mehrere Stufen mit vielen aufeinanderfolgenden Umlagerungsprozessen (äolisch und fluviatil) (Smalley, 1982). Bei weitem nicht alle stratigraphischen Einheiten des Plateaus sind rein äolisch dort abgelagert. Alluviale, kolluviale und fluviatile Fazies wechseln sich mit rein äolischen Sedimentationszonen ab (Derbyshire, 1982a).

Die Ablagerungsgeschichte der bis zu 600 Meter mächtigen Sedimente des Chinesischen Löss-Plateaus, an dessen Südrand Xi'an und die Terrakotta Armee des ersten chinesischen Kaisers liegen (vgl.: Abb.11), begann in der Xixiangma Eiszeit im Unteren Pleistozän (vor ca. 1,8 Millionen Jahren). Trotz vieler, zeitlich und räumlich begrenzter Abtragungsereignisse wird das gesamte Quartär als Akkumulationsperiode des Plateaus betrachtet (Abb.11) (Zhang, 1980). Die quartäre Austrocknung im heutigen NW-China (Entwicklung der Wüste Gobi) und Vergletscherungen in den Gebirgsregionen – beide Prozesse werden als wesentliche Voraussetzung für die Entstehung des Löss-Plateaus angesehen (Derbyshire, 1982b) stehen in engem Zusammenhang mit der tektonischen Hebung von Tibetischem Hochland (Qinghai-Xian Plateau) und Himalaya. Diese Hebung begann im oberen Tertiär und hatte zur Zeit der Xixiangma-Eiszeit im Mittel bereits 2000m ü. N.N. erreicht (Derbyshire, 1982b).

Die enorme Hebungsgeschwindigkeit mit über 3,5km in den letzten 2 Millionen Jahren (das entspricht ca. 17cm in hundert Jahren) bewirkt sehr hohe Abtragungsraten klastischer Sedimente. Auch dies ist eine wichtige Voraussetzung für die einzigartigen Mächtigkeiten der Lössen in China (Derbyshire, 1982a).

2.1.3 Die Lage der Terrakotta Armee am Südrand des Löss-Plateaus

Lintong und die Terrakotta Armee liegen am südlichen Rand des Löss-Plateaus, zwischen dem Wei-He-Fluss und dem Qin Ling Grundgebirge, der geomorphologischen Südgrenze des Plateaus (Abb.11). Die Lössbedeckung in der Umgebung des Kaisergrabes von Qin Shihuang am Fuße der Li Shan Berge wird aufgrund ihrer Lage zwischen Fluss und Gebirge der geomorphologischen Taiyuan-Fazies zugeordnet (Abb.11) (Zhang, 1980).

Der Li Shan bei Lintong ist ein im Norden dem Qinling Gebirge vorgelagerter, metamorpher Grundgebirgsstock, der aufgrund besonders starker tektonischer Hebungen an den SW-NE verlaufenden Störungssystemen des Wei-He-Flusses aus den Lössablagerungen herausragt. Auch die historischen Erdbeben in der Umgebung von Xi'an und die heißen Quellen in Lintong "Li Shan Hotsprings" stehen im Zusammenhang mit der quartären Tektonik dieses Störungssystemes (vgl.: Abb.11).

Diese geomorphologische Einheit ist geprägt von nicht äolischen Sekundärumlagerungen im Löss (Solifluktion, Kolluvial- und Alluvialablagerungen etc.), die zu vielschichtigen, oft terrassierten Ablagerungsformen mit unregelmäßigen Dichten und Korngrößenverteilungen führen (Zhang, 1980). Im Lössplateau entstand dieser Faziestyp an den Rändern tektonischer Absenkungen und an den breiten Terrassen großer Flusssysteme (Zhang, 1980). Die Lössablagerungen in der Umgebung der Grabanlage des Qin Shihuang wurden sowohl von den Erosions- und Sedimentationsereignissen des Wei-He-Flusses - dem größten Entwässerungssystem des südlichen Lössplateaus (Abb.11) - als auch von den Kolluvialereignissen (Abrutschungen, Abschwemmungen, Erosion, Solifluktion etc.) der sich hebenden Li Shan Berge im Süden beeinflusst. Aufgrund der komplizierten Ablagerungssituation im Bereich zwischen Wei-He-Fluss im Norden und Qinling Gebirge im Süden ist die stratigraphische Zuordnung der Lössen in der Umgebung der Grabanlage schwierig. Zum einen wird die stratigraphische Abfolge von Einschwemmungen des Wei-He-Systemes gestört, zum zweiten sind an den aufgeschobenen Nord-Flanken des Qinling oftmals frühpleistozäne Wucheng Schichten oder Teile der Lishi-Serien aus dem unteren Mittel-Pleistozän aufgeschlossen (Zhang, 1980). Grundsätzlich wird diese Zone aber der jungpleistozänen Malan-Serie zugeordnet (Abb.11). Die mittlere Mächtigkeit dieser Serie beträgt in der südlichen Shaanxi Provinz zwischen ein- und zweihundert Meter (Liu, 1962), (Wang, 1980). Eine ausführliche Beschreibung der Löss-Stratigraphie in englischer Sprache findet sich in DEBYSHIRE (1982).

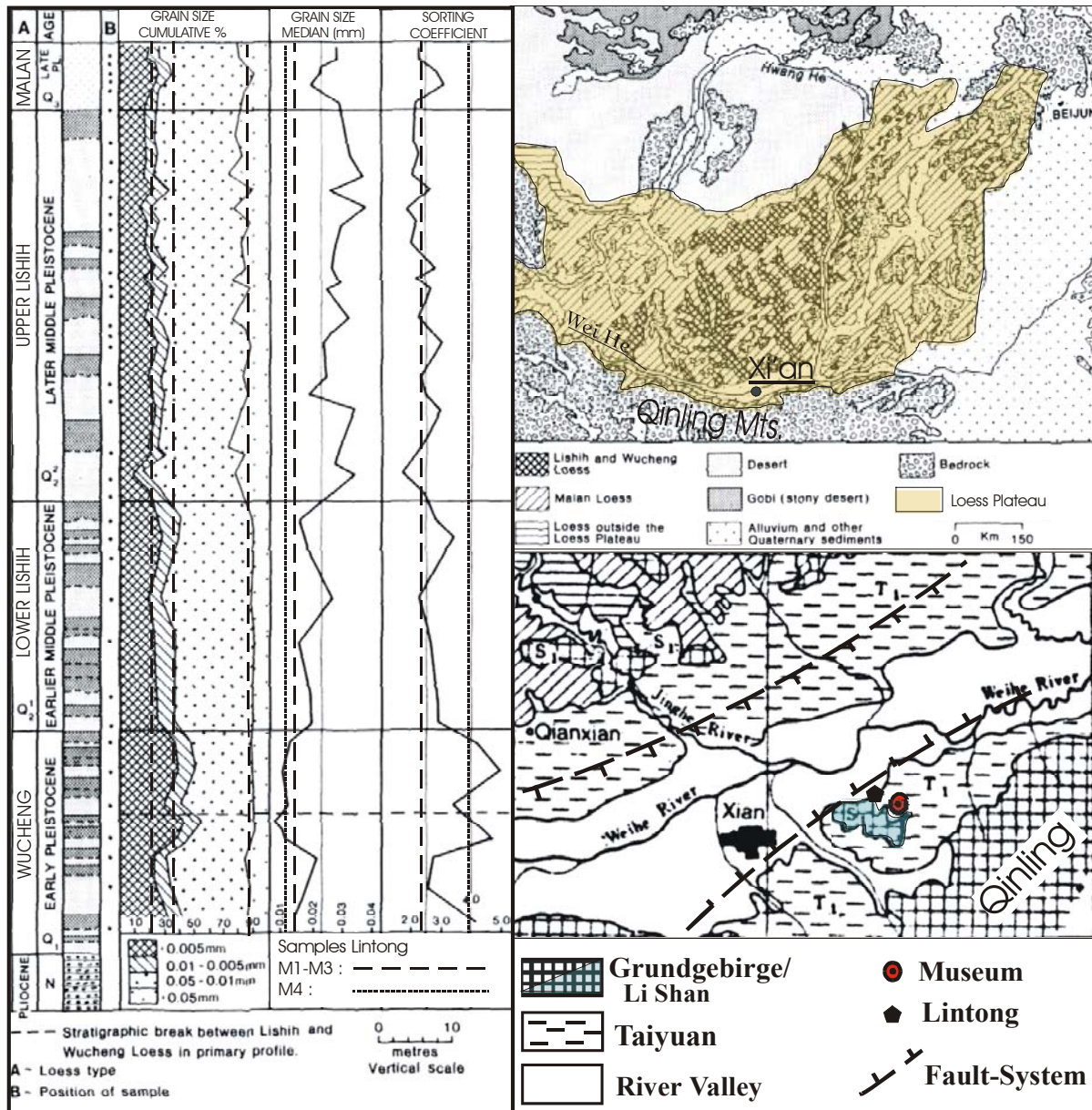


Abb.11 Links: Die Stratigraphie der quartären Lössablagerungen im Lössplateau nach (Liu, 1966). Die gestrichelten Linien markieren die Kennziffern aus der Körnungslinie der Stampferdeproben. Rechts oben: Geologische Übersichtskarte vom Löss-Plateau nach (Liu, 1962). Die Lössablagerungen zwischen Wei-He-Fluss und dem Qinling Grundgebirge werden grundsätzlich den jungen Malan-Serien aus dem oberen Pleistozän zugeordnet.

Rechts unten: Geomorphologische Karte nach (Zhang, 1980). Das Museum der Terrakottaarmee liegt ca. 30 km östlich von Xi'an auf einem schmalen Streifen Löss der geomorphologischen Taiyuan Fazies, zwischen den Alluviaten des "Wei He" im Norden und den "Li Shan" Bergen im Süden. Aufgrund starker tektonischer Absenkungen im Wei He Störungssystem sowie fluviatiler Erosions- und Ablagerungsereignisse im Bereich des Wei He, ist die übliche stratigraphische Abfolge der Lösses in dieser geomorphologischen Einheit vielfach gestört.

2.2 Bodenmechanische Kennwerte

Die grundlegenden bodenmechanischen Kennwerte der Stampferde von Lintong wurden im Institut für Bodenmechanik und Felsmechanik der Universität Karlsruhe untersucht. Dazu wurden dem Institut vier Proben (M1-M4) aus verschiedenen Zwischenwänden der Grube 2 zur Verfügung gestellt. Die Messdaten sind in MICULITSCH (1996) dokumentiert. Weitere wichtige Materialdaten sind in Kapitel 4.3 zu finden.

2.2.1 Siebanalyse/Sedimentationsanalyse

Die Verfahren und Geräte zur Ermittlung der Korngrößenverteilung mineralischer Lockergesteine sind in DIN18123 (1983) festgelegt. Bindige Böden mit Ton- und Schluffanteilen werden nach dem Trocknen und Wiegen aufgeschlämmt und durch ein Feinsieb mit der Maschenweite 0,063mm gewaschen. Der Siebrückstand wird getrocknet und normal gesiebt. Die Korngrößenverteilung des Siebdurchganges wird über eine Sedimentationsanalyse mit dem Aerometerverfahren nach CASAGRANDE (1934) bestimmt. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip, dass verschieden große Körner in einer Aufschlammung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit absinken. Das Stokesche Gesetz beschreibt diesen Zusammenhang von Korngröße, Dichte und Sinkgeschwindigkeit für kugelförmige Körper in einer Flüssigkeit. Demnach bringt die Methode keine Trennung nach Korngrößen, sondern nach "gleichwertigen Korndurchmessern" in Kugelform (Prinz, 1991). Zur Verhinderung von Koagulation (Flockenbildung) wird der Suspension als Dispergierungsmittel Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) zugegeben.

Die Korngrößenverteilung in der Stampferde von Lintong wurde mit Siebanalyse und Sedimentationsanalyse ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Summenkurve in Abb.12 gezeigt.

Die wichtigsten, aus der Körnungslinie hervorgehenden, bodenmechanischen und sedimentologischen Kennzahlen sind in Tab. 1: aufgelistet.

Die Körnungslinien der Proben M1-M3 verlaufen sehr ähnlich. Mit ca. 80% Schluff und etwa 10% Ton- und 10% Feinsandanteil entspricht die Korngrößenverteilung dieser Proben den Vorgaben für Löss. Mit über 50% Gewichtsanteil ist das Löss-typische Korngrößenmaximum zwischen 10 und 60µm deutlich ausgeprägt. Geringe Abweichungen innerhalb der Schlufffraktionen spiegeln sich in den Kornkennziffern, welche die auf zehn Prozent gerundeten prozentualen Anteile der Einzelfraktionen wiedergeben (vgl.: Tab. 1:). Die Bodenart dieser Proben ist nach DIN 4022, T1 als "Schluff, leicht tonig, leicht feinsandig" anzusprechen.

Die Probe M4 unterscheidet sich durch einen höheren Anteil in der Tonfraktion. Im Gegensatz zu den anderen Proben, die man als Löss ansprechen kann, passt bei M4 der Begriff Lösslehm besser.

Die Neigung der Körnungslinien gibt die Gleichförmigkeit bzw. Ungleichförmigkeit der Böden an, die für verschiedene Bodeneigenschaften, z. B. die Verdichtbarkeit von Bedeutung ist (Prinz, 1991). Der zahlenmäßige Ausdruck dafür ist die Ungleichförmigkeitszahl U ($U = d_{60}/d_{10}$). Dabei sind d_{60} und d_{10} die Korngrößen in mm, bei denen die Summenkurve die 60%-

bzw. 10%- Linie schneidet. Nach DIN18196 (1988) sind Böden mit Ungleichförmigkeitszahlen größer 6 als "ungleichförmig" einzustufen.

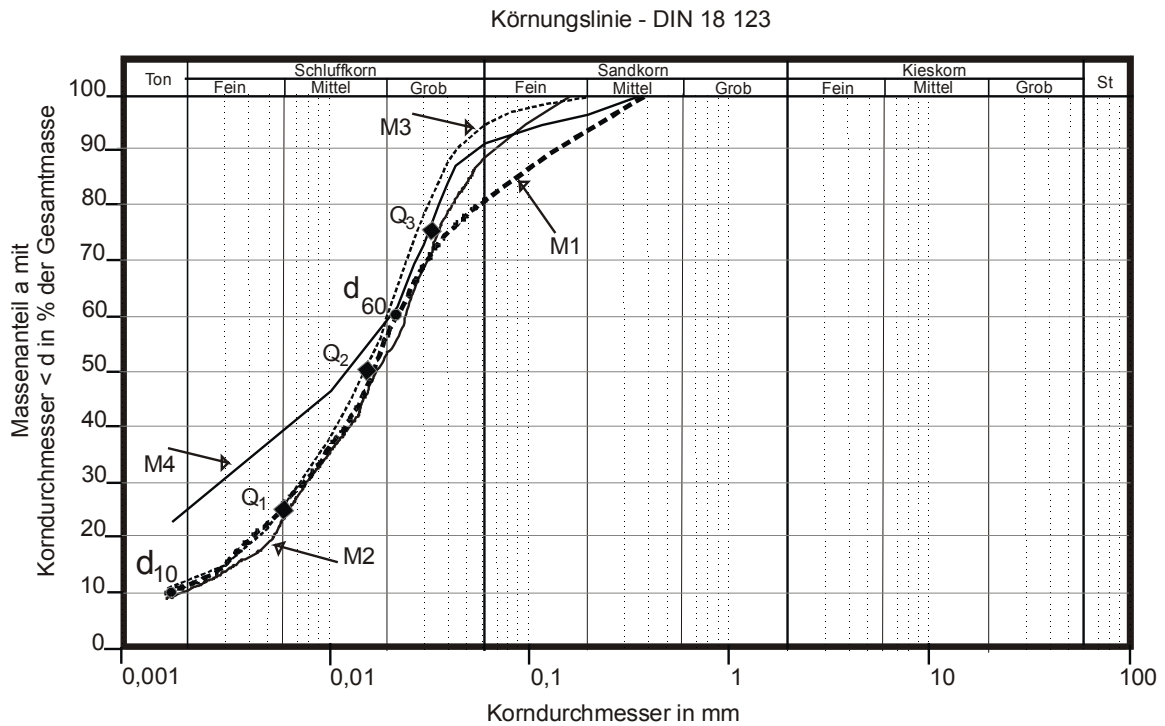


Abb.12 Körnungslinien von vier Erdproben der Stampflehmwände. Die Korngrößenverteilung der Erde ist typisch für Löss (M1-3) bzw. für Lösslehm (M4). Der Anteil der Schlufffraktion beträgt 65%-95%. Das ausgeprägte Korngrößenmaximum zwischen 10µ und 50µm ist typisch für Lösssedimente.

	Bodenmechanische Kennwerte nach DIN4022T1 (1987)			Sedimentpetrographische Kennwerte (Visher, 1969)	
	Kornkennziffer	Bodenart	U= d_{60}/d_{10}	Median (mm) (Q_2)	$S_o = (Q_3/Q_1)^{0,5}$
M1	1.142.110	Schluff, leicht tonig, leicht sandig (U, t', s')	13	0,015	2,6
M2	1.134.100	Schluff, leicht tonig, leicht sandig (U, t', s')	13	0,015	2,4
M3	1.143.100	Schluff, leicht tonig, leicht sandig (U, t', s')	13	0,015	2,3
M4	2.223.100	Schluff, tonig, leicht sandig (U, t, s')	~ 20	0,012	4

Tab. 1: Kennwerte aus der Sieb- und Sedimentationsanalyse der Proben M1-M4. U: Ungleichförmigkeitszahl; So.: Sortierungskoeffizient.

Entsprechend der DIN 1896 fallen die Lössse in der Ausgrabung von Lintong in die Gruppe der bindigen Böden, die sich durch ihr hohes Wasserbindevermögen von den grobkörnigeren, nichtbindigen Bodenarten unterscheiden. Der Übergang von den nichtbindigen zu den bindigen Böden liegt im Mittelschluff-Bereich. In diesen Kornfraktionen treten bereits starke Anziehungskräfte zwischen den Körnern auf, obwohl es sich bei der gesamten Schlufffraktion noch weitgehend um Quarz und Gesteinsbruchstücke und nicht um geladene Schichtsilikate handelt (Prinz, 1991).

Die bindigen Böden zählen zu den schwierig zu verdichtenden Bodenarten. Ihre Verdichtbarkeit ist stark vom Wassergehalt abhängig. Dabei verhalten sich die ungleichförmigen Typen besser als gleichförmige (Prinz, 1991). Böden, wie die Erde von Lintong mit $U > 12$ gelten als ungleichförmig, verdichtungswillig und schwer lösbar.

Verschiedene Parameter aus der Kornverteilungskurve (Form der Summenkurve, Lage und Anzahl der Maxima in der Häufigkeits-Verteilungskurve etc.) werden als Indikatoren für die Sedimentationsbedingungen klastischer Lockersedimente herangezogen (Reineck, 1980). Für eine simple Korrelation der Proben von Lintong mit der Löss-Stratigraphie nach Liu, (1966) (vgl.: Abb.11), wurde der von Liu verwendete Median der Summenkurven (Q_2) sowie der Sortierkoeffizient "So" für die Proben M1-M4 berechnet und in die Stratigraphie in Abb.11 eingetragen ($So = (Q_3/Q_1)^{0.5}$; dabei wird Q_1 (mm) an der 25%-Marke und Q_3 (mm) an der 75%-Marke der Summenkurve abgelesen (Abb.12). Die Ton- und Feinschluffanteile nehmen in den jüngeren Lössen der oberen Lishih- und Malan-Serien immer mehr ab. Dadurch erhöht sich der mittlere Median der Körnungslinie von unter 0,015mm in den Wucheng-Lössen auf über 0,03mm in den Lössen des oberen Lishih. Gleichzeitig erhöht sich der Sortierungsgrad der Lössen. Die Summenkurven der mittel- und spätpleistozänen Lössen sind steiler, der Sortierkoeffizient So nimmt von 4 auf 2 ab. Bezüglich Median und Sortierkoeffizient ähneln die Proben M1-M3 am ehesten den Proben des unteren Lishih. Die Probe M4 entspricht in ihrer Korngrößenverteilung am besten den Wucheng Lössen aus dem oberen Früh-Pleistozän (vgl.: Abb.11).

Es ist fraglich, ob bei der Errichtung der Terrakottaarmee zufällig oder - wegen ihrer besseren Eignung für den Lehm- oder Ziegelnbau - absichtlich die schlechter sortierten, älteren Lösssedimente verwendet wurden.

2.2.2 Atterbergsche Konsistenzgrenzen, Korndichte, Karbonatgehalt

Für bindige Böden ändert sich die Zustandsform mit dem Wassergehalt. Bei hohen Wassergehalten sind sie fließfähig. Wird den Böden Wasser entzogen, dann gehen sie allmählich in bildsame (breiig, weich, steif), halb feste und schließlich feste Zustandsformen (vgl.: Abb.13) über. Die Wassergehalte der Konsistenzübergänge stehen in direktem Zusammenhang mit der Korngrößenverteilung und der mineralischen Zusammensetzung des Bodens. Insbesondere der Anteil von Feinschluff und Ton sowie die Qualität und Quantität der Tonminerale haben großen Einfluss auf die Lage dieser Konsistenzübergänge. Ihre Abgrenzung wurde von ATTERBERG (1911) festgelegt. Die Konsistenzübergänge **Schrumpfgrenze (w_s)**, **Ausrollgrenze (w_p)** und **Fließgrenze (w_L)** werden als Atterbergsche Konsistenzgrenzen bezeichnet (vgl.: Abb.28). Ihre Festlegung erfolgt in Gew. -% - Wassergehalt. Die Ausrollgrenze und die Fließgrenze sind die wichtigsten Basisdaten für die Klassifizierung des plastischen Verhaltens bindiger Böden. Die Differenz zwischen Fließgrenze und Ausrollgrenze ergibt die **Plastizitätszahl I_p** ($I_p = w_L - w_p$). Die Plastizitätszahl ist ein Maß für das Quellpotential und die Plastizität eines bindigen Bodens.

Die bodenmechanische Definition, ob ein Schluff oder Ton vorliegt, erfolgt entsprechend DIN 1896 (1988) nach dem Plastizitätsdiagramm von Casagrande (vgl.: Abb.14).

Die **Aktivitätszahl** I_A gibt das Verhältnis von Plastizität und Tongehalt an ($I_A = I_P / \text{Gew.-%} < 0,002\text{mm}$). Sie ist ein Maß für die Aktivität und das Ladungspotential der Tonminerale. Böden mit I_A unter 1,25 werden als normal aktiv bezeichnet. Bei Böden mit Aktivitätszahlen über 1,25 ist mit quellfähigen Tonmineralen zu rechnen (vgl.: Abb.15) (Soos, 1980).

Die Konsistenzgrenzen für die Erde von Lintong (Fließgrenze, Ausrollgrenze und Schrumpfgrenze) wurden entsprechend den Vorgaben in (DIN18122T1, 1976) und (DIN18122T2, 1987) ermittelt.

Die **Korndichte** ρ_s – auch spezifisches Gewicht oder Reindichte genannt - ist definiert als das Verhältnis der Trockenmasse (Masse der Einzelbestandteile m_s) einer Bodenprobe zum Volumen der Festmasse (Volumen der Einzelbestandteile V_s : $\rho_s = m_s/V_s$). Die Korndichte ist in erster Linie von der mineralogischen Zusammensetzung des Bodens abhängig. Die Masse der Einzelbestandteile m_s wurde durch Wiegen der getrockneten Probe bestimmt. Das Volumen der Einzelbestandteile V_s wurde gemäß (DIN18124, 1989) mit dem Kapillarypknometer gemessen.

Der **Kalkgehalt** ist der Anteil von Kalzium- und Magnesiumkarbonat in Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse des Bodens. Der Kalkgehalt der Bodenproben M1-M4 wurde gasvolumetrisch nach (DIN18129, 1990) bestimmt.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Konsistenzgrenze, der Korndichte und zum Kalkgehalt der Proben M1-M4 sind in Tab. 2: aufgeführt. Die bodenmechanischen Klassifikationen der Erde von Lintong finden sich in Abb.13 bis Abb.15.

Kennzahl:	Proben Nummer:			
	M1	M2	M3	M4
Korndichte (g/cm ³)	2,74	2,63	2,7	2,7
Kalkgehalt (Gew. -%)	9,7	7,5	11,6	9,2
Tonanteil (Gew. -%)	12	11	13	25
Schrumpfgrenze w_s (Gew. -%)	5	5	-	-
Ausrollgrenze w_p (Gew. -%)	19,4	19,0	20,8	18,9
Fließgrenze w_L (Gew. -%)	31,8	31,7	31,8	31,7
Plastizitätszahl I_P (%)	12,4	12,7	11	12,8
Aktivitätszahl I_A	1,03	1,15	0,85	0,5

Tab. 2: Bodenmechanische Kennzahlen für vier Proben der Stampferde von Lintong (Messdaten aus MICULITSCH (1996)).

Der Kalkgehalt der Proben bewegt sich an der unteren Grenze der üblichen Werte im Lössplateau, die von DERBYSHIRE (1982A) mit 8 – 28% beziffert werden. Eine stabilisierende Kalkzugabe, wie sie bei der Errichtung von Stampferdewänden nicht unüblich ist, kann damit ausgeschlossen werden. Auch die mittlere Korndichte zwischen 2,63 und 2,74g/cm³ und der Tonanteil entsprechen den Angaben in DERBYSHIRE (1982A).

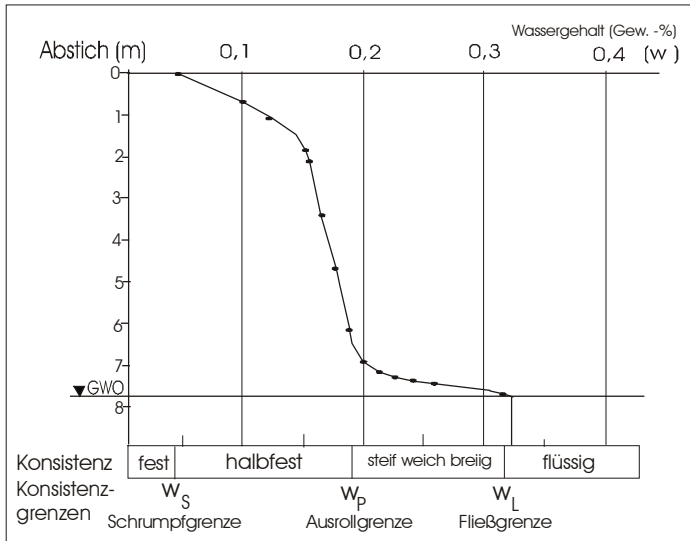


Abb.13 Darstellung der gemittelten Konsistenzgrenzen der Stampferde von Lintong am sog. Konsistenzbalken von ATTERBERG. Unter der Annahme gleichbleibender Konsistenzgrenzen im Bodenprofil ist über die Feuchtigkeitsverteilung die Zustandsform des Bodens in der ungesättigten Zone zwischen der Grundwasseroberfläche (GWO) und dem Ausgrabungsniveau abzulesen. (Messdaten aus Sondierungen im Brunnen der Grube 2, im Oktober 2000)

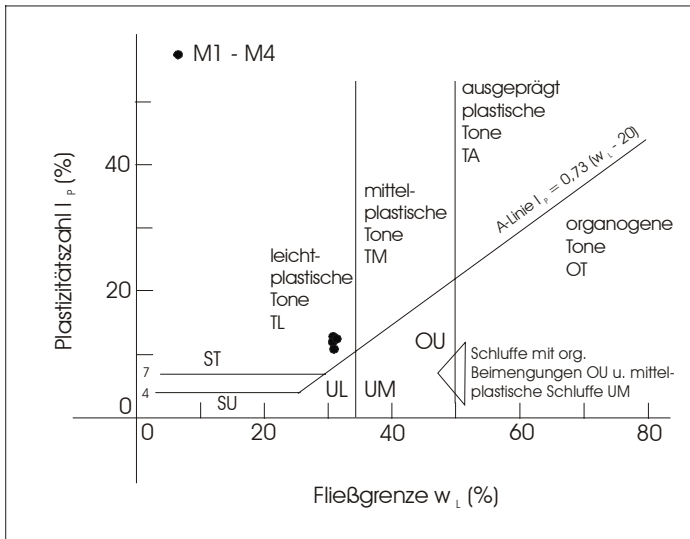


Abb.14 Position der Stampferde von Lintong im Plastizitätsdiagramm nach CASAGRANDE. Nach bodenmechanischer Definition werden Böden oberhalb der A-Linie als Tone angesprochen. Die Unterscheidung nach leicht, mittel oder ausgeprägt plastisch orientiert sich an der Fließgrenze. Die Proben der Stampferde sind demzufolge als leicht plastische Tone (TL) anzuspreschen.

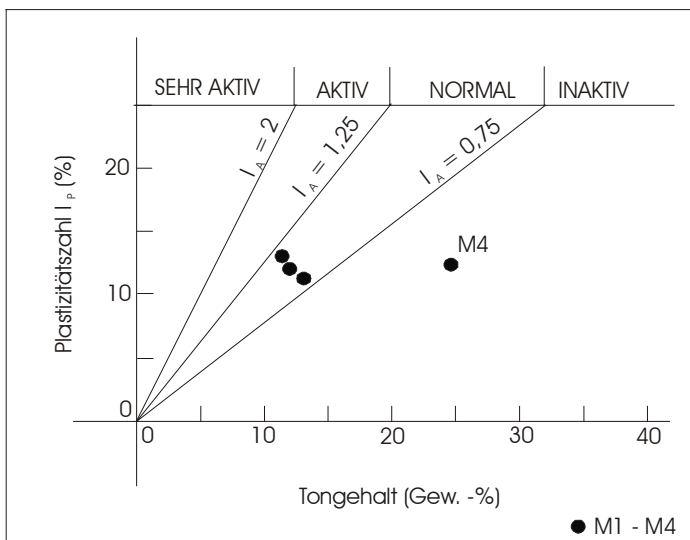


Abb.15 Die Aktivitätszahlen I_A der Stampferdeproben, dargestellt als Beziehung zwischen Plastizitätszahl I_p und dem Tonanteil aus der Sedimentationsanalyse. Der Tonanteil des Bodens ist als normal aktiv bzw. inaktiv einzustufen. Quellfähige Tonminerale sind nicht zu erwarten.

Aus dem Vergleich der Kennziffern in Tab. 1: und Tab. 2: mit den Literaturangaben über die Lössе der Region um Xi'an geht klar hervor, dass bei der Errichtung der Stampferdewände in den Gruben der Terrakotta Armee Löss aus der Umgebung, ohne Beimischung von Zuschlagsstoffen verwendet wurde.

Nach DIN 18196 wird die Stampferde von Lintong bodenmechanisch als leichtplastischer Ton (TL) klassifiziert (Abb.14). Die Aktivität seiner Tonfraktion ist "normal aktiv" oder "inaktiv" (Abb.15). Er scheint keine quellfähigen Tonminerale zu enthalten. Allerdings ist das Material aufgrund der Eingruppierung als TL entsprechend der deutschen technischen Vorschriften im Straßenbau als sehr frostempfindlich einzustufen (ZTVE-StB76, 1976).

2.2.3 Schrumpfung

Die Schrumpfung bei der Austrocknung wassergesättigter bindiger Böden vollzieht sich maßgeblich in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Solange sich die Erde im Zweiphasensystem aus Mineralpartikel und Wasser befindet, nimmt das Volumen des Bodens um den gleichen Betrag ab wie das des Wassers. Dabei bewegen sich die Bodenteilchen aufeinander zu, und es entstehen immer mehr Überschneidungen der umhüllenden Wasserschichten bzw. Kornkontaktpunkte. Dieser lineare Schrumpfprozess wird "**Normalschrumpfung**" genannt. Nach TARIQ (1993 B) endet die Normalschrumpfung nach der Unterschreitung der Ausrollgrenze am sog. "swelling limit" (MS) (Abb.16). Bei weiterem Wasserentzug wächst der Widerstand der Partikel, die aber noch von gebundenem Wasser ("diffuse Schicht") umgeben sind (vgl. Kapitel 3.1), Luft dringt in die großen Poren ein, und der Boden erscheint heller. Unterhalb des "swelling limits" spricht man von der "**Restschrumpfung**". Dem Boden wird nun mehr Volumen an Wasser entzogen, als er durch weiteres Zusammenrücken der Primärteilchen ausgleichen kann (Scheffer, 1998). Der weitere Wasserentzug nach dem sog. "air entry point" liegt bereits im Bereich der Adsorptionsisotherme (vgl.: Kapitel 4.3.3). Die Wassermenisken ziehen sich in immer engere Kapillaren zurück, die diffusen Schichten schwinden. Der Unterdruck im verbleibenden Wasser und seine kontrahierende Kraft auf die Mineralpartikel steigt dabei um so mehr an, je höher die spezifische Oberfläche der Bodenteilchen ist (Scheffer, 1998). Die Ausprägung und die Grenzen der beiden Schrumpfungsschritte werden neben der mineralischen Komposition auch stark von der Belastungsgeschichte des Bodens bestimmt (Tariq, 1993a). Sie sind daher für jeden Boden eigens zu ermitteln.

Weil austrocknender Boden im Bereich der Normalschrumpfung noch plastisch reagiert und sich die Partikel noch "ausrichten" können, reagiert der Boden auf den Volumenverlust mit eindimensionaler, druckgerichteter Schrumpfung – "Bodensetzung". Erst während der Restschrumpfung bilden sich Schrumpfrisse aus.

Die kritischen Punkte bei der Austrocknung der Stampferde ergeben sich aus der Schrumpfkurve in Abb.16. Diese kritischen Wassergehalte aus der Schrumpfkurve sind wichtige Hinweise für die Beurteilung der Situation in den Gruben (vgl.: Kapitel 1.2).

Beispielsweise berechnet sich aus der austrocknungsbedingten Abnahme der Wassergehalte im Boden der Grube 2 (0 - 2m Abstich) (vgl.: Abb.13) zwischen dem Abknicken der Kurve (ca.16 Gew.-% Wassergehalt in 2m Tiefe) und der abgetrockneten Oberfläche aufgrund der linearen Normalschrumpfung eine mittlere Setzung von sechs bis acht Zentimetern. Die vertikalen Trockenrisse sollten nicht über das Swelling Limit von 11 Gew.-% Wassergehalt (vgl.: Abb.16) in den Boden vorgedrungen sein. Das bedeutet im Oktober 2000 ein maximales Vordringen der Trockenrisse bis zu einem Meter unter die Oberfläche (vgl.: Abb.13).

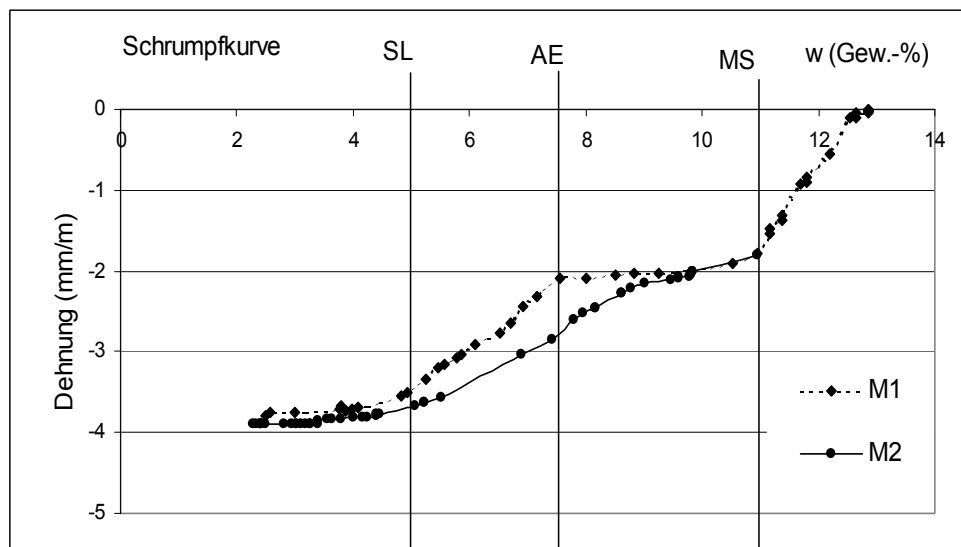


Abb.16 Schumpfkurven von zwei Stampferdeproben nach Messergebnissen aus Miculitsch (1996). Darin eingezeichnet, die kritischen Punkte nach dem Austrocknungsmodell von TARIQ, UND DURNFORD (1993 A, B) (SL: shrinkage limit = Schrumpfgrenze (w_s), AE: air entry point, MS: swelling limit (Tariq, 1993a), (Tariq, 1993b). Die Versuche wurden an Quadern mit 4x4x5cm durchgeführt. Bei jeder Feuchtigkeitsstufe wurde die gleichmäßige Wasserverteilung in der Probe abgewartet.

2.3 Mineralogische Zusammensetzung und Gefügeeigenschaften

2.3.1 XRD-Analysen an Streu- und Texturpräparaten

Die Sandkörner der Stampferde von Lintong wurden unter einem Auflichtmikroskop untersucht. Es handelt sich vorwiegend um Quarze. Daneben fallen Fragmente saurer und basischer Intrusiva sowie Karbonatkonkretionen auf. Akzessorisch kann man größere Hellglimmer, Hornblenden und Pyroxene identifizieren.

Die Mineralphasen der Schlufffraktion wurden schon 1980 im Institut für technische Keramik in Xi'an mittels Diffraktometeranalyse an Streupräparaten untersucht. Der qualitative Befund für die mineralische Komposition der Erde ergab mit abnehmender Häufigkeit: Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Calcit, Muskovit / Illit und Chlorit (Yuen, 1988). Diese Ergebnisse konnten mit vergleichbaren Messungen in München bestätigt werden.

Die Mineralphasen der gesamten Tonfraktion ($< 2\mu\text{m}$) und der Tonfraktion unter $0,63\mu\text{m}$ Korngröße wurden gesondert an Texturpräparaten in einem Diffraktometer der Fa. Siemens, Typ PW 1800, mit $\text{CuK}\alpha$ Röntgenstrahlung bei einer Abtastrate von $1,5^\circ 2\theta/\text{min}$ analysiert. Die Tonfraktion $< 0,63\mu\text{m}$ wird gesondert gemessen, weil das weitgehende Fehlen von Quarz, Feldspat etc. im Mittel- und Feintonbereich den Nachweis geringer Gehalte an quellfähigen Tonmineralen (z.B. Smectite und Vermikulite) erleichtert (Tributh, 1979), (Heim, 1990). Das häufige Nebeneinander von Chlorit und Kaolinit in Lösssedimenten erfordert bei der Diffraktometeranalyse wegen der Überlagerung des 002-Reflexes von Chlorit mit dem 001-Reflex von Kaolinit zusätzliche Erhitzungspräparate (Ruhe, 1982), (Bailey, 1988). So wurde bei der Mittel- und Feintonfraktion ($< 0,63\mu\text{m}$) ein Präparat vor der Aufnahme für 15 Minuten auf 450°C erhitzt, ein zweites für zwei Stunden auf 600°C . Quellfähige Tonmineralkomponenten sollten über Glycerin-Quellungspräparate identifiziert werden. Die Herstellung der Quellungspräparate erfolgte nach den Vorgaben in HEIM (1990).

Im Diffraktogramm der gesamten Tonfraktion dominieren die Schichtsilikate der Muskovit-Illit-Reihe und Chlorite, vor Quarz, Feldspäten und Calcit (vgl.: Abb.17).

Die Analysen der verschiedenen Präparate in der Mittel- und Feintonfraktion sind in Abb.18 gegenübergestellt. Die Anteile von Quarz und Feldspat sind in dieser Tonfraktion nur noch andeutungsweise vorhanden. Kristalliner Calcit erscheint nicht mehr. Im Vergleich zur gesamten Tonfraktion (Abb.17) nimmt das Verhältnis der Chlorite zur Muskovit-Illit-Reihe ab. Quellfähige Dreischichtminerale (Smectit, Montmorillonit oder Vermiculit) und Kaolinit sind nicht nachweisbar.

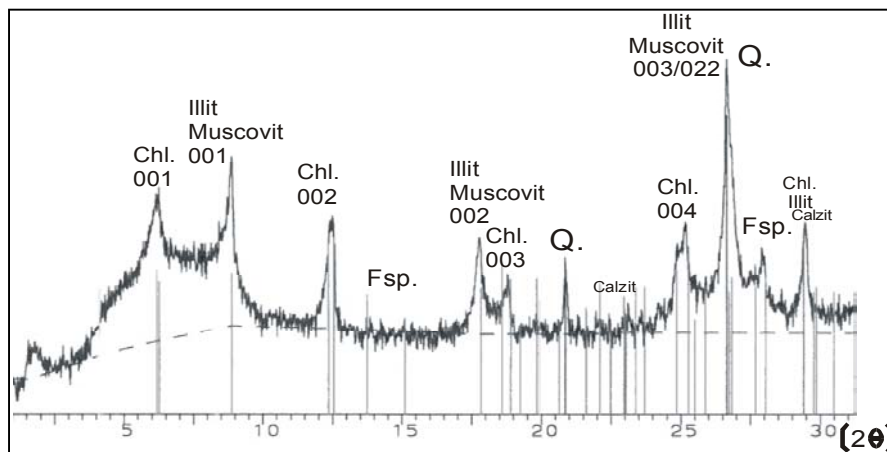
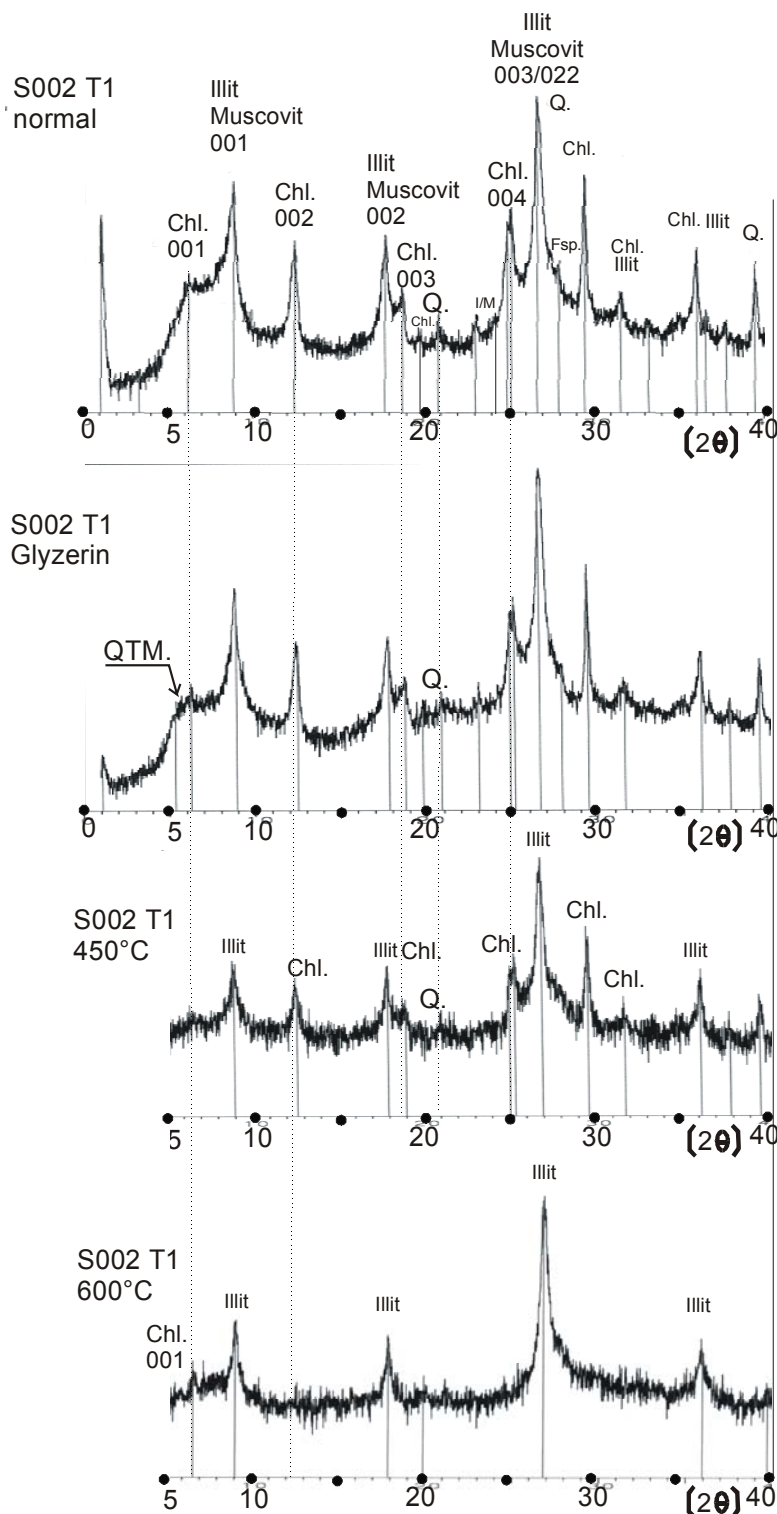


Abb.17 Diffraktogramm eines Texturpräparates der gesamten Tonfraktion ($< 2\mu\text{m}$) der Probe S002. Quarz (Q) und Feldspäte (Fsp.) aus der Grobtonfraktion sind noch deutlich nachzuweisen. Die 001-Reflexion der Chlorite tritt sehr deutlich hervor. Illit-Muskovit-Reihe (I/M); Chlorite (Chl.).

Dieser Mineralbestand in der Schluff- und Tonfraktion der Stampferde ist sehr häufig im Lössplateau – doch gibt es auch viele Analysen, in denen Smectit, Montmorillonit und Kaolinit als wichtige Bestandteile der Tonfraktion nachgewiesen wurden (Derbyshire, 1982b), (Derbyshire, 1982a). Chlorite sind sehr häufig in Lössen zu finden. Insbesondere die größeren Aggregate sind meist als pedogene Neuspaltungen aus Amphibol, Biotit o.ä. (Bodenchlorite) anzusehen (Heim, 1990), (Scheffer, 1998).



Im Vergleich zur gesamten Tonfraktion (vgl.: Abb.17) sind die Reflexionsbanden von Q., Fsp. und Calcit weitgehend verschwunden. Die 001-Reflexe quellfähiger Dreischichtminerale ($\sim 12-20 \text{ \AA}$) fehlen. Die Strukturdicke $d = 14,1-14,5 \text{ \AA}$ (001-Reflex der Chlorite) ist abgeschwächt, aber deutlich erkennbar.

Im Quellungspräparat ist keine deutliche Reflexion aufgeweiteter Struktureinheiten mit $d > 15 \text{ \AA}$, erkennbar. Bei veritablen Gehalten an Smectit, Montmorillonit, oder Vermiculit sind viele Reflexionen zwischen 2° und 5° 2θ zu erwarten (Heim, 1990).

Die beginnende Dehydratisierung der eigenständigen Oktaederschichten in den Chloriten führt zur Verbreiterung des 002-Reflexes. Bei Mischungen mit dem bis über 500°C stabilen Kaolinit wären nach der Temperierung zwei Maxima sichtbar (Bailey, 1954), (Biscaye, 1964).

Bei Temperaturen über 600°C bleibt von den Chloriten nur noch der 14 \AA -Reflex übrig (Bailey, 1988).

Auch die 10 \AA -Struktureinheit der K^+ -fixierten Dreischichtminerale bleibt erhalten.

Abb.18 Diffraktogramme verschiedener Texturpräparate der mittel- und Feintonfraktion ($< 0,63 \mu\text{m}$) einer Bodenprobe. Es dominieren die nicht quellfähigen Dreischichtminerale der Illit-Muskovit-Reihe (I/M) und die ebenfalls nicht quellfähigen Chlorite (Chl.). Quarz (Q.) und Feldspäte (Fsp.) bewegen sich im Bereich der Nachweisgrenze. Quellfähige Tonminerale (QTM) sind nicht erkennbar.

2.3.2 Dünnschliffmikroskopie an ungestörten Bodenproben

Um Dünnschliffe mit 30µm Schichtdicke aus ungestörten Lehmproben herzustellen, ist eine vorherige Festigung mit Kunstharzen unumgänglich. Für die Schliffuntersuchungen wurden sowohl farblose als auch angefärbte Festigungsmittel verwendet. Die Anfärbung sollte die Darstellung der Porosität erleichtern. Doch aufgrund der geringen Viskosität des Festigungsmittels war dieser Effekt nur bei den großen Kapillarporen erfolgreich. Zudem stört die Färbung die natürlichen Durchlichtfarben und den Pleochroismus der Tonmineralphasen.

Die Dünnschliffbilder in Abb.19 bis Abb.21 geben Aufschluss über die wichtigsten Gefügemerkmale der Stampferde von Lintong. Das Gefüge der Lehmproben ist ungeschichtet und nicht texturiert. In der mikroskopischen wie auch makroskopischen Betrachtung ist es als Kohärentgefüge anzusprechen (Scheffer, 1998). Es besteht aus einer bräunlich gelben Schluff-Matrix, in der - gleichmäßig verteilt - angulare Feinsandkörner schwimmen (Abb.19 u. Abb.20). Matrixgestützte Lehmstrukturen, besonders bei hohem Tonanteil, sind bei weitem plastischer, aber weniger belastbar als korngestützte Gefüge, die über die abstützende Wirkung der Kornkontakte im Feinsandbereich höhere Druckfestigkeiten erreichen können (Müller, 2002). Im Feinsandanteil dominiert Quarz vor Gesteinsbruchstücken, Calcit und Feldspat. Auch im Mittel- und Grobschluff der Matrix (0,0063-0,063mm) stechen die für Löss typischen ungerundeten und kantengerundeten Quarze hervor. Auffällig häufig sind angelöste Karbonatklasten. Der Anteil der Schichtsilikate (Muskovit, Chlorit und auch angewitterte Biotite) beherrscht aufgrund der hohen Interferenzfarben dieses Minerale das Bild. Bei genauer Betrachtung jedoch kann man den Quarzanteil im Mittel- und Grobschluffbereich auf mindestens 60% schätzen. Rote und schwarze Hydroxide und Oxide (Goethit, Hämatit) füllen Porenzwickel oder sind an größere Schichtminerale angelagert (Abb.20). Höhere Anteile an Eisenhydroxiden bewirken auch makroskopisch eine Verdunklung des Farbeindruckes. Dagegen rücken Zonen mit mikrokristallinen Carbonatabscheidungen, wie sie sich häufig in der Umgebung größerer Porenstrukturen finden, den Farbeindruck ins Hellgelb-Beige (vgl.: Abb.21).

Die eigentliche interkristalline Matrixporosität zwischen den Mineralphasen ist im Mikroskop schwer auflösbar und in den Abbildungen nicht sichtbar. Deutlich erkennbar aber sind sphärische Grobporen (10-200µm), die durch Wassereinschlüsse während der Kompaktion der Stampferde bei der Errichtung der Lehmwände entstanden sind. Diese Poren sind aufgrund des Druckes beim Verdichten der Stampferdewände häufig linsenförmig gequetscht (vgl.: Abb.20). Runde Porenquerschnitte lassen auf Wurzelkanäle schließen. Die mikrobielle Zersetzung der organischen Füllung und Fällungen aus der Bodenlösung sind mögliche Ursachen für die häufig zu beobachtenden Karbonatisierungen an den Wänden dieser Poren (Abb.21).

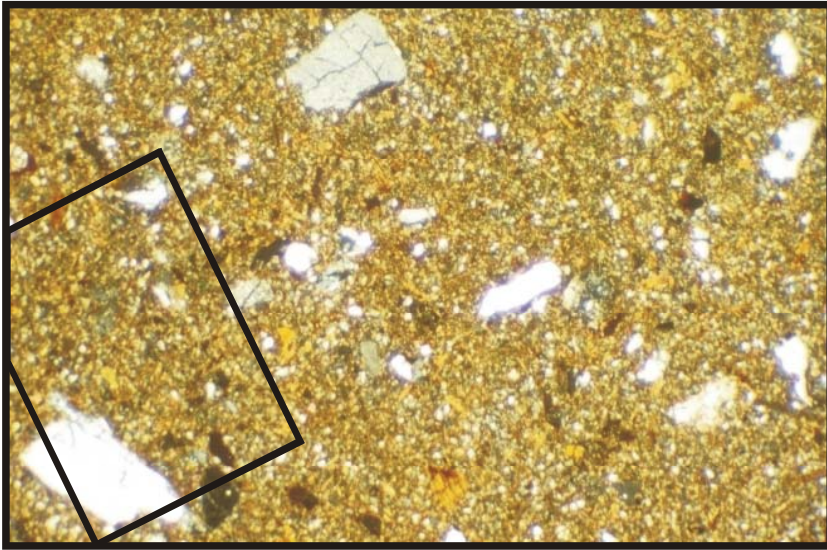


Abb.19
Dünnschliffbild; X-Pol. Filter; die Bildunterkante entspricht ca. 2,7mm. Das Gefüge ist matrixgestützt. Kantengerundete, eckige und Komponenten aus Quarz, Feldspat, Carbonat und Gesteinsbruchstücken der Feinsandfraktion schwimmen zusammen mit größeren Glimmern in einer gelbroten Schluff-Matrix. Ein rechteckiger Ausschnitt der Matrix ist in Abb.20 fokussiert dargestellt.

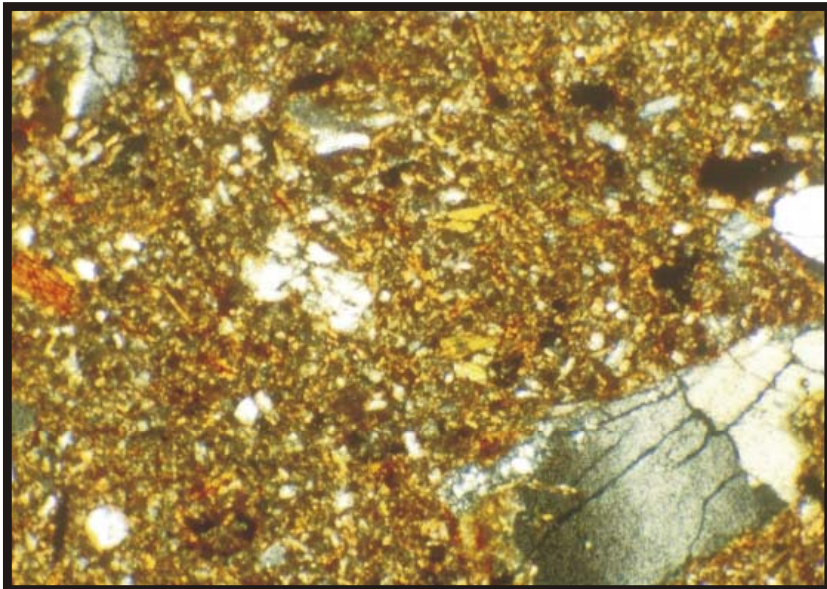


Abb.20
Dünnschliffbild; Ausschnitt aus Abb.19; X-Pol. Filter; die Bildunterkante entspricht ca. 1mm. Die Matrix hat keine gerichtete Textur. Sphärische Grobporen (10-200µm), die auf Wassereinschlüsse während der Kompaktion der Stampferde zurückzuführen sind, erscheinen im Bild schwarz. Die rote Färbung beruht auf nadeligen und blättrigen Eisenoxiden und Eisenhydroxiden.

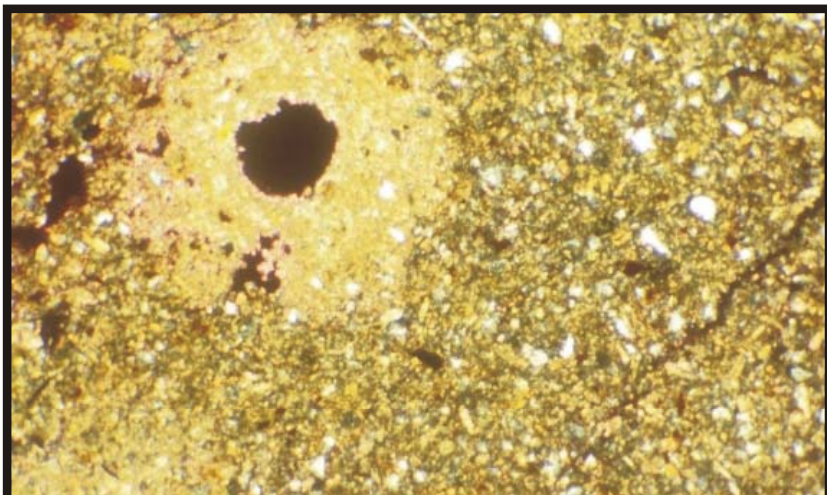


Abb.21
Dünnschliffbild; X-Pol. Filter; die Bildunterkante entspricht ca. 1,3mm. Bereiche mit hohem Carbonatanteil (zumeist Calcit), erscheinen aufgrund der hohen Lichtbrechung Gelb-Beige. Der Schliff zeigt die karbonatisierte Randzone eines Wurzelkanals.

2.3.3 Kryo-REM-Aufnahmen an ungestörten Proben

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen eignen sich sehr gut zur qualitativen Beurteilung des Korngefüges im Schluff- und Grobtonbereich. Darüber hinaus bietet der Einsatz eines Kryo-Tisches die Möglichkeit, die Reaktion des Gefüges auf Feuchtigkeit sichtbar zu machen. Auf die Ergebnisse zur quellungsbedingten Strukturveränderung in befeuchteten Proben wird in Kapitel 3.4 eingegangen. Die Untersuchungen wurden an der Materialprüfanstalt Bremen in einem Hitachi S4000 mit Kryo-Tisch-Ausstattung durchgeführt. Sie konzentrierten sich auf frische Bruchflächen ungestörter Stampferdeproben in drei verschiedenen Feuchtigkeitsstufen:

- Getrocknete Proben: 48h Trocknung bei 60°C, Abkühlung im Exsiccator über Trocknungsmittel, Kryo-Präparation in schmelzendem Stickstoff, Gefrierbruch.
- Normklima: Klimatisierung kleiner Proben (ca. 2cm³) über 48h bei 65% rel. F. und 20°C, Kryo-Präparation in schmelzendem Stickstoff, Gefrierbruch.
- Ausrollgrenze: (Bilder dieser Stufe in Kapitel 3.4). Befeuchtung einer Probe mit 18 Gew.-% entionisiertem Wasser, 24h Lagerung - verpackt in PE-Folie (zur gleichmäßigen Verteilung der Feuchtigkeit in der Probe). Kryo-Präparation in schmelzendem Stickstoff, Gefrierbruch.

Die Beobachtungen aus der Dünnschliffmikroskopie zur Komposition der Erde bestätigen sich in der REM-Untersuchung. Größere Feinsandkörner schwimmen in einer kompakten Matrix aus sphärischen und plattigen Schluffkomponenten (Abb.22). Die Matrix besteht vorwiegend aus winkligen und kantengerundeten Quarzen, Feldspäten und Glimmern, die ein korngestütztes Gefüge mit erheblicher intergranularer Porosität aufbauen (Abb.23 u. Abb.24). Dieser intergranulare Matrixporenraum besteht aus sphärischen Poren mit guter Vernetzung. Die Porendurchmesser betragen bis zu 15µm.

Vereinzelt kommen auch Akkretionen (Koagulate) aus Ton und Feinschluff in Schluffkorngröße vor (Abb.24). Die Porengrößen innerhalb dieser Akkretionen liegen im Bereich von 0,1-1µm. Ton und Feinschluff bilden auch Lagerungspolster zwischen den Kornkontakten der Schluffe oder girlandenartige Verbrückungsstrukturen (Abb.23). Bei den Kornkontakten der Schluffmatrix überwiegen "edge to face" und "edge to edge"-Kontakte.

Die Textur der Matrix kann man als ungerichtet und sphärisch porös bezeichnen. Aufgrund des relativ geringen Tongehaltes ist das Gefüge insgesamt sehr "sauber" und offen. Doch alle Schluffkomponenten sind mit einer feinen Tonschicht überzogen (Abb.25). Die Tonminerale liegen zumeist in "face to face" -Kontakt zueinander und verleihen dadurch den Komponentenoberflächen eine laminiert schuppige Textur. Die Schichtdicke der Überzüge variiert, liegt aber zumeist unter einem Mikrometer (vgl.: Abb.25 u. Abb.26). In diesem Oberflächenbelag, der sich auch – zumeist verdickt - zwischen den Kontaktpunkten der Schluffkörner fortsetzt, scheint sich der Hauptanteil der Tonminerale und der Mikroporosität (vgl.: Kapitel 4.3.3) zu konzentrieren.

Die Ummantelung der Schluffkörner ist typisch für äolisch sedimentierte Löss (Smalley I. J., 1973). Bei fluviatilen Umlagerungen wird sie häufig abgewaschen. Die Akkretionen aus Ton und Feinschluff sprechen ebenfalls gegen eine fluviatile Sedimentation des Rohmaterials (Derbyshire, 1982b).

Die Matrixstruktur der Stampferde von Lintong entspricht sehr genau den Beschreibungen von DERBYSHIRE (1982B) zum Mikrogefüge äolischer Malan- und Wucheng-Löss aus dem östlich von Xi'an gelegenen Meng Xiang.

Ein offenes, nicht texturiertes Matrixgefüge mit bestehenden Akkretionen (Koagulate) und fehlende Tonmineralinseln - wie sie sich bei der Trocknung an Porenwickeln aus der Dispersion in zurückweichenden Wassermenisken ablageren - sprechen für niedrige Wassergehalte des Rohmaterials beim Einbau in die Stampferdewand (Houben, 1994). Der Wassergehalt bei der Verdichtung während des Einbaus in eine Stampferdewand hat starken Einfluss auf die Gefügestruktur des trockenen Lehms. Die Gefügestruktur der Stampferde von Lintong deutet darauf hin, dass die Wassergehalte während des Einbaus im Bereich von w_{PL} oder darunter lagen (w_{Pr} = optimaler Wassergehalt aus der Proctorkurve ~ 14 Gew.-% für die Stampferde von Lintong); in jedem Fall aber unterhalb der Ausrollgrenze (ca. 18 Gew.-%).

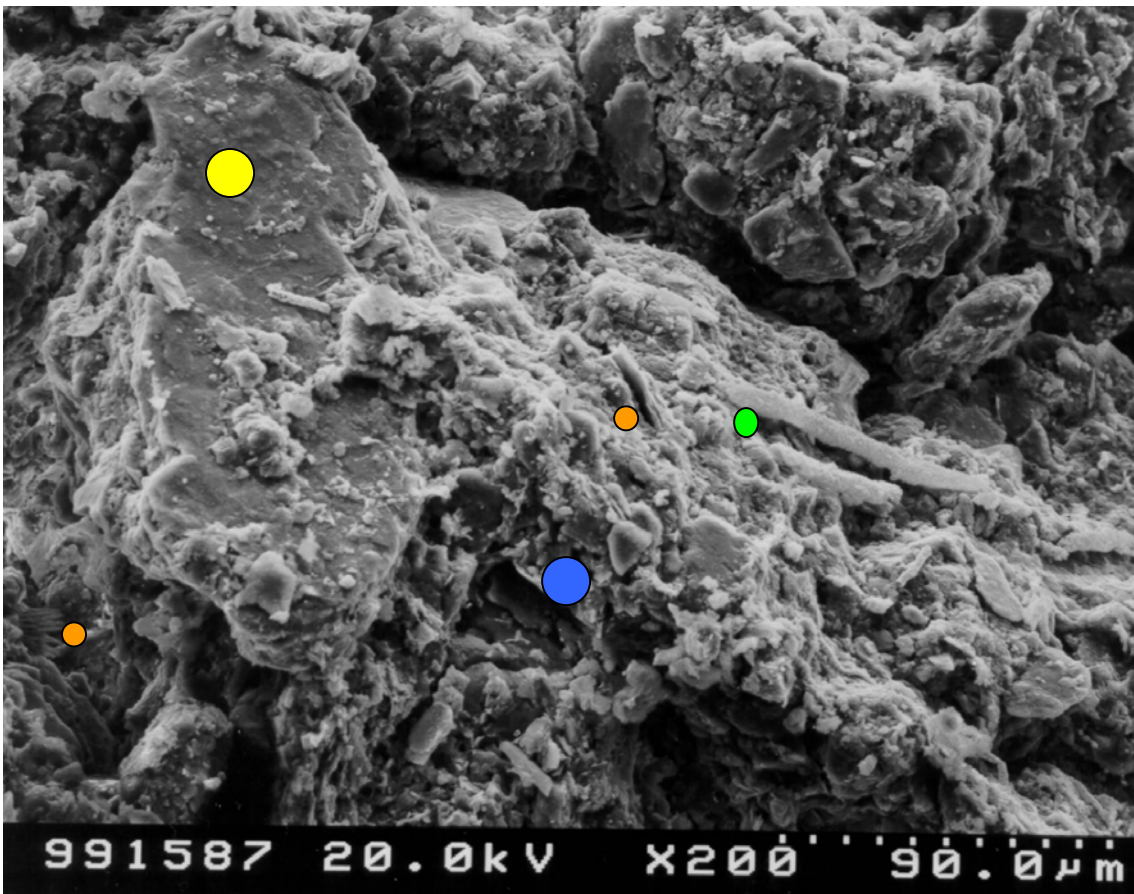


Abb.22 : Kryo-REM-Aufnahme (Sekundärelektronenbild) einer Stampferdeprobe mit "Normklima"-Konditionierung: Übersichtsbild über das Gefüge der Stampferde. Ein Feinsandkorn (gelb) schwimmt in einer ungerichteten Schluffmatrix (blau). Vereinzelt sind größere Schichtsilikate in typischer Kartenhausstruktur (orange) und größere Oxalat-Röhren (grün) zu sehen.

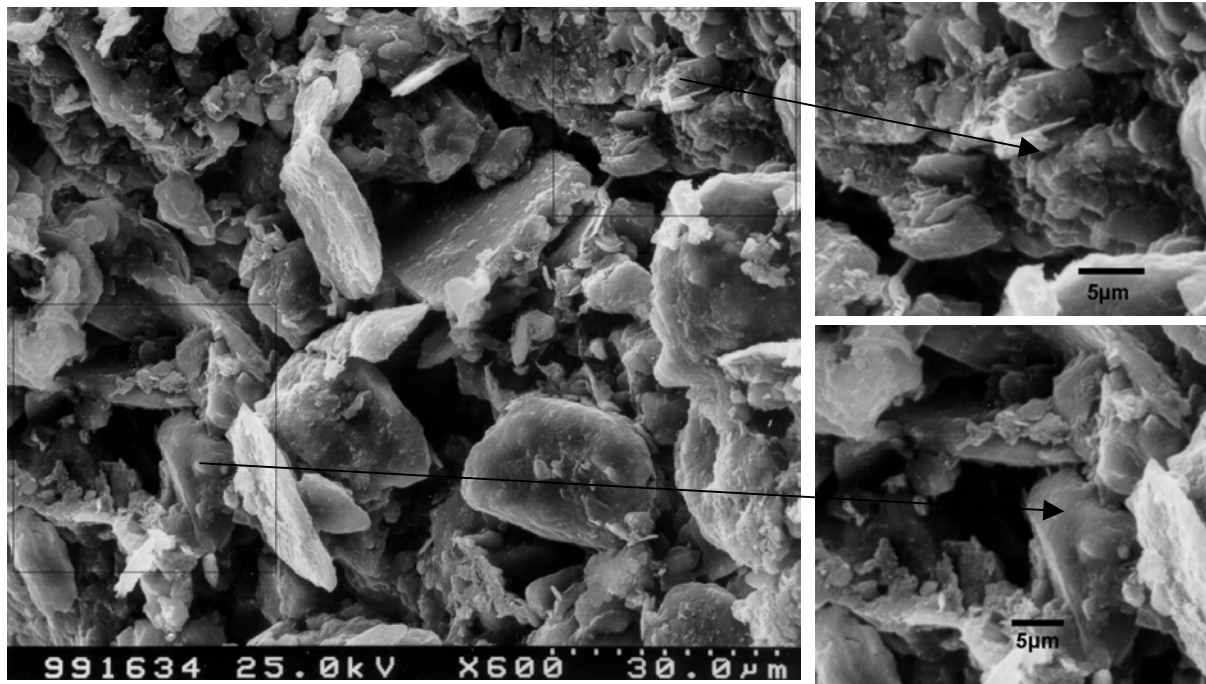


Abb.23 : Kryo-REM-Aufnahme (Sekundärelektronenbild) von der Matrix einer getrockneten Stampferdeprobe. Die gerüstbildenden Schluffkörner haben 5 – 25µm Durchmesser. Sphärische Quarze und plattige Schichtsilikate sind kantig oder leicht kantengerundet. Die Textur der Komponenten zeichnet sich durch fehlende Orientierung und raumschaffende “edge to face“ und “edge to edge“-Kontakte aus. Die Körner sind meist nur über feine Tonbrücken miteinander verwachsen. Diese lockere Struktur schafft viel Raum für die interpartikuläre Matrixporosität mit Porendurchmessern bis zu 15µm (vgl.: Kapitel 4.3.3). In den Ausschnitten ist zu sehen, dass die Feinschluff- und Tonfraktion eigene Aggregate (Koagulate) bildet (oben) oder sich an die Oberflächen der größeren Körner anlagert (unten).

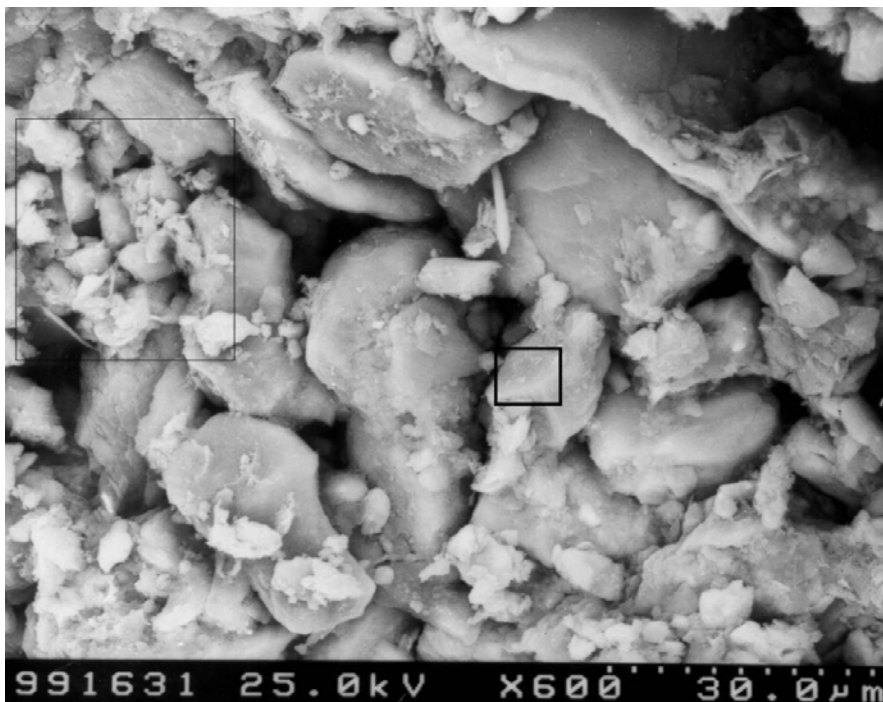


Abb.24 : Kryo-REM-Aufnahme (Rückstreuungsbild) von der Matrix einer getrockneten Stampferdeprobe. Die Struktur ist dichter gepackt als in Abb.23. Große Poren sind vielfach mit Koagulaten sphärischer Feinschluff- und Grobtonpartikel (z.B. Quarz) ausgefüllt (schmaler Rahmen). Die interkristalline Porosität zwischen diesen Partikeln liegt im Bereich von 0,1 bis 1µm Porendurchmesser (vgl.: Kap. 4.3.3).

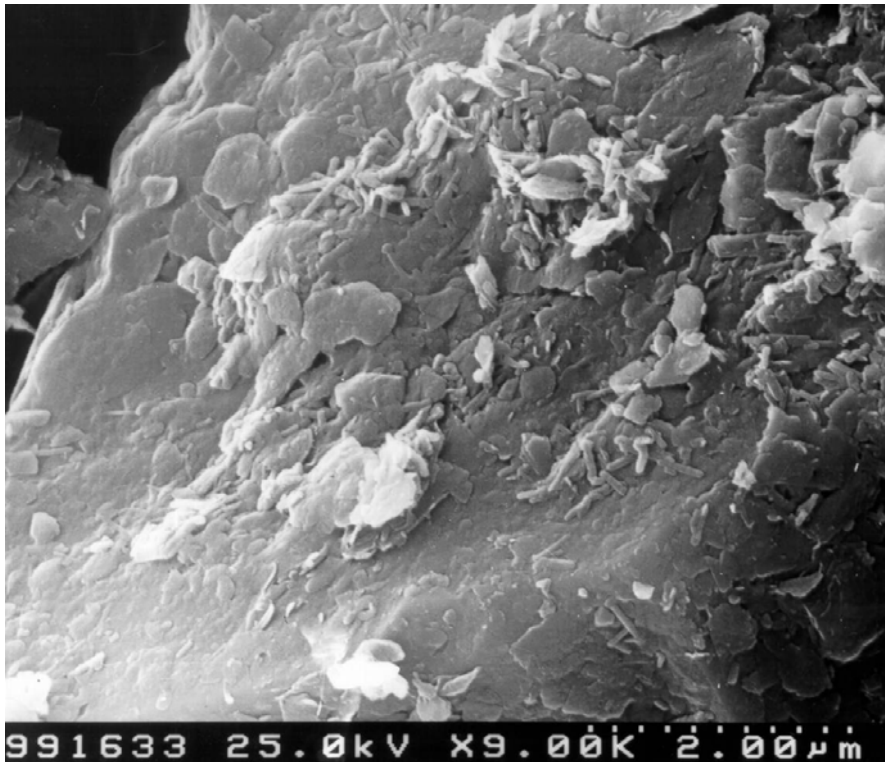


Abb.25 : Oberfläche eines Quarzkornes im Sekundärelektronenbild - Ausschnitt aus Abb.24 (dicker Rahmen). Die Oberflächen der Schluffkörner sind mit mehrschichtigen Tonmineralen belegt. Innerhalb dieser "Beschichtungen" liegen interkristalline Porositäten mit Porendurchmessern von max. 0,01µm.

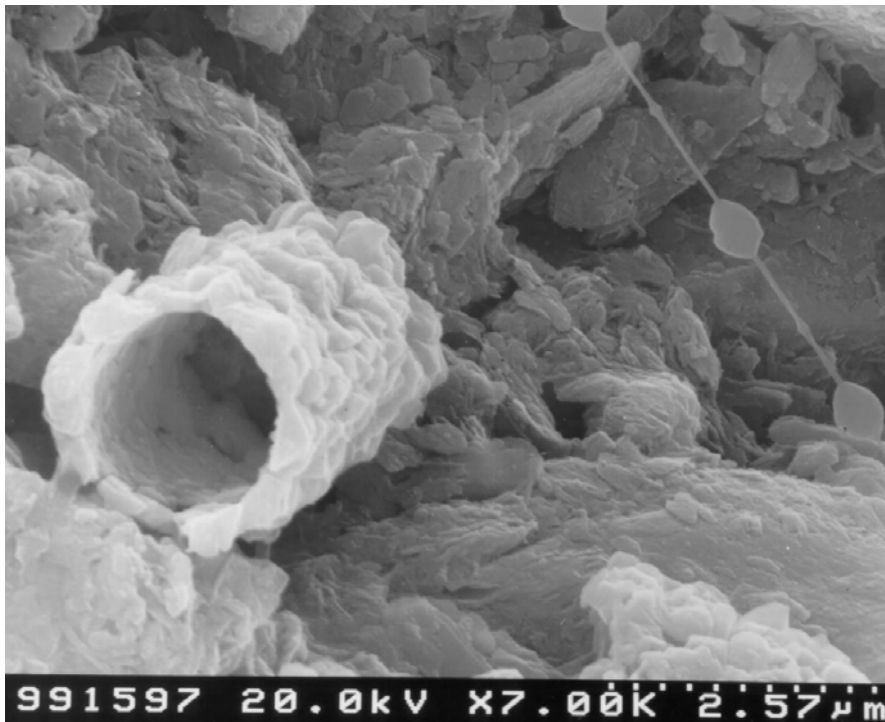
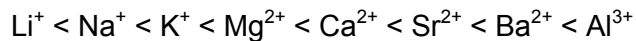


Abb.26 : Kryo-REM-Aufnahme bei Normklima (Sekundärelektronenbild). Die Oxalat-Röhre im Vordergrund und die perlenkettenartige Struktur im Hintergrund des Bildes sind ausgewählte Beispiele von vielen Hinweisen auf ehemaliges und rezentes mikrobielles Wachstum im Porenraum der Stampferde. Die Röhre lagert auf einem "Filz" aus Tonmineralen.

2.3.4 Bestimmung der KAK und der austauschbaren Kationen

An den negativ geladenen Schichtflächen der Tonminerale lagern sich Kationen an. Dies gilt für die Außenoberflächen genauso wie für die Zwischenschichten. An den Oberflächen und an aufweitbaren Zwischenschichten lassen sich diese leicht gegen andere Ionen mit äquivalenten Ladungen austauschen (Heim, 1990). Die jeweilige Konzentration der verschiedenen Kationen an den geladenen Elementarschichten der Tonminerale steht in Abhängigkeit zur Konzentration im umgebenden Elektrolyt. Wichtiger aber ist ihre spezifische Haftfestigkeit (Einbaustärke). Weil sich die Kationen, bedingt durch das Verhältnis aus Wertigkeit und Atomgröße, in ihrer Einbaustärke unterscheiden, ist die Anlagerung selektiv. Innerhalb des Periodensystems steigt die Einbaustärke mit steigender Wertigkeit von links nach rechts sowie innerhalb der gleichen Gruppe von oben nach unten mit dem steigenden Radius der "nackten", nicht hydratisierten Atome. Daraus ergibt sich die Lyotropen-Reihe, in der die Kationen entsprechend ihrer Einbaustärke geordnet sind.

Lyotropen-Reihe nach HEIM (1990), die Einbaustärke steigt von links nach rechts an:



Die Kationen-Austauschkapazität (KAK) eines Bodens ist die Summe der austauschbaren Kationen, angegeben in mval/100g.

Zur Ionen- Austauschkapazität von Ton tragen nicht nur die quellfähigen Dreischichtminerale mit ihren aufweitbaren Z-Schichten, sondern alle Oberflächen von Tonmineralen mit permanenten Ladungen bei.

Die KAK ist ein Wert für die Aktivität und Qualität der Tonminerale in einem Boden. Sie ist eine wichtige Kennziffer für die biologisch-chemische Reaktivität des Bodens (Nährstoffadsorptionsvermögen, Schwermetallbindung etc.) und auch für sein bodenmechanisches Verhalten (Quellvermögen, Thixotropie, Plastizität, Festigkeit usw.). Sie ist abhängig vom pH-Wert und wird bei mineralischen Böden auf ein neutrales Milieu (pH 7 oder pH 8.2) bezogen. Die maximal mögliche, potentielle KAK entspricht bei carbonathaltigen Böden mit pH 7 - 8 der tatsächlichen, effektiven KAK. Im sauren Milieu bleibt die effektive KAK - gemessen beim tatsächlichen pH-Wert des Bodens - hinter der potentiellen KAK bei pH 7 zurück (Schwertmann, 1984).

Die Bestimmung der KAK erfolgte mit der Bariumchlorid-Methode nach Mehlich, wie sie in (DIN19684, 1977) für mineralische Böden empfohlen wird. Fünf Gramm einer luftgetrockneten Bodenprobe werden viermal mit einer auf pH 8,1 eingestellten, gepufferten Beladungslösung aus Triäthanolamin und Bariumchlorid extrahiert. Dabei werden austauschbare Boden-kationen gegen Ba^{2+} -Ionen eingetauscht. Die ausgetauschten Boden-kationen in der Lösung werden im Atomabsorptions-Spektrometer (AAS) quantitativ bestimmt. Die eingetauschten Ba^{2+} -Ionen im Bodenmaterial werden anschließend gegen Ca^{2+} -Ionen wieder rückgetauscht und mit Kaliumchromatlösung als Bariumchromat ausgefällt. Die gefällte Menge an ein- und wieder ausgetauschtem Barium wird nach erneuter Lösung kolorimetrisch bestimmt.

Aus der Menge des ausgetauschten Bariums pro 100 Gramm Boden und dem Äquivalentgewicht von Barium berechnet sich die Kationenaustauschkapazität des Bodens. Unter Einhaltung der Vorgaben in KRETZSCHMAR (1984) wurde diese Methode an drei Proben der Stampferde von Lintong angewendet. Die Ergebnisse sind in Abb.27 zusammengefasst. Im AAS wurden die ausgetauschten Gehalte an Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Eisen und Aluminium gemessen.

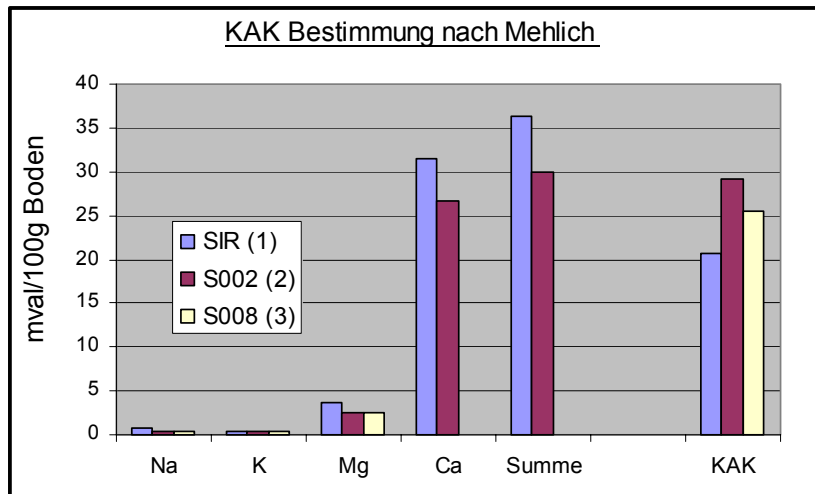


Abb.27 :

Die austauschbaren Kationen mit Summenwert und die potentielle Kationen-Austauschkapazität in drei Bodenproben der Stampferde von Lintong. Bei Probe S008 wurden die ausgetauschten Ca^{2+} -Ionen nicht gemessen. Eisen und Aluminium liegt bei allen Proben unter der Nachweisgrenze.

An den Tonmineralen in 100 Gramm Stampferde sind 7 - 12mg Na^+ -, 12-15mg K^+ -, 30 -45mg Mg^{2+} - und 500-600mg Ca^{2+} -Ionen austauschbar angelagert. Bei kalkhaltigen Böden kann es vorkommen, dass - wie im Falle der Probe SIR (1) - die Summe der ausgetauschten Kationen über dem Ladungsäquivalent der KAK liegt, weil bei den Beladungsstufen Kalk gelöst wird und den Ca^{2+} -Anteil vergrößert. Abgesehen davon zeigt die weitgehende Übereinstimmung im Ladungsäquivalent der KAK mit der Summe der ausgetauschten Kationen, dass bei den vorliegenden Proben die wichtigen Kationen erfasst wurden und diese tatsächlich von den Anlagerungsplätzen der Tonminerale stammen und nicht von löslichen Salzen.

Laut SCHEFFER (1998) ist der vorliegende Kationenbelag der Bodenminerale typisch für Böden unter Ackerland im humid gemäßigten Klimabereich. Demnach herrscht Ca^{2+} vor, solange der pH über 5 liegt (Der pH der Stampferde liegt zwischen 6.7 und 7.0). Ihm folgt Mg^{2+} . Der K^+ -Anteil liegt meist unter 10%, der Na^+ -Anteil meist unter 1%, weil Na^+ sehr schwach gebunden wird.

Auch die Kationen-Austauschkapazität der Stampferde entspricht mit 20-30mval/100g Boden den gängigen Werten für mineralische Böden, die sich je nach Anteil und Qualität der Tonminerale zwischen 15 und 50mval/100g Boden bewegen (Kretzschmar, 1984). Humose Oberböden hingegen können weit höhere Austauschkapazitäten haben. In Tab. 3: sind die KAK-Werte der wichtigsten Tonmineralgruppen aufgelistet.

Kaolinite	Chlorite	Allophane	Illite	Smectite	Vermiculite	Org. Bodenbestandteile
3-15	10-40	10-50	20-50	70-130	150-200	200-300

Tab. 3: Kationen-Austauschkapazitäten bei pH 7 in mval/100g nach HEIM (1990) und KRETZSCHMAR (1984)

3 Wechselwirkungen zwischen fester Phase, Luft und Wasser in Erde

Erde ist ein Material, das sich aus verschiedenen Komponenten und mehreren Phasenzuständen zusammensetzt. Es besteht aus Gasphase (Luft), Flüssigphase (Wasser) und Feststoff (mineralische und organische Komponenten). Die Zustandsform und die wichtigsten materialtechnischen Eigenschaften der Erde werden insbesondere bei bindigen Böden mit hohen Schluff- und Tonanteilen von der Interaktion zwischen Wasser und Feststoff geprägt. Dabei kommt den Tonmineralen der Ton- und Feinschlufffraktion mit ihren geladenen Oberflächen eine besondere Bedeutung zu.

3.1 Arten von gebundenem Wasser im Mineralboden

Wasser, das in den Boden eindringt oder im Boden gehalten wird, kann entsprechend der Art seiner Bindung an den Feststoff in verschiedene "Wasserarten" unterschieden werden. Die Bindungsformen mit ihren jeweiligen Eigenschaften sind in Abb.28 und Tab. 4: erläutert. Welche dieser Bindungsarten überwiegt und damit die Zustandsform der Erde prägt, ist neben dem Gesamtwassergehalt der Erde vor allem vom Anteil und der Qualität seiner Tonminerale abhängig.

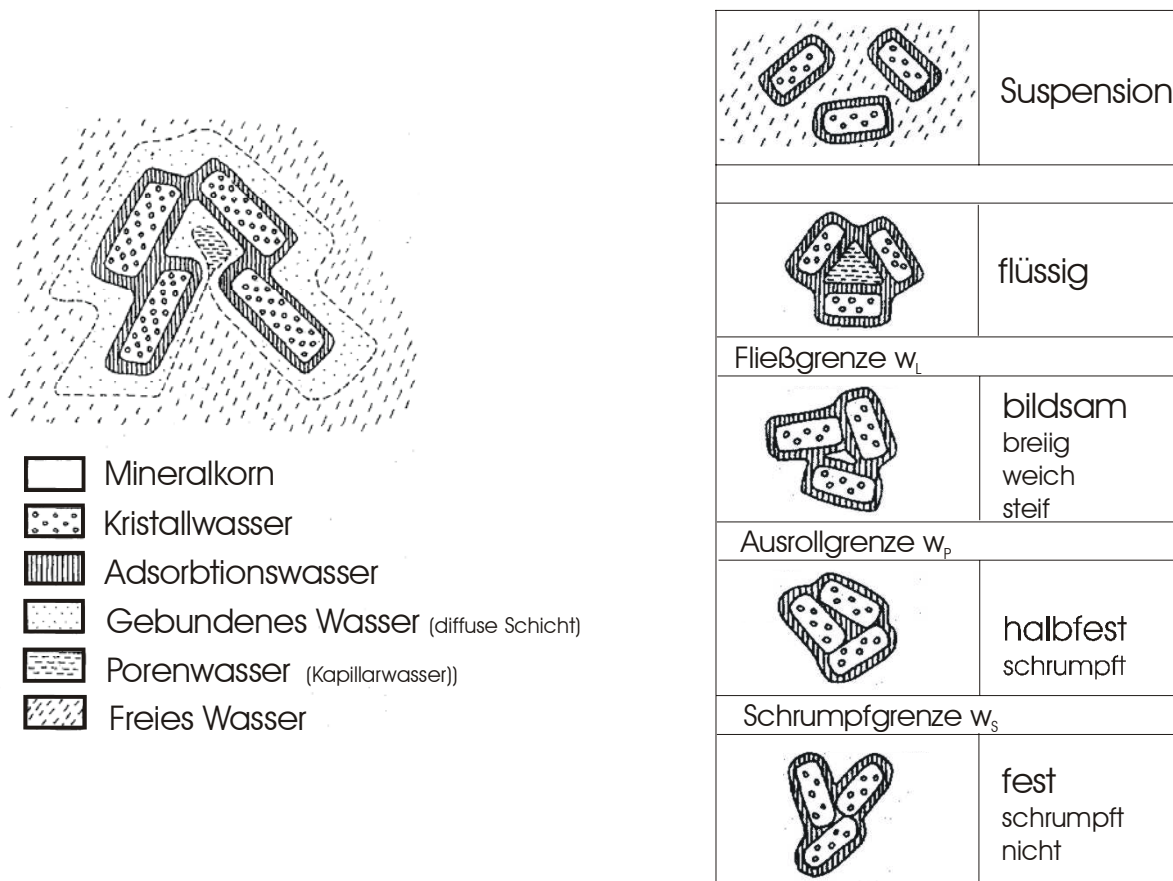


Abb.28 Links: Bindungsformen des Wassers an mineralischen Bodenkomponenten. Rechts: vereinfachte Darstellung der Zustandsformen von Boden und ihrer Übergänge, nach HOUBEN (1994). Das gebundene Wasser und das Adsorptionswasser sind in der schraffierten Markierung zusammengefasst.

Wasserart Begriffe:	Beschreibung und Eigenschaften
Freies Wasser	Freies Wasser ist Porenwasser in großen Poren (> 1mm), das sich den Gesetzen des hydrostatischen Druckes folgend frei im Porenraum bewegen kann. In der Natur kommt es bei freier Wassersättigung im Grundwasserbereich oder aufgrund offener Beregnung vor und führt ohne Umgebungsdruck zur Dispersion des Tonmineralgefüges. Wird die Probe aus dem Wasser genommen, sickert das freie Wasser der Gravitationskraft folgend aus der Probe heraus.
Porenwasser/ Kapillarwasser	Das Porenwasser lagert sich zwischen - aber nicht an -- Tonpartikel an. In Kapillarporen (0,1-1000µm Porendurchmesser) bilden sich aufgrund der Grenzflächenspannungen zwischen Luft, Wasser und Feststoff Benetzungswinkel die zur Meniskenbildung zwischen den Mineralpartikeln führen. Die Wassermenisken des Porenwassers haben bei Porenunterdruck eine kohäsive Wirkung auf das Porengefüge. Das Porenwasser ist isotrop. Es unterscheidet sich in Dichte und Elektrolytkonzentration nicht vom freien Wasser. Seine Bewegung wird aber nicht vom isostatischen Druck, sondern von Kapillarkräften kontrolliert. Besonders kleine Porenradien werden bereits im hygroskopischen Bereich über 50% rel. F. aufgrund der Kapillarkondensation mit Porenwasser gefüllt (vgl.: Kapitel 4.3.3). Porenwasser kann durch langes Trocknen in Raumklima oder mit Ofentrocknung bei 50°C entfernt werden.
Gebundenes Wasser/ Diffuse Schicht	Die diffuse Schicht ist ein einhüllender Wasserfilm um die Tonminerale, in dem sich das Ladungspotenzial zwischen dem geladenen Adsorbatwasser und dem umgebenden, ungeladenen Elektrolyt graduell abbaut. Je geringer der Abstand der Wassermoleküle und Kationen der diffusen Schicht zum intrakristallinen Wasser ist, um so gerichteter, kompakter und dichter sind sie gelagert und desto höher ist die Kationen-Konzentration. Die Dicke der diffusen Schicht ist abhängig von der Ladung der Tonminerale und von der Elektrolytkonzentration in der Porenlösung. Das plastische Verhalten tonhaltiger Sedimente wird vielfach mit der starken Ausbildung dieser diffusen Schicht begründet. Das gebundene Wasser kann bei Raumtemperatur verdunsten.
Adsorbiertes Wasser/intrakrist allines Wasser	Unbewegliche Wasserdipole und Kationen, die sich an die negativ geladenen Tetraederschichten anlagern (Innerhalb der Zwischenschichten und an den Oberflächen). In den Zwischenschichten können, abhängig von der Kationenbelegung, bis zu vier Wasserlagen eingelagert werden (~10Å). Dieses ladungsgebundene Wasser ist als gerichtete, kompakte, nahezu unbewegliche Schicht zu verstehen (Sternschicht), die sich eher wie ein Festkörper verhält (Pimentel, 1996). Das intrakristalline Wasser wird im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich adsorbiert. Es kann bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C reversibel abgedampft werden.
Kristallwasser/ Strukturwasser	Nicht Wasser im eigentlichen Sinn, sondern Hydroxyl-Gruppen, die im Kristallgitter der Minerale fest eingebaut sind. Bei Tonmineralen befindet sich das Kristallwasser in den einfachen Oktaederschichten und in den zusätzlichen Oktaederschichten der vierschichtigen Chlorite. Erst bei Temperaturen über 550°C (zusätzliche O-Schicht bei Chloriten) kann das Kristallwasser entfernt werden. Die Gitterstruktur des Tonminerals wird dabei irreversibel verändert.

Tab. 4: Verschiedene Wasserarten an Tonmineralen (nach (Heim, 1990), (Houben, 1994), (Scheffer, 1998) und (Pimentel, 1996).

3.2 Quellung in tonigen Strukturen

Die Eigenschaften der oben erläuterten Wasserarten implizieren drei verschieden wirkende Quellmechanismen. Die Quellmechanismen werden intrakristalline Quellung, osmotische Quellung und mechanische Quellung genannt und entfalten bei steigendem Wasserangebot in dieser Reihenfolge ihre Wirkung (ISRM, 1994), (Einstein, 1993).

Intrakristalline Quellung:

Die intrakristalline Quellung beruht auf der Hydratisierung austauschbarer Kationen in den Zwischenschichten quellfähiger Dreischichtminerale und auf den Außenoberflächen der Tonminerale. Die Wirkung der Hydratationsenergie ist räumlich auf etwa eine Elementarschichtdicke begrenzt ($\sim 10 \text{ \AA}$). Dabei können abhängig von der Kationenbelegung maximal vier Wasserschichten angelagert werden (**Adsorbiertes Wasser / interkristallines Wasser**), was bei der Hydratisierung einer Zwischenschicht einer Verdopplung des Mineralvolumens gleichkommt (Heim, 1990). Die Anlagerung vollzieht sich adsorptiv im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich (Tab. 5:). Je nach Kationenbelegung der Elementarschichten können bei der intrakristallinen Quellung Drücke zwischen 200 bis 400N/mm² entstehen (Van Olpen, 1963).

Kation	32% rel. F.	52% rel. F.	79% rel. F.	Wasser
K ⁺	11,9	11,9	12,1	Unbestimmt
Na ⁺	12,5	12,5	14,8	Unbestimmt
Ca ²⁺	15,2	15,1	15,5	19,0
Mg ²⁺	15,1	15,1	15,2	19,5

Tab. 5: Aufweitung eines Montmorillonites in \AA bei verschiedenen Zwischenschicht-Kationen und relativen Feuchtigkeiten (Mac Ewan, 1984).

Osmotische Quellung:

Während der weiteren Füllung der Porenräume lagert sich um die Tonminerale die diffuse Doppelschicht an, in der das elektrische Potenzial zwischen den Oberflächen der Hydrathüllen des adsorbierten Wassers und der Porenlösung graduell abnimmt. Über Diffusionsvorgänge lagert sich zugeführtes Porenwasser in der **diffusen Schicht** an. Dieser Anlagerungsvorgang versucht die Ionenkonzentration der diffusen Schicht der Konzentration im Porenwasser anzugleichen (osmotischer Ausgleich). Bei diffusen Doppelschichten zwischen zwei Tonmineraloberflächen oder in der aufgeweiteten Zwischenschicht eines Na-Montmorillonites führt die osmotische Verdickung der diffusen Schichten zum Auseinanderquellen der Mineralflächen. Das Ausmaß der osmotischen Quellung ist neben den spezifischen Oberflächenladungen und den jeweiligen Kationen innerhalb der diffusen Schicht vor allem von der Ionenkonzentration im Porenwasser abhängig (Heim, 1990). Im Vergleich zu entmineralisiertem Wasser ist die osmotische Quellung bei Wasser mit hohen Elektrolytkonzentrationen bis auf ein Zehntel reduziert (Pimentel, 1996). Die Quelldrücke bei der osmotischen Quellung sind wesentlich kleiner als diejenigen, die durch interkristalline Quellung verursacht werden. Sie liegen im Bereich von 3N/mm² (Madsen, 1988).

Mechanische Quellung:

Die Ursachen für die Änderungen des Gehaltes an **freiem Wasser** sind hauptsächlich mechanischer Natur. Die in erster Linie durch den isostatischen Wasserdruck von außen begünstigte Wassereinlagerung mit Volumenzunahme wird daher als mechanisches Quellen bezeichnet. Sie wird beispielsweise bei der Lagerung einer Bodenprobe unter Wasser wirksam. Nach Pimentel (1996) liegt der Quelldruck dieser Quellung um eine 10er-Potenz niedriger als bei der osmotischen Quellung.

3.3 Die strukturerhaltende Wirkung des Wassers in bindigen Böden

Bindige Böden verfügen im trockenen oder getrockneten Zustand über eine feste Gefügestruktur. Dadurch unterscheiden sie sich sehr deutlich von anderen, grobkörnigeren Bodenarten wie Sand oder Kies. Die Kohäsivkräfte im trockenen Schluff oder Ton werden mit Anziehungskräften zwischen den geladenen (Ton)mineraloberflächen erklärt, die bei Annäherungen unter $\sim 1,5\text{nm}$ wirksam werden (Scheffer, 1998). Dazu gehören: Van-der Waalsche-Kräfte zwischen Atomen und Molekülen, Coulombsche Kräfte zwischen positiven und negativen Oberflächenladungen und Brückenbindungen über Kettenmoleküle.

Wasserzutritt führt in erster Linie zur Aufweichung und Auflösung der Bodenstruktur. Insgesamt betrachtet jedoch ist die Auswirkung des Wassers auf die Gefügestruktur bindiger Böden ambivalent, weil es je nach Wasserart die Mineralstruktur einerseits auseinander treibt (intrakristalline Quellung, osmotische Quellung, mechanische Quellung und Dispersion), sie andererseits aber auch zusammenhält (Kohäsivkraft des Porenwassers im Unterdruck). So hält die Gefügestruktur eines tonigen Schluffes aufgrund seiner großen inneren Oberfläche mit dem entsprechenden Kapillarwasseranteil weitaus höheren Wassergehalten stand als schluffiger Sand. Prinzipiell lösen sich die kohäsiven und entfestigenden Wirkweisen des Wassers in Abhängigkeit vom Wassergehalt nacheinander ab. Sie können aber in verschiedenen Porengrößen auch nebeneinander wirksam sein.

Wichtige Übergänge in der kohäsiven Wirkweise des Wassers:

Der erste Übergang ist im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich über 50% rel. Feuchtigkeit anzusiedeln, wenn über die Kapillarkondensation immer mehr Porenwasser zur Verfügung steht. Das Porenwasser hebt die starken elektrischen Bindungen zwischen den Mineralen - bestehend aus Verschneidungen des Interkristallinen Wassers oder der Diffusen Doppelschicht - auf und ersetzt sie durch die weniger starke, mechanische Bindung der Oberflächenspannung. Der hier einsetzende graduelle Wechsel der Bindungsqualität kann als erster Übergang vom spröden zum plastischen Verhalten angesehen werden. Er geht einher mit einer sprunghaften Abnahme der Festigkeit (vgl.: Abb.87 und Abb.89) und steigert sich mit zunehmendem Wassergehalt bis zur Ausrollgrenze, an der sich das Material per Definition plastisch verhält.

Der zweite Übergang liegt zwischen Ausrollgrenze und Fließgrenze. Der Unterdruck des Kapillarwassers wird durch weitere Wasserzufuhr mehr und mehr aufgehoben.

Gleichzeitig nimmt der Anteil an freiem Wasser zu. Mit der Eliminierung der kohäsiv wirkenden Wassermenisken schwimmen die Mineralpartikel auseinander und dispergieren letztendlich in sie umgebenden freien Wasser.

3.4 Die Funktion der Tonminerale in der Bodenstruktur der Stampferde von Lintong
Im Gefüge der Stampferde von Lintong lagern die Tonminerale als dünne Überzüge auf den Oberflächen der Schluffkörner (vgl.: Kapitel 2.3.3).

Nur einseitig auf den strukturstützenden Schluffkörnern anliegend, hat der überwiegende Teil der Tonminerale keinen Einfluss auf die Stabilität und das Quellverhalten des Gesamtgefüges. Im Falle einer quellungsbedingten Verdickung des Tonüberzuges können sich die Tonminerale ungehindert in den offenen Porenraum ausbreiten und üben keinerlei Druck auf die Gefügestruktur der Schluffmatrix aus. Dieselben Tonüberzüge könnten jedoch quellaktiv werden, wenn sie bei einer Kieselgelfestigung mit einem starren Kieselgelfilm überzogen werden (vgl.: Problematik der Quellung bei Kieselgelbehandlung in Kapitel 4.3.5). Tonminerale und Feinschluffe liegen aber auch - als Überzug oder auch in Form größerer Koagulate - zwischen den strukturgebenden Schluffkörnern. Im trockenen Zustand wirken sie hier als Bindemittel, das die Schluffkörner fest miteinander verbindet. Aufgrund der starken elektrischen Bindungskräfte an ihren Mineraloberflächen tragen die Tone an den Kornkontakten der Schluffe erheblich zur mechanischen Festigkeit des Gesamtgefüges bei. Dieselben Tonstrukturen im Kornkontakt zwischen den Schluffkörnern sind auch für die Quellung der Erde im hygroskopischen Luftfeuchtebereich verantwortlich.

Obwohl der Tonanteil in der Erde nicht besonders hoch ist und keine nennenswerten Anteile quellfähiger Tonminerale mit voluminöser, intrakristalliner Quellung vorliegen (vgl.: Kapitel 2.2.2, 2.3.1 und 2.3.4), erreicht die Stampferde von Lintong im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich eine hygrische Dehnung von 2mm/m (Kapitel 4.3.5).

Wassereinlagerungen im hygroskopischen Bereich beschränken sich auf Porenradialen unter $0,01\mu\text{m}$, wie sie in der Stampferde nur in den Tonen und Feinschluffen vorkommen (vgl. Kapitel 4.3.3 und 2.3.3). Die hygroskopische Quellung der Erde ist also ausschließlich auf interkristalline und osmotische Quellprozesse an den Oberflächen der aufeinanderliegenden Tonminerale zurückzuführen. Dabei überwiegen bis etwa 50% rel. F. Hydratationsprozesse an den Kationen der Tonmineraloberflächen (interkristalline Quellung). Bei steigender Feuchtigkeit (50% - 98% rel. F.) - wenn die Kapillarkondensation in der Mikroporosität zwischen den Tonminerallagen mehr Wasser zur Verfügung stellt - lagern sich zwischen den Tonmineralen diffuse Schichten ein, die sich aufgrund des osmotischen Ausgleichs vergrößern und die einzelnen Mineralplättchen auseinanderquellen lassen.

Weil dieser Quellmechanismus in der Stampferde von Lintong zwischen allen Kornkontakten der Schluffmatrix stattfindet, ist die resultierende Quellung und der Festigkeitsverlust des Gesamtgefüges verhältnismäßig hoch. Die Positionierung der Tonmineralpakete in der Gefügestruktur spielt hierbei eine wichtige Rolle.

So ist die Quellung im hygroskopischen Bereich bei gepressten Proben mit der gleichen Zusammensetzung, die bei Wassergehalten im Bereich der Fließgrenze hergestellt wurden, um 50% reduziert (vgl.: Kapitel 4.1.3).

Eine veränderte Gefügestruktur könnte der Grund für die reduzierte Dehnung dieser Proben sein. Im Wasserüberschuss waschen sich die Tonpakete von den Schluffkörnern ab. Bei der Pressung mit hohem Wassergehalt bilden sich bekanntlich weniger Koagulate (Houben, 1994). Vermutlich lagern sich die Tonpartikel bei dieser Herstellungsform vermehrt in den großen Porenräumen und weniger in den Kornzwickeln der Matrixstruktur ab. Die Reaktion von Erdstrukturen auf Feuchtigkeitsschwankungen, insbesondere im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich, ist also nicht allein auf den Anteil und die Qualität der Tonminerale beschränkt. Die Positionierung der Tonmineralpakete in der Gefügestruktur der Erde ist auch ein wichtiger Einflussfaktor für das Materialverhalten der Erde. Sie gestaltet sich für jedes Erdmaterial anders und sollte deshalb im Zusammenhang mit konservatorischen Untersuchungen an Erdstrukturen berücksichtigt werden.

Die Wassereinlagerungen im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich konnten mit den Kryo-REM-Aufnahmen (Kapitel 2.3.3) nicht sichtbar gemacht werden. Erst bei fortgeschrittener Kapillarporenfüllung, mit Wassergehalten im Bereich der Ausrollgrenze, war es möglich, die strukturauflösende Wirkung des Wassers im Porengefüge der Stampferde zu visualisieren (vgl.: Abb.29 bis Abb.32).

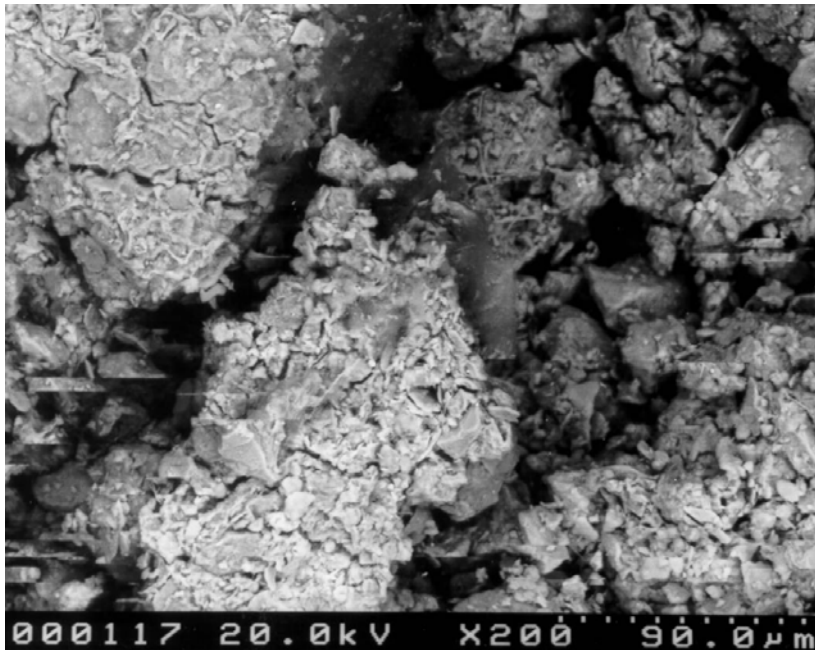


Abb.29 Kryo-REM-Aufnahme (Sekundärelektronenbild) einer Stampferdeprobe mit ca. 18 Gew.-% Wassergehalt. Kleine Quellrisse wachsen zu neuen Kapillar-Porensystemen zusammen. Kompakte Matrixbereiche (höhere Feinschluff- und Tonanteile?) können ihre Gefügestruktur noch aufrechterhalten (links oben), während andere bereits komplett die Struktur verloren haben und sich in freiem Porenwasser auflösen (rechts oben).

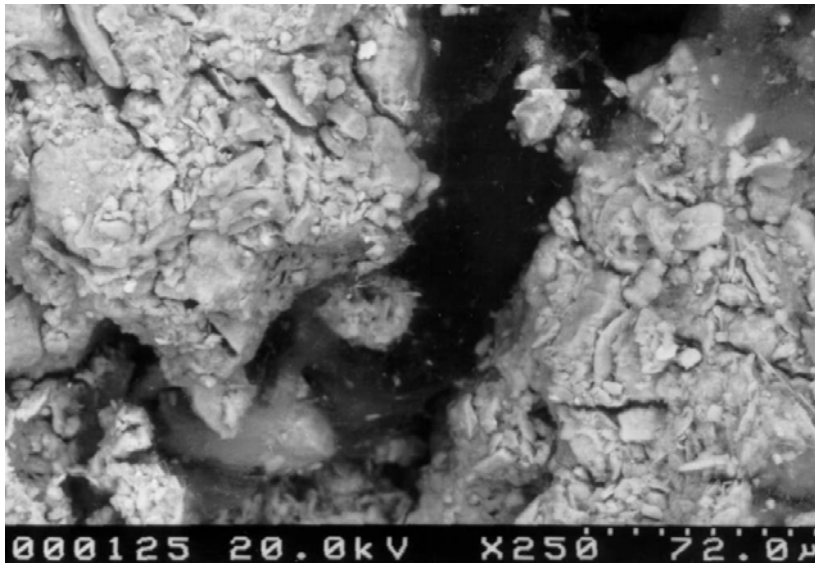


Abb.30 Kryo-REM-Aufnahme (Sekundärelektronenbild) einer Stampferdeprobe mit ca. 18 Gew.-% Wassergehalt. Die feinporige Struktur wird von Oberflächen- und Kapillarkräften zusammengehalten. Abgelöste Tonminerale (rechts oben) und Koagulate (Mitte) schwimmen im freien Wasser neuer Quellungsporen.

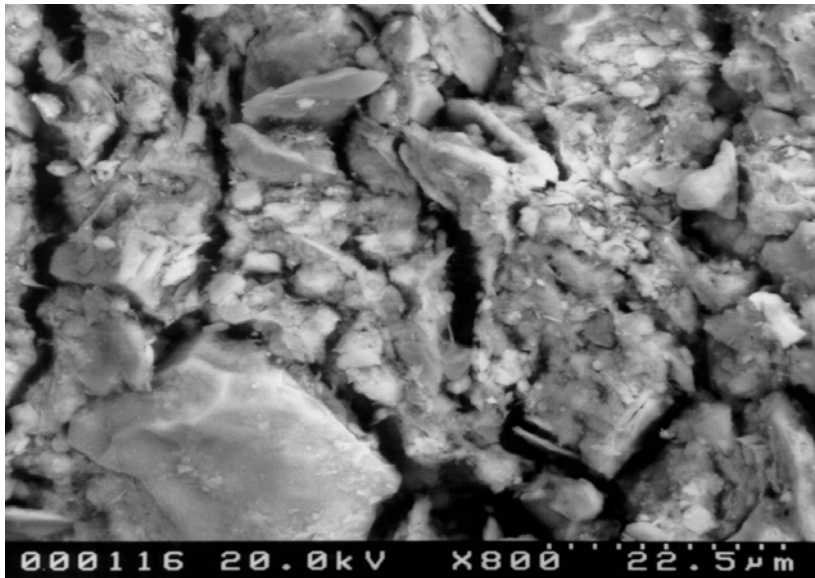


Abb.31 Kryo-REM-Aufnahme (Sekundärelektronenbild) einer Stampferdeprobe mit ca. 18 Gew.-% Wassergehalt. Die Quellung öffnet das Gefüge und schafft neue Porensysteme. Die Tonfraktion löst sich gerade von den Schluffaggregaten und dispergiert in die geweiteten Porenräume.

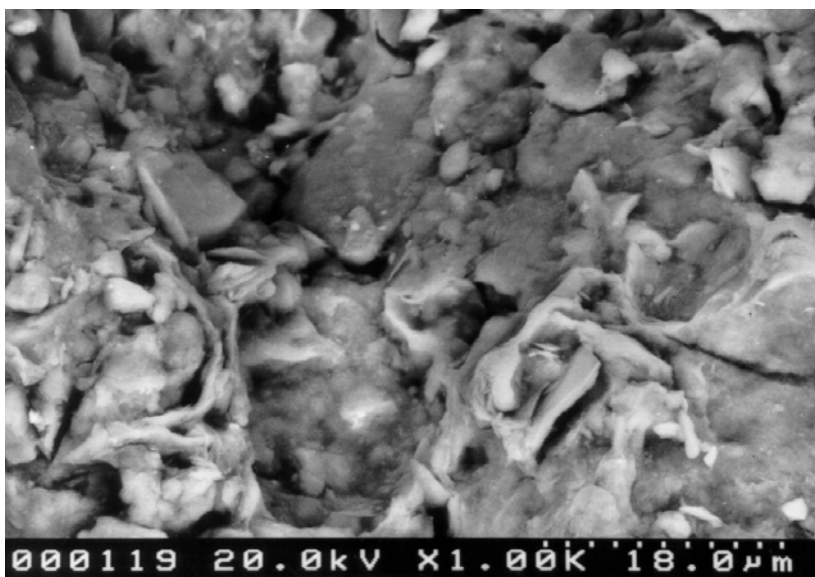


Abb.32 Kryo-REM-Aufnahme (Sekundärelektronenbild) einer Stampferdeprobe mit ca. 18 Gew.-%. Die tonigen Kornüberzüge sind deutlich aufgequollen. Sie trennen sich häufig als komplette Lage von den Schluffkomponenten ab.

4 Wirkung chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger auf die Stampferde in der Ausgrabung von Lintong

4.1 Quellminderer

Bereits seit dem Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts wird die Wirkung quellmindernder Stoffe zur Reduktion des hygrischen Quellens an tonhaltigen Natursteinen untersucht (Snethlage, 1991b), (Hilbert, 1995). Im Zentrum dieser Arbeiten standen kationische, bifunktionale Tenside, also Kohlenstoffketten, die sich mit positiv geladenen Ammonium-Koppelenden ($R-NH_3^+$) an die negativ geladenen interkristallinen Basisflächen quellfähiger Tonminerale anbinden (Snethlage, 1991b). Ammoniumionen eignen sich besonders gut zur Substitution austauschbarer Kationen, da sie aus sterischen Gründen ähnlich starke Bindungen wie das Kaliumion zu den Tetraederschichten der Tonminerale aufbauen können (vgl.: K^+ -Fixierung und lyotropen Reihe) (Lagaly, 1969), (Snethlage, 1991b), (Heim, 1990), (Corti, 1999). Der Ersatz der austauschfähigen Kationen an den Z-Schichten von Tonmineralen mittels n-Alkylammonium-Ionen ($C_nH_{2n+1}NH_3^+$) wird u. a. bei der Herstellung von Quellungspräparaten angewandt (Heim, 1990).

In der Anwendung an tonigen Natursteinen ergibt sich die quellreduzierende Wirkung der bifunktionalen Tenside dabei zum einen aus der Verdrängung der austauschbaren Kationen durch die Ammonium-Gruppe am Ende des Tensides. Somit stehen weniger hydratisierbare Kationen als Auslöser der osmotischen Quellung in den Zwischenschichten zur Verfügung (Heim, 1990). Zum Zweiten werden zwei gegenüberliegende Schichtladungszentren, die mittels Ionenbindung an den Kopplungsenden des Tensides anhaften, über die verbindende Alkylgruppe zusammengehalten.

Als probates Mittel für die Steinkonservierung hatte sich im Zuge der Arbeiten von Snethlage und Wendler das in Wasser gelöste Tensid 1,4 – Buthyldiammoniumchlorid (kurz BDAC) (0,2 Mol/l H_2O) herausgestellt. Es wird seither von der Fa. Remmers unter dem Namen "Antihygro" verkauft und in der Natursteinkonservierung vielfach eingesetzt (Wendler, 1996b). Seine Wirkungsweise ist in Abb.33 schematisch dargestellt.

Bisher gab es keine Untersuchungen zur Wirkung dieser Tenside auf tonhaltige Erde oder Adobe.

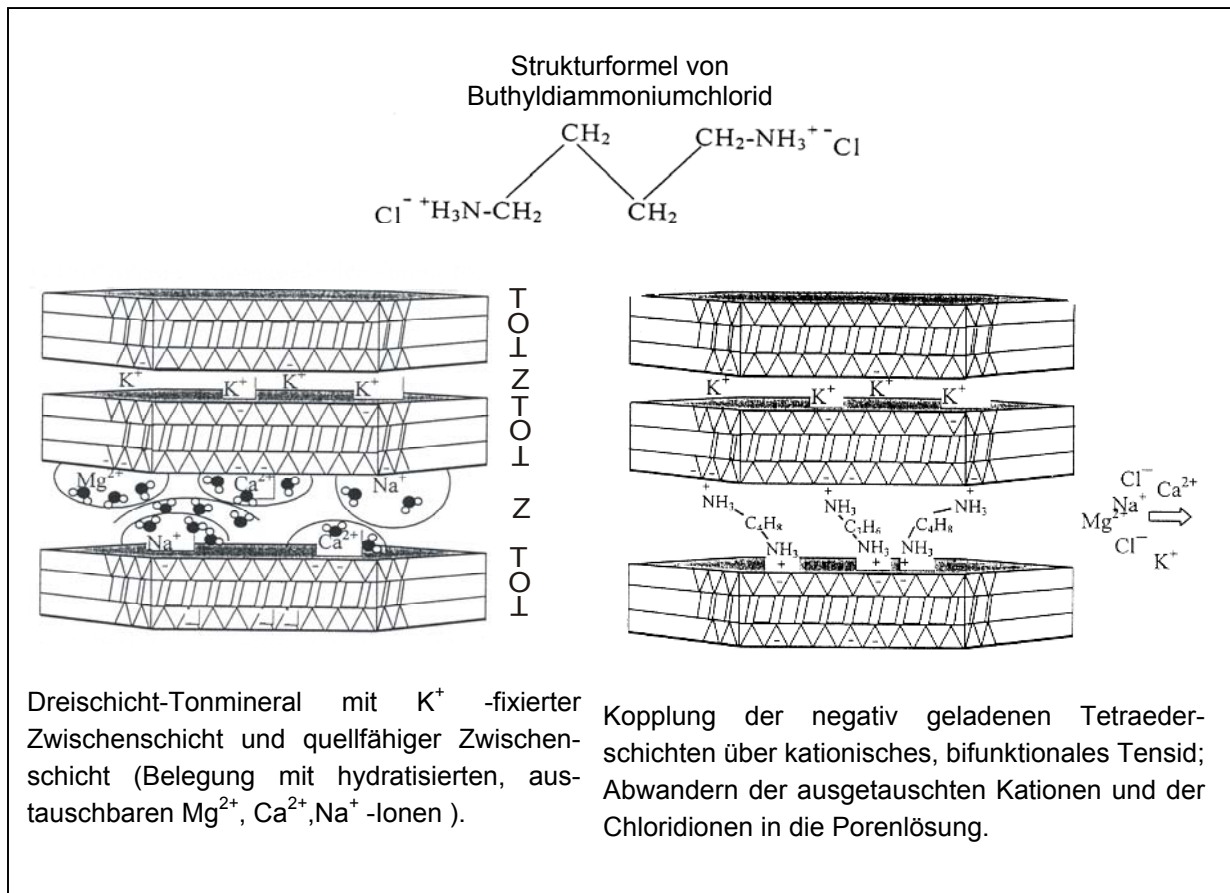


Abb.33: Funktionsweise der Anwendung des kationischen, bifunktionalen Tensides Buthyldiammoniumchlorid (Wirkstoff in Antihygro) in wässriger Lösung (Abbildungen nach (Keßler, 2000)).

4.1.1 Voruntersuchung zum Effekt handelsüblicher Quellminderer an der Stampferde von Lintong

Für die ersten Versuche zur Wirkung einer Behandlung kationischer Tenside an der Stampferde der Terrakottaarmee wurde 1,4 – Buthyldiammoniumchlorid (BDAC), der Wirkstoff von Antihygro, in 0,3 mol/l wässriger Lösung angewendet.

Bei maximaler Ausnutzung der mittleren KAK von 25 mval/100 g Boden (vgl. Kapitel 2.3.4) braucht man mit dieser Konzentration für eine vollständige Tensid-Belegung der Ladungsplätze etwa 0,4 ml Lösung pro Gramm Boden (vgl.: Berechnung unten). Da diese Menge an wässriger Lösung weit über der Fliesgrenze der Erde liegt (ca. 30 Gew.%, vgl. Kapitel 2.2.2), ist bei dieser Konzentration nur mit einer mehrmaligen Behandlung der theoretische Austauschwert erreichbar. Weil sich die Erde bei Wasserlagerung auflöst, wird die Behandlungslösung mit einer Zerstäuberflasche auf die Oberfläche gesprüht.

Berechnung der notwendigen Alkyldiammonium Menge zur vollständigen Beladung von 1 g Boden, am Beispiel von Buthyldiammonium:

Mittlere KAK des Bodens:	0,25 mval/g Boden
Molare Masse Buthyldiammonium $C_4H_{14}N_2^{2+}$:	90 g/mol
Äquivalentgewicht Buthyldiammonium:	45 g/mol
Nötige Menge Buthyldiammonium zum vollständigen Austausch der Kationen:	$0,25 \text{ mval/g Boden} * 45 \text{ g/mol} = 11,25 \text{ mg/g Boden}$
Dies entspricht:	$1,25 * 10^{-4} \text{ mol/g Boden}$

Gesamtrechnung: $0,25 \text{ mval/g Boden} * 45 \text{ g/mol} / 90 \text{ g/mol} = 0,000125 \text{ mol/g Boden}$

Diese Rechnung gilt für alle Alky-Diammoniumketten, da sich bei gleichbleibender, zweifach positiver Ladung, die Molekülmasse und das Äquivalentgewicht immer auf den Faktor 0,5 kürzen lassen.

Bei einer 0,3 molaren Alkyldiammoniumlösung benötigt man also 0,41ml/g Boden.

Behandlung

Ungestörte original Erdzylinder (d: 3cm; h: 5cm) wurden innerhalb von 72 h drei mal mit jeweils 10 ml 0,3 molarer Lösung besprüht. Bei den Proben mit ca. 50 g Trockengewicht wären für die vollständige Tensidbelegung nur 20 ml notwendig gewesen. Mit der fünfzigprozentigen "Überdosierung" sollten die Verluste der Sprühapplikation ausgeglichen werden. Um die Verdunstung der Behandlungslösung zu verringern und ihre kapillare Verteilung in der Probe zu ermöglichen, wurden die Proben zwischen den drei Behandlungsschritten in PE-Folien eingepackt. Nach der letzten Behandlung blieben die Proben noch 24 Stunden in den PE-Folien, damit das Tensid Zeit hat, sich an der Position der austauschbaren Kationen zu platzieren.

Behandlungseffekte

Die behandelte Probe ist bei Ausgleichsfeuchte dunkler als die unbehandelten Proben und sie riecht sehr stark nach "Camenbert".

Obwohl die Wirkstoffkonzentration im Vergleich zum handelsüblichen Antihygro von 0,2 auf 0,3 mol/l heraufgesetzt wurde, ist die vollständige Belegung der möglichen Ladungszentren (nach KAK) bei einer dreistufigen Behandlung, ohne zwischenzeitliches Abtrocknen, nicht zu erwarten.

In Abb.34 wird das Quellverhalten einer BDAC-behandelten Erdprobe mit dem Quellverhalten einer unbehandelten Probe verglichen. Beide Proben wurden gleichzeitig in einem Glasexsikkator klimatisiert. Die Temperatur betrug während des Versuches konstant 22°C.

Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Quellrate der behandelten Probe im Bereich zwischen 36% und 94% rel. Luftfeuchtigkeit um 37% von 2,7 auf 1,7 mm/m reduziert hat. Damit hat sich die quellreduzierende Wirkung des Tensides, die im tonhaltigen Naturstein schon bekannt war, auch im Fall der tonhaltigen Lösserde bestätigt.

Am sechsten Tag wurde im Versuch die Luftfeuchtigkeit auf 100% erhöht.

Entsprechend der zunehmenden Wasseraufnahme setzt sich die Quellung der unbehandelten Probe langsam fort. Die behandelte Probe jedoch, hat schon nach fünf bis acht Tagen unter 100% rel. F. so viel Wasser adsorbiert, dass ihre Plastizitätsgrenze überschritten ist. Die Probe kollabiert unter ihrem Eigengewicht.

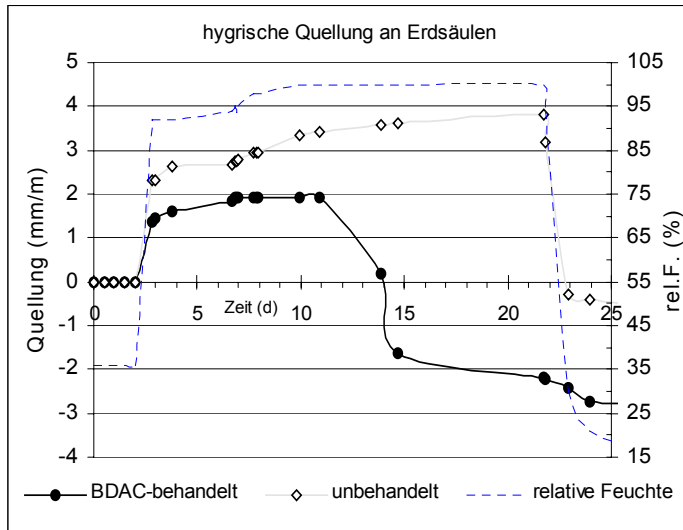


Abb.34 : Die hygrische Quellung der Proben mit und ohne BDAC-Behandlung im hygrokopischen und überhygrokopischen Bereich.

Auch bei KEßLER (2000) wird beobachtet, dass sich die Adsorption zwischen 50% und 95% rel. F. beim Lettenkohlsandstein nach einer Antihygro-Behandlung erhöht. Bei viermaliger Behandlung adsorbieren die Sandsteine bei einer Lagerung in 95% rel. F. dreimal soviel Wasser wie die unbehandelten Proben.

Ein Hinweis auf eine erhöhte Hygroskopizität der BDAC - getränkten Erdproben ist auch die zu beobachtende Dunkelfärbung der Proben. Die Verdunklung im Vergleich zu einer unbehandelten Probe ist schon bei Raumluftfeuchte zu sehen und steigert sich mit der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit. Auch SNETHLAGE UND WENDLER (1991) beschreiben diesen Verdunklungseffekt an Sander Schilfsandstein für Lösungskonzentrationen über 0,2 mol/l.

In einem weiteren Versuch wurde die Auswirkung einer einfachen Antihygro-Behandlung (0,2 mol/l BDAC) auf die Wasseradsorption der Erde überprüft (Abb.35). Dazu wurden zwei behandelte und zwei unbehandelte Proben im Exsikkator 120 Tage über Wasser gelagert. Im Vergleich zum Vorversuch ist die Tensiddosierung bei dieser Behandlung um 80% reduziert.

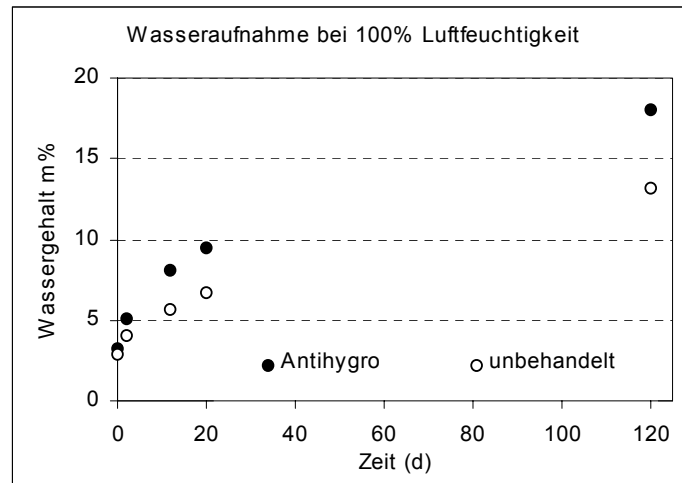


Abb.35 : Anstieg der Wasseradsorption bei einfacher Behandlung mit Antihygro.

Die Proben kollabieren nun nicht mehr. Auch der Verdunklungseffekt fällt deutlich geringer aus. Dennoch zeigt die Messung der adsorptiven Wasseraufnahme im Vergleich zur unbehandelten Probe eine Adsorptionssteigerung um 35-40%.

Die offensichtliche Erhöhung der Adsorption im hygroskopischen und überhygroskopischen Bereich ist vermutlich auf die Bildung hygroskopischer Salze in der Porenlösung der behandelten Proben zurückzuführen. Bei der Behandlung mit Butyldiammoniumchlorid werden Chloride freigesetzt, die sich beim Verdunsten der Porenlösung mit den gleichzeitig ausgetauschten Kationen zu Chlorsalzen verbinden können. Die Bestimmung der austauschbaren Kationen ergibt für die Stampferde von Lintong: Ca^{2+} : 29 mg/100g Boden; Mg^{2+} : 2,9 mg/100g Boden; Na^+ : 0,4 mg/100g Boden; K^+ : 0,5 g/100g Boden (vgl.: Kapitel 2.3.4). Als mögliche Chlorsalze kommen demnach zu ca. 90 Prozent CaCl_2 und in geringerem Maße auch MgCl_2 in Frage. Die Delinquenzfeuchten für diese Salze sind 29 % rel. F. (CaCl_2) und 33 % rel. F. (MgCl_2) (Steiger, 1995). Es handelt sich also um hoch hygroskopische Salze, die bereits bei Raumluftfeuchtigkeit um 30% rel. F. beginnen, Wasser aus der Luft zu adsorbieren. Die quantitative CaCl_2 -Belastung der behandelten Erde bei voller Ausnutzung der KAK geht aus folgender Beispielrechnung hervor:

Berechnung der freigesetzten Chloride bei der vollständigen Beladung von 1 g Boden mit Alkyldiammoniumchlorid:

Bei der vollständigen Ankopplung eines Alkyldiammonium Moleküls werden zwei Cl^- -Ionen frei.

Molare Masse von 2 Cl^- : 71 g/mol

Nötige Menge Alkyldiammoniumchlorid zum vollständigen Austausch der Kationen (siehe Berechnung oben): 0,000125 mol/g Boden

Chloridkonzentration im Porenraum der Erde, nach der Behandlung mit Alkyldiammoniumchlorid: $71 \text{ g/mol} * 0,000125 \text{ mol/g Boden} = 8,9 \text{ mg/g Boden}$

Dieser Berechnung zufolge wird bei der Behandlung mit Alkyldiammoniumchlorid bis zu 0,89 Gew.-% Chlorid in die Erde eingebracht. Während SNETHLAGE UND WENDLER (1991) für die Behandlung von Schilfsandstein einen Chlorideintrag unter 0,1 Gew.-% berechneten und diesen als unbedenklich einstufen, ist 8,9 mg/g Boden als hohe Chloridbelastung einzustufen.

Schlussfolgerung der Vorversuche

Die Behandlung der Erde mit dem in der Steinkonservierung verwendeten kationischem, bifunktionalem Tensid 1,4 Buthyldiammoniumchlorid, führt zu einer deutlichen Reduktion der Quellraten im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich.

Wie bei SNETHLAGE und WENDLER (1991) gezeigt wurde, kann die Quellreduktion über steigende Dosierungen bis zu einem materialspezifischen Schwellenwert verbessert werden. Dabei sind hinsichtlich des Verdunklungseffektes mehrmalige Behandlungen mit niedrigen Tensidkonzentrationen einer einmaligen Behandlung mit hoher Konzentration vorzuziehen. Der Schwellenwert wurde bei diesen Versuchen an Sander Sandstein empirisch ermittelt. Zweifellos hat bei diesem Schwellenwert das Ladungsäquivalent der eingebrachten Tensidmenge die KAK des Sandsteines erreicht. Der maximale Effekt der bifunktionalen Tenside ist erreicht, wenn sie alle möglichen Ladungsplätze – also die der austauschbaren Kationen - belegt haben.

Die innere Oberfläche und damit auch die KAK der Stampferde von Lintong ist um ein Mehrfaches höher als die des Sander Sandsteines. Im Gegensatz zu den gemessenen 20 – 30 mval/100g bei der Erde liegt die Kationenaustauschkapazität des Sander Sandsteines zwischen 4 und 12 mval/100g (Wendler, 1988).

Aus diesem Grund ist bei der Erde eine um so größere Tensidmenge notwendig, um die maximale Quellreduktion zu erreichen. Eine höhere Behandlungsdosis in Kombination mit der Aversion des Materials gegen zu große Wassergehalte (Fließgrenze), erfordern für die Applikation an der Erde eine höhere Tensidkonzentration im Behandlungsmittel, als sie bei Antihygro vorgegeben ist.

Diese hohe Konzentration an Buthyldiammonium bewirkt aber eine deutliche Dunkelfärbung des Materials. Außerdem riechen die behandelten Proben sehr unangenehm. Beide Effekte sind aus restauratorischen Gesichtspunkten nicht wünschenswert.

Ein weiterer negativer Effekt der vorgestellten Tensidbehandlung ist die starke Adsorption der behandelten Proben, die bei einer mehrtägigen Lagerung unter 100% Luftfeuchtigkeit zum Überschreiten der Plastizitätsgrenze führt. Sie ist vermutlich auf den Chlorideintrag während der Behandlung und die damit verbundene Bildung hygroskopischer Salze wie CaCl_2 und MgCl_2 zurückzuführen.

4.1.2 Modifikation der chemischen Quellminderer

Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Behandlung mit bifunktionalen kationischen Tensiden, wie sie in der Steinkonservierung eingesetzt werden, die hygrische Quellung der Stampferde von Lintong erheblich reduzieren kann.

Ausgehend von der Rezeptur aus der Steinkonservierung - 0,2 mol/l 1.4 Buthyldiammoniumchlorid – sind für die Anwendung an der Erde von Lintong folgende Modifikationen notwendig:

Konzentration

Erhöhung der Wirkstoffkonzentration zur Reduktion der Lösungsmenge bei der Applikation.

Anion

Ersatz der Chlorid-Ionen durch Anionen, die keine hygroskopischen Salze in der Porenlösung bilden.

Moleküllänge

Anpassung der Alkylgruppenlänge an die inner- und interkristallinen Schichtzwischenräume im Porengefüge der Erde, zur optimierten Verbrückung der Ladungszentren.

Konzentration

Für die modifizierten Alkyldiammonium-Lösungen wurde eine 0,66 molare Lösungskonzentration gewählt. Zur vollständigen Beladung der Ladungszentren der Originalerde von Lintong braucht man bei dieser Konzentration 0,19 ml wässrige Tensidlösung pro Gramm Boden – also rund 20 Gew. -%. Dieser Wert entspricht ungefähr der Ausrollgrenze des Materials (vgl.: Kapitel 2.2.2). Mit der 0,66 molaren Lösung ist es also möglich, die gesamte notwendige Tensidmenge in die Erde einzubringen, ohne die Stabilitätsgrenze des Materials zu überschreiten.

Anion

Als Ersatz für die Chlorid-Ionen wurden Oxalato-Ionen und Sulfat-Ionen gewählt. Zur Herstellung der Tensidlösungen werden die Alkyldiammine in Wasser gelöst. Diese basischen Lösungen werden nun so lange mit Oxalsäure ($C_2H_2O_4$), bzw. Schwefelsäure (H_2SO_4) vermischt, bis sich pH 7 einstellt. Durch Abspaltung der Protonen von der Säure werden dabei die Alkyldiammin-Ionen zu zweifach positiven Alkyldiammonium-Ionen protoniert. Die Säurestärken der Schwefelsäure (pK_{s1} : -3; pK_{s2} : 1,92) und der Oxalsäure (pK_{s1} : -1,4; pK_{s2} : 4,4) sind geringer als die Dissoziationskonstante der Chlorwasserstoffsäure (pK_s : -7), die bei Antihygro zur Protonierung der Alkylamine verwendet wird. Doch beide Säuren sind stärker als das Alkylammonium mit pK_s 9,2. Somit ist auch bei den gewählten Säuren die vollständige Protonierung der Tenside gewährleistet.

Im Gegensatz zum Antihygro werden beim Einsatz der dieser kationischen Tenside an den Tonmineralen in der Erde nicht mehr Chlorid-Ionen, sondern Oxalato-Ionen, bzw. Sulfat-Ionen freigesetzt. Diese Anionen scheiden sich aus der Porenlösung, zusammen mit den ausgetauschten Kationen, als Oxalate bzw. Sulfate ab.

Die Versuche zur Protonierung mit Schwefelsäure wurden bald abgebrochen, da sich bei der Testanwendung in der Grube II bereits nach wenigen Tagen Sulfatausblühungen an den behandelten Erdoberflächen zeigten.

Der Vorteil der Protonierung mit Oxalsäure besteht in der Stabilität der Oxalsalze, die bei der Applikation entstehen. Die zu erwartenden Calciumoxalate Whewellit ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Weddellit ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sind in Wasser praktisch unlöslich (Neumüller, 1979). In sehr geringen Mengen ist auch die Bildung von Glushinskit ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder löslicher Alkalioxalate wahrscheinlich. Von diesen Salzen ist keinerlei negativer Einfluss auf die mineralische Struktur oder auf die hygrischen Eigenschaften der Erde zu erwarten. Ausserdem sind bereits biogene Calciumoxalate im Porenraum der Erde vorhanden (vgl.: Kapitel 2.3.3).

Moleküllänge

Die Materialuntersuchungen hatten gezeigt, dass die Stampferde von Lintong nur wenige quellfähige Tonminerale enthält. Die Quellung des Materials ist also weniger auf die intrakristalline Aufweitung dreischichtiger Tonminerale mit quellfähigen Zwischenschichten, als vielmehr auf die interkristalline, osmotische Quellung an den diffusen Doppelschichten der geladenen Tonpartikeloberflächen zurückzuführen. Bei der Muskovit Illit Reihe und bei den quellfähigen Smectiten und Montmorilloniten reichen die Abstände der Z-Schichten von etwa 3 Å (Kalium Fixierung) bis zu 8 Å bei maximaler intrakristalliner Quellung (Heim, 1990), (Klockmann, 1978). Die interkristallinen Abstände der geladenen Tonmineraloberflächen können sehr variabel sein, zumal der Tensideintausch im feuchten, also aufgeweiteten Porenraum erfolgt (vgl.: Abb.36).

Mit unterschiedlichen Moleküllängen der Alkydiammonium-Ionen sollte der Versuch gemacht werden, die variablen Distanzen zwischen diesen Ladungszentren optimal zu verbrücken.

Ausgehend von Diaminobuthan, das in der Fixierung toniger Sandsteine am besten geeignet ist, wurden für die nächsten Vorversuche die zwei benachbarten, geradzahligten Alkylketten ausgewählt (Tab. 4). Über die Protonierung mit Oxalsäure wurden aus diesen Diaminen drei bifunktionale kationische Tenside mit unterschiedlicher Moleküllänge hergestellt. Ihre Kettenlängen sind so gewählt, dass sie sich in die Abstände geschlossener und aufgeweiteter Z-Schichten einpassen können.

Ausgangsprodukt mit Moleküllänge (Å)	Protonierung	Kationisches Tensid mit Strukturformel
1,2-Diaminoethan $C_2H_8N_2$ 3,75 Å	$C_2H_2O_4$	Ethyldiammoniumoxalat $C_2H_{10}N_2^{2+} (C_2O_4^{2-})$ $\left[H_3N-CH_2-CH_2-NH_3 \right]^{2+} C_2O_4^{2-}$
1,4-Diaminobutan $C_4H_{12}N_2$ 6,23 Å	$C_2H_2O_4$	Butyldiammoniumoxalat $C_4H_{14}N_2^{2+} (C_2O_4^{2-})$ $\left[H_3N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_3 \right]^{2+} C_2O_4^{2-}$
1,6 Diaminohexan $C_6H_{16}N_2$ 8,72 Å	$C_2H_2O_4$	Hexyldiammoniumoxalat $C_6H_{18}N_2^{2+} (C_2O_4^{2-})$ $\left[H_3N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_3 \right]^{2+} C_2O_4^{2-}$

Tab. 6: Die Kettenlängen der bifunktionalen Tenside entsprechen der minimalen, mittleren und maximalen Aufweitung interkristalliner Zwischenschichten von Tonmineralen.

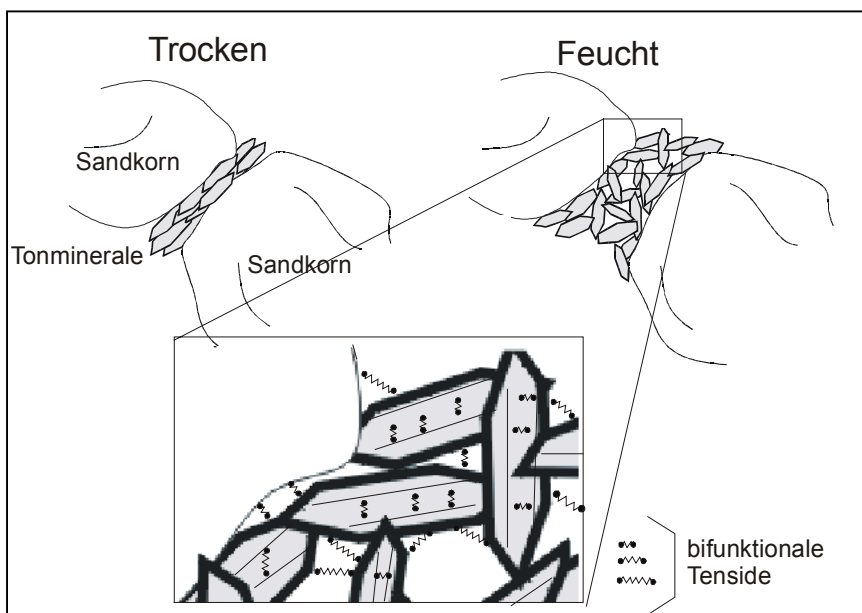


Abb.36 : Verbrückung der intrakristallinen und interkristallinen Ladungszentren der Tonminerale mit bifunktionalen Tensiden unterschiedlicher Moleküllänge. Das Gefüge ist während der Behandlung aufgeweitet (Darstellung abgewandelt nach (Müller, 2002)).

4.1.3 Voruntersuchungen mit modifizierten, chemischen Quellminderern

Als nächsten Schritt wurde der Einfluss der unterschiedlich langen Alkyldiammoniumoxalate auf das Quellverhalten der Erde untersucht.

Diese Versuchsreihe wurden an zylindrischen Presslingen (d: 2 cm; h: 4 - 5 cm) aus geschlammtem Originalmaterial durchgeführt. Die Tensidbeladung erfolgte bereits in der Schlämme, noch vor der Formgebung der Presszylinder.

Herstellung der Presslinge

(Die Probenbezeichnungen und die Behandlungen dieser Versuchsreihe sind in Tab. 7: aufgezeigt). Je 50 g trockene, gemahlene Erde und 50 ml 0,66-molare Tensidlösung wurden zu einer Suspension verrührt. In einer Reihe (SH₂O) wurde anstelle der Tensidlösung entionisiertes Wasser verwendet. Nach 24 Stunden rühren, ruhte die Suspension 24 Stunden. Danach wurden Absatz und Überstand nochmals kurz aufgemischt und gerührt. Dieser Suspension wurden 10 ml zur Analyse der ausgetauschten Kationen entnommen. Die restliche Suspension wurde in einem Absatzbehälter vom Überstand getrennt, nochmals vermischt, getrocknet und im weichplastischen Zustand (ca. 18 Gew.-% Wassergehalt) durch ein Plastikrohr zu daumendicken Stangen geformt. Nach der Trocknung wurden die Stangen im Trockensägeverfahren zu planparallelen Zylindern geschnitten.

Methodik

Die hygroskopische Quellung dieser Presslinge wurde mittels mechanischer Dilatometer untersucht (Genauigkeit: +/- 0,25 µm) (vgl.: Abb.37). Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte gravimetrisch. In der ersten Stufe wurde die adsorptive Quellung der Proben zwischen 15% und 90% relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Danach wurde die zusätzliche Quellung bei 36-stündiger Lagerung über Wasser (~100% rel. F.) ermittelt. Die quantitative Konzentration der Kationen im Überstand der Suspensionsentnahme wurde im Ionenchromatograph bestimmt.

Bei der Herstellung der Presslinge sind im Vergleich zum ungestörten Bohrkern andere Porositäten, andere Porenradienverteilungen und auch andere Positionierungen der Tonminerale zu erwarten (Houben, 1994). Um den quantitativen Einfluss der Herstellungsmethode auf das Quellverhalten der Proben abschätzen zu können, wurde bei den Versuchen zur hygrischen Dilatation ein ungestörter, unbehandelter Bohrkern mitgemessen (P1).

Tensid (0,66 mol/l)	Probenbezeichnung	Probenzahl
Ethyl diammoniumoxalat	SE	3
Buthyldiammoniumoxalat	SB	3
Hexyldiammoniumoxalat	SH	3
Ethyl-, Buthyl- und Hexyldiammoniumoxalat im Mischungsverhältnis 1:1:1	SEBH	3
Wasser anstelle der Tensidlösung	SH2O	4
Ungestörter unbehandelter Bohrkern	P1	1

Tab. 7: Nomenklatur der Versuchsreihe

Ergebnisse der Voruntersuchungen mit modifizierten Quellminderern

Farbeindruck:

Die Proben mit Hexyldiammoniumoxalat (SH, SEBH) sind im trockenen Zustand deutlich dunkler als die unbehandelten Proben. Auch bei Buthyldiammoniumoxalat (SB) ist dieser Verdunklungseffekt sichtbar. Mit zunehmender Feuchtigkeit verstärkt er sich. Die Behandlung mit Ethyldiammoniumoxalat (SE) hat keine Auswirkung auf die optische Erscheinung der Proben (vgl.: Abb.37). Folgende Abstufung ist zu beobachten:

Verdunkelung SH >> SEBH > SB >> SE = SH2O Normal

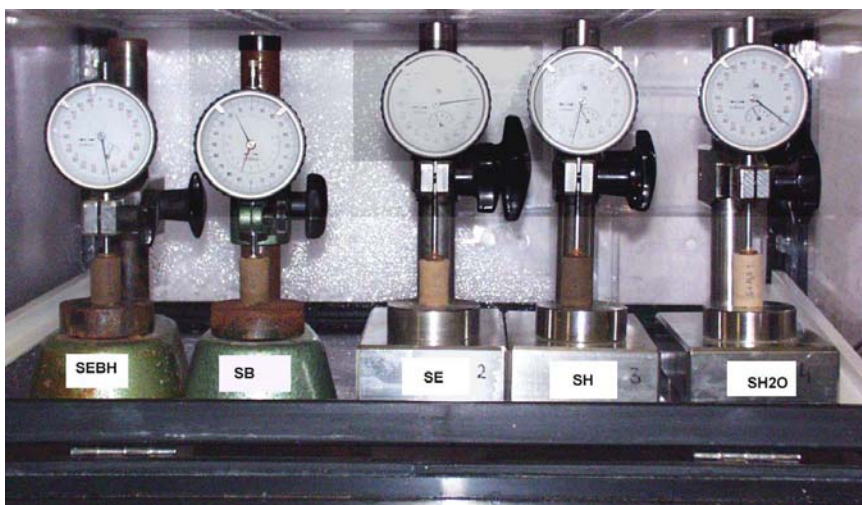


Abb.37: Quellmessung an Presslingen in 100% rel. Luftfeuchtigkeit. Der behandlungsbedingte Verdunklungseffekt wird mit zunehmender Raumluftfeuchtigkeit deutlich verstärkt. Proben typen von links nach rechts: SEBH, SB, SE, SH, SH2O)

Hygrische Dehnung und Adsorption

Die Mittelwerte der Quellmessungen sind in Abb.38 zusammengestellt. Die Einzelmessungen finden sich in Anhang 7.6. Abb.39 zeigt die Quotienten aus Quellung und Gewichtszunahme für die Einzelproben (Quellrate).

Der Porenraum der Presslinge und die Textur des Korngefüges (Ausrichtung und Abstützung der Tonminerale an den Kornkontakten, Koagulationen etc.) gestalten sich in Abhängigkeit zum Wassergehalt, zur Ionenstärke der Porenlösung und zur jeweiligen Druckbelastung während der Herstellung der Proben (Houben, 1994), (Scheffer, 1998). Daher weicht - trotz der mineralogischen Übereinstimmung mit dem Original - das Porengefüge der Presslinge stark vom ungestörten Material ab. Dementsprechend weichen auch die hygrischen und die mechanischen Eigenschaften der Presslinge von ungestörten Originalproben ab. Die Quellung im Bereich zwischen 15% rel. Luftfeuchtigkeit und 90% rel. Luftfeuchtigkeit liegt bei den unbehandelten Presslingen (SH₂O) zwischen 0,7 und 1,5 mm/m. Sie ist bei ähnlicher Wasseraufnahme nur halb so groß wie bei ungestörten Proben, an denen man in diesem Luftfeuchtebereich zwei bis drei Millimeter pro Meter misst (P1). Dieses Verhältnis bleibt bei der Lagerung über Wasser (100% rel. F.) beibehalten.

Im Vergleich der Presslinge untereinander ist in der ersten Befeuchtungsstufe (bis 90% rel. F.) zu sehen, dass die behandelten Proben, im Vergleich zur unbehandelten Probe (SH₂O), ähnlich oder weniger quellen. Bei SE-, SB- und SEBH-behandelten Proben ist der Mittelwert der Quellung auf etwa ein Viertel der unbehandelten Proben reduziert. Die Behandlung mit Hexyldiammoniumoxalat (SH) allerdings bewirkt keine Quellminderung. In der zweiten Befeuchtungsstufe (100% rel. F.) quillt SH im Mittel sieben mal so stark wie die unbehandelten Presslinge (SH₂O). Auch bei SB und SEBH ist die quellreduzierende Wirkung der Behandlung aufgehoben. Bei SE ist der Quellbetrag auch in dieser Stufe um 50% reduziert.

Als Ursache für die gesteigerten Quellraten sind die erhöhten Wasseraufnahmen in den behandelten Proben anzusehen (vgl.: Abb.38). Die Verwendung von Hexyldiammoniumoxalat verdoppelt die adsorbierte Wassermenge in beiden Befeuchtungsstufen (SH, SEBH). Auch die Behandlung mit SB und SE erhöhen das Adsorptionsvermögen der Proben. Bei der Behandlung mit Ethyldiammoniumoxalat ist dieser negative Effekt der Behandlung nur sehr gering.

Betrachtet man die Quellraten - also das Verhältnis von Dilatation und Wasseraufnahme - so ist zu sehen, dass alle verwendeten Tensidbehandlungen die Quellung reduzieren. Wiederum hat SH die schlechtesten Werte (Abb.39).

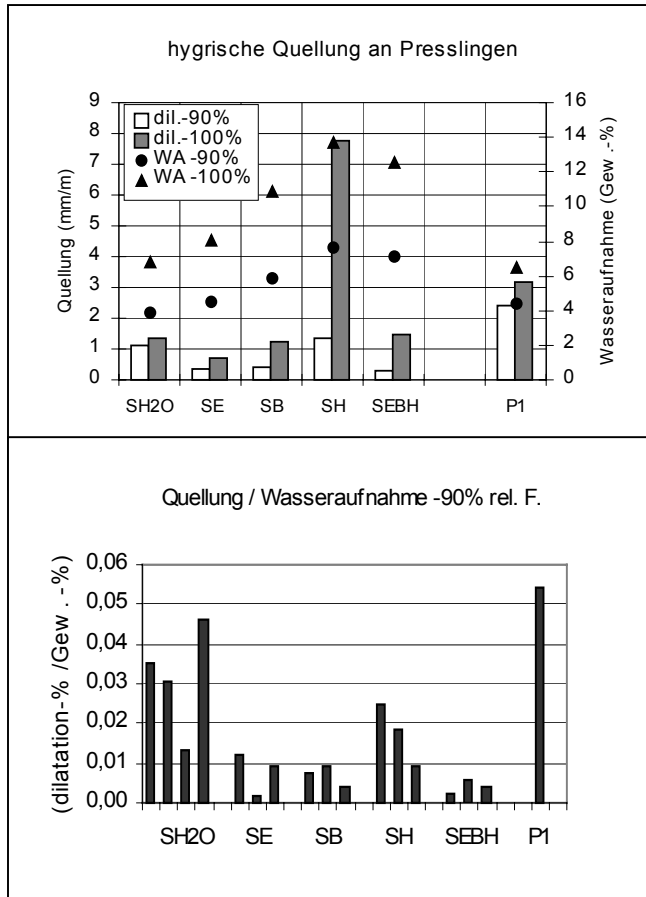


Abb.38 : Mittelwerte der Quellung und Wasseraufnahme von behandelten und unbehandelten Presslingen, im Vergleich zu einem ungestörten Bohrkern (P1) (Luftfeuchtigkeitsanstieg: 15% - 90%; 15% - 100% rel. F.).

Abb.39 : Die Quellrate der einzelnen Presslinge. Die ungestörte Originalprobe hat weit höhere Quellraten als die Presslinge. Alle Behandlungen mit Quellminderern reduzieren die Quellrate.

Obwohl bei der modifizierten Behandlung keine hygroskopischen Salze in der Porenlösung abgeschieden werden sollten, ist immer noch ein Anstieg der Hygroskopizität zu beobachten. Der Effekt scheint zudem in direktem Zusammenhang mit der Kettenlänge der Alkylgruppe zu stehen. Wie es scheint, hat bei allen Behandlungen die Verbrückung der Ladungszentren und der Austausch hydratisierbarer Kationen stattgefunden, denn die Quellraten sind deutlich gesenkt worden (Abb.39). Das Wasser wird im untersuchten Feuchtigkeitsbereich offensichtlich weniger in die engen Kornkontaktzonen eingebaut, als vielmehr in offene Poren, wo es keinen Quelldruck auslösen kann. Ob die erhöhte Hygroskopizität bei der Behandlung mit Butyldiammonium und Hexyldiammonium auf Wasseranlagerungen an angekoppelten Tensidmolekülen zurückzuführen ist oder auf andere Effekte, wie eine erhöhte Ionenkonzentration in der Porenlösung aufgrund unvollständiger Tensidankopplung, müsste in weiterführenden Untersuchungen genauer geklärt werden. Vermutlich sind überschüssige Tensidmoleküle im Porenraum der Grund für die Hygroskopizität. Die Tensiddosierung bei der Herstellung der Presslinge lag weit über der Austauschkapazität der Erde. Bei den Folgeversuchen mit angepasster Dosierung bleibt dieser Effekt aus oder wird stark abgeschwächt (vgl.: Kapitel 4.3.3) jedem Fall wurde deutlich, dass sich der Effekt mit der Länge der Alkylgruppe verstärkt.

Kationenaustausch

In Abb.40 sind die Kationenkonzentrationen der Behandlungslösungen zur Herstellung der Presslinge nach 48-stündigem Kontakt mit der Erde gezeigt. Die Kationenstärke innerhalb der behandelten Proben ist relativ einheitlich (SE, SB, SH und SEBH). Sie unterscheidet sich deutlich von der Suspension, in der die Erde nur mit entionisiertem Wasser gemischt wurde (SH2O).

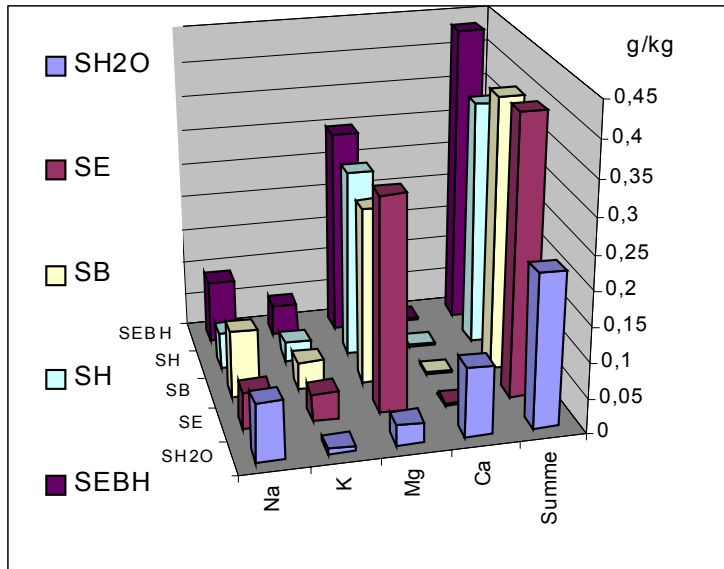


Abb.40 : Aus der Erde herausgelöste Kationen in der Herstellungssuspension der Presslinge, nach 24 h Rühren und 24 h Absetzen. Mengenangaben in Gramm pro Kilogramm Erde.

Als erstes fällt auf, dass die Suspensionslösungen der behandelten Erde praktisch kein Ca^{2+} enthalten. Entsprechend der Ergebnisse aus der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität sollte das Calcium-Ion etwa 90% aller ausgetauschten Kationen stellen. Offensichtlich hat sich das gesamte Calcium zusammen mit den Oxalato Ionen in der Lösung oder an den Erdpartikeln als Whewellit oder Weddellit niedergeschlagen. Die Alkalioxalate und offensichtlich auch das Magnesiumoxalat (Glushinskit) bleiben noch in Lösung.

Im Vergleich zur Wasserlösung haben die Tensidlösungen die vielfache Menge an Magnesium und auch Kalium, das an geladene Tonminerale gebunden war, durch die Anlagerung der kationischen Tenside verdrängt und aus der Erde herausgelöst.

In Abb.41 wird die Menge der ausgetauschten Na-, K- und Mg-Ionen mit den Ergebnissen der KAK-Bestimmung nach Mehlich verglichen (vgl.: Kapitel 2.3.4).

Die Darstellung macht deutlich, dass man mit den eingesetzten Tensiden nahezu alle verfügbaren Ionen ersetzen kann. SE und SEBH zeigen hierbei die besten Summenwerte. Wie es scheint, kann das kürzeste der drei Tenside – Ethyldiammoniumoxalat, das in SE und SEBH enthalten ist – besser als die längeren Tenside an die Ladungszentren der Tonminerale ankoppeln. Der Vorteil von Ethyldiammoniumoxalat liegt vermutlich in seiner geringeren Molekülgröße. Als kleinstes der drei ausgewählten Tenside kann es offensichtlich die geladenen Oberflächen in der engen Mikroporosität schneller und besser erreichen.

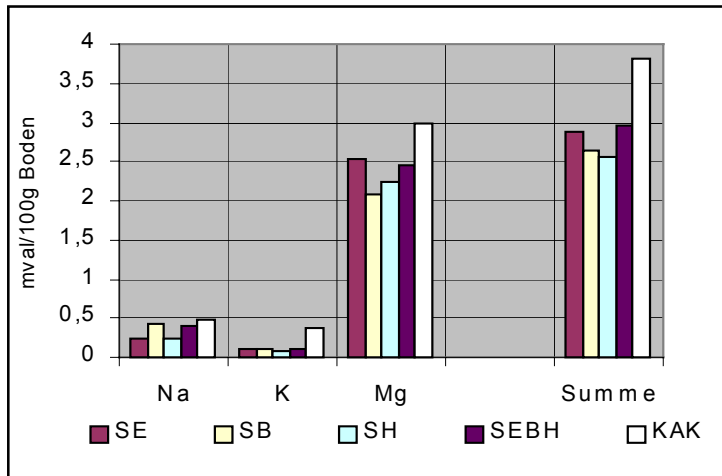


Abb.41 : Ausgetauschte Kationen bei der Behandlung mit bifunktionalen, kationischen Alkylammoniumtensiden im Vergleich zur KAK nach Mehlig. Die Werte für Ca^{2+} sind nicht aufgetragen und auch nicht in die Summenrechnungen einbezogen!

Zusammenfassung und Schlussfolgerung:

Die Versuche haben gezeigt, dass alle eingesetzten Tenside Kationen von geladenen Schichtsilikatoberflächen austauschen. Offensichtlich gelingt die Ankopplung an die Ladungszentren, denn bei allen Tensidbehandlungen reduziert sich die Quellrate der Erdproben. Die Behandlung mit Ethyldiammonium bringt diesbezüglich die besten Ergebnisse. Aufgrund der Behandlung steigert sich bei einigen Tensiden die Hygroskopizität der Proben und ein deutlicher Verdunklungseffekt ist zu beobachten. Dabei wird der Einfluss der Alkylkettenlänge sehr deutlich. Je länger die Alkylkette, um so deutlicher steigt die Wasseraufnahme. Dieser Effekt kann teilweise mit der Überdosierung der Tenside bei vorliegender Behandlung zusammenhängen. Es ist anzunehmen, dass positiv geladene Ammoniumenden der Tenside, die aufgrund der Überdosierung keinen Ankopplungsplatz finden konnten, hydratisieren und dadurch die Hygroskopizität der Erde steigern. Die Verstärkung dieses Effektes mit steigender Alkylkettenlänge zeigt, dass sich kurze Moleküle besser als Quellminderer eignen, weil es für sie leichter ist, die geladenen Oberflächen der Tonminerale zu erreichen. In Tab. 8: sind die Ergebnisse der Voruntersuchungen vergleichend zusammengestellt. In der Gesamtbewertung schneiden SE und SEBH am besten ab.

Zudem hat die Untersuchung gezeigt, dass Presslinge aus aufgeschlämmter Erde sich im Porenraum so stark vom ungestörten Probenmaterial unterscheiden, dass sie die originale, ungestörte Erde in den weiteren Versuchsreihen nicht ersetzen können.

Behandlungstyp	Farbeindruck	Quellung -90% rel. F.	Quellung -100% rel. F.	Quellrate	Adsorption	Ionenaustausch
SE	0	++	++	++	-	+++
SB	-	++	0	++	--	++
SH	--	-	---	+	---	++
SEBH	-	+++	0	+++	---	+++
SH2O	0	0		0	0	0

0 wie unbehandelter Pressling

+ gut

++ sehr gut

+++ besonders gut

- schlecht

-- sehr schlecht

--- besonders schlecht

Tab. 8: Zusammenstellung der Bewertungskriterien für die Behandlungstypen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen. Die Bewertungen beziehen sich immer auf den direkten Vergleich mit den unbehandelten Presslingen.

4.2 KSE-Steinfestiger

Es gibt vielfältige Möglichkeiten, um Baustoffe aus Erde zu festigen und ihre Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse zu verbessern. Die vielen Methoden von der Beimengung tierischer Eiweiße über Faserverstärkung bis hin zur Tränkung mit Saft aus Bananenblättern werden bei HOUBEN und GUILLAUD (1994) umfassend beschrieben und entsprechend der existierenden Datenlage bewertet.

In der Regel geht es dabei um die Herstellung neuer Baustoffe wie Adobe oder Stampferde, deren Produkteigenschaften durch die Beimengung von Zement, Bitumen, Stroh, Puzzolan o. ä. gezielt manipuliert werden können.

Für die Festigung bereits bestehender Erdstrukturen hingegen ist die Palette der Methoden erheblich reduziert. Insbesondere wenn dabei die Oberfläche nicht geschädigt und ihre optische Erscheinung nicht verändert werden darf.

Die diesbezügliche Forschung konzentriert sich, ähnlich wie in der der Steinkonservierung auf die Einbringung synthetischer organischer Polymere wie Acrylate (Koob, 1990), (Zhou, 2000), Polyurethane und Polyisocyanate (Coffman, 1990) oder silikatischer Bindemittel wie Natrium- und Kalium-Wasserglas (Li, 1990), Fluorosilikate (Huang, 1990) und Kieselsäureester (Chiari, 1990), (Chiari, 2000a), (Coffman, 1990). Verschiedene hydrophobe und hydrophile Systeme mit unterschiedlichen Applikationsmethoden wurden bereits in den achziger Jahren im "Getty Adobe Research Projekt at Fort Selden" vergleichend getestet (Agnew, 1990), (Selwitz, 1990), (Coffman, 1990).

Häufig hatten diese Festigungsversuche das Ziel, historische Lehmziegelwände "wetterfest" zu machen, also resistent gegen Regen, Wind, Frost, Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen. Von SELWITZ (1995) wurden in diesem Sinne umfassende Sicherungsmaßnahmen mit Kombinationen aus struktureller Festigung, Oberflächenversiegelung, synthetisch verstärktem Flankenputz und abschließender Hydrophobierung vorgestellt (Selwitz, 1995).

Insgesamt hat sich jedoch die Meinung durchgesetzt, dass chemische Festigungen an bestehenden Erdstrukturen nur in wenigen Sonderfällen notwendig und sinnvoll sind. Normalerweise reichen Dachkonstruktionen und Drainagesysteme aus, um fließendes Wasser - die Hauptschadensquelle für Denkmäler aus Erde und Adobe - zu eliminieren (Taylor, 2000). Zudem sind die langfristigen Auswirkungen von Festigungsmaßnahmen in den meisten Fällen nicht hinreichend kalkulierbar (Taylor, 2000).

Noch mehr als bei der Steinfestigung muss hier gelten, dass jede Festigungsmaßnahme auf die individuellen Problemstellungen abzustimmen ist.

Die wichtigsten Kriterien für eine nachhaltige chemische Oberflächenbehandlung von Erde hat CHIARI wie folgt zusammengefasst (Chiari, 1990):

- 1: Wasserdurchlässigkeit flüssig und dampfförmig
- 2: Porosität muss offen bleiben
- 3: Erhöhung der mechanischen Festigkeit und der Verwitterungsresistenz im trockenen und feuchten Zustand
- 4: Tiefes Eindringen des Behandlungsmittels
- 5: Keine Filmbildung und keine Schalenbildung - keine Überfestigung der oberflächennahen Bereiche
- 6: Die thermische Dilatation des Festigungsmittels muss dem Material ähnlich sein
- 7: Keine Farbveränderung oder Glanz
- 8: Steigerung der Resistenz gegen Stress, der bei Salzkristallisation, kapillarem Wasseraufstieg und Frost-Tau-Wechsel entsteht
- 9: Dauerhaftigkeit des polymerisierten Festigungsmittels gegen Wasser, Oxidation und UV Strahlung
- 10: Kostengünstig, leicht zu applizieren, auch in nassem Material
- 11: Ungiftig
- 12: Reversibel

Der Autor weist aber darauf hin, dass keines der bekannten Produkte alle diese Anforderungen erfüllen kann. Besonders die Reversibilität ist bei der Festigung von Erde in den seltensten Fällen zu gewährleisten. In den letzten Jahren ist man zu der realistischen Bewertung gekommen, dass chemische Festigung von Erde der Erzeugung eines neuen Baustoffes "gefestigte Erde" gleichkommt. Um den langfristigen Erfolg der Festigungsmaßnahme zu gewährleisten, ist die umfassende Kenntnis der hygrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des neuen Baustoffes entscheidend. Dabei sollte man sich von dem Ideal leiten lassen, so nah wie möglich an den Eigenschaften des Originals zu bleiben (Taylor, 2000), (Chiari, 2000a). Bei der Erarbeitung der hygrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der behandelten Erde ist die bisherige Forschung zur Erdkonservierung noch weit vom Wissen in der Steinkonservierung entfernt. In vielen Fällen wurden die Festigungsmaßnahmen nicht von Materialuntersuchungen begleitet, wie sie für die Steinkonservierung seit einigen Jahren Standard sind (Snethlage, 1997a).

Für die Auswahl des geeigneten Festigungsmittels ist es von entscheidender Bedeutung die Ziele der Festigung genau zu definieren.

Wie bereits erläutert wurde (vgl.: Kapitel 1.2) ist die Schädigung der Erdoberflächen in der Ausgrabung vorwiegend auf mechanische Beanspruchung von außen zurückzuführen. Das Schädigungspotential der Raumklimaschwankungen ist bisher nicht eindeutig geklärt.

Im vorliegenden Fall der Sicherung ausgesuchter Erdabdrücke in der Ausgrabung der Terrakottaarmee in Lintong besteht das Ziel der Festigung darin, die Abrasionsresistenz und die Druckfestigkeit der Oberfläche zu verbessern. Dazu soll die mechanische Festigkeit der Oberfläche bis in eine Tiefe von mehreren Zentimetern geringfügig erhöht werden, ohne eine überfestigte Schale zu erzeugen. Alle anderen Materialeigenschaften wie Dampfdurchlässigkeit, Farbeindruck, Wasseraufnahme, Hygroskopizität, Quellverhalten usw. sollten möglichst unverändert bleiben, weil die Oberflächen auch nach der Festigung noch mit dem "lebendigen Boden" verwachsen sind und alle Interaktionen des Bodens mit seiner

Umgebung (Wasser -adsorption, -desorption, -diffusion, thermische und hygri sche Quellung und Schrumpfung etc.) mitmachen müssen. Die Festigung muss keinen Schutz gegen Regen oder andere direkte Wassereinträge bieten!

Im Hinblick auf diese Problemstellung bietet sich unter den bekannten chemischen Festigungsmitteln die Verwendung von Kieselsäureestern (KSE) bzw. Tetraethylorthosilikaten (TEOS) an. Im Gegensatz zu den meisten anderen Systemen wurde die Anwendung von TEOS an Erdstrukturen schon mehrfach untersucht (Coffman, 1990), (Chiari, 1990). Es sind auch schon positive Erfahrungen mit der Langzeitwirkung des Kieselgels in Erde bekannt (Chiari, 2000b).

Als Vorteile der Festigung von Erde mit Tetraethylortosilikaten sind zu nennen:

- Moderat festigende Wirkung und tiefes Eindringvermögen; Im Vergleich zu Diisozyanaten besteht nur geringe Gefahr von Überfestigung und Schalenbildung (Coffman, 1990)
- Keine optische Veränderung des Materials
- Chemische Kompatibilität des Bindemittels Silikagel mit den mineralischen Komponenten der Erde
- Kein Einbringen von Fremdionen wie bei Kalium-Wasserglas oder Fluorosilikaten
- Keine oberflächliche Filmbildung
- Einfache Applikation und Verarbeitung
- Hoher Bekanntheitsgrad aus der Steinkonservierung
- Nicht reversibel, aber spätere Wiederbehandlung möglich

Funktionsweise der KSE-Festigung

Bei der Festigung mit Kieselsäureester wird flüssiger Mono-Orthokieselsäureester $\text{Si}(\text{OR})_4$ mit oder ohne Lösemittel (Ketone oder Alkohole) in das Substrat eingebracht. Kieselsäureethylester (oder Tetraethylorthosilikat / TEOS), Orthokieselsäuretetraethylester $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ist ein siliziumorganisches Monomer mit organischen (Ethylalkohol (CH_3CH_2)) und anorganischen ($\text{Si}(\text{OH})_4$) Bestandteilen. Zur Bildung des Kieselgels im Porenraum der Erde müssen zwei chemische Reaktionen ablaufen.

Zuerst wird das Tetraethylorthosilikat durch den Angriff von Wassermolekülen *hydrolysiert* (vgl.: Abb.42 und Abb.44). Dabei spaltet jedes angreifende Wassermolekül ein Ethylalkohol-Molekül ($\text{H-O-CH}_2\text{CH}_3$) ab. Der Alkohol verdampft rückstandsfrei. Gleichzeitig wird ein Wasserstoffatom an die negativ geladene Si – O Bindung gebunden, so dass eine Silanol-Gruppe (Si-OH) entsteht. Bei vollständiger Hydrolyse des Tetraethylorthosilikates mit vier Wassermolekülen, bleibt Mono-Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ zurück.

In einem zweiten Schritt *kondensieren* je eine Silanol-Gruppe zweier benachbarter Moleküle, unter Abspaltung eines Wassermoleküls (Abb.43 und Abb.44). So verbinden sich die Orthokieselsäuren über feste Siloxan-Bindungen (Si-O-Si) zu Polykieselsäuren. Anfänglich entstehende kettenförmige Polykieselsäuren können über die noch verbleibenden Hydroxy-Gruppen weiter polykondensieren und dreidimensional vernetzen. Das Ergebnis ist eine röntgenamorphe Gelstruktur: Kieselgel (Abb.44), das sich über die Hydrolyse verbliebener Silanol-Enden wiederum mit Silanol-Gruppen der Mineraloberflächen (z. B. bei Quarz) verbinden kann (Snethlage, 2000).

Hydrolyse

Orthokieselsäuretetraethylester
(Tetraethylorthosilikat)

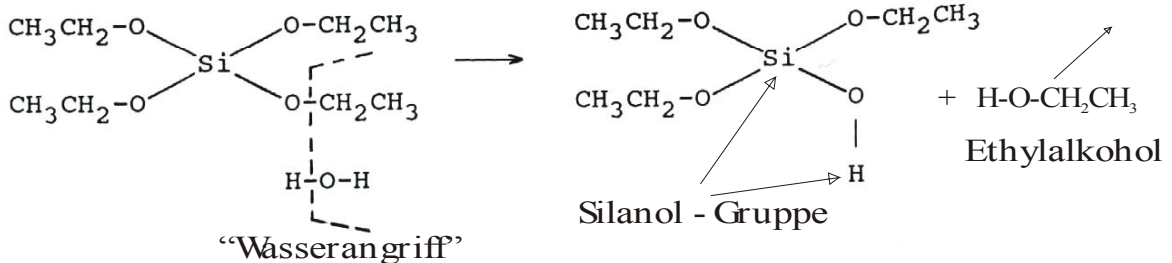


Abb.42 Einfache Hydrolysereaktion bei der Bildung von Kieselgel aus Tetraethylorthosilikat. An einem Ast des Ethylsilikattetraeders spaltet ein Wassermolekül den organischen Rest ab. Durch die Ankopplung des Wasserstoffes entsteht eine Silanol-Gruppe (SI-O-H). Der freiwerdende Alkohol verdampft (Abbildung nach (Chiari, 1990)).

Kondensation

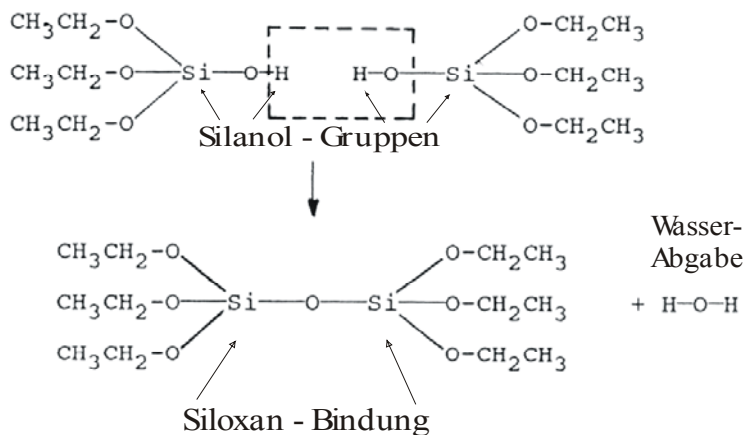


Abb.43 Kondensation zweier Silanol-Gruppen zu einer festen Siloxan-Bindung, unter Abgabe eines Wassermoleküls (Abbildung nach (Chiari, 1990)).

Die Hydrolyse der Kieselsäureester wird über Zugabe von Katalysatoren beschleunigt. Für die Reaktionsbeschleunigung werden Säuren, Basen oder organische Katalysatoren eingesetzt. Die Funktionsweise der Katalysatoren und ihr Einfluss auf die Gelstruktur wird bei SNETHLAGE, R. (1984) beschrieben. Bei den neueren Produkten werden in aller Regel immer organische Zusätze wie Dibutyl-Zinn- Dilaurate oder Amine verwendet (Snethlage, 2000). Für die Behandlung mit Kieselsäureester muss die Erde trocken sein, damit die Kapillarporen und die größeren Makroporen wasserfrei sind. Gleichzeitig sollte der Dampfdruck in der Porenluft hoch genug sein, damit genügend Adsorptionswasser für die Hydrolysereaktion zur Verfügung steht. In der Regel ist 50% – 75% relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft ausreichend. In der Gelbildungsphase laufen Hydrolysereaktion und Kondensation parallel ab. Das notwendige Wasser für die Hydrolyse wird vom Adsorptionswasser der Mineraloberflächen geliefert. Weil die Poren nicht mit Wasser gefüllt sind, bleibt die Gelbildung auf die Porenwände beschränkt.

Die notwendige Ankopplung an die Mineraloberflächen ist somit gewährleistet. Die Porenräume selbst werden nicht mit Gel ausgefüllt (Snethlage, 1984).

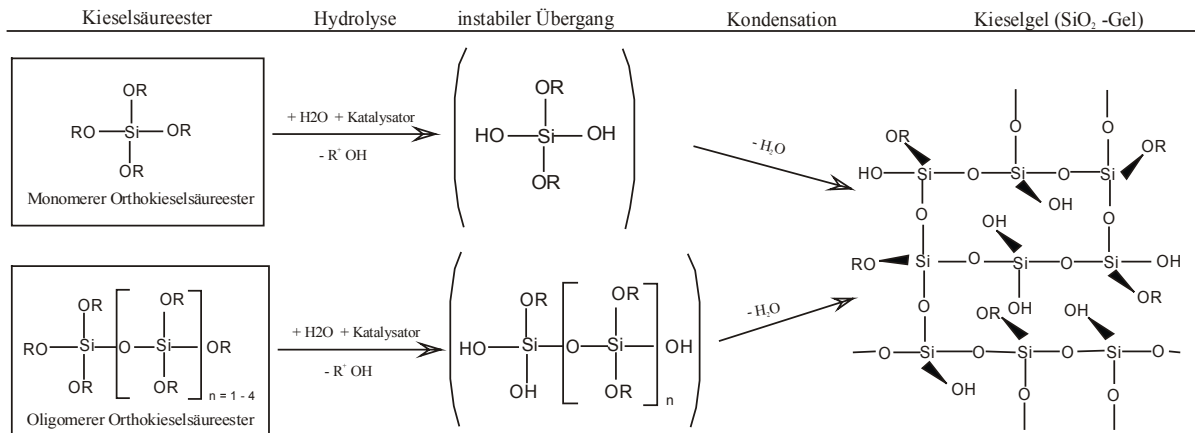


Abb.44 Reaktionsschema zur Bildung von Kieselgel aus Kieselsäureester (Abbildung nach (Snethlage, 2000)). In der Steinkonservierung werden sowohl monomere- als auch vorkondensierte, oligomere-KSE-Produkte angewendet. In der Gitterstruktur des frischen Kieselgels sind noch Silanol-Enden und Ethyl-Enden übrig. Die Kondensation ist erst nach Jahren der Alterung abgeschlossen. Die vollständige Vernetzung zu reinem SiO₂ ist aus stöchiometrischen Gründen nicht möglich (Snethlage, 2000).

Je nach Produkt dauert die Abscheidung des frischen Kieselgels ein bis fünf Wochen. Die darauffolgende Alterung des Kieselgels ist auf die fortgesetzte Kondensation verbliebener Silanol-Gruppen und auf die Verdunstung von Wasser- und Ethanolmolekülen, die während der Vernetzung in Hohlräumen des Gels eingeschlossen wurden, zurückzuführen (Abb.44). Sie dauert über mehrere Jahre an. Mit dem Wasserverlust reduziert sich das Volumen der Gelstruktur. So können sich bei der Alterung des Kieselgels zusätzliche Schrumpfrisse bilden (Snethlage, 2000). Bei Sandsteinen wurde nachgewiesen, dass sich durch diese langfristige Alterung, die Festigkeit des gefestigten Materials nicht reduziert (Sattler, 1992).

Differenziertere Eigenschaften des abgeschiedenen Kieselgels werden, abgesehen von den Produkteigenschaften, auch von den Besonderheiten des Materials (Salzbelastung, mineralische Komposition, Porengrößenverteilung etc.) und den Applikationsbedingungen (Wassergehalt im Material, Lösungsmitteltyp und Lösungsmittelmenge, Klima in der Aushärtephase, Applikationstechnik etc.) entscheidend mitbestimmt (Grasegger, 1992a), (Sattler, 1992), (Grasegger, 1992b).

4.2.1 Voruntersuchungen zur Auswahl des KSE-Steinfestigers für die Stampferde von Lintong

Die Auswahl geeigneter Kieselsäureester beschränkte sich auf Produkte aus der Reihe Funcosil Steinfestiger der Fa. Remmers, D – 49642 Lönigen. Mit **Funcosil Steinfestiger 300E (F300E)** und **Funcosil Steinfestiger OH (F-OH)** wurden innerhalb der Reihe der Funcosil Steinfestiger zwei Produkte mit mittlerer Gelabscheiderate (ca. 30 M. -%) und hohem Eindringvermögen ausgewählt.

Dennoch sind die Produkte chemisch verschieden:

Funcosil Steinfestiger OH ist ein monomerer Kieselsäureethylester, der zu 75 M. -% in Keton gelöst ist.

F300E ist ebenfalls ein monomerer Kieselsäureethylester ohne Vorkondensierung. Er wird allerdings ohne Lösungsmittel aufgetragen. Um bessere Eindringtiefen und geringere Gelabscheideraten zu erreichen, kann man F300E bis zum Volumenverhältnis 1:2 mit Ethanol mischen. Im Gegensatz zu F-OH ist der Steinfestiger F300E elastifiziert. Um das sich abscheidende Kieselgel weicher und flexibler zu gestalten, werden beim elastifizierten F300E Polyether Gruppen als Weichsegmente in die Gelstruktur eingebaut. Der entstehende Film sollte dadurch weniger spröde sein und bei der Alterung weniger Schrumpfrisse bilden (Wendler, 1996a). Die Kieselgelplatten fallen deutlich größer aus (Etwa 10 µm bei nicht modifizierten Kieselgelen). Das elastifizierte Gel kann also weitere Porenräume überbrücken (Boos, 1999). Das primäre Ziel dieser Modifizierung ist ein moderaterer Anstieg des E-Modules in den gefestigten Zonen morbider Materialien (verwitterte Ziegel, Tuffe, historische Putze etc.). Damit will man die mechanische Kompatibilität gefestigter und ungefestigter Zonen verbessern und möglichen, festigungsinitiierten Schalenbildungen entgegenwirken. An Sandsteinen wurde nachgewiesen, dass die festigende Wirkung eines elastifizierten Kieselsäureesters, der vergleichbarer, nicht elastifizierter Produkte entspricht. Doch der Anstieg des E-Modules im gefestigten Stein fällt beim elastifizierten Kieselgel um bis zu 50% geringer aus (Wendler, 1996a). Daher scheinen sich elastifizierte KSE – Steinfestiger für die Anwendung an dem überaus feuchtigkeitsempfindlichen und plastischen Material Erde besonders zu eignen.

Die Funktion der Flexibilisierung mit Polyether ist in Abb.45 schematisiert dargestellt.

Beide Kieselsäureester F300E und F-OH sind nicht hydrophob, organisch, pH-neutral katalysiert und farblos.

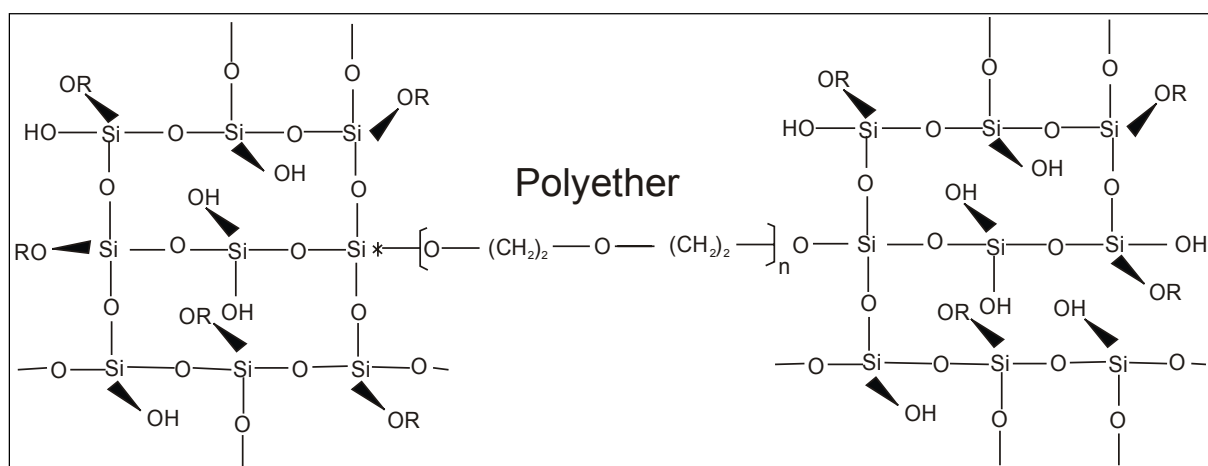


Abb.45 Der Einbau "biegsamer" Polyether-Gruppen in die Kieselgelstruktur reduziert den E – Modul des abgeschiedenen Kieselgels (Abbildung nach (Snehlage, 2000)).

Behandlung und Methodik

Die Vorversuche sollten erste Informationen über das Eindringverhalten der Steinfestiger, den Festigkeitsanstieg von ungefestigtem zu gefestigtem Material und über die Abscheidung des Kieselgels im Porenraum der Originalerde von Lintong liefern. Ausgehend von den beiden Produkten wurden vier verschiedene Festigungsmöglichkeiten ausprobiert (vgl.: Tab. 9:).

Behandlungsmittel	Probenbezeichnung	Probenzahl
Einfache Tränkung mit Funcosil OH Steinfestiger (unverdünnt)	F-OH	1 x Quader 1 x Zylinder
Einfache Tränkung mit Funcosil KSE 300 E (unverdünnt)	F300E	1 x Quader 1 x Zylinder
Einfache Tränkung mit Funcosil KSE 300 E (im Verhältnis 1:2 verdünnt mit Ethanol)	F300E 1/2	1 x Quader 1 x Zylinder
Zweimalige Tränkung mit Funcosil KSE 300 E (im Verhältnis 1:1 verdünnt mit Ethanol)	2x F300E 1/2	1 x Quader 1 x Zylinder

Tab. 9: Nomenklatur der Vorversuche zur Festigung mit KSE. Die Kantenlängen der Quaderproben betragen ca. 3cm x 3cm x 6cm. Die Zylinderproben messen 3cm im Durchmesser und sind 1,0 – 1,5 cm hoch.

Bei der Behandlung wurden die lufttrockenen Proben (Ausgleichsfeuchte bei 38% rel. F. und 20°C) kapillar getränkt. Dazu wurden die Proben mit der Basisfläche auf ein Gitter über die Behandlungslösung gestellt. Das Gitter wurde dann für eine Stunde bis zu zwei Millimeter in die Lösung eingetaucht, so dass die Lösung über die Basisfläche kapillar in die Probe aufsteigen konnte. Die Zylinderproben waren ab etwa 20 Minuten gesättigt, verblieben aber ebenso lange im Kontakt zur Behandlungslösung wie die Quader, deren Kapillarsaum während der Behandlung etwa auf halbe Höhe anstieg. Nach der Behandlung wurden die Proben trocken abgetupft und sieben Wochen in einer Klimabox bei 75% rel. F. und 20°C gelagert. Die zweite Behandlung von "2x F300E ½ erfolgte drei Tage nach der ersten.

Zur Ermittlung der Gelabscheiderate wurde das Trockengewicht der Proben vor der Behandlung und nach Abschluss der siebenwöchigen Lagerung gemessen. Die Mittelaufnahme ergab sich aus dem Wiegen der Proben unmittelbar vor und nach der Behandlung.

Zur Bewertung der Festigkeitszunahme und der Eindringtiefe der Gelabscheidung wurden nach der Lagerung in der Klimabox die Ultraschall-Transmissionsgeschwindigkeiten der gefestigten Proben gemessen. Dazu kam ein Ultraschall Gerät USG 20 (Fa. Krompholz Geotron Elektronik) mit einem spitzen 350 kHz Signalgeber (UPG 350)

und einem spitzen Empfänger (USE-T) zum Einsatz. Für die Ultraschalluntersuchungen wurden die Proben auf ihre Ausgleichsfeuchtigkeit bei 38% rel. F. und 20°C % konditioniert. Die Zylinderproben wurden je zweimal horizontal und einmal vertikal durchschallt. Bei den Quaderproben wurden im Vertikalprofil mit steigendem Abstand zur Basisfläche fünf bis sechs Messungen vorgenommen (Abb.46). Die Ultraschallmethode ist eine indirekte Methode zum Vergleich der mechanischen Festigkeit. Die gemessenen Geschwindigkeiten sind keine tatsächlichen Festigkeitswerte. Dennoch sind Ultraschall-Transmissionsgeschwindigkeiten im Falle einheitlicher Materialien und gleicher klimatischer Konditionierung unter Umständen direkt proportional zur Zugfestigkeit (Köhler, 1996), (Simon, 2001), (Utz, 2001a), (Utz, 2003a). Eine ausführlichere Beschreibung der Ultraschall Methode findet sich in Kapitel 4.3.6.

Zur Untersuchung des Kieselgels im Porenraum wurden die Zylinderproben gebrochen. Bruchflächen aus dem Kern der Zylinder wurden mit Goldbedampfung im Raster-Elektronenmikroskop (Zeiss DSM 960) untersucht.

Ergebnisse und Schlussfolgerung

Nach der Trocknung der Proben ist der getränkte Bereich der Quaderproben optisch nicht von der unbehandelten Erde über dem Kapillarsaum der Tränkung zu unterscheiden. Die Oberfläche ist nicht verdunkelt und glänzt nicht. Die Abriebfestigkeit und die Kantenstabilität ist bei allen Behandlungstypen mit Ausnahme von F300E1/2 in der gefestigten Zone deutlich erhöht. Auch für den Behandlungstyp F300E1/2 ist ein leichter Anstieg der Abriebfestigkeit spürbar.

Im Porenraum der Zylinderproben wird bei allen Behandlungstypen etwa die gleiche Menge Kieselgel abgeschieden (vgl.: Gelabscheidung Tab. 10:). Die höchste Konzentration mit 8 M.-% wurde für die Doppelbehandlung 2xF300E ½ gemessen. Die Werte der Gelabscheidung von ca. 30 M.- % der Mittelaufnahme bei F-OH und F300E entsprechen den Angaben der Technischen Merkblätter (vgl.: Anhang 7.8).

Die überraschend hohe Mittelaufnahme und Gelabscheiderate bei der verdünnten Anwendung von F300E 1/2 ist vermutlich auf die überlange Tränkung zurückzuführen. Nach der Sättigung der Zylinderprobe verblieb sie noch über 30 Minuten im Kapillarkontakt zur Behandlungslösung. In dieser Zeit konnte sich durch das Abdampfen des Lösungsmittels die Monomerkonzentration in der Probe anreichern.

Beim Vergleich der Ultraschall-Transmissionsgeschwindigkeiten nach der Festigung (Tab. 10:) scheint sich für die einfache Behandlung mit geringerer Wirkstoffkonzentration F300E1/2 dennoch eine geringere Festigungswirkung zu ergeben. Diesen Vergleich darf man allerdings nicht überinterpretieren, denn die materialabhängige, natürliche Variation der Ultraschallgeschwindigkeit der Erde - mit Ausgleichsfeuchtigkeit bei 40% und 20°C - liegt zwischen 1,2 und 1,6 km/s (Abb.89)

Gelabscheidung bei Zylinderproben	F-OH	F300E	F300E 1/2	2 x F300E 1/2
Mittelaufnahme (kg/m ²)	9,17	9,05	6,06	11,77
Gelabscheidung (kg/m ²)	3,17	2,68	1,83	2,58
Mittelaufnahme (g/Gramm Erde)	0,17	0,23	0,20	0,39
Gelabscheidung (g/Gramm Erde)	0,06	0,07	0,06	0,08
Gelabscheidung (M.- % Tränkungsmittel)	34,55	29,65	30,25	21,62
Ultraschallgeschwindigkeit der Zylinderproben (km/s) (Mittelwert aus drei Messungen pro Probe)	1,85	1,95	1,5	1,8
Gelabscheidung bei Quadern (kg/m ²)	3,65	5,10	4,32	8,65

Tab. 10: Ergebnisse der Massenbilanzen vor und nach den Tränkungen

Bessere Vergleichswerte für die Festigkeitszunahme liefern die Ultraschallmessungen an den Profilen der Quaderproben. Die Absolutwerte der Transmissionsgeschwindigkeiten sind in Abb.46 dargestellt. Da die Ausgangswerte für die Ultraschallgeschwindigkeiten im unbehandelten Material stark differieren (rechtes Ende der Kurven in Abb.46), wird für die Bewertung der Festigungswirkung der verschiedenen Behandlungen auch der relative Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeiten vom ungetränkten zum getränkten Profilabschnitt verglichen (Abb.47).

Die sichtbaren Eindringtiefen der Behandlung (Kapillarsaum bei der Tränkung) betragen je nach Behandlung 1,5 – 3,5 cm. Die Festigungswirkung der Tränkungen scheint sich im Ultraschallprofil sogar über den sichtbaren Tränkungshorizont fortzusetzen. Für F300E ergeben die Schallgeschwindigkeiten eine festigende Wirkung bis über vier Zentimeter Profiltiefe (Abb.47).

Bei allen Behandlungstypen hat die Ultraschall-Transmissionsgeschwindigkeit an der Tränkungsfläche einen Maximalwert angenommen, der mit der Probenhöhe abnimmt (Abb.46). Geschwindigkeiten von 1,8 bis 2 km/s, wie sie bei der Behandlung mit F-OH und 2x F300E ½ erzielt wurden, liegen 20 bis 25% über dem Durchschnittswert der unbehandelten Erde (1,5 km/s) und können eindeutig auf die festigende Wirkung der Behandlung zurückgeführt werden.

Vergleicht man den Abfall der Ultraschallgeschwindigkeiten (Abb.47), so wird deutlich, dass die größte Steigerung mit F-OH erreicht wurde. Bei dieser Behandlung liegen die Ultraschallgeschwindigkeiten an der Basisfläche 45% über dem Ausgangswert. Nach einer Eindringtiefe von drei Zentimetern fallen sie jedoch sehr schnell auf den Ausgangswert ab. Zudem ist bei dieser Behandlung noch ein Kurvenanstieg unmittelbar an der Basisfläche zu beobachten. Dieser Kurvenverlauf und der große Anstieg der Transmissionsgeschwindigkeit verweisen im Vergleich zu den flacheren Kurven der anderen Behandlungen, auf ein höheres Potential zur Überfestigung und Schalenbildung. Besonders gefährlich ist die offenbare "Verdichtung" im ersten Zentimeter des Profils einzuschätzen.

Die Doppelbehandlung mit verdünntem F300E (2xF300E1/2) hat mit 25% Steigerung der Ultraschallgeschwindigkeit die zweithöchste Festigungswirkung. Die Verlaufskurve des Festigungsprofils ist ausgeglichener als bei F-OH. Die Eindringtiefe bleibt mit 2,5 – 3 cm hinter F-OH (3,5 – 4 cm) zurück. Demgegenüber ist die festigende Wirkung der einfachen Behandlung mit F300E1/2 sehr gering und mit 1,5 cm nicht ausreichend tief.

Die festigende Wirkung der Behandlung mit F300E dringt am weitesten vor und nimmt am kontinuierlichsten und langsamsten ab. Der maximale Ultraschallwert liegt 23% über dem Ausgangswert. Die Gefahr der "Überfestigung" ist also geringer als bei F-OH und 2xF300E1/2.

Hinsichtlich des Vergleiches der Festigungsprofile, ist bei der Stampferde von Lintong die einfache Behandlung mit F300E den anderen Behandlungstypen vorzuziehen.

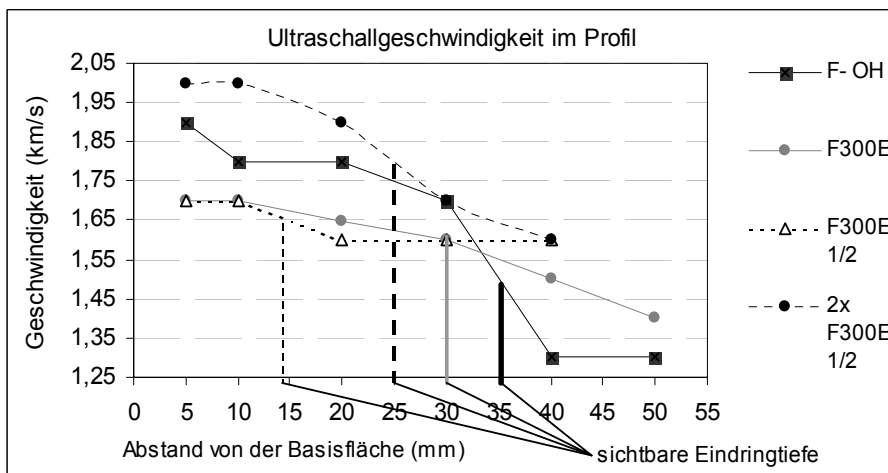


Abb.46 Das Profil der Ultraschallgeschwindigkeiten an Erdquadern, nach der Tränkung mit KSE Steinfestigern.

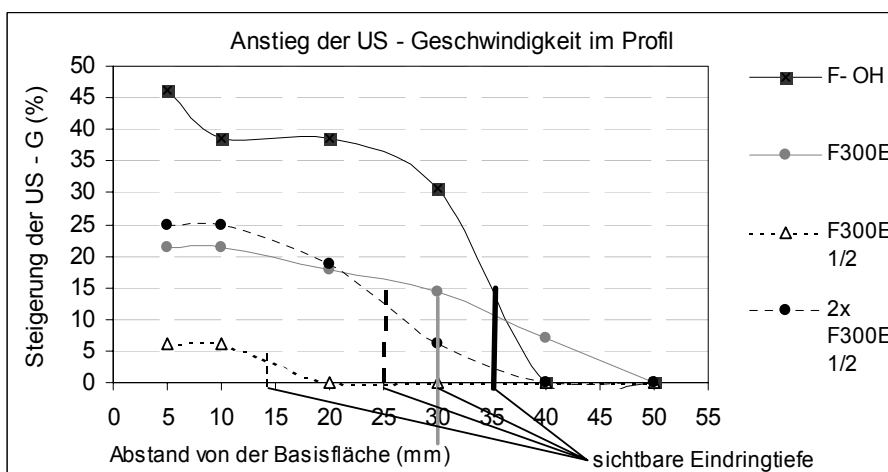


Abb.47 Relative Abnahme der Ultraschallgeschwindigkeit im Profil der Quaderproben.

Die Untersuchung der festigenden Kieselgel-Filme im Rasterelektronenmikroskop können charakteristische Typologien der Filmbildung und die Eindringtiefe der Festigung aufzeigen (Alvarez de Buergo, 2000). Die Bilder einzelner, kleiner Ausschnitte des Porengefüges lassen nur bedingt Rückschlüsse darauf ziehen, ob eine Festigung erfolgreich ist oder nicht. Außerdem ist es nicht möglich, in einzelnen Detailbildern den Gesamteindruck langwieriger mikroskopischer Untersuchungen zu belegen.

Dennoch liefert die REM-Untersuchung einen direkten Beweis für die Abscheidung des Kieselgels im Porenraum des gefestigten Materials. Die wichtigsten Beobachtungen sind in Abb.48 bis Abb.53 dargestellt. Zusammenfassend haben die REM - Untersuchungen folgende Ergebnisse erbracht:

Bei allen Behandlungstypen konnten Kieselgel-Filme im Porenraum nachgewiesen werden. Der Gelfilm bei F-OH scheint dicker zu sein, als bei den verschiedenen Behandlungen mit F300E. Im Gel finden sich fast überall Schrumpfrisse. Große Poren (10µm – Bereich) sind teilweise vollständig mit Gel ausgefüllt. In anderen, feinporigeren Bereichen jedoch sind oft keine Filme nachweisbar. F-OH scheint nicht in die feinsten Zwickel des Porengefüges einzudringen.

Die Gelfilme der Behandlung mit F300E und 2xF300E1/2 sind demgegenüber feiner und flächendeckender. Nahezu alle Strukturen sind mit feinen Gelfilmen überzogen, deren Nachweis wegen der geringen Zahl an Schrumpfrissen oftmals nicht leicht fällt.

Bei der einmaligen Behandlung mit F300E1/2 ist nur an wenigen Stellen ein deutlicher Gelfilm zu finden. Entweder hat es sich nicht überall gebildet, oder er ist so dünn, dass er sogar im REM nur schwer optisch erfassbar ist.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen beziehen sich nur auf die beschriebene Anwendungsform an der Stampferde der Zwischenwände von Lintong. Sie lassen sich keinesfalls direkt auf andere Lehm-, oder Adobe Proben übertragen. Andere Festigungsmittel können unter Umständen durchaus bessere Ergebnisse erzielen. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zeigen aber, dass für die Stampferde von Lintong eine mäßige Festigung mit Kieselsäureester möglich ist. Man kann Eindringtiefen von mindestens vier Zentimetern, mit ausgeglichenem Festigungsprofil erreichen. Das Kieselgel bindet sich gut an die Mineraloberflächen des Porengefüges an und kann Mineralüberzüge, Korn-Korn-Brückenbindungen und Zwickelfüllungen aufbauen. Die Resistenz gegen Oberflächenabration wird gesteigert. Der optische Eindruck wird durch die Behandlung nicht gestört. Bei der untersuchten Auswahl an Behandlungstypen hat die einfache Behandlung F300E die besten Ergebnisse erzielt. Sie wird deshalb für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt.

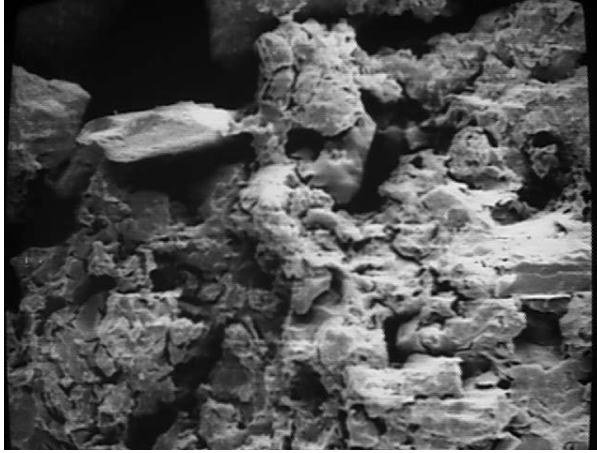


Abb.48 Die Erde nach der Festigung mit F-OH. Kieselgel mit sinusförmigen Schruppfrissen überzieht den lockeren Kornverband.
REM-Aufnahme, Bildunterkante entspricht 80µm

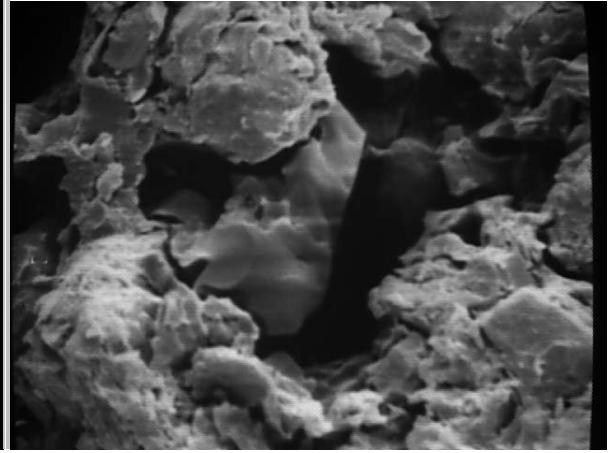


Abb.49 Bildausschnitt aus Abb.48. Große Kieselgel-Brücke verbindet Schluffkomponenten über größere Pore hinweg.
REM-Aufnahme, Bildunterkante entspricht 35µm

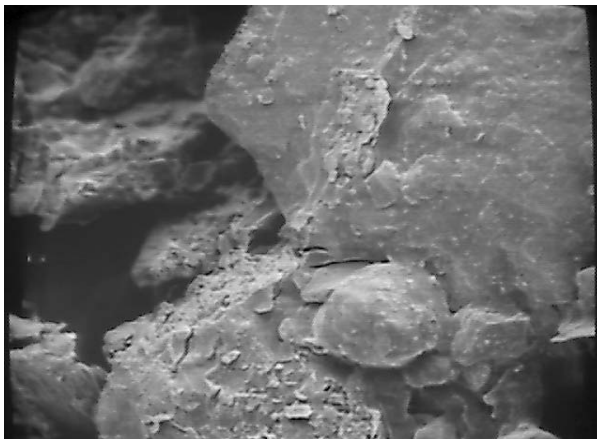


Abb.50 Kornverbund nach Festigung mit F300E. Zwei große, mit feinen Tonpartikeln belegte Quarzkörner sind durchgehend mit Kieselgel überzogen. Im Kornwickelbereich verstärkt der Überzug den Zusammenhalt der Körner. Hier verraten zwei typische Schruppfrisse, dass die Körner mit Gel überzogen sind.
REM-Aufnahme, Bildunterkante entspricht 70µm

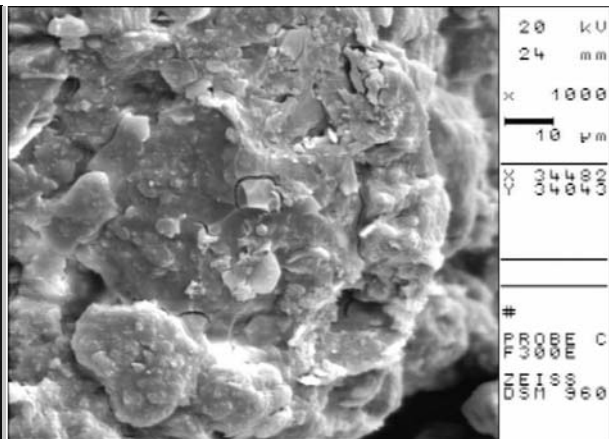


Abb.51 REM-Aufnahme; Kornverbund nach Festigung mit F300E. Das Gefüge aus feinen Schluffkörnern ist mit Tonmineralen belegt. Die gesamte Struktur ist mit einem feinen Gelfilm überzogen. Der Film bindet die Tonminerale an die Kornoberflächen. Er bietet der Struktur Schutz gegen Wasserangriff und mechanische Abrasion.

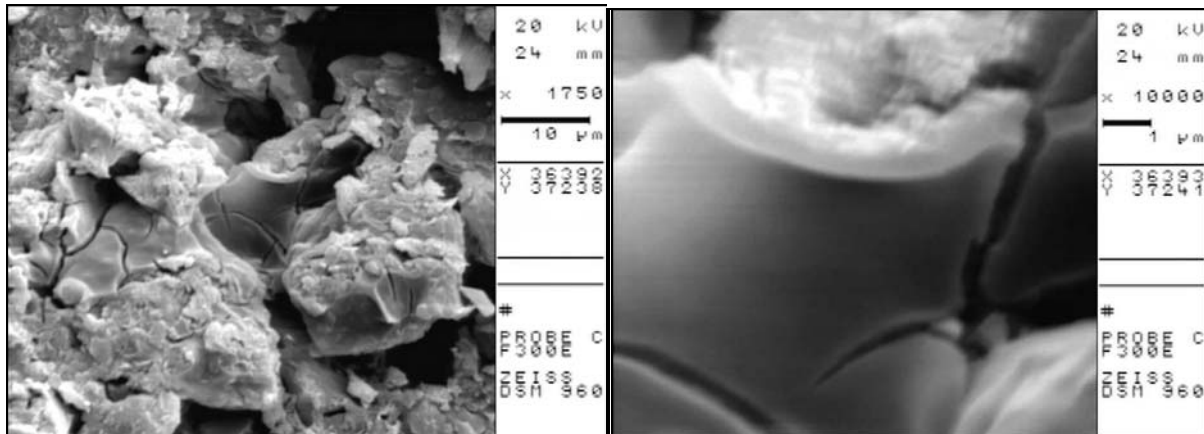


Abb.52 REM-Aufnahme; Kornverbund nach Festigung mit F300E. Poren mit Durchmessern von ca. 10μm sind mit Kieselgel ausgekleidet. Durch den Bruch der Probe ist der Gelfilm aufgebrochen. Der Film ist an dieser Stelle relativ dick und an bogenförmigen Trocknungsrissen in kleine Schollen zerbrochen.

Abb.53 Ausschnitt aus Abb.52. Bruchkante des Kieselgels, das an dieser Stelle eine Dicke von 0,5 – 1μm hat. Das Gel ist fest mit dem Substrat verwachsen. Durch den Bruch der Probe hat sich das Gel mit einer dünnen, verwachsenen Substratschicht vom tieferen Untergrund gelöst.

4.3 Laboruntersuchungen zur Wirkung modifizierter chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger (F300E) auf die Originalstampferde von Lintong

4.3.1 Behandlungsmittel; Zielsetzung; Probennahme

Für die weiteren Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung der Erdstrukturen kamen, den Ergebnissen der Voruntersuchungen entsprechend, folgende Behandlungsmittel zum Einsatz:

Quellminderer:

- 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyldiammoniumoxalat; Abkürzung: DE
- 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyl-, Butyl- und Hexyldiammoniumoxalat in der Mischung 1:1:1; Abkürzung: DEBH

KSE-Festigung:

- KSE Steinfestiger Funcosil 300E – Fa. Remmers; Abkürzung: F300E

Sowohl die Auswirkung der Einzelanwendung von Quellminderer und Festigung, als auch die Kombination von Quellmindererbehandlung mit nachfolgender Kieselsäureester-Festigung wurde in allen Versuchen direkt mit der unbehandelten Erde verglichen.

Das Ziel dieser Untersuchungsreihe ist es, die behandlungsbedingten Veränderungen der wichtigsten Materialparameter herauszuarbeiten. Über die Wirkung von Kieselsäureestern auf Erde liegen extrem wenige Daten vor (Taylor, 2000); die Wirkung chemischer Quellminderer auf Erde wurde noch nie untersucht. Zudem liefern die Ergebnisse dieser Untersuchung die notwendige Datengrundlage für die Fragestellung, welche der vorgestellten Behandlungen hinsichtlich konservatorischer und restauratorischer Bewertungskriterien sinnvoll und vertretbar ist - wobei die konservatorische Bewertung behandlungsbedingter Materialveränderungen bei Erdstrukturen in keiner Weise geklärt ist, während sie im Falle der Natursteinkonservierung aufgrund langjähriger Erfahrungen und systematischer Untersuchungen bereits weitgehend standardisiert wurde (Snethlage, 1997a), (Sasse, 1996), (Snethlage, 1997b), (Snethlage, 2002).

Die Materialuntersuchungen an der Originalerde und die Voruntersuchungen mit künstlich hergestellten Prüfkörpern haben gezeigt, dass es äußerst schwierig ist, die Stampferde von Lintong mit ihrer über 2000 jährigen Lagerungsgeschichte künstlich so nachzustellen, dass das neue Material in Gefüge, Porenraumverteilung, mechanischen und hygrischen Eigenschaften mit dem Original vergleichbar ist.

Daher wurde die Versuchsreihe nicht mit nachgestelltem Material, sondern an formatierten Proben aus ungestörtem Originalmaterial durchgeführt. Die bisherigen Untersuchungen zur chemischen Modifizierung von Erde aus archäologischen Ausgrabungen arbeiten zumeist mit künstlich hergestellten Lehmproben (die Proben werden häufig aus dem Pulver des Originallehms unter Zugabe von Wasser in normierten Probenformen hergestellt). Die Prüfkörper der folgenden Versuchsreihe wurden hingegen aus der trockenen Erde gebohrt und gesägt. Es wurde mit Trockenbohr- und Trockensäge-Verfahren gearbeitet. Dabei kamen ungeschlitzte Diamantkernbohrer und Diamantsägeblätter, die normalerweise zum nassen Bohren und Sägen von Stein verwendet werden, zum Einsatz.

Die Formatierung der Proben erfordert aufgrund der Fragilität des Materials sehr behutsames und vorsichtiges Arbeiten. Beim Kernbohren ist es unbedingt notwendig, das Bohrmehl abzusaugen.

Das Originalmaterial aus China wurde in Deutschland untersucht. Es stand nicht in unbegrenzten Mengen zur Verfügung. Daher wurden kleinere Prüfkörpermassen gewählt als sie für die Materialprüfungen nach DIN üblich sind. Außerdem ist die Erde vielfach von Trocknungsrisen durchzogen, so dass man ohnehin keine zusammenhängende Probe mit 16 cm Länge formatieren kann.

Für die Versuchsreihe wurden aus einem ungestörten Erdblock, der vom Nordende der Stampflehmwand zwischen G17 und G18 in Sektor T 21 der Grube II stammt, Bohrkerne mit 3 cm und 4,5 cm Durchmesser entnommen (vgl.: Anhang 7.1). Daraus wurden Scheiben (Sc), Säulen (S) und unregelmäßige Kleinproben formatiert. Insgesamt umfasst die Serie 60 Proben. Die genaue Anzahl der Proben, ihr Format und ihre jeweilige Behandlung ist in Tab. 11: aufgeführt.

Kürzel der Behandlung	A	B	C	D	E	F
Behandlung	-	F300E	DE und F300E	DEBH und F300E	DE	DEBH
Säule (S) d:~ 3 cm h: ~5 cm	4	4	4	4	4	4
Scheibe (Sc) d:~ 4,5 cm h: ~0,6 – 0,8 cm	4	4	4	4	4	4
Kleinproben (Sa) m: ~ 80 g	2	2	2	2	2	2

F300E (KSE Steinfestiger Funcosil 300E – Fa. Remmers)

DE (Quellminderer: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyldiammoniumoxalat)

DEBH (Quellminderer: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyl-, Buthyl- und Hexyldiammoniumoxalat in der Mischung 1:1:1)

Tab. 11: Probenliste der Versuchsreihe zur Untersuchung der Auswirkung chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger auf die Originalstampferde von Lintong.

4.3.2 Die Behandlung der Prüfkörper

Die doppelbehandelten Serien C und D wurden vor der Festigung (F300E) mit Quellminderer behandelt.

Behandlung mit modifizierten Quellminderern (DE und DEBH)

Die Behandlung der Probenserien C, D, E und F mit den modifizierten Quellminderern wurde für alle Proben parallel durchgeführt. Mittels Zerstäuberfläschchen wurde die jeweilige Behandlungslösung in drei gleich dosierten Schritten einzeln auf die formatierten Proben aufgesprüht. Zwischen den Applikationsschritten lagen jeweils fünf Stunden Wartezeit.

Damit sich die Tensidlösung ohne Verdampfungsverluste gleichmäßig in der Probe verteilen kann, wurden die Proben in den Wartezeiten und weitere 48 h nach der letzten Behandlung, einzeln in verschließbare PE-Beutel verpackt, in einem Exsikkator bei 100% rel. F. gelagert. So konnte man für jede Probe, unabhängig vom applikationsbedingten Lösungsmittelverlust, die tatsächlich aufgenommene Menge an Behandlungsmittel kontrollieren. Insgesamt wurde versucht, für jede Probe so nah wie möglich an den idealen Dosierungssollwert von 0,19 ml Lösung pro Gramm Erde heranzukommen (vgl.: Kapitel 4.1.2).

Die gravimetrisch bestimmte Mittelaufnahme der Proben ist in Abb.54 dargestellt. Obwohl die Messung der feuchten Proben nicht sehr exakt sein kann (Wasserfilme, geringe Materialverluste beim Hantieren mit den Proben usw.), konnte die Applikationsmenge für alle Proben relativ genau auf den anvisierten Bereich um 0,19 g/ g Erde eingestellt werden. Auch die Trockengewichtszunahme nach der Tensidbehandlung (Abb.54) liegt im Bereich der theoretischen Massenzunahme, die sich aus der molaren Masse der Tenside für die Tränkung mit 0,19g Lösung pro Gramm Erde berechnet. Die theoretischen Werte sind 0,019 g/ g Erde für die DE Lösung (Serie C und E) und 0,023 g/ g Erde für die DEBH-Lösung (Serie D und F).

Im Gegensatz zu den hochdosierten Behandlungen der Voruntersuchungen (vgl.: Kapitel 4.1.3) hatte die Tensidbehandlung der Serien C, D, E und F keine Auswirkung auf die optische Erscheinung der Probekörper.

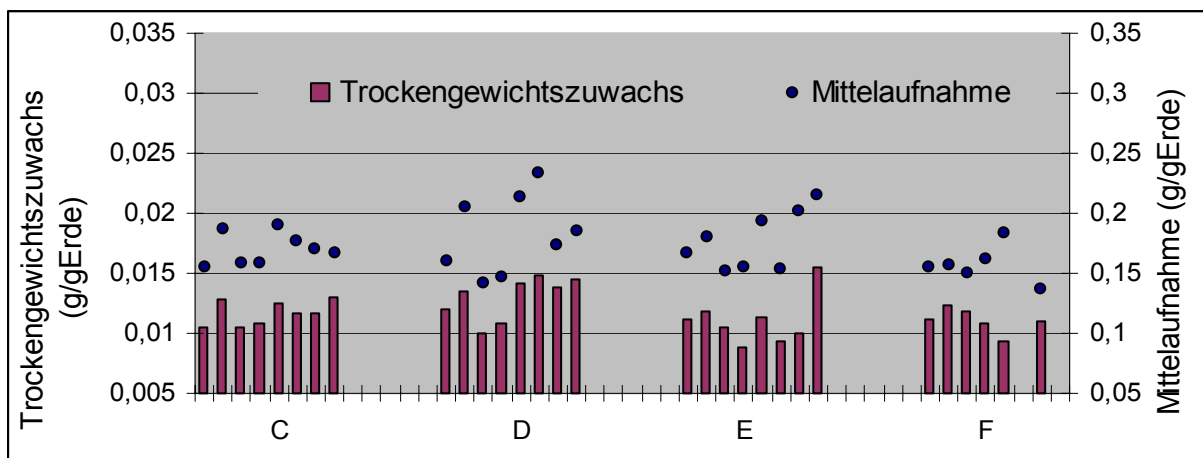


Abb.54 Mittelaufnahme und Trockengewichtszuwachs bei der Behandlung mit modifizierten chemischen Quellminderern.

Serie C und E: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyldiammoniumoxalat (DE);

Serie D und F: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyl-, Buthyl- und Hexyldiammoniumoxalat in der Mischung 1:1:1 (DEBH).

Behandlung mit KSE-Steinfestiger (F300E)

Die Proben der Serien B, C und D wurden entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4.2.1 kapillar getränkt. Allerdings war die Tränkungsdauer nicht pauschal vorgegeben (1 h im Vorversuch). Nachdem eine Probe vollständig kapillar durchtränkt war, wurde sie noch für eine Minute umgedreht auf das Gitter gestellt, danach abgetupft, gewogen und in die Klimabox gestellt. Nach der Behandlung wurden die Proben sieben Wochen in einer Klimabox bei 75% rel. F. und 20°C gelagert.

Die Gelabscheiderate (%) und die abgeschiedene Gelmenge (g) wurden über Wiegen vor und nach der Behandlung ermittelt (Abb.55). Mit durchschnittlich 4,8 bis 5,1 Gew. -% Polymergehalt entsprechen die Werte den Massenaufnahmen bei Versuchen mit Kieselsäureester an Tonen und Adobe in Fort Seldon, USA (Coffman, 1990), (Selwitz, 1990). Die Vorbehandlung mit Quellminderer (Serie C und D) scheint sich nicht auf die Abscheidung des Kieselgels auszuwirken.

Entsprechend den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen wirken sich die Behandlungen mit F300E nicht auf die optische Erscheinung der Probekörper aus. Auch die Serien C und D mit Doppelbehandlung unterscheiden sich optisch nicht vom unbehandelten Material. Die Ritzhärte und die Kantenstabilität ist bei allen gefestigten Proben spürbar angestiegen.

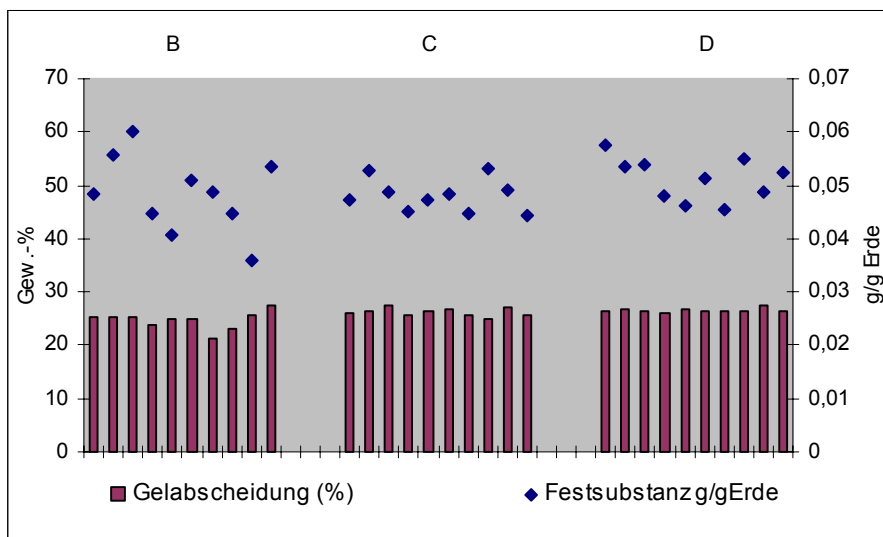


Abb.55 Gelabscheideraten in Gew.-% des aufgenommenen Behandlungsmittels und Massenanteil des eingelagerten Kieselgels für die Proben der Serie B, C und D;

Mittelwerte der Serien:

	%	g/g E.
B:	25	0,048
C:	26	0,048
D:	27	0,051

4.3.3 Untersuchungen und Ergebnisse zur Porosität

Die Beschaffenheit des Porenraumes ist einer der grundlegenden Parameter für den Feuchtetransport und die Speicherfunktionen poröser mineralischer Baustoffe (Krus, 1995). Der Porenraum ist der Ort im Baustoff, in dem sich unmittelbar alle verwitterungsrelevanten chemisch-physikalischen Prozesse wie Wassereinlagerung, Salzkristallisation, Lösungs- und Fällungsprozesse usw. abspielen (Fitzner, 1994). Auch beim Baustoff Erde werden die Prozesse des Feuchtetransportes und der Feuchtspeicherung über die Porosität gesteuert. Im Gegensatz zum diagenetisch verfestigten Naturstein ist die Porosität von Erde jedoch keine bleibende Größe. Osmotische Quellung, Suffosion und Kolmation von Ton und Schluffkomponenten können bereits innerhalb von zwei bis drei Wassersättigungen den Charakter der Porosität stark verändern. Im Falle der Bodenmechanik und der klassischen Hydrogeologie beschränkt sich die Beschreibung der Porosität von klastischem Material daher nur auf die Bestimmung des Gesamtporenvolumens und der nutzbaren Porosität (Höltling, 1996). In der Bodenkunde aber beschäftigt man sich auch mit Transportvorgängen der ungesättigten Zone. Wie in der Bauphysik spielen sich diese Transportmechanismen im Dreiphasensystem aus Mineralphase, Wasserphase und Gasphase ab.

Die bodenkundlichen Methoden zur Erfassung der Porosität in der ungesättigten Zone sind damit auf das System Erde als Baustoff in vielen Bereichen übertragbar. Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der Porosität dienen hier die mikroskopische Analyse getränkter Dünnschliffpräparate (Cousin, 1999), Quecksilberporosimetrie und Gasadsorptionsmessungen (Richard, 2001), (Echeverria, 1999).

Die Literatur zur Konservierung von Erde beschränkte sich bisher auf die mikroskopische Analyse (Shekede, 2000). Bei COFFMANN (1990) wird erstmals die Quecksilberdruckporosimetrie zur Verifizierung einer Adobe-Festigung mit Diisocyanaten und Steinfestiger-OH versucht. Jedoch unterscheiden sich in diesem Fall die Werte der gefestigten Proben nicht von den Werten der ungefestigten Proben.

Für die überdachten Gruben in Lintong kann man die Erde als "trockenen", porösen mineralischen Baustoff mit stabilem Porenraumgefüge betrachten. Es ist nicht vorgesehen, dass die Erde in der Zukunft freiem Wassereintrag ausgesetzt wird, weil dies die zu konservierenden Strukturen in jedem Fall (ob behandelt oder unbehandelt) zerstören würde. Unter der Voraussetzung, dass die Erdstrukturen auch in Zukunft im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich und bei Wassergehalten unterhalb der Ausrollgrenze (Wassergehalt < 18 Gew.-%) gehalten werden, bleibt die Gefügestruktur der Erde und die Porosität unverändert. In diesem "ungesättigten Zustand" gelten für das Verhalten des Wassers im Porenraum der Erde dieselben Prinzipien wie bei einem tonigen Sandstein: Wasserdampfadsorption, Dampfdiffusion, Oberflächendiffusion, Kapillarkondensation und Kapillarleitung. Sie werden in (Klopfer, 1974), (Kießl, 1980), (Krus, 1995) und (Snethlage, 1984) ausführlich beschrieben.

Ebenso wie bei den Natursteinen muss also auch für die Erdstrukturen in Lintong die Auswirkung konservatorischer Behandlungen auf die Porosität des Materials untersucht werden (Sasse, 1996).

Die Tensidbehandlung sollte bei einer maximalen Kettenlänge von 9 Angström mit Ausnahme der kleinsten Porenradien keine Auswirkung auf die Porosität der Erde haben. Bei der Festigung mit Kieselsäureester ist mit einer Verringerung der Gesamtporosität zu rechnen.

Die Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf die sog. Primärporosität der Erde (nach (Scheffer, 1998)), die von der Körnung und der Kornform des Gefüges abhängig ist. Sekundärporen wie Trocknungsrisse, Bohrlöcher, Wurzelkanäle etc., die nur für die Sickerströmung interessant sind, werden nicht erfasst. Ihr Anteil konnte durch das kleine Format der Proben minimiert werden.

Für die Einteilung der Porengrößen existieren je nach Fragestellung unterschiedliche Nomenklaturen (vgl.: Tab. 12:). Die folgenden Analysen beurteilen das Verhalten des Wassers im gesamten Primärporenspektrum des Erdmaterials, also vom Nanometer- bis zum Millimeterbereich. Wenn keine besonderen Anmerkungen gemacht sind, ist dem Text die bauphysikalische Nomenklatur zugrunde gelegt, da diese Einteilung das breiteste Porengrößenspektrum umfasst und in ihrer Gliederung auf die verschiedenen Wassertransportfunktionen abgestimmt ist.

Bodenkunde (Scheffer, 1998) (Verfügbarkeit für Pflanzen)	Feinporen < 0,2 µm	Mittelporen 0,2 – 10 µm	Grobporen > 10 µm
Bauphysikalische Einteilung (Klopfer, 1985) (Wassertransportmechanismen)	Mikroporen < 0,1 µm	Kapillarporen 0,1 – 1000 µm	Makroporen > 1mm
IUPAC-Klassifizierung (Sing, 1985), (Gregg, 1982) (Adsorptionsmechanismus)	Mikroporen < 0,002 µm	Mesoporen 0,002 – 0,05 µm	Makroporen > 0,05 µm

Tab. 12: Einteilung der Porendurchmesser in der Bodenkunde, Bauphysik und Angewandtern Chemie.

Untersuchungsmethoden

Dünnschliffmikroskopie:

Entsprechend den Vorgaben aus Kapitel 2.3.2 wurden auch für die behandelten Serien B, D, und E exemplarisch je ein Dünnschliff mit 30 µm Dicke hergestellt und im Durchlicht-Polarisationsmikroskop untersucht. Die Analysen ergaben aber keinerlei Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Proben.

Rasterelektronenmikroskop:

Proben der Serien B, C, D, E und F wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Präparation und die Messungen wurden analog der Beschreibung in Kapitel 4.2.1 vorgenommen. Die Beobachtungen für die Behandlung mit F300E (Serie B; C, D) sind identisch mit den Ergebnissen der Voruntersuchungen in Kapitel 4.2.1. Die Gelabscheidung im Porenraum der tensidbehandelten Proben (Serie C und D) ist im REM weder qualitativ noch quantitativ von der Serie B (ohne Tensidbehandlung) zu unterscheiden. Die einfachen Tensidbehandlungen (Serie E und F) sind mit dieser Methode nicht nachweisbar. Im REM scheint sich der Porenraum und das Gefüge der tensidbehandelten Proben nicht von den unbehandelten Proben zu unterscheiden. Die zu erwartenden Whewellit-, Weddellit- und Glushinskit -Abscheidungen sind offensichtlich so fein kristallisiert, dass sie in der eingesetzten REM-Apparatur nicht nachgewiesen werden können.

Trockenrohichte und Porosität:

Die Rohdichte und die Gesamtporosität wurde rechnerisch aus der mittleren Reindichte der unbehandelten Proben (2,72g/cm³ - vgl.: Kapitel 2.2.2), dem Trockenvolumen und dem Trockengewicht der Proben bei 60°C Gewichtskonstanz errechnet.

Quecksilberporosimetrie:

Die Quecksilberporosimetrie wird häufig benutzt, um die Porenradien zwischen 0,005 und 300 µm zu untersuchen. Die Methode basiert auf den Prinzipien der Kapillarkräfte im Zylinderporenmodell, wie sie in (Schwarz, 1972), (Klopfer, 1979) und (Kießl, 1980) ausführlich beschrieben werden. Dabei wird eine nicht benetzende Flüssigkeit (Quecksilber) in den porösen Stoff gepresst. Der Einpressdruck des Quecksilbers wird stufenweise erhöht. Der Druck ist umgekehrt proportional zum Radius der gefüllten Probenporen. Nach der Washburne Gleichung errechnen sich die Kapillarradien der jeweiligen Druckstufe:

$$p = -\frac{4\gamma \cos \theta}{d}$$

Dabei ist p der angelegte Druck (bis zu 30000 psi ~ 2000 bar), γ ist die Oberflächenspannung von Quecksilber ($\gamma = 0,48 \text{ N m}^{-1}$), θ ist der Randwinkel ($141,3^\circ$) und d ist der Durchmesser der Zylinderpore.

Der Volumenanteil der Porenklassen wird über die aufgenommene Quecksilbermenge der jeweiligen Druckstufen berechnet. Die Quecksilberdichte ist temperaturabhängig (ca. 13,53 g/cm³ bei Raumtemperatur). Während der Messung wird die Temperatur des eingepressten Quecksilbers auf 1/10°C genau aufgezeichnet. Die wärmebedingte Dichteabnahme wird in die Volumenberechnung einbezogen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss man einige grundlegende Einschränkungen der Methode berücksichtigen. Neben der limitierten Erreichbarkeit kleiner Porenradien unter 0,01 µm birgt die Quecksilberporosimetrie einen Verfremdungseffekt, der auf dem der Methode zugrunde liegenden Zylinderporenmodell beruht. In den Druckstufen werden in Wahrheit nicht die Volumina sich ideal verjüngender Zylinderporen gefüllt, sondern die Radien der „Poreneingänge“ bzw. „Porenhäse“ mit den dahinterliegenden Porenvolumina bestimmt (Krus, 1995).

Für die Messung der Proben kam ein Micromeritics Poresizer 9320 zum Einsatz. Die Porenradienverteilung der Proben wurde in 26 Druckstufen von 0,54 bis 29402 psi ermittelt. Je eine Probe der Serien A, B, C und E wurde mit Quecksilberporosimetrie gemessen. Dafür wurden vier bis fünf Gramm ungestörte Probe aus den Säulenproben entnommen.

Wasserdampfsorptionsisothermen:

Die Sorptionsisotherme charakterisiert den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Wassermenge an den Grenzflächen der Proben und der relativen Luftfeuchtigkeit der umgebenden Luft. Sie hat für Lehmbaustoffe einen ausgeprägt S-förmigen Verlauf (Abb.56). Die typischen Eigenschaften der Sorptionsisothermen für hygroskopische Stoffe sind in (Krus, 1995) zusammengefasst (vgl.: Abb.56). Demnach ist der untere Bereich der Isotherme bis etwa 15% rel. F. von einer monomolekularen Oberflächenbelegung bestimmt. Tonhaltige Materialien mit großen inneren Oberflächen und einem hohen Mikroporenanteil im Nanometerbereich adsorbieren in diesem untersten Luftfeuchtebereich vergleichbar viel Wasser aus der Luft. Höhere Luftfeuchtigkeiten bis etwa 50% rel. F. induzieren multimolekulare Belegung mit mehr oder weniger linearem Anstieg der Materialfeuchte.

Im folgenden, progressiv ansteigenden Bereich füllen sich die Poren über den Effekt der Kapillarkondensation (Klopfer, 1974). Bei relativen Luftfeuchten über 95% steigt die Isotherme stark an. Hier beginnt der Kapillarwasser- oder überhygroskopische Bereich, in dem die Feuchtigkeitsaufnahme sehr stark zunimmt und bei 100% Luftfeuchtigkeit den Wert der freien Wassersättigung erreicht. Der überhygroskopische Bereich ist nicht mehr mit der einfachen Adsorptionsmessung erfassbar.

Die Wasserdampfsorptionsisotherme zeigt in erster Linie, wieviel Wasser ein poröser Baustoff aus der untersättigten Umgebungsluft aufnehmen kann, bzw. wie groß seine Speicherkapazität in den trockenen und feuchten Bereichen der Raumluftfeuchte ist.

Über die Kelvin Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Kapillarradius im idealen zylindrischen Porenmodell beschreibt, ist es möglich, aus der Form der Wasserdampfsorptionsisotherme Rückschlüsse auf die Porenradienverteilung im Mikroporenraum unter $0,01 \mu\text{m}$ zu ziehen (Kießl, 1983; Krus, 1995). In Abb.56 sind die aus der Kelvin Gleichung berechneten äquivalenten Porenradien den Dampfdrücken der Luft gegenübergestellt. Hieraus ist abzulesen, welche Porengrößen sich bei steigender Luftfeuchtigkeit sukzessive füllen und wie hoch ihr Anteil an der Gesamtporosität ist. Im Gegensatz zur Quecksilberporosimetrie werden bei der Wasserdampfsorptionsisotherme nur die kleinsten Porenradien unter $0,01 \mu\text{m}$ aufgelöst.

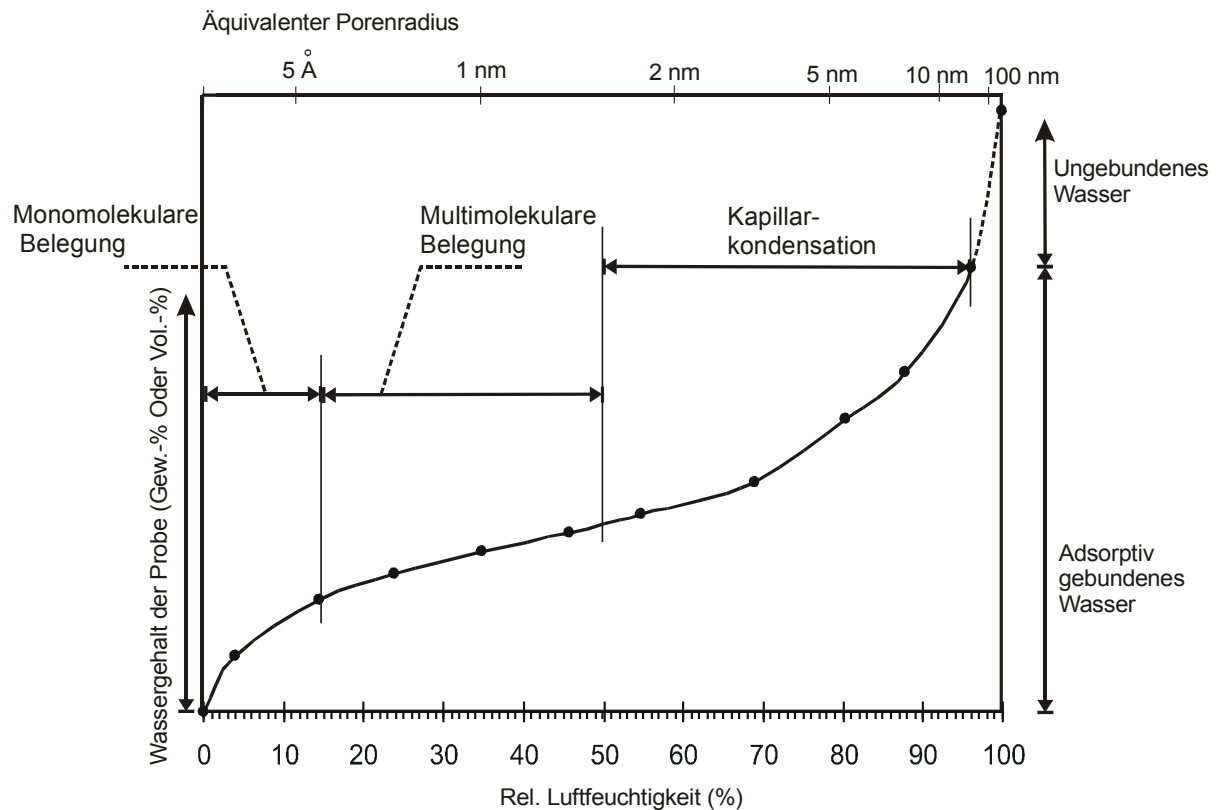


Abb.56 Typische Wasserdampfsorptionsisotherme für Lehm oder andere poröse Baustoffe. Den Dampfdrücken der Umgebungsluft sind die ungefähren Porenradien zugeordnet, die entsprechend dem Zylinderkapillarmodell gefüllt sein sollten. Abbildung nach (Kießl, 1983).

Die Wasserdampfadsorptionsisotherme und anschließend auch die -desorptionsisotherme wurde für je zwei Proben aller Serien gleichzeitig gemessen. Das Trockengewicht der Proben wurde vor und nach dem Feuchtezyklus für die Gewichtskonstanz bei 60°C festgestellt. Die Proben wurden in einer Klimabox stufenweise auf 4, 17, 23, 34, 41, 60, 74, 76, 84, 93, und 98 Prozent relative Luftfeuchtigkeit bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C bis zur Gewichtskonstanz konditioniert. Entsprechend dem Betrag des Klimasprunges dauerte die Konditionierung pro Stufe vier bis zehn Tage. Feuchte und Temperatur in der Klimabox wurden mit einem eingebauten hochpräzisen, kapazitiven Lufttemperatur / Feuchtigkeitssensor der Fa. Testo kontrolliert.

Spezifische Oberfläche mit Stickstoffsorptionsmethode

Die spezifische oder innere Oberfläche eines porösen Stoffes summiert die Gesamtheit der Grenzflächen im Material. Sie gibt einen Anhaltspunkt für die physikochemische Reaktivität des Materials. So ist das Quellverhalten toniger Lehme unter anderem proportional zur jeweiligen inneren Oberfläche (Pimentel, 1996). Unter den gängigen Messmethoden zur ihrer Bestimmung zeichnen sich die Adsorptionsmethoden als zuverlässige Verfahren mit den höchsten Auflösungen aus. Als Sorptiv werden Stickstoff, Edelgase oder CO₂ eingesetzt (Echeverria, 1999); (Poschlod, 1990).

Die inneren Oberflächen der behandelten und unbehandelten Erdproben wurden mit der Stickstoffsorptionsmethode in einem *Micromeritics Gemini 2360* bestimmt. Die Methode kann alle Oberflächen in Poren mit mehr als 0,002µm Durchmesser erfassen. Der Mikroporenbereich nach IUPAC Klassifizierung wird nicht erfasst. Vor der Messung wird das Probenglas mit der Probe bei 10⁻² bis 10⁻³ Pa evakuiert. Über eine Heliumbefüllung wird das sog. Totvolumen ermittelt. Anschließend wird erneut evakuiert. Glas und Probe werden auf 77 K abgekühlt. Für die Messung wird das Glas bei gleichbleibender Temperatur so lange mit N₂-Gas gefüllt, bis sich für den anvisierten Dampfdruck P / P_0 im Glas ein Gleichgewichtszustand einstellt. Aus der Menge des zugeführten Gases, dem Totvolumen und dem Gleichgewichtsdampfdruck errechnet sich das adsorbierte Stickstoffvolumen, aus dem die Monolayer, bzw. Multilayerflächen in m²/g Probe berechnet werden. Für die Erdproben wurde das adsorbierte Stickstoffvolumen im Druckbereich P / P_0 von 0,05 – 0,2 an 5 Punkten bestimmt. Das Gerät ermittelt das Ergebnis der inneren Oberfläche nach dem BET-Mehrpunktverfahren und die BET-Einpunktoberfläche am Punkt $P / P_0 = 0,2$ (Brunauer, 1938). Vor der Messung wurden die Proben bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Etwa 1,5 g der zerkleinerten Proben wurden daraufhin 2 h bei 150°C ausgeheizt und während dessen mit Stickstoff gespült.

Die Stickstoffadsorptionsmessungen wurden an Stücken der gleichen Proben vorgenommen, die auch im Quecksilberporosimeter untersucht worden sind.

Untersuchungsergebnisse

Die Grafiken in Abb.57 zeigen den Einfluss der Behandlungen auf die **Trockenrohichte und die Gesamtporosität** der Prüfkörper. Die Trockenrohichte der unbehandelten Erde schwankt zwischen den Extremwerten 1,55 und 1,6 g/cm³. Über 90% der Rohdichtewerte in den Reihen E und F liegen ebenfalls innerhalb dieser Marken. Die Werte der Reihe B sind zu etwa 50%, die der Reihen C und D zu 100% oberhalb des Maximalwertes der unbehandelten Reihe A angesiedelt. Für die Behandlung mit Kieselsäureester ist damit ein deutlicher Anstieg der Rohdichte und eine entsprechende Abnahme der Gesamtporosität zu verzeichnen. Die einfache Behandlung mit Quellminderern (Reihe E und F) hat demgegenüber keine messbaren Veränderungen der Rohdichte und der Gesamtporosität zur Folge. Vergleicht man die Mittelwerte der Porositäten, so reduziert sich das Porenvolumen für Behandlungstyp B um 5,7%, für D um 7,8% und für die Reihe C sogar um 10%, während die mittleren Porositäten der Serien E und F nicht mehr als 1% vom Ausgangswert abweichen.

Zum besseren Vergleich für die generelle Einstufung dieser Veränderungen im Baustoff Lehm sei angemerkt, dass nach der Klassifizierung der deutschen Lehm-Bau-Regel, in der die DIN – Normen für den Baustoff Lehm zusammengefasst sind, der Übergang von Strohlehmen zu Massivlehmen bei einer Trockenrohichte von 1,7 g/cm³ liegt. Die Obergrenze der Massivlehme, die als Stampflehme eingesetzt werden, ist mit 2,2 g/cm³ angegeben. Lehm-Baustoffe mit Trockenrohichten zwischen 0,3 und 1,2 g/cm³ werden als Leichtlehme bezeichnet. Die in der Konservierungsliteratur häufiger bearbeiteten Lehmziegel (Adobe) haben zumeist Trockenrohichten von 1,3 – 2,0 g/cm³ (Walker, 2000); (Houben, 1994). Die deutsche Differenzierung in Lehmziegel aus Leicht-, Stroh- oder Massivlehm ist international nicht gebräuchlich.

Innerhalb der großen Bandbreite der Lehm-Baustoffe ist die Veränderung der Kennwerte durch die Behandlungen nicht als gravierend einzustufen. Dennoch ist eine behandlungsbedingte Reduktion der Porosität um 10 Vol. % wie im Falle der Serie C aus konservatorischer Sicht als deutlicher Eingriff anzusehen.

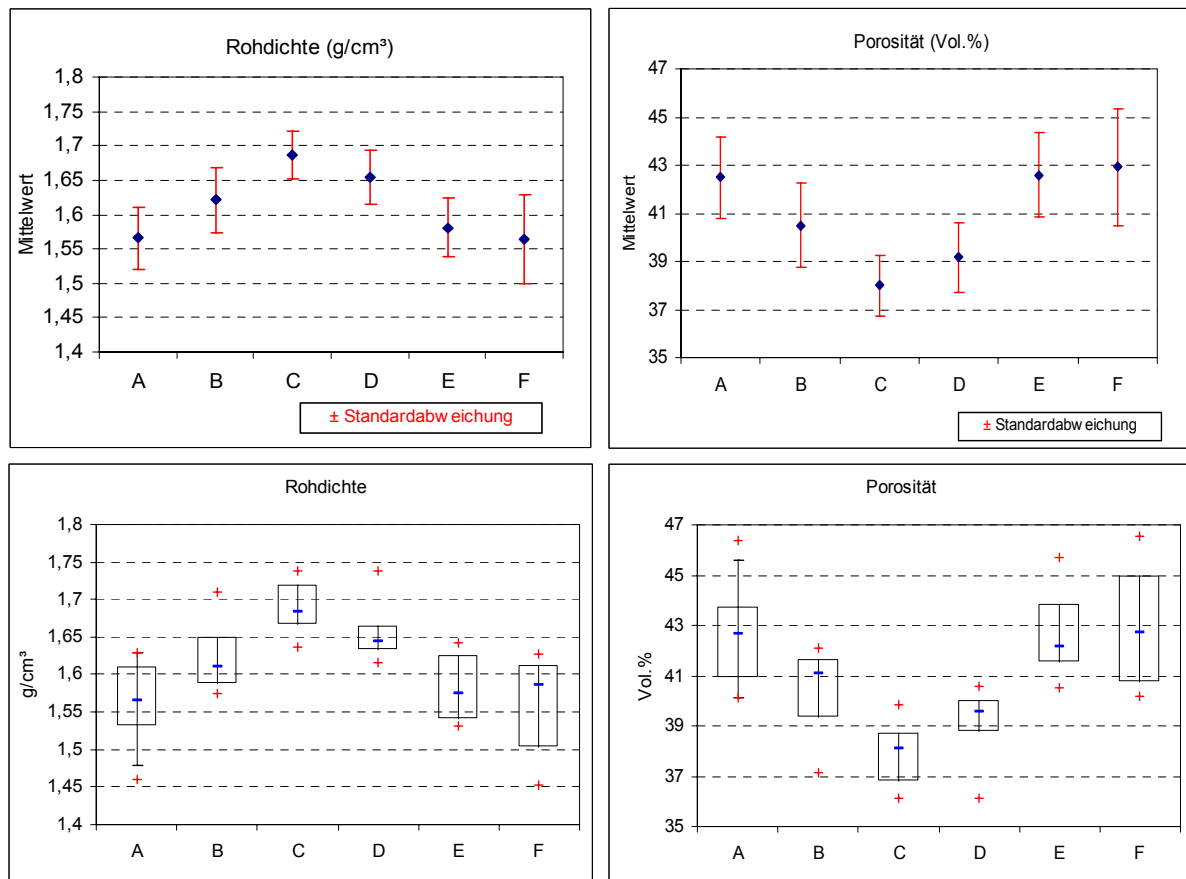


Abb.57 Die statistische Verteilung der Rohdichten (Diagramme links) und der Porosität (Diagramme rechts) behandelter (Reihe B-F) und unbehandelter (Reihe A) Proben. Einzelwerte in den Reihen: A – 29; B –6; C –7; D –7; E –6; F –6.

Erstaunlicherweise ist die Trockenrohichte für die doppelbehandelten Serien C und D um zwei bis vier Prozent höher als bei der einfachen Festigung in Serie B und das, obwohl die abgeschiedene Gelmasse in allen drei gefestigten Serien nahezu identisch bei etwa fünf Gew.-% lag (vgl.: Abb.55.). Der Grund für diese Differenz in der Trockenrohichte liegt vermutlich in der relativ geweiteten Porenstruktur in Serie B während der Tränkung mit F300E. Bereits vor der Tränkung, im Gleichgewichtszustand mit der Raumluftfeuchtigkeit (ca. 40% rel. F., 20°C), ist das Volumen der mit Quellminderer vorbehandelten Proben aufgrund der geringeren hygrischen Dehnung rechnerisch um ca. 0,5 % geringer als bei Serie B (vgl.: Kapitel 4.3.5). Bei der kapillaren Tränkung mit dem Festigungsmittel und der nachfolgenden Lagerung in 75% rel. Luftfeuchtigkeit dürfte sich die Volumendifferenz der Serien verstärken, so dass im Falle der Serie B, verglichen mit den vorbehandelten Serien C und D, eine relativ geweitete (gequollene) Porenraumstruktur gefestigt wird. Nach der Abscheidung des Kieselgels kann die stabilisierte Porenstruktur bei der Trocknung nicht mehr im entsprechenden Maße schrumpfen. Infolgedessen ergeben die Messungen in den Serien C und D eine höhere Trockenrohichte und eine geringere Gesamtporosität als bei den einfach gefestigten Proben der Serie B.

Die Porenradienverteilung aus der **Quecksilberporosimetrie** ist in Abb.58 dargestellt. Für die unbehandelten Proben (A) ist die Messgrenze bereits bei 0,015 μm erreicht. Bei höheren Druckstufen kollabiert die Probe, so dass kleinere Poreneingänge nicht mehr aufgelöst werden können. Für die anderen Proben stellt sich diese Messgrenze erst bei 0,007 μm ein. Das Porenradienmaximum liegt für die unbehandelte Probe im Kapillarporenraum bei 0,4 μm . Nach zwei weiteren Maxima zwischen 1 μm und 10 μm fällt die Kurve steil ab. Die Porenanteile über 100 μm sind vernachlässigbar gering.

Die Hg-Porenradienverteilung der Probe mit Quellminderer entspricht in ihrem Verlauf im wesentlichen der unbehandelten Probe. Die Lage der Maxima und das Abflachen der Kurve bei großen Kapillarporen ist deckungsgleich. Offensichtlich hat die Behandlung mit Quellminderer auf Poren mit mehr als 0,01 μm Porenradius keinerlei Einfluss.

Die Kieselgelfestigung verschiebt das Porenradienmaximum von 0,4 μm auf 2,5 μm bei Behandlungstyp B bzw. auf 4 μm bei Behandlungstyp C. Demnach hat das Gel besonders Porenradien im unteren Kapillarporenbereich zwischen 0,1 und 1 μm verschlossen. Dies entspricht auch den Ergebnissen der REM-Untersuchungen, die für F300E Gelschichtdicken zwischen 0,1 und 1 μm belegen (vgl.: Kapitel 4.2.1).

Der obere Bereich der Mikroporosität zwischen 0,01 und 0,1 μm ist nicht wesentlich verändert. Der Quecksilberzutritt zur Mikroporosität scheint durch den Kieselgelfilm in den Kapillarporen nicht gestört zu sein. Um so weniger kann der Festigungsfilm die Mikroporosität vor dem Zutritt von Wasser oder Wasserdampf abschirmen. Offensichtlich bietet der Film, über seine Eigenporosität und über Risse und Fehlstellen genügend Durchlass, so dass die dahinterliegenden Mikroporen nicht abgeschirmt sind. Die Eigenporosität von SiO_2 -Gel beträgt etwa 50 Vol.-%. Während der Evakuierung vor der Quecksilberintrusion wird dieser Porenraum geleert und das restliche, im Gel verbliebene Wasser entfernt.

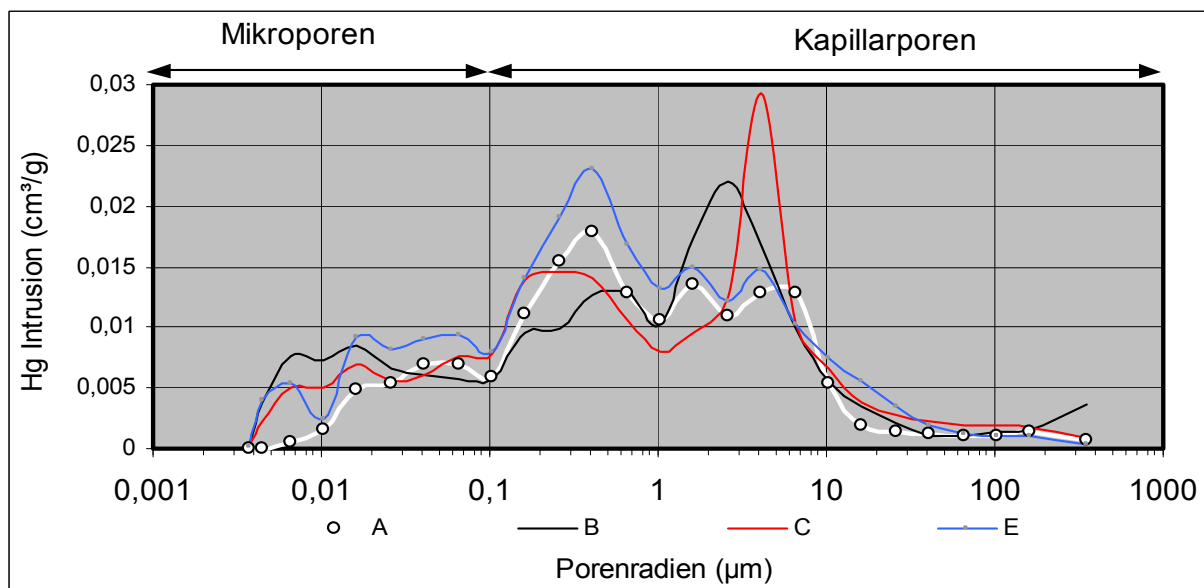


Abb.58 Porenradienverteilung aus den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie

Die **Wasserdampfadsorptionsisotherme** in Abb.59 zeigt deutlich, dass die Zugänglichkeit der Mikroporosität auch unter $0,01\mu\text{m}$ von der Kieselsäureesterfestigung alleine (Serie B) nicht beeinträchtigt wird. Beim Vergleich der Adsorption von behandelten und unbehandelten Serien ist eine frühzeitige Trennung der Graphen im Luftfeuchtigkeitsbereich zwischen 0 und 40% rel. F. zu verzeichnen. Dies entspricht den Bereichen der Monolayer Belegung (15 % rel. F.) und der Multilayer Belegung ($\sim 50\%$ rel. F.) im Mikroporenraum nach IUPAC-Klassifizierung (vgl.: Abb.56).

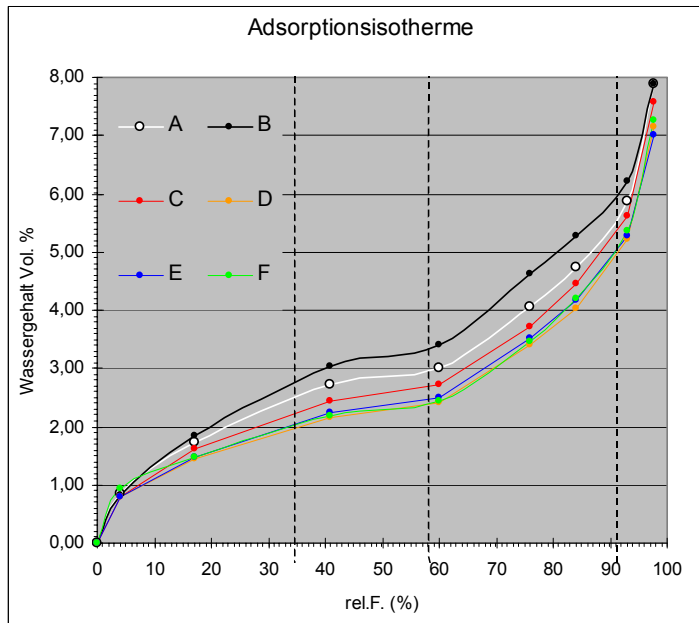


Abb.59 Wasserdampfadsorptionsisotherme für unbehandelte (A) und behandelte Erdproben (B - F). Die Behandlungen wirken sich besonders auf die Wasseraufnahme im unteren Feuchtigkeitsbereich bis 40% rel. Luftfeuchtigkeit aus. Die vertikalen Linien gliedern die Abszissenachse in drei hygroskopische Bereiche, die für die Einteilung in drei Porenradialklassen (vgl.: Abb.60 bis Abb.63) herangezogen wurden.

Die einfache KSE-Behandlung bewirkt demnach sogar eine gesteigerte Wasserdampfadsorption im Porenraum bis $0,002\mu\text{m}$ Porenradius. Die Behandlung mit Quellminderer reduziert die Wasseraufnahme in diesem Bereich. Die unterschiedlichen Tensidmischungen (Serie E und F) sind in ihrer Wirkung identisch. Auch für die zusätzlich gefestigten Proben der Serien C und D ist die Wasserdampfadsorption im unteren Luftfeuchtigkeitsbereich reduziert. Die Wasserdampfadsorption im unteren Bereich der Isotherme verhält sich in der Regel proportional zum Quellpotential eines porösen Materials (Kocher, 2003). Sie ist ein wichtiger Hinweis für die Auswirkung der Behandlungen auf das Quellverhalten der Erde (vgl.: Kap. 4.3.5).

Der progressive Anstieg der Kurven im Bereich der Kapillarkondensation verläuft parallel. Im überhygroskopischen Teil scheinen sich die Kurven wieder anzunähern.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Voruntersuchungen bewirken beide Varianten der Behandlung mit den modifizierten, kationischen Tensiden eine Reduktion der Adsorption im hygroskopischen Bereich. Diese Adsorptionsreduktion entspricht der Theorie für die Tensidankopplung an die Basisflächen der Tonminerale. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass die gesteigerte Hygroskopizität der mit modifizierten Quellminderern behandelten Erde in den Vorversuchen auf die Überdosierung des Behandlungsmittels zurückzuführen ist (Kapitel 4.1.3).

Die Richtlinien zur Bewertung der Kompatibilität und der Dauerhaftigkeit von Festigungsmaßnahmen am Naturstein in (Sasse, 1996) fordern, dass sich die Fläche unter der Wasserdampfsorptionsisotherme des behandelten Materials kleiner oder gleich der Fläche im unbehandelten Material sein soll. Im Gegensatz zur einfachen Festigung in Serie B wird diese Vorgabe bei den Behandlungen der Serie C, D, E und F eingehalten.

Die Berechnung der **Porenanteile für Porenradien unter 0,01 µm aus der Wasserdampfsorptionsisotherme** erfolgt über die Aufsummierung der Wasseraufnahme (Vol.- % des Probenvolumens) innerhalb des hygroskopischen Bereiches der Isotherme. Das adsorbierte Wasser innerhalb definierter Porenradienklassen wird auf den entsprechenden Anteil am Gesamtporenraum der Probe (nach Abb.57) umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Abb.60 bis Abb.63 zusammengestellt. Zur vereinfachten Differenzierung des Adsorptionscharakters der Serien wurden die Radien in drei Porenklassen eingeteilt, die sich an der Adsorptionskinetik nach (Kießl, 1983) orientieren:

Klasse 1: < 0,001 µm	-Monolayer und Multilayer Belegung
Klasse 2: > 0,001 – 0,002 µm	-Multilayer Belegung, Beginn der Kapillarkondensation
Klasse 3: > 0,002 – 0,01 µm	Kapillarkondensation

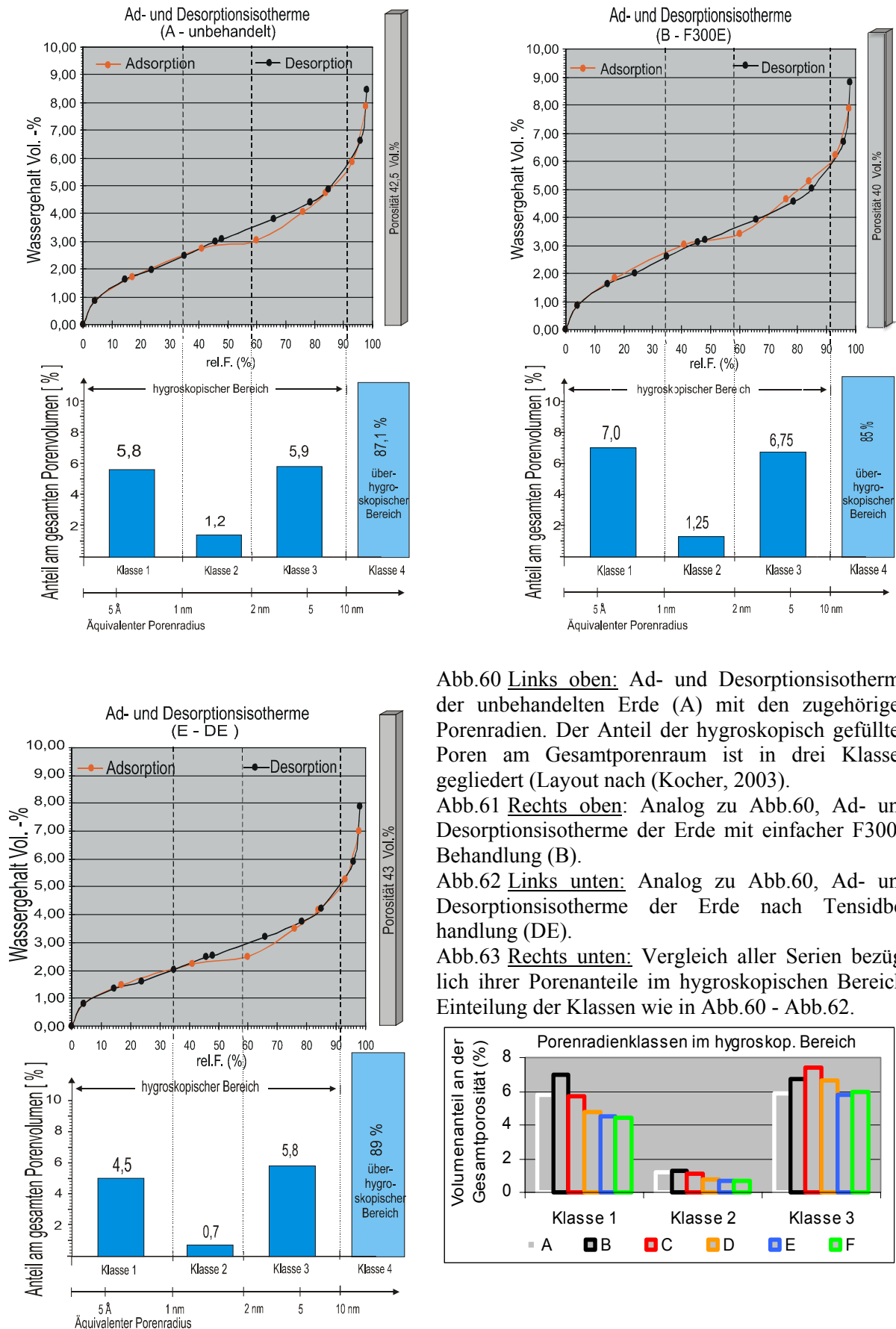


Abb.60 Links oben: Ad- und Desorptionsisotherme der unbehandelten Erde (A) mit den zugehörigen Porenradien. Der Anteil der hygroscopisch gefüllten Poren am Gesamtporenraum ist in drei Klassen gegliedert (Layout nach (Kocher, 2003).

Abb.61 Rechts oben: Analog zu Abb.60, Ad- und Desorptionsisotherme der Erde mit einfacher F300E Behandlung (B).

Abb.62 Links unten: Analog zu Abb.60, Ad- und Desorptionsisotherme der Erde nach Tensidbehandlung (DE).

Abb.63 Rechts unten: Vergleich aller Serien bezüglich ihrer Porenanteile im hygroscopischen Bereich. Einteilung der Klassen wie in Abb.60 - Abb.62.

In den Darstellungen Abb.60 mit Abb.62 sind gleichzeitig die Ad- und Desorptionsisothermen der Serien (A, B und E) gezeigt. Die Hysteresen zwischen den Ad- und Desorptionskurven sind gering. Die Berechnung der Porenradienverteilung in den Säulendiagrammen unter den Isothermen basieren auf den Adsorptionskurven. Die Isothermen der Serien C, D, und F sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu E nicht eigens dargestellt.

In Abb.63 sind die **hygroskopischen Porenradialklassen** aller Serien gegenübergestellt. Der **Porenanteil in der Klasse 1** ($< 0,001 \mu\text{m}$) beträgt für die unbehandelte Erde 5,8 % des gesamten Porenvolumens. Für die einfachen Behandlungen mit quellmindernden Tensiden (E und F) reduziert sich dieser Anteil - bei gleichbleibender Gesamtporosität (vgl.: Abb.57) - auf 4,5 %. Beide Tensidmischungen haben dieselbe Wirkung. Durch einfache Behandlung mit F300E steigert sich der Porenradialanteil in Klasse 1 auf 7 %. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Anstieg in Serie B zu einem geringen Teil auch durch die Reduktion des Gesamtporenvolumens rechnerisch begünstigt (verstärkt) wird.

Die zusätzlichen Poren bei der Festigung stammen vermutlich von der Eigenporosität des Kieselgels. Unter Umständen spielen auch Schrumpfrisse im Gel und Hohlräume zwischen dem Gelfilm und dem darunter liegenden Mineralgefüge eine Rolle. Die letzteren Phänomene wurden in den Ergebnissen der REM-Untersuchungen beschrieben (vgl.: Kapitel 4.2.1). Ähnliche, festigungsbedingte Porenraumerweiterungen im Mikroporenbereich gefestigter Sandsteine werden in (Sattler, 1992) und (Grasegger, 1992b) besprochen.

Durch die Ankopplung der Tenside an die Mineraloberflächen und der damit verbundenen Verringerung der Konzentration hydratisierbarer Kationen und des Osmosepotentials wird die Wasserzugänglichkeit der Poren in Klasse 1 für Serie E und F um 20 % reduziert.

Die behandlungsbedingten Änderungen der Porenvolumina in Klasse 1 betragen für beide Methoden jeweils 20% in entgegengesetzter Richtung.

Für die Kombinationsbehandlungen der Serien C und D scheinen sich beide Effekte in der Klasse 1 zu überlagern. Allerdings tritt der Einfluss der Tensidbehandlung stärker in Erscheinung. Die Porosität der Behandlung C entspricht den unbehandelten Proben. Für Behandlungstyp D hat sich das wasserzugängliche Porenvolumen reduziert.

In Klasse 2 ergeben sich dieselben Behandlungswirkungen wie in K1, aber in abgeschwächter Form.

Bei Klasse 3 verliert sich die adsorptionsreduzierende Wirkung der Tensidbehandlung (Serie E und F). Die Porenradialanteile entsprechen denen der unbehandelten Probe. In den Kombinationsbehandlungen wirken sich nach wie vor die zusätzlichen Poren des Gelfilms aus. Durch den Wegfall des Tensideinflusses ergeben sich in Klasse 3 auch für C und D höhere Porositäten als für A.

Damit ist die Eingrenzung der Aktivität der bifunktionalen, kationischen Tenside auf Porengrößen unter $0,002 \mu\text{m}$ nachgewiesen. Dieses Ergebnis korreliert in der Größenordnung gut zu den Kettenlängen der Tenside (vgl.: Kapitel 4.1.2).

Die ermittelten Volumenunterschiede im unteren Bereich der Mikroporosität sind zwar gering, aber dennoch von entscheidender Bedeutung für das Quellverhalten der Erde (vgl.: Kap.4.3.5), denn diese Mikroporen sind als Kontaktstellen zwischen den Mineralpartikeln die Initialzonen der hygrischen Dehnung.

Zusammenfassung der Ergebnisse zur Porosität

Um die Auswirkung der Behandlungen auf den gesamten Porenraum der Erde besser vergleichen zu können, wurden in Abb.64 die Ergebnisse aus Adsorptionsisotherme und Quecksilberporosimetrie in einer integralen Darstellung der Porenradienverteilung zusammengeführt. Hieraus wurden die wichtigsten Parameter für die Beurteilung des Feuchtetransportes mittels Porenradienverteilung nach (Fitzner, 1988) berechnet. Die errechneten Werte sind in Tab. 13: zusammengestellt. Die Ergebnisse für die spezifische Oberfläche aus der Stickstoffadsorptionsmessung sind in Abb.65 gezeigt.

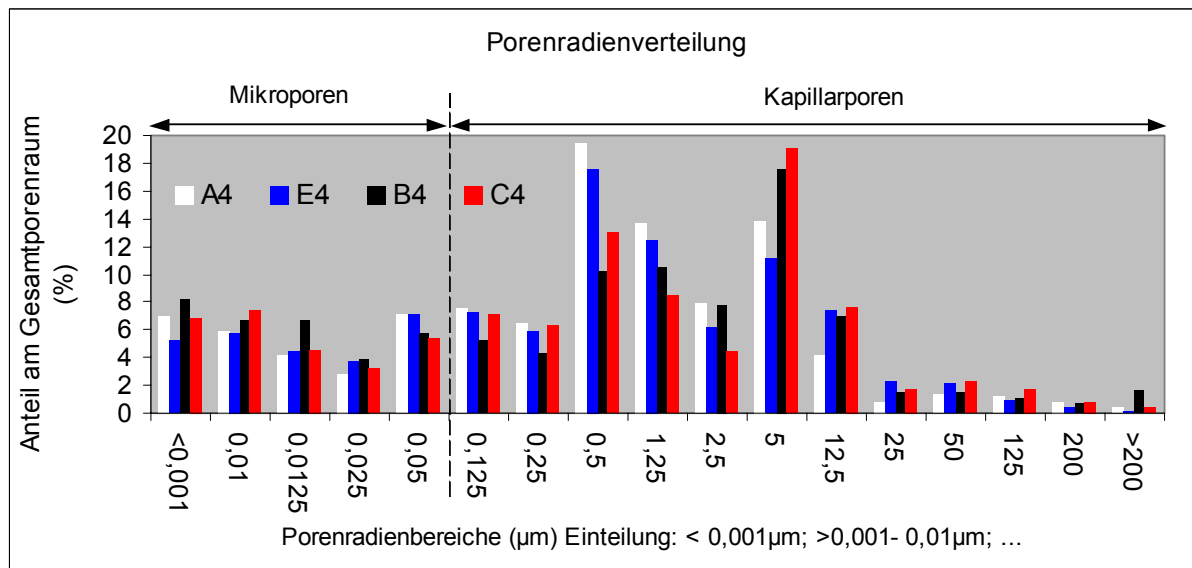


Abb.64 Anteil der Porengrößen am Gesamtporenvolumen der Proben, gegliedert in 17 Porenradienklassen; Kombination der Ergebnisse aus der Wasserdampfadsorptionsisotherme (Anteile bis 0,01 µm), der Quecksilberporosimetrie (Anteile über 0,01 µm) und der Trockenrohddichte (Gesamtporosität der Proben).

Behandlungstyp	Median des Porenvolumens (Lage µm)	Mikroporen Anteil an der Porosität (%)	Kapillarporen Anteil an der Porosität (%)	Lage des Porenradienmaximum (µm)
A (unbehandelt)	0,5-1,25	24	76	0,25-0,5
B (F300E)	0,5-1,25	31	69	2,5-5
C (DE/F300E)	0,5-1,25	27	73	2,5-5
E (DE)	0,5-1,25	26	74	0,25-0,5

Tab. 13: Charakterisierung des Porenraumes entsprechend der Gesamtporenradienverteilung wie in Abb.64 dargestellt.

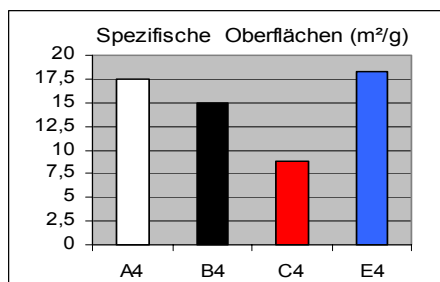


Abb.65 Spezifische Oberfläche aus der Stickstoffadsorptionsmessung. Die Reduktion der inneren Oberfläche für die KSE gefestigten Proben (B und C) ergibt sich aus der Verringerung des Porenvolumens im unteren Bereich der Kapillarporosität. Die Behandlung mit Quellminderer hat keinen nennenswerten Einfluss auf die innere Oberfläche der Erde.

Die unbehandelte Erde hat keinerlei nennenswerte Porenanteile mit mehr als 200 µm Porenradius. Das Volumenverhältnis von Mikroporosität zu Kapillarporosität liegt bei 24 : 76, das Porenradienmaximum zwischen 0,25 µm und 0,5 µm. Der Median des Porenvolumens bewegt sich bei der unbehandelten Erde zwischen 0,5 µm und 1,25 µm. Er wird durch keine der untersuchten Behandlungen wesentlich verschoben.

Bei der Festigung mit F300E wird Kieselgel in Poren ab ca. 0,1 µm Porenradius eingelagert. Dadurch wird ein Großteil der Poren im unteren Kapillarradienbereich zwischen 0,1 µm und 1 µm verschlossen. Die Porenradienmaxima verschieben sich auf den Bereich von 0,25 µm bis 5 µm. Die Geleinlagerung reduziert die Gesamtporosität der Proben um bis zu 10 %. Diese Reduktion ist bei der Kombinationsbehandlung (Serien C und D) stärker ausgeprägt als bei einer einfachen Behandlung mit F300E (Serie B). Sie spiegelt sich auch in der Reduktion der spezifischen inneren Oberfläche wieder. Die Kieselsäurefestigung dringt nicht in die Mikroporosität der Erde vor. Trotz der Auskleidung der größeren Poren behindert sie den Wasserzutritt zu den Mikroporen nicht. Die Eigenporosität des Kieselgels trägt sogar zur Erhöhung der Mikroporosität mit Porenradien unter 0,0125 µm bei. Dadurch wird die Wasserdampfadsorption im hygroskopischen Bereich spürbar erhöht. Bei einfacher Festigungsbehandlung verschiebt sich durch die Auskleidung der Kapillarporen und die eigene Mikroporosität das Volumenverhältnis zwischen Mikroporosität und Kapillarporosität 31 : 69 in Richtung Mikroporosität. Damit bewirkt die Festigung mit Kieselsäureester eine höhere Wasserspeicherfähigkeit im Sorptionsfeuchtebereich und eine Reduktion des kapillaren Feuchtetransports.

Die Wirkung der Tensidbehandlungen auf die Porosität der Erde ist äußerst gering. Innerhalb dieser geringen Wirkung lassen sich keine Unterschiede zwischen den Formulierungen von Serie E und F feststellen. Weder die Gesamtporosität noch die innere Oberfläche der Erde wird durch die Behandlung mit Quellminderern nachweisbar verändert. Jedoch bewirkt die Tensidbehandlung eine deutliche Verringerung des Wasserzutritts in Poren unter 0,002 µm Porenradius. Die Tensidbehandlungen reduzieren die Wasserspeicherkapazität im gesamten hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich. Diese Reduktion steht im Gegensatz zu den Beobachtungen der Vorversuche. Die gesteigerte Hygroskopizität in den Vorversuchen mit modifizierten Quellminderern war demnach ein Effekt der Überdosierung.

Für die Kombinationsbehandlungen in den Serien C und D dominieren im Kapillarporenraum die genannten Veränderungen der Kieselsäurefestigung. Im Bereich der Mikroporosität jedoch können sich die Effekte beider Behandlungen (Quellminderer und Festigung) überlagern, so dass sich insbesondere für den unteren Sorptionsfeuchtebereich (bis 40% rel. F.) Porenraumparameter einstellen, die mit der unbehandelten Erde vergleichbar sind.

4.3.4 Untersuchungen und Ergebnisse zum Wassertransport

Die Kennwerte des Wassertransports haben sich als wichtige Basisinformation für die Bewertung der Dauerhaftigkeit oberflächlicher Konservierungsmaßnahmen etabliert (Sasse, 1996). Wie die Steinfassaden im Außenbereich, stehen auch die Erdoberflächen in den Museumshallen der Terrakottaarmee im dauernden Kontakt mit hohen Feuchtigkeitsschwankungen der Umgebungsluft. Einerseits wird Wasser aus der Luft von der Oberfläche adsorbiert und in tiefere Bereiche transportiert. Andererseits wird Feuchtigkeit aus der Erde an die Oberfläche transportiert und an die Umgebungsluft abgegeben. Die Erfahrungen in der Steinkonservierung haben gezeigt, dass behandlungsbedingte Änderungen der Wassertransportkoeffizienten gefährliche oberflächennahe Feuchtigkeitstauungen an den Grenzflächen der behandelten Zonen hervorrufen können. Weil die Erde auf Feuchtezunahmen viel schneller und drastischer mit Quellung und Festigkeitsabnahme reagiert als Natursteine, führen behandlungsbedingte Knicke in den Feuchtegradienten oberflächennaher Profile bei diesem Material vermutlich noch schneller zu Schalenbildungen oder ähnlichen Schadensbildern. Hinzu kommt die gefügeschädigende Wirkung, die Salzanreicherungen und Frostsprengung in diesen Stauzonen hervorrufen können (Poschod, 1990), (Wendler, 1991).

Die wichtigsten Parameter für die Feuchtetransportfunktionen stellen im Sorptionsfeuchtebereich die Wasserdampf-Sorptionsisotherme und die Wasserdampf-Diffusionskoeffizienten bzw. die Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl (μ -Wert). Im überhygroskopischen Bereich wird die Feuchtetransportfunktion maßgeblich vom Wasseraufnahmekoeffizient (w -Wert) und der freien Wassersättigung unter Atmosphärendruck (w_a) bestimmt (Kießl, 1983), (Künzel, 1994), (Krus, 1995). Zudem sind diese vier Parameter, Basiswerte für die Berechnung des Feuchtetransportes im WUFI Modellierungsprogramm. Der Behandlungseinfluss auf die Wasserdampf-Sorptionsisotherme wurde bereits im vorangegangenen Kapitel thematisiert. Gemäß der Vorgaben in (Sasse, 1996) sollten die Kennwerte der behandelten Erde möglichst wenig von den Werten der unbehandelten Erde abweichen, damit die genannten Diskontinuitäten zwischen der behandelten Oberfläche und dem unbehandelten Substrat nicht entstehen. Im Unterschied zur Quecksilberporosimetrie oder der Stickstoffadsorption werden die Wassertransportkoeffizienten über sogenannte "direkte Methoden" bestimmt. Man untersucht das tatsächliche Verhalten des Wassers im Material. Damit zeigt sich, ob die Erwartungen aus den Resultaten und Interpretationen der Porenraumanalyse mit der tatsächlichen Interaktion zwischen Wasser und behandelter Erde übereinstimmen.

Untersuchungsmethoden

Wasserdampf - Diffusionswiderstand:

Den Diffusionstransport von Wasserdampf aus der angrenzenden Luft durch einen porösen Baustoff verursachen im Bereich der Sorptionsfeuchte zwei Diffusionstypen gemeinsam. Die Wasserdampfdiffusion befördert die Wassermoleküle in der Gasphase durch Poren Hohlräume. Die Oberflächendiffusion (Flüssigphase) transportiert sie in adsorbierten Wasserfilmen, die sich an den Porenwänden der Mikroporen und in den Zwickeln der

Kapillar- und Makroporen anlagern (Klopfer, 1985). Die Diffusionsgeschwindigkeit durch Baustoffe wie Lehm mit hohem Mikroporenanteil steigt sich mit der Stofffeuchte, weil die Stofffeuchte-unabhängige Dampfdiffusion im Bereich der Kapillarkondensation (rel. F. > 50%) verstärkt von Oberflächendiffusion begleitet wird (Krus, 1995). Beide Transportmechanismen ergeben den Wassertransport im Sorptionsbereich. Die Bestimmung des μ -Wertes im Trockenbereichsverfahren (0-50%) und im Feuchtebereichsverfahren (50-100%) ermöglicht es, ihre Anteile zu differenzieren.

Die dimensionslose Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl (μ -Wert) ist die einfachste Form, die Dichtigkeit eines porösen Baustoffes gegen die Feuchtigkeit der angrenzenden Luft auszudrücken. Der μ -Wert errechnet sich aus dem Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Diffusionskoeffizienten des Baustoffes und dem Diffusionsleitkoeffizienten einer ruhenden Luftschicht gleicher Temperatur und Dicke. Er ist damit ein direkter Zahlenwert der besagt, um wie viel mal höher der Diffusionswiderstand eines Baustoffes im Vergleich zu einer ruhenden Luftschicht gleicher Dicke ist. Der μ -Wert von Luft ist also 1.

Die Bestimmung des μ - Wertes ist in der Bundesrepublik Deutschland gemäß DIN 52 615 genormt.

Im Versuch wird die zu bestimmende Probenscheibe als Trennwand zwischen zwei Lufträumen mit unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten gesetzt. Dazu wird die Öffnung eines Becherglases mit der Probenscheibe abgedeckt (Abb.66). Im Glas wird vorher mit Trocknungsmittel oder einer gesättigten Salzlösung ein konstanter Wasserdampfpartialdruck eingestellt. Das Glas wiederum stellt man in eine Klimabox mit einem anderen konstanten Wasserdampfpartialdruck. Der Probenrand wird mit Parafilm so versiegelt, dass der Diffusionsstrom nur über die Probe mit definierter Fläche fließen kann. Das Glas mit der Probe wird in kontinuierlichen Abständen gewogen. Nach der Einstellung eines stationären Diffusionsstroms verhält sich die Gewichtsänderung im Glas direkt proportional zur Zeit. Aus dem linearen Bereich der Gewichtsänderung wird die Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl nach folgender Formel berechnet:

$$\mu = \frac{\delta_L \cdot p_s \cdot \Delta a \cdot A \cdot t}{s \cdot \Delta m}$$

δ_L (kg/Pa m s)	Wasserdampf-Diffusionsleitkoeffizient der Luft (bei 21°C: $1,96 \cdot 10^{-10}$ kg/Pa m s)
p_s (Pa)	Partialdruck der gesättigten Luft (bei 21°C: $2,49 \cdot 10^3$ Pa)
Δa (-)	Differenz der rel. Luftfeuchte
A (m ²)	Fläche der Probe
t (s)	Diffusionszeit
s (m)	Dicke der Probenscheibe
Δm (kg)	Gewichtsänderung

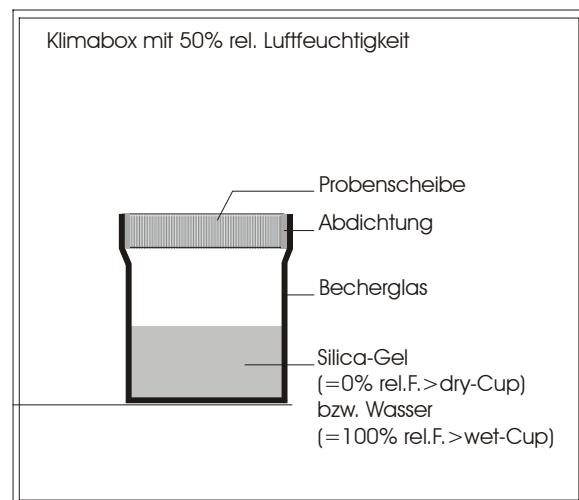


Abb.66 Versuchsaufbau zur Bestimmung des Wasserdampf-Diffusionswiderstandes (μ -Wert).

Die Messungen erfolgen unter isothermen Bedingungen. Man unterscheidet das Trockenbereichsverfahren ("dry-cup"-Verfahren) für einen Feuchtigkeitsbereich von 0 bis 50% rel. F. und das Feuchtebereichsverfahren ("wet-cup"-Verfahren) für einen Feuchtigkeitsbereich zwischen 50 und 100% rel. Luftfeuchtigkeit.

In der Versuchsreihe wurden drei bis vier Probenscheiben (vgl.: Sc-Proben in Tab. 11:) jeder Serie parallel im "dry-cup"-Verfahren und anschließend im "wet-cup"-Verfahren gemessen. Die Ergebnisse von neun unbehandelten Probenscheiben, die noch vor der Behandlung in beiden Verfahren gemessen worden waren, wurden zusätzlich in die Messauswertung eingebunden.

Kapillare Wasseraufnahme (w-Wert):

Die kapillare Wasseraufnahme poröser Materialien ist durch die Kennwerte Wasseraufnahmekoeffizient (w-Wert), Wassereindringkoeffizient (B-Wert) und kapillare Wasserkapazität ψ_k zu beschreiben. Die Zusammenhänge zwischen diesen Materialkennwerten werden in (Schwarz, 1972) ausführlich erläutert. Demzufolge ist der w-Wert ein direktes Maß für den Kapillarporenanteil im Material. Die Einbeziehung des B-Wertes ermöglicht die Berechnung seines Anteils am Gesamtvolumen der Probe (kapillare Wasserkapazität ψ_k).

Die Formeln hierzu sind:

$$w\text{-Wert} = \frac{m_w}{\sqrt{t}} \quad (\text{kg/m}^2\text{h}^{0,5})$$

$$B\text{-Wert} = \frac{h}{\sqrt{t}} \quad (\text{m/h}^{0,5})$$

$$\psi_k = \frac{w\text{-Wert}}{B \cdot \rho_w} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

- m_w : aufgenommene Wassermenge pro Flächeneinheit ($\text{kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$)
- h : Steighöhe Kapillarfront (m)
- ρ_w : Dichte des Wassers (kg/m^3)

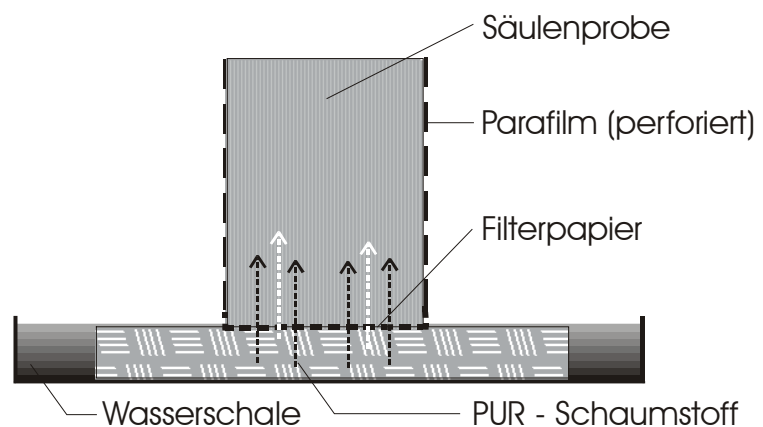


Abb.67 Versuchsaufbau zur Ermittlung der kapillaren Wasseraufnahme: Die Probe wird auf einen im Wasser liegenden Schwamm gestellt. Damit kein hydrostatischer Druck entsteht, darf sie nicht tiefer als 0,5 – 1mm unter die Wasseroberfläche einsinken. Die unbehandelten Proben der Serie A wurden zur Stabilisierung auf Filterpapier gestellt und mit perforiertem Parafilm umwickelt.

Alle drei Kennwerte können in einem Versuch ermittelt werden. Das Verfahren ist in DIN 52-617 ausführlich beschrieben. Dabei werden Zylinder- oder Quaderproben etwa einen Millimeter tief in entionisiertes Wasser getaucht. In Abhängigkeit von der Saugzeit wird die aufgenommene Wassermenge (m_w) gravimetrisch bestimmt. Gleichzeitig wird die Eindringtiefe (h) an der aufsteigenden Wasserfront gemessen.

Die unbehandelten Proben der Serie A lösen sich im Kontakt mit freiem Wasser auf (vgl.: 4.3.5). Um die Proben beim Versuch in ihrer Form zu halten und Materialverluste auszuschließen, wurden die Proben vor der Messung mit perforiertem Parafilm umwickelt und am Boden mit Filterpapier gegen Durchsacken geschützt. Im Forschungslabor für experimentelles Bauen, Kassel, wurde nachgewiesen, dass eine vergleichbare Präparation, die das Institut Lehmbaumstoffe vorschlägt, die Wasseraufnahme um weniger als 2 % verringert (Minke, 1995).

Freie Wassersättigung in Atmosphärendruck (w_a):

Mit der freien Wassersättigung (w_a) wird der Anteil der Gesamtporosität bezeichnet, der unter Normalbedingungen (normaler Atmosphärendruck, ohne vorheriges Evakuieren der Probe) für Wasser zugänglich ist. Dazu wird die lufttrockene Probe mit entionisiertem Wasser kapillar gefüllt und anschließend für 24 h, bzw. 48 h mit zwei Zentimeter Überdeckung im Wasser gelagert. Die freie Wassersättigung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht nach der Wasserlagerung und dem Trockengewicht der Probe. Bei Naturstein oder ähnlichen Materialien ist dieser Versuch reversibel und zerstörungsfrei. Für Lehm bedeutet die Lagerung in Wasser in jedem Fall eine irreversible Veränderung des Gefüges, in vielen Fällen sogar die Auflösung des Kornverbandes. Für die Versuchsreihe wurden je zwei Säulenproben (vgl.: Tab. 11:) horizontal durchsägt und immer eine Hälfte wurde für die Wasserlagerung verwendet. Die unbehandelten Proben mussten für diesen Versuch komplett in Filterpapier und Parafilm verpackt werden. Dennoch ergaben sich während der Lagerung beim Herausnehmen der Proben und beim Wiegen unvermeidliche Materialverluste - besonders in Serie A, aber auch in den ungefestigten Serien E und F - so dass für die freie Wassersättigung nur die Ergebnisse der gefestigten Proben (B, C, D) als verbindlich gelten können, während die Zahlenwerte für A, E und F nur als Anhaltspunkte dienen.

Untersuchungsergebnisse

Die Mittelwerte aus den Ergebnissen der dry-cup- und wet-cup-Versuche zur Bestimmung des **Wasserdampf-Diffusionswiderstandes** sind in Abb.68 zusammengestellt.

Die unbehandelten Proben haben im Feuchtebereich (wet-Cup) μ -Werte um 6,4. Das entspricht den Diffusionswiderständen aus Untersuchungen des FEB (Forschungslabor für Experimentelles Bauen, Kassel), die für vergleichbare Massivlehme Diffusionswiderstände zwischen 6 und 7 messen (Minke, 1995). Auch Untersuchungen im laufenden Projekt Terra zeigen, dass die wet-cup Werte für Adobe-Proben in derselben Größenordnung liegen (Bourges, 2003). In diesen Versuchsreihen wird auch gezeigt, dass der Diffusionswiderstand von Adobe im Feuchtebereich mit zunehmendem Tonanteil abnimmt. Dies kann man auf gesteigerte Aktivität der Oberflächendiffusion durch erhöhte Mikroporosität zurückführen.

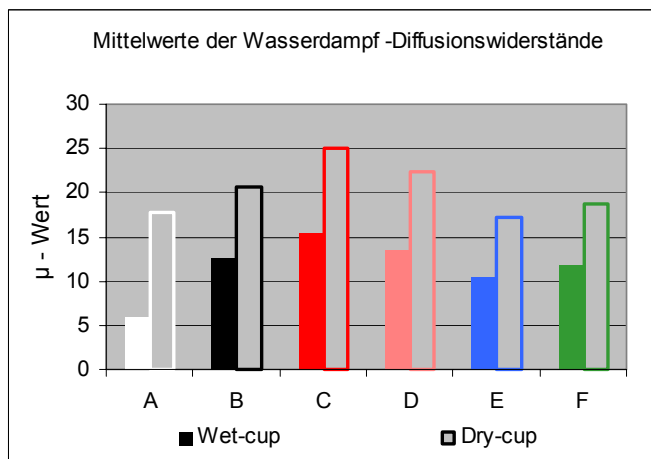
Wie bereits erwähnt, fällt im Trockenbereichsverfahren (bis 50% rel. F.) der überlagernde Flüssigtransport der Oberflächendiffusion weitgehend weg. Der Wasserdampf-Diffusionswiderstand der unbehandelten Proben ist im dry-cup-Versuch dreimal so hoch.

Folglich beträgt der Anteil der Wasserdampfdiffusion in der Gasphase nur ein Drittel vom Gesamtflüssigkeitstransport im Sorptionsfeuchtebereich.

Die Festigung mit KSE verschließt bis zu 10% der Kapillarporen und reduziert damit die freie Durchtrittsfläche für die Gasdiffusion (Serien B, C und D). Der Diffusionswiderstand im Trockenbereichsverfahren erhöht sich um 12% für Serie B und um 40% für Serie C (verglichen mit der unbehandelten Erde).

Die einfache Behandlung mit Quellminderer (Serien E und F) verändert die Diffusionswerte im Trockenbereichsverfahren nicht. Die freie Durchtrittsfläche für die Wassermoleküle in der Gasphase wird von der Behandlung nicht beeinflusst. Dies bestätigt die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie, die keine behandlungsbedingte Veränderung im Kapillarporenraum aufzeigt. Dennoch verdoppelt sich durch die Tensidbehandlung der Diffusionswiderstand im Feuchtebereich. Das weist auf eine Störung der Oberflächendiffusion durch die Ankopplung der bifunktionalen Tenside hin. Ob die Verminderung der Oberflächendiffusion nur aus der "Blockade" der Porenräume unter 0,002 μm herrührt (vgl.: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Porosität), oder ob die Tenside auch die Flüssigkeitsdiffusion an den Sorbatschichten der größeren Mikro- und Kapillarporen stören, lässt sich nicht quantifizieren. Doch das hohe Maß der Diffusionsverringern lässt darauf schließen, dass die Tenside auch an den Porenwänden der großen Poren angekoppelt haben und durch die Reduzierung der hydratisierbaren Kationen die Dicke der Sorbatfilme verringern und ihren Flüssigkeits-Diffusionswiderstand steigern.

Die Kombinationsbehandlungen der Serien C und D haben die höchsten Diffusionswiderstände im Feuchtebereichs-Verfahren, weil sich hier die "Bremseffekte" der Festigung (Gasphase) und der Tensidbehandlung (Flüssigphase) ergänzen. Für



Oberflächenfestigungen an Natursteinfassaden empfehlen SASSE UND SNETHLAGE (1996), dass der μ -Wert aus dem wet-cup-Versuch behandlungsbedingt nicht mehr als 20% ansteigen sollte. Die Behandlungen der Versuchsreihe übertreffen diesen Schwellenwert bei weitem. Die wet-cup-Werte der Serie E sind am niedrigsten. Doch ihr Mittelwert übertrifft den Diffusionswiderstand der unbehandelten Probe um 64%.

Abb.68 : Mittelwerte aus den dry-cup- und wet-cup-Diffusionsmessungen an behandelten und unbehandelten Probenscheiben.

Die behandlungsbedingten Veränderungen der **Kapillarität und der freien Wassersättigung** sind für die spezielle Problemstellung in den Museumshallen von Lintong nicht entscheidend, da für die freigelegten Erdstrukturen kein direkter Wasserkontakt vorgesehen ist.

Für die umfassendere Bewertung der Behandlungsmethoden und ihrer grundsätzlichen Übertragbarkeit auf vergleichbare konservatorische Probleme ist die Kenntnis ihres Einflusses auf die Kennwerte des Kapillartransportes notwendig. Außerdem kann ein ungewollter Wassereintrag auch für die geschützten Ausgrabungen von Lintong nie hundertprozentig ausgeschlossen werden.

Aus dem Versuch zur kapillaren Wasseraufnahme wurden die Wasseraufnahmekoeffizienten und die kapillare Wasserkapazität berechnet. Die Mittelwerte der Serien sind in Abb.69 gezeigt. Die Einzelergebnisse zur freien Wassersättigung sind in Abb.70 dargestellt.

Die Wasseraufnahmekoeffizienten der unbehandelten Erde liegen zwischen 10 und 14 kg/m² h^{0,5}. Sie sind damit viel höher als die wenigen Vergleichswerte aus der Literatur, die für Lehmziegel und Adobe Wasseraufnahmekoeffizienten zwischen eins und sechs angeben (Bourges, 2003); (Minke, 1995). Demgegenüber ist die kapillare Wasserkapazität mit Werten zwischen 20 und 30% durchaus vergleichbar mit den Angaben in (Minke, 1995).

Das heißt, dass das Kapillarporenvolumen der Erde von Lintong dem der modernen Lehmbaustoffe, die Minke untersucht hat, sehr ähnlich ist. Doch die Kapillarporen der Erde von Lintong sind schneller zugänglich. Die Lage der Porenradialmaxima im Kapillarporenbereich hat großen Einfluss auf die Sauggeschwindigkeit des Materials. So ziehen Poren mit großen Kapillardurchmessern das Wasser schneller ein als enge Kapillarporen (Krus, 1995). Auch die Anzahl und die Qualität der Tonminerale hat starken Einfluss auf den Wasseraufnahmekoeffizienten. So schreibt Gernot Minke: "Interessant ist, dass stark schluffhaltige Lehme einen wesentlich höheren w-Wert aufweisen als tonige Lehme. Das liegt an der unterschiedlichen Porenstruktur der Lehme und daran, dass der tonhaltige Lehm stärker quillt und somit sein Porenvolumen stärker abnimmt" (Minke, 1995). Das Porenvolumen nimmt beim Quellen zwar nicht ab, doch die Zugänge zur Kapillarporosität und die Kapillarporosität selbst können sich durch die Quellung in tonigen Lehmen stark reduzieren. Dieses "Verschließen" der Kapillarporen führt zur Reduktion des Quotienten aus der Wasseraufnahme und der Wurzel der Zeit. Dieser Effekt könnte der Grund für die "Krümmung" der ursprünglich linearen Abhängigkeit sein, die man in der graphischen Auswertung der Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme bei einigen Proben beobachten kann (vgl.: Anhang 7.6).

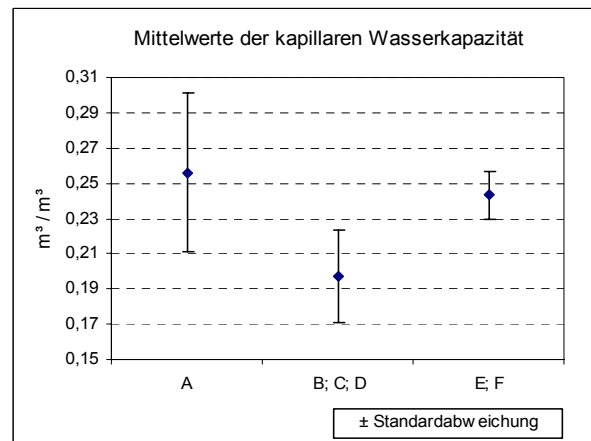
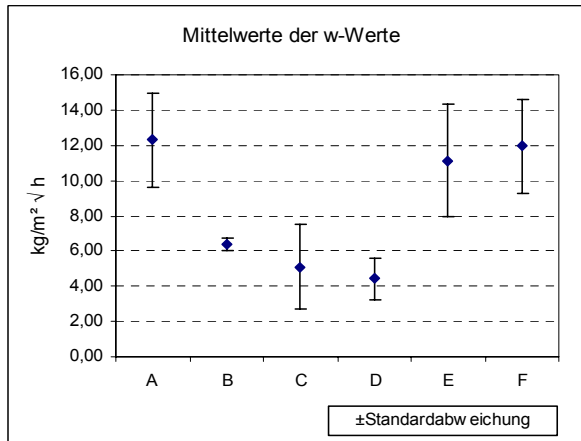


Abb.69 Ergebnisse aus den Messungen der kapillaren Wasseraufnahme. Links: Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasseraufnahmekoeffizienten. Rechts: Mittelwerte und Standardabweichungen der kapillaren Wasserkapazität.

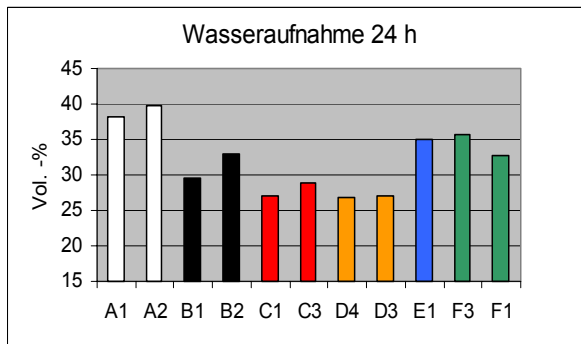


Abb.70 Freie Wasseraufnahme an einzelnen Erdproben bei 24-stündiger Lagerung unter Wasser (w_a). Die Werte der Serien A, E und F sind versuchsbedingt mit erheblichen Messfehlern (+/- 15%) behaftet.

Der Vergleich der Proben in der Versuchsreihe zeigt, dass die Festigung mit F300E den Wasseraufnahmekoeffizient nahezu halbiert (Serien B,C,D), während die Quellminderer keine sichtbare Auswirkung auf das Kapillarverhalten der Erde haben (Abb.69). Die Reduktion der kapillaren Wasserkapazität von 26 auf 19 Vol.-% bestätigt die Beobachtung aus der Quecksilberporosimetrie, dass die Festigung mit Kieselsäureester das kapillare Porenvolumen verringert. Die Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme ist aus konservatorischer Sicht nicht grundsätzlich bedenklich. Die Vorgaben in (Sasse, 1996) besagen, dass der w-Wert nach der Behandlung kleiner oder gleich dem ursprünglichen sein soll.

Die **freie Wasserlagerung** ergibt im Vergleich der Behandlungsmethoden für die gefestigten Proben ein ähnliches Bild wie die Gesamtporosität (vgl.: Abb.57). Die gefestigten Proben haben weniger Porosität, die für Wasser zugänglich ist, als die unbehandelten Proben oder die Proben mit Tensidbehandlung. Interessant ist, dass die wasserzugänglichen Anteile des Gesamtporenvolumens bei den doppelbehandelten Proben (Serie C und D) mit ca. 68% noch geringer ausfällt, als bei der einfachen F300E-Festigung (Serie B), bei der etwa 77% der Gesamtporosität für Wasser zugänglich sind. Wie es scheint, verringert auch die Behandlung mit Quellminderern das Volumen der freien Wasseraufnahme. Während die unbehandelten Proben im Versuch ca. 89% des Gesamtporenvolumens mit Wasser füllen, begnügt sich die Erde mit Quellmindererbehandlung mit ca. 80%.

Ohne die beschriebene "Verpackung" würde sich die unbehandelte Erde ohnehin komplett mit Wasser füllen und aufschlammern - nicht so die behandelte Erde (vgl.: Kapitel 4.3.5).

Zusammenfassung der Ergebnisse zum Wassertransport

Im Sorptionsfeuchtigkeitsbereich zwischen 50 und 100% Luftfeuchtigkeit wird die Feuchtigkeit in der Erde von Lintong zu etwa gleichen Teilen über Oberflächendiffusion und Wasserdampfdiffusion transportiert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Festigungsbehandlung durch die Reduktion der offenen Porendurchmesser im Kapillarporenbereich den Wasserdampftransport bremst. Die Tensidbehandlung wiederum bremst den Wassertransport über eine Störung der Oberflächendiffusion an den Porenwänden. Aus der Kombination beider Effekte ergibt sich für die Kombinationsbehandlungen (Serie C und D) der größte gemessene Dampfdiffusionswiderstand. Obwohl sich die Diffusionswiderstände der Erde mit den Behandlungen erhöhen, bleibt die Erde immer noch sehr durchlässig. Weder die Tensidbehandlung noch die Festigung mit KSE bewirken eine "Dampfbremse" im herkömmlichen Sinn. Um die Einordnung der μ -Werte und der w -Werte aus der Versuchsreihe zu erleichtern, sind sie in Tab. 15: Vergleichswerten aus der Literatur gegenübergestellt.

Die Erde von Lintong hat ein starkes kapillares Saugvermögen. Der Wasseraufnahmekoeffizient und die kapillare Wasserkapazität werden durch die Festigung mit Kieselsäureester etwa halbiert. Die Behandlung mit Quellminderer hat keine Auswirkung auf die Kapillareigenschaften der Erde.

Das Zusammenwirken der kapillaren Wasseraufnahme und des Wasserdampfdiffusionswiderstandes wurde von H. Künzel für den Fall der Beregnung und Trocknung von Fassadenflächen in der sog. "Künzel-Zahl" zusammengefasst (Künzel, 1969). Auf der Basis von μ -Wert und w -Wert beschreibt sie das Trocknungsverhalten eines porösen Baustoffs. In der Steinkonservierung dient die Künzel-Zahl als Richtlinie zur Bewertung von Festigungs- oder Hydrophobierungsmaßnahmen bezüglich ihrer Auswirkung auf den Feuchtigkeitshaushalt in Außenwänden (Meinhardt-Degen, 2002). Bei offenen Fassadenflächen in Westeuropa sollte die Künzel-Zahl kleiner als $0,1 \text{ kg/mh}^{0,5}$ sein, damit das Risiko einer kontinuierlichen Feuchtigkeitsanreicherung in der Wand ausgeschlossen werden kann. Gemessen an diesem Richtwert sprechen die Daten in Tab. 14: der Erde von Lintong erwartungsgemäß jede Eignung als Fassadenmaterial in Westeuropa ab. Doch die Zahlen verdeutlichen den negativen Einfluss der Behandlungen auf das Austrocknungsverhalten der Erde - für den Fall einer direkten Benetzung mit Wasser. Die einfache Behandlung mit Quellminderer schneidet hierbei am schlechtesten ab, da sie die für die Austrocknung wichtige Dampfdiffusion bremst, gleichzeitig aber die hohe kapillare Wasseraufnahme der Erde nicht reduziert. Für den Fall der offenen Fassaden gilt die Regel, dass eine Verdopplung des Diffusionswiderstandes nicht gefährlich ist, solange der w -Wert klein ist (Snethlage, 2002). Damit haben die Behandlungen B, C und D die besseren Wassertransporteigenschaften für den Fall der direkten Benetzung mit Wasser.

Im vorgegebenen Fall der Museumshallen von Lintong, ohne Wasserbenetzung von außen, dafür aber mit Verdunstung aus unterlagernden Bodentiefen, die noch feucht sind (Grundwasser etc.), besteht die Gefahr, dass sich durch dampfförmig aufsteigendes Wasser Feuchtigkeit an der Oberfläche anreichert. Im Falle der Erdstrukturen in den Museumshallen spielt der w-Wert keine Rolle, sondern die Durchlässigkeit für Wasserdampf ist der wichtigere Parameter.

Die Kennwerte zum Wassertransport beschreiben die direkte Reaktion des Wassers auf die behandlungsbedingten Veränderungen der Erde. Ihre Übereinstimmung mit den Interpretationen aus der vorangegangenen Porenraumanalyse zeigt, dass es im Falle der Erde von Lintong möglich ist, den aus der Baustoffkunde entlehnten Ansatz des Zylinderporenmodells und die in der Steinkonservierung übliche Analysemethodik auf den Baustoff Erde zu übertragen. Für Lehme mit höherem Tonanteil und smectitisch-montmorillonitischen Tonmineralen wird diese Übertragung sicherlich schwieriger ausfallen.

A	B	C	D	E	F
60	84	75	63	121	144

Tab. 14: Die Künzel-Zahlen ($\text{kg/m h}^{0,5}$) für die Serien der Versuchsreihe. Die Zahl berechnet sich aus der wasserdampfäquivalenten Luftschichtdicke (s_d (m)) und dem w-Wert. Dabei gilt: $s_d = \mu * s$, wobei s (m) die Dicke der Probe ist. Die Berechnungsformel lautet: Künzel-Zahl = $s_d * w$ -Wert.

Material:	μ - Wert (wet-cup)	w-Wert ($\text{kg/m}^2\text{h}^{0,5}$)	Material:	μ - Wert (wet-cup)	w-Wert ($\text{kg/m}^2\text{h}^{0,5}$)
Erde Lintong unbehandelt	5 - 8	10 - 15	Kalkputz	7	3
Erde Lintong behandelt	9 - 18	3 - 7 (F300E)	Vollziegel	10 - 17	18 - 24
Strohleichtlehm	2 - 3	3 - 4	Ummendorfer Sandstein	14	16
Massivlehm	6 - 8	1,5 - 4	Zeitzer Sandstein	70	0,2
Lehmputze mit Kalk	8 - 15	-	Krensheimer Muschelkalk	140	0,5
Lehmputze mit Hydrophobierung und Festigung	10 - 18	-	Beton	100 - 200	0,5 - 1

Tab. 15: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen (wet-cup) und Wasseraufnahmekoeffizienten von Lehm (Daten aus: (Minke, 1995)) und anderen Baustoffen (Daten aus Materialdatenbank in (Künzel, 2002)).

4.3.5 Untersuchungen und Ergebnisse zur Quellwirkung des Wassers an den behandelten Proben

Oberflächennahe Feuchtigkeitswechsel in Bausteinen werden seit langem als eine der Ursachen für Verwitterungsschäden angesehen, da die mit den Feuchtigkeitswechseln verbundenen Dehnungen und Schrumpfungen das Mineralgefüge belasten (Riederer, 1973), (Torraca, 1979). Insbesondere bei tonhaltigen Bausteinen kann dieser Prozess, der nicht nur über kapillare Wasseraufnahme, sondern auch durch häufige Luftfeuchtewechsel induziert werden kann, zu Auflösungserscheinungen im Gefüge führen.

Im Lehmbau führt kapillare Wasseraufnahme zur Verminderung der Standfestigkeit und oftmals auch zu sofortigen Materialverlusten. Daher ist es unbestritten, dass Wassereinträge die Verwitterung des Lehmbaustoffes fördern. Das Wasser ist der erklärte Feind der Lehmarchitektur und Wassereinträge müssen bei diesem Material grundsätzlich vermieden werden (Houben, 1994), (Minke, 1994).

Ob regelmäßige und starke Luftfeuchtewechsel ebenfalls Auslöser oberflächlicher Verwitterungserscheinungen an Lehmstoffen sind, wird oft postuliert, ist bisher aber nicht nachgewiesen. Beispielsweise konnten unlängst bei Studien im Rahmen des "Terra Project" nach 15 Feuchtezyklen zwischen 30 und 92% rel. F. keine offensichtlichen Veränderungen im Gefüge von Lehmziegeln festgestellt werden (Bourges, 2003). Auch die Staubfallen in den Museumshallen von Lintong haben gezeigt, dass innerhalb von 3 Jahren aufgrund von Raumklimaschwankungen kein Materialverlust entstanden ist. Es ist möglich, dass die Erde - trotz ihrer hohen Adsorptions- und Desorptionsumsätze und den damit verbundenen hohen Dehnungsraten - aufgrund ihrer hohen Porosität und der flexiblen Gefügestruktur den Raumklimawechseln besser standhält als manch anderer mineralischer Baustoff.

In jedem Fall ist es sehr wichtig, die Wirkung der Behandlungsmethoden auf die hygri-sche Dehnung im Bereich der Luftfeuchteschwankungen zu erfassen, da die Verminderung dieser Dehnungen - wie sie von den Quellminderern erwartet wird- in jedem Fall den mechanischen Stress im Mineralgefüge reduzieren und somit der Verwitterung vorbeugen kann. Im Gegensatz dazu können sich Behandlungen, die zur Steigerung der hygri-schen Dilatation in diesem Bereich führen, langfristig als gefügeschädigend erweisen.

Die unbehandelte Erde von Lintong löst sich in Wasser sofort auf. Die meisten bisherigen Konservierungsansätze an Erde versuchen die Aufschlammung der Erde in Wasser zu verhindern. Obwohl der direkte Wasserangriff mit den damit verbundenen hohen Quellraten bis hin zur Aufschlammung für die spezielle Problemstellung in den Museumshallen von Lintong nicht entscheidend ist, da für die freigelegten Erdstrukturen kein direkter Wasserkontakt vorgesehen ist, ist auch der "Aufschlammversuch" für die umfassende Bewertung der Behandlungsmethoden und ihrer grundsätzlichen Übertragbarkeit auf vergleichbare konservatorische Probleme notwendig.

Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchung der hygri-schen Dehnung im hygroskopischen Bereich wurden je vier Säulenproben aller Serien eingesetzt (vgl.: Tab. 11:). Nach 48 Stunden Trocknung bei 60 °C kühlten die Proben mehrere Stunden im Exsikkator über Silicagel auf Raumtemperatur ab. Die gleichzeitigen Klimatisierung erfolgte in einer Acrylglasbox, die man über zwei Luftschläuche von einem Klimaschrank (Typ: Heraeus Vötsch HC 4030) aus belüften kann (Abb.71). Im Versuch wurde die hygri-sche Dehnung an der Längsachse der Proben in sieben aufeinanderfolgenden Luftfeuchtigkeitsstufen vom Trockenzustand bis zu 98% rel. F. mittels mechanischer Dilatometer (Genauigkeit: +/- 0,25 µm) gemessen. Die jeweiligen Feuchtestufen behielten wir so lange bei, bis die messbare Dehnbewegung in allen Proben abgeschlossen war. Entsprechend dem Niveau des Luftfeuchteanstieges betrug die Zeit bis zum Ende der Dehnung vier bis acht Tage. Feuchte und Temperatur in der Box wurden mit einem kapazitiven Lufttemperatur/Feuchtigkeitssensor der Fa. Testo kontrolliert. Die Temperatur war konstant bei 21 °C.

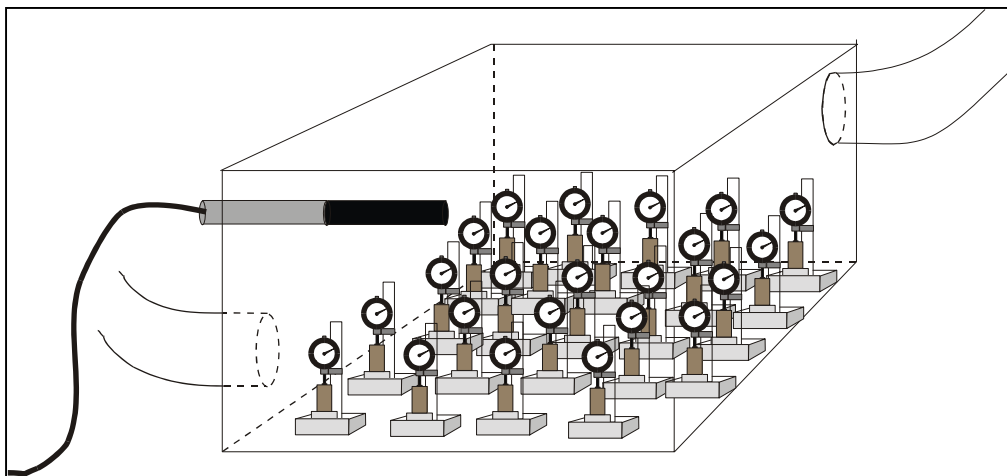


Abb.71 Klimabox mit Messständen, Feuchtefühler und Belüftungsschläuchen, zur Messung der hygri-schen Dilatation im hygroskopischen Luftfeuchtigkeitsbereich.

Der Aufschlammversuch ist angelehnt an die Vornorm DIN 18952 Blatt 2, bei der ein im Model geformter, abgetrockneter Lehmquader (22 cm x 4 cm x 2,5 cm) längsseitig aufgehängt und mit der gegenüberliegenden Seite fünf Zentimeter in entionisiertes Wasser getaucht wird (DIN18952, 1956). Es wird die Zeit vom Eintauchen bis zur Trennung des eingetauchten Teiles vom übrigen Probekörper gemessen. Dauert es über eine Stunde, so gilt der Lehm als schwer aufschlammbar. Löst sich der eingetauchte Teil schon vor einer Stunde, so wird der Lehm als leicht aufschlammbar bezeichnet. Innerhalb 45 Minuten aufschlammbare Lehme sind laut dieser DIN für den Lehm-bau nicht geeignet.

Für den Aufschlammversuch verwendete man Scheibenproben, an denen zuvor schon der Dampfdiffusionswiderstand und die Biegezugfestigkeit gemessen worden war (Tab. 11:). Einmal wurden die Proben hängend in entionisiertes Wasser getaucht. In einem zweiten Versuch wurden sie in eine Schale gelegt, kapillar mit Wasser gefüllt und unter 2 cm

Wasserüberdeckung 126 Stunden gelagert. Weil die Maße dieser Proben nicht der DIN-Vorgabe entsprechen, kann die genannte Zeiteinteilung nicht verwendet werden. Dennoch erlauben die Versuche eine qualitative Beurteilung des Aufschlammverhaltens.

Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse der drei grundsätzlichen Behandlungstypen (Festigung, Tensidbehandlung und Kombinationsbehandlung) aus dem **Versuch zur hygri-schen Dehnung** sind in Abb.73 der Dehnung der unbehandelten Serie A gegenübergestellt. Im Direktvergleich der Mittelwerte aller Serien (vgl.: Abb.72) wird deutlich, dass sich die verwendeten Tensidtypen (DE bzw. DEBH) in ihrer quellmindernden Wirkung nicht unterscheiden. Die Serien C und D sowie die Serien E und F haben mehr oder weniger identische Dehnkurven.

Die Kurve für die einfach gefestigten Proben der Serie B steigt steiler an als die unbehandelte Serie A. Die Festigung bewirkt mit einem Endwert von 3,75 ‰ eine Steigerung um 75% im maximalen Luftfeuchtebereich (vgl.: Tab. 16:).

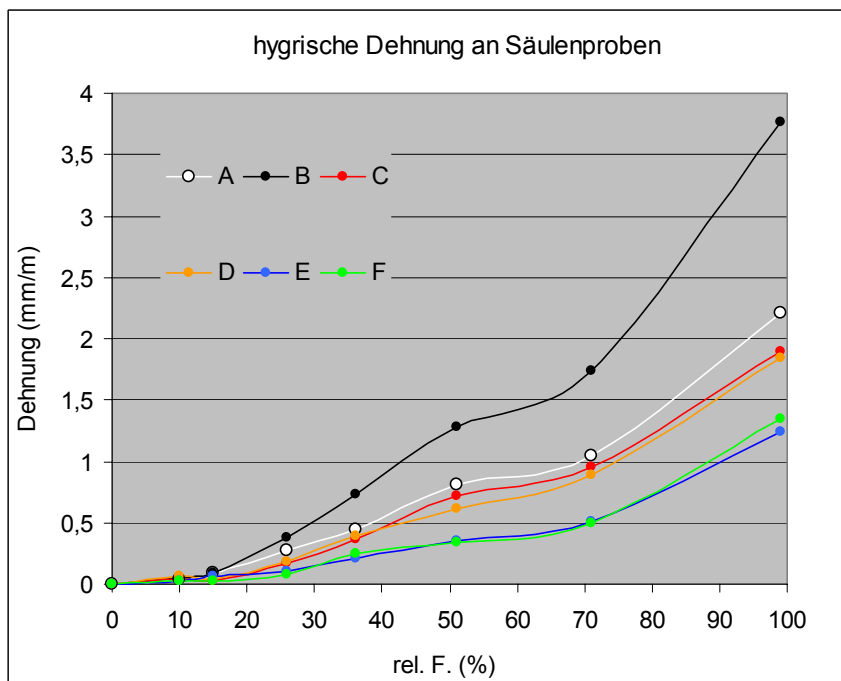


Abb.72 Die Mittelwerte der Dehnung in jeder Serie, gemessen in sieben aufeinanderfolgenden, ansteigenden Stufen innerhalb der hygroskopischen Wasseraufnahme.

Serie:	A	B	C	D	E	F
Dehnung (mm/m)						
26% bis 98% rel. F.: (möglich)	1,92	3,38	1,72	1,66	1,14	1,27
30% bis 85% rel. F.: (häufig)	1,2	2,2	1,15	1,05	0,7	0,75
40% bis 70% rel. F.: (normal)	0,6	0,8	0,5	0,45	0,25	0,25
45% bis 65% rel. F.: (Ziel)	0,25	0,4	0,25	0,25	0,1	0,1
Dehnung im Vergleich zur unbehandelten Probenserie (%)						
26% bis 98% rel. F.: (möglich)	100	176	90	87	59	65
30% bis 85% rel. F.: (häufig)	100	183	96	88	58	63
40% bis 70% rel. F.: (normal)	100	133	83	75	41	41
45% bis 65% rel. F.: (Ziel)	100	160	100	100	40	40

Tab. 16: Hygrische Dehnung (mm/m) der untersuchten Erdproben in verschiedenen Luftfeuchtigkeitsbereichen (oben) mit den zugehörigen Vergleichswerten zur unbehandelten Reihe A, in Prozent (unten). Die Feuchtigkeitsbereiche (möglich, häufig usw.) orientieren sich an der Situation in den Museumshallen von Lintong.

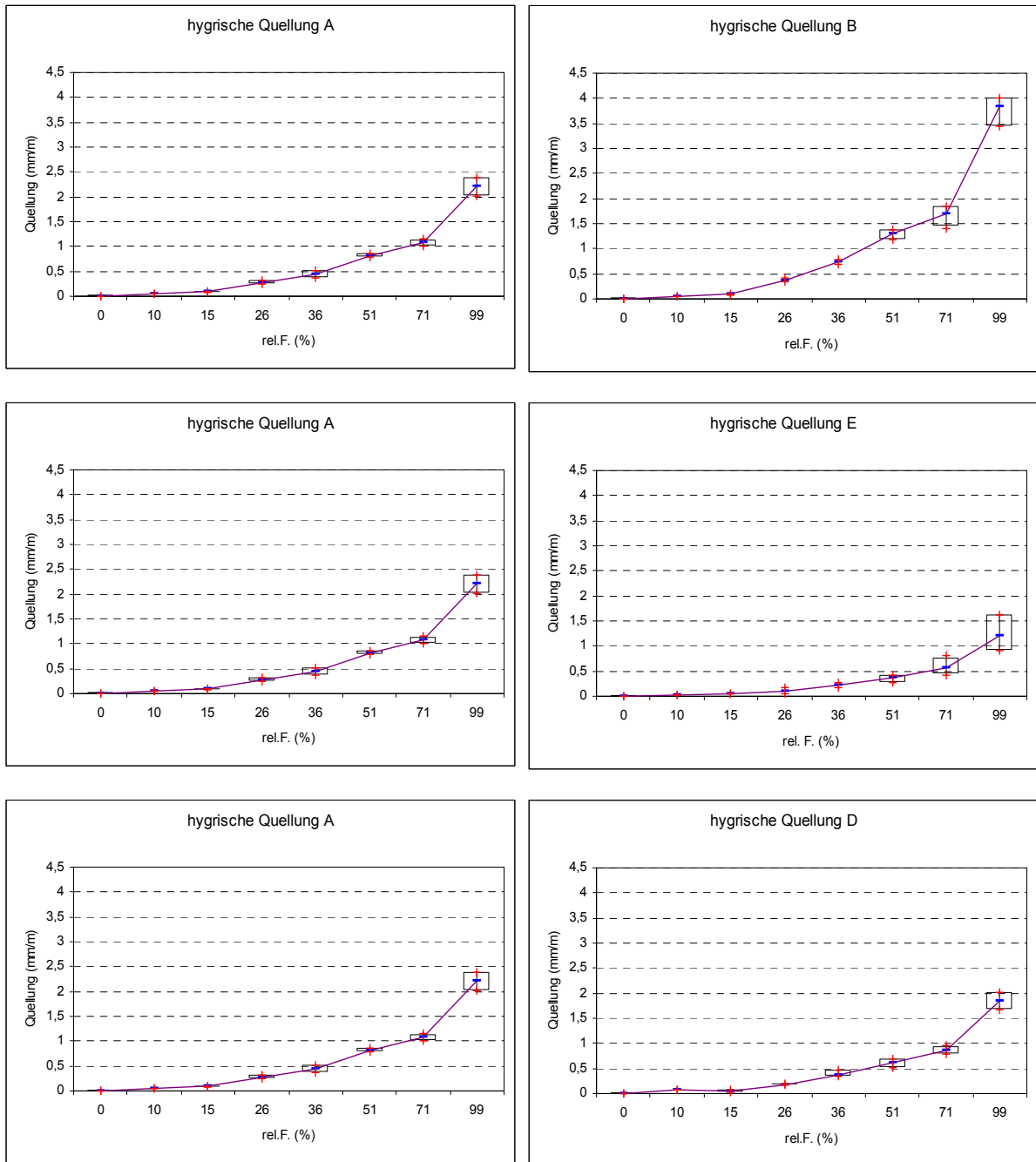


Abb.73 Hygrische Dehnung der Einzelproben von Serie A, B, E und D, zusammengefasst in Box & Whisker-Diagrammen für jede Befeuchtungsstufe. Beispiele der einfachen Festigung (B), der Tensidbehandlung (E) und der Kombinationsbehandlung (D) auf der rechten Seite werden direkt der unbehandelten Probenserie (A) auf der linken gegenübergestellt. Die geringe Balkenhöhe der Box & Whisker-Darstellung zeigt, dass die Messwerte der Einzelproben innerhalb der Serie sehr nahe zusammen liegen. Die Zusammenfassung zu Mittelwerten in Abb.72 erscheint damit gerechtfertigt. Die Einteilung der x-Achse ist nicht linear!

Die einfachen Tensidbehandlungen reduzieren die Quellung je nach Feuchtigkeitsbereich um 35 bis 60%. Bei den Kombinationsbehandlungen bleibt die Dehnung im Bereich der unbehandelten Proben (vgl.: Tab. 16.; Abb.72 und Abb.73).

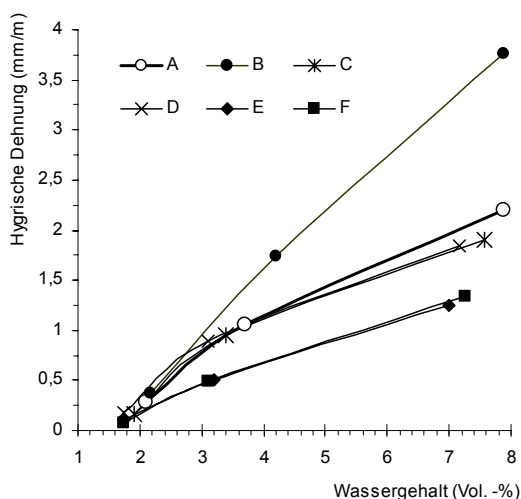
In der Betrachtung der Dehnkurven (Abb.72) sind grundsätzliche Übereinstimmungen bezüglich des Serienvergleiches und des Kurvenverlaufes mit den Ergebnissen der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme augenfällig (vgl.: Abb.59). Nach einem starken Anstieg im Trockenbereich flachen sich die Dehnkurven zwischen 40% und 65% Luftfeuchtigkeit ab, um dann im Feuchtbereich, parallel zur starken Wasseradsorption, wieder steil anzusteigen. Theoretisch müsste die Dehnkurve zwischen 0 und 15% rel. Luftfeuchtigkeit analog zur Wasserdampf-Adsorptionsisotherme konvex gekrümmt sein, doch dieser Bereich ist bei der Dehnmessung messtechnisch sehr schwer zu erfassen und soll an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden. Grundsätzlich verhält sich die Dehnung der Serien im hygrischen Bereich analog zur Wasseradsorption.

Beim genaueren Vergleich der Wasserdampf-Adsorptionsisothermen mit den Dehnkurven wird deutlich, dass sich in den behandelten Serien nicht nur das Volumen der Wasseradsorption, sondern auch die Quellreaktion des Materials verändert hat (vgl.: Abb.59 und Abb.72). So nähern sich die Adsorptionsisothermen an der Grenze zum überhygroskopischen Bereich wieder an, während die Unterschiede in den Dehnbeträgen im selben Bereich zunehmen. Ein weiterer Hinweis sind die Kurven der Kombinationsbehandlungen (Serie C und D). Ihr Adsorbatvolumen ist den einfachen Tensidbehandlungen (Serie E und F) sehr ähnlich. Doch die Dehnbeträge sind bei weitem höher als bei der einfachen Tensidbehandlung. Die Abhängigkeit der Dehnung von der adsorbierten Wassermenge wird in Abb.74 gezeigt. Bei gleicher Wasseraufnahme dehnen sich die Proben der gefestigten Serie B weit mehr als die unbehandelten Proben. Die Tensidbehandlung wiederum erreicht bei gleicher Wasseraufnahme eine Quellreduktion. In den Kombinationsbehandlungen gleichen sich die Effekte aus.

Die gesteigerte Quellung aufgrund der Geleinslagerung ist wahrscheinlich auf den Effekt des "eingeschränkten Quellraumes", wie er bei WENDLER (1996) beschrieben ist, zurückzuführen (Wendler, 1996a). Entsprechend der obigen Ergebnisse an gefestigter Erde (vgl.: Abb.74), beobachtet Wendler an tonigen Sandsteinen mit Kieselgelfestigung erhöhte Dehnraten bei gleicher Wasseraufnahme. Er erklärt den Effekt mit zusätzlichen Druckspannungen zwischen dem tonigen Mineralgefüge und dem Gel, das die Porenräume auskleidet. Ohne Gelfilm

können Tonmineralpakete an den Porenwänden während ihrer hygrischen Quellung widerstandsfrei in den freien Porenraum wachsen. Ist dieser Raum durch den Gelfilm versperrt, so baut sich ein Quelldruck auf, der sich in zusätzlicher Materialdehnung entladen muss (vgl. Kapitel 3.4)

Abb.74 Wassergehalt - Dehnung - Kurven aller Serien für den Feuchtigkeitsbereich zwischen 26% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit. Die Änderungen im Quellverhalten der behandelten Proben lassen sich nicht alleine mit der geänderten Hygroskopizität erklären.



Die Tensidbehandlung hingegen kann die hygrische Dehnung bei gleicher Wasseraufnahme verringern. Offensichtlich funktioniert die angestrebte Verringerung der osmotischen Quellung innerhalb der Mikroporosität dahingehend, dass in diese Poren weniger Wasser eindringen kann und dadurch der Quelldruck begrenzt bleibt (vgl.: Kapitel 4.3.3). Ob der Effekt in der Reduktion der hydratisierbaren Kationen oder in der Verbrückung der Mineraloberflächen über die Alkylketten der Tenside oder in beiden Funktionen der Tenside begründet ist, lässt sich hier nicht differenzieren.

Die Vorgaben zur Veränderung der Materialparameter an gefestigten Natursteinen besagen, dass sich die hygrische Dehnung im hygroskopischen und überhygroskopischen Bereich nicht behandlungsbedingt erhöhen sollte (Sasse, 1996). Die einfache Festigung mit Kieselsäureester (Serie B) entspricht nicht dieser Vorgabe. Dieser Behandlungstyp führt, bedingt durch die größeren Dehnungsraten, zu zusätzlichem mechanischen Stress im Luftfeuchtewechsel. Ob damit - trotz der gesteigerten Stabilität - die Verwitterungsanfälligkeit im Vergleich zur unbehandelten Erde zunimmt, könnte durch Befeuchtungs-/Trocknungszyklen im hygroskopischen Feuchtewechsel geklärt werden. Ein negativer Einfluss bei der einfachen Festigung ist ebenso wahrscheinlich wie der positive Einfluss durch die Behandlungstypen C, D, E und F, welche die hygrische Dehnung im Luftfeuchtigkeitsbereich reduzieren. Allerdings kann die tatsächliche Wirkung der veränderten Dehnbeträge nur unter Einbeziehung der Festigkeit und der Elastizität des behandelten Materials beurteilt werden (vgl.: Kapitel 4.3.6)

Bei den **Aufschlammversuchen** gemachte Beobachtungen werden anhand ausgewählter Photos in Abb.75 und Abb.76 demonstriert. Der hohe osmotische Druck im Mikroporenraum der Proben, kombiniert mit der geringen strukturellen Stabilität der Erde, führt im entionisierten Wasser zur sofortigen, "schlagartigen" Auflösung der unbehandelten Erde von Lintong (A). Die behandelten Proben bleiben stabil. Entsprechend der DIN 18 952 Blatt 2 ist die unbehandelte Erde als "leicht aufschlammbar" und für den Lehmabau unbrauchbar einzustufen. Alle behandelten Proben aber sind "schwer aufschlammbar" und damit für den Lehmabau geeignet.

Im Falle der Tensidbehandlung ist der osmotische Druck soweit reduziert, dass sich die Proben im Wasser nicht auflösen. Die Proben nehmen viel Wasser auf, werden dabei weich, bleiben aber in Form. Zieht man die hängende Scheibenprobe E (Abb.75) aus dem Wasser, so reißt die Probe aufgrund des hohen Eigengewichtes der vollgesogenen Probe ab. Andere Versuche haben gezeigt, dass auch die Zylinderproben der Serie E und F unter Wasser ihre Form behalten. An der Luft wiederum halten diese wassergesättigten Zylinder ihrem Eigengewicht nicht stand und sacken in sich zusammen. Bezüglich ihrer Stabilität bei Wasserangriff fanden sich für die Behandlungstypen E und F keine augenfälligen Unterschiede. Die strukturerhaltende Wirkung der Tenside in der Wasserlagerung ist ein deutliches Indiz dafür, dass tatsächlich Tonmineraloberflächen über die Alkylketten der Tenside verbunden wurden.

Die den tensidbehandelten Proben fehlende strukturelle Stabilität wird in Serie B, C und D über die Festigungsbehandlung erreicht. Die Proben bleiben unter Wasser vollkommen stabil. Klopft man nach mehrtägiger Wasserlagerung mit einem Bleistift auf die Proben, so halten sie mindestens demselben Druck stand wie eine unbehandelte trockene Erdprobe (vgl.: Abb.76). Nimmt man diese Proben aus dem Wasser, dann behalten sie ihre Form und trocknen scheinbar unbeschadet ab. Zwischen der einfachen Festigung (B) und den beiden Kombinationsbehandlungen (C und D) ergaben sich im Versuch keine qualitativen Unterschiede.

Zumindest bei einmaliger Wasserlagerung kann der stabilisierende Gelfilm die starken inneren Spannungen, die aufgrund des osmotischen Druckes in der einfach gefestigten Serie B zu erwarten sind, abfangen.

Bisherige Erfahrungen mit der Festigung der Adobe Wände in Fort Selden, New Mexico mittels Diisozyanaten und Kieselsäureester haben gezeigt, dass gefestigte Erde im größeren Maßstab (Dezimeterbereich) den Spannungen aus der hygrischen Dilatation nicht standhalten kann und bricht (Agnew, 2002). Auch kleine, gefestigte Proben halten vielfachen Wasserlagerungen nicht stand und brechen (Chiari, 2003).

Für die Kombinationbehandlungen (Serie C und D) konnte in den vorliegenden Aufschlammversuchen kein Vorteil gegenüber der einfachen Festigung beobachtet werden. Nachdem aber der osmotische Druck durch die Behandlung mit bifunktionalen Tensiden in diesen Serien entsprechend der einfachen Tensidbehandlung deutlich reduziert ist, liegt die Vermutung nahe, dass innerhalb der gefestigten Struktur der Kombinationsbehandlung während der Wasserlagerung weit weniger Spannungen auftreten als bei einer einfachen Festigung. Demzufolge kann man für die Kombinationsbehandlungen, verglichen mit der einfachen Festigung, eine weit bessere Stabilität und Haltbarkeit in Befeuchtungs-/Trocknungszyklen prognostizieren.

Mit den Aufschlammversuchen konnte gezeigt werden, dass es auch ohne das Einbringen eines Festigungsmittels, allein mit der Tensidbehandlung möglich ist, die Auflösung der Erde in Wasser zu verhindern, oder zumindest die Widerstandsfähigkeit gegen flüssiges Wasser deutlich zu steigern. Die Kombinationsbehandlungen scheinen im überhygroskopischen Feuchtigkeitsbereich weitaus vielversprechender für eine dauerhafte Stabilisierung der Erde zu sein als einfache Festigungen.

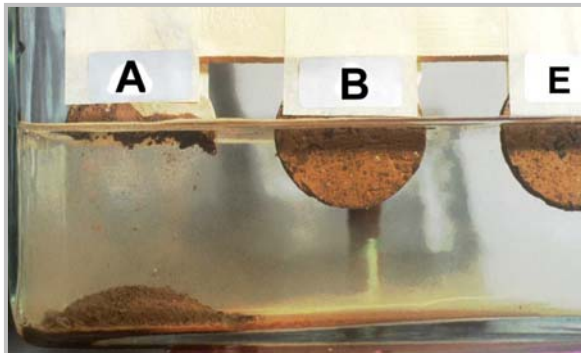
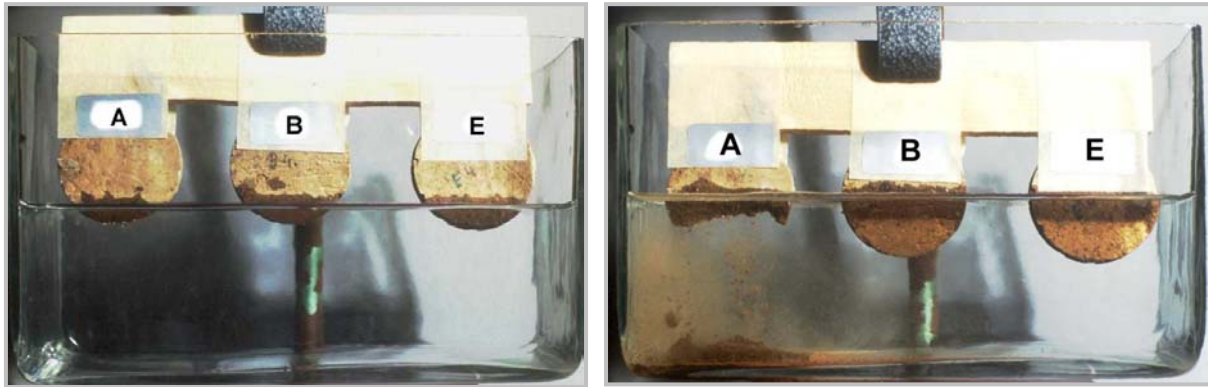


Abb.75 :Aufschlammversuch an hängenden Scheibenproben. Oben links / rechts: Die Proben werden langsam, dem Kapillarsaum folgend, ins Wasser getaucht. Während dem Eintauchen (etwa fünf Minuten) löst sich die unbehandelte Erde (A) bis 5 mm unter den Kapillarwassersaum kontinuierlich ab. Links: Situation nach einer Stunde hängend im entionisierten Wasser. Die gefestigte Probe (B) und die tensidbehandelte Probe (E) bleiben stabil.

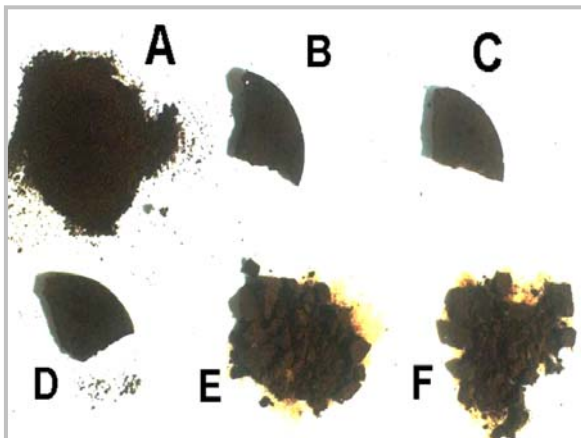
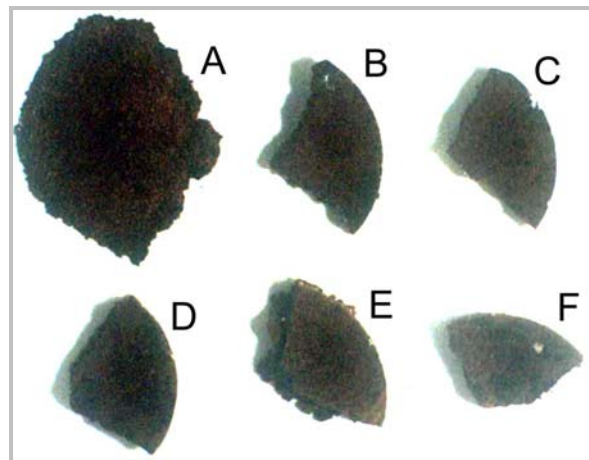
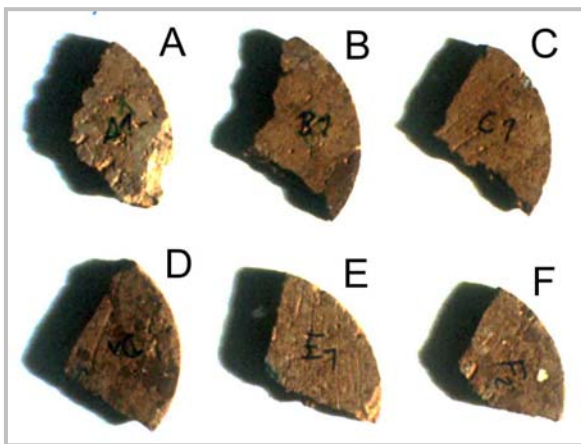


Abb.76 Lagerung von Scheibenprobensegmenten unter Wasser. Oben links: die trockenen Proben (Durchmesser der Proben ca. 2,5 cm); Oben rechts: nach 126 h Lagerung unter Wasser. Die unbehandelte Probe (A) löste sich in den ersten 60 Sekunden komplett auf. Nach einer Stunde war der Auflösungsprozess abgeschlossen. Auch die kleinen Ablösungen in der Probe E erfolgten bereits innerhalb der ersten Stunde der Lagerung unter Wasser. Links: Die Proben mit einfacher Tensidbehandlung (Serien E und F) zerfallen unter mechanischer Belastung zu groben Brocken.

4.3.6 Untersuchungen und Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit

Der Verlust der sensiblen Oberflächenstrukturen in der Ausgrabung der Terrakotta Armee ist maßgeblich auf mechanische Beanspruchungen beim Säubern (Fegen, Saugen, etc.) zurückzuführen (vgl.: Kapitel 1.2). Mit den Untersuchungen zur Festigkeit wird der Festigungserfolg der Behandlungen quantifiziert. Sie dienen zudem der Bewertung, ob die veränderten mechanischen Eigenschaften behandelte Oberflächen den gegebenen Belastungsanforderungen entsprechen und dennoch mit dem unbehandelten Substrat kompatibel sind.

Von den maßgeblichen Faktoren für die mechanische Festigkeit in porösen mineralischen Materialien, wie sie in (Schuh, 1987) ; (Sattler, 1992); (Alfes, 1989) beschrieben sind, könnten sich KSE- und Quellmindererbehandlung insbesondere auf die Porosität, die Zahl und Festigkeit der Kornbindungen und auf die Hohlraumfüllung mit flüssigen Phasen auswirken.

Zur Kennzeichnung der Festigkeit mineralischer Baustoffe dienen im allgemeinen die Prüfungen der Druck-, Biegezug - und Haftzugfestigkeit. Bei den meisten Gesteinen liegt das Verhältnis von maximaler Zugspannung und maximaler Druckspannung zwischen 1/15 und 1/30 (Alfes, 1989). Oberflächennahes Materialversagen dieser Materialien ist fast immer auf die Überschreitung von Scher- und Zugspannung zurückzuführen. Daher werden in der Natursteinkonservierung vorwiegend die Zugfestigkeiten und die Biegezugfestigkeiten als Kriterium für den Verwitterungsfortschritt und die Verwitterungsresistenz verwendet (Schuh, 1987); (Snethlage, 1991a).

Das Verhältnis von Zugfestigkeit und Druckfestigkeit in der Erde von Lintong ist im lufttrockenen Zustand ca. 1/3 (vgl.: Abb.87). HOUBEN (1994) gibt in seiner Zusammenstellung von Untersuchungen für 28 Tage alte, ungefestigte Stampferde mit Proctor-Verdichtung ein Verhältnis von 1/4 an. Hinsichtlich dieses ausgeglichenen Verhältnisses bei ungefestigten Erdmaterialien ist aber zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse aus einem einaxialen Druckversuch an Prismen ohne Querdehnungsbehinderung stammen. Bei derartigen Druckprüfungen an Prismen führt letztendlich auch die Überschreitung der Zugfestigkeit in der Querdehnung zum Versagen des Prüflings.

An den offenliegenden Oberflächen der Erdstrukturen, besonders an konvexen Oberflächen, Ecken und Kanten, liegen ebenfalls sehr geringe Querdehnungsbehinderungen vor. Auch bei einaxialer Druckbelastung an den Erdoberflächen wird die Überschreitung der Scher- und Zugfestigkeit quer zur Belastungsrichtung das Versagen des Materials auslösen. Um die schadigungsrelevanten Veränderungen der Kornkontaktbindungen möglichst direkt zu erfassen, stehen Änderungen in der Zugfestigkeit im Zentrum der Untersuchungen.

Weil der Lehm im Gegensatz zu den meisten Natursteinen nur über wenige feste Phasenkontakte verfügt und die Bindungskräfte der Koagulationskontakte vom Wasser sehr schnell gelöst werden, haben die Materialfeuchteschwankungen im Sorptionsfeuchtigkeitsbereich einen starken Einfluss auf die Materialfestigkeit. Diese feuchtigkeitsbedingte Festigkeitsveränderung muss bei der Bewertung des Festigungserfolges ebenfalls berücksichtigt werden.

Untersuchungsmethoden

Die Vorgaben der deutschen Lehmbauordnung oder vergleichbare Empfehlungen zur Festigkeitsprüfung von Lehmbaustoffen sind auf große Probenformate und Versuchsserien ausgelegt (Volhard, 1998); (Hakimi, 1996). Um Material zu sparen, wurde zur Messung der Zugfestigkeit die biaxiale Biegezugmessung an Probenscheiben angewandt. Mit Ultraschallmessungen und oberflächlichen Ritztests sollte eine qualitative Differenzierung des Feuchtigkeitseinflusses auf die mechanische Festigkeit der Erde erreicht werden.

Biaxiale Biegezugfestigkeit:

In diesem Prüfverfahren wird eine flache Probenscheibe auf eine ringförmige Metallschneide (Radius: b) gelegt (Abb.77). Nun wird die Probe von oben mit einer kleineren, ringförmigen Metallschneide (Radius: a), die konzentrisch zur unteren ausgerichtet ist, mit konstanter Geschwindigkeit belastet. Als biaxiale Biegezugfestigkeit σ_{bz} wird in diesem Prüfverfahren die erreichte maximale Biegespannung definiert, die an der Scheibe durch die eingeleitete Last erzeugt wird (Sattler, 1992). Bei der Prüfung der biaxialen Biegezugfestigkeit wird der Probekörper einer gleichzeitig wirkenden Druck-, Scher- und Zugspannung ausgesetzt. Der Bruch tritt aufgrund des positiven Verhältnisses zwischen Druck- und Zugfestigkeit beim Überschreiten der Zugfestigkeit ein (Sattler, 1992). Dabei entsteht auf der Unterseite der Scheibe ein Bruchbild aus radialstrahlig angeordneten Rissen. Bei der Messung wird der Verlauf von Kraft und Verformung aufgezeichnet (Abb.80). Aus der Bruchkraft (F_{max}) wird die Biegezugfestigkeit σ_{bz} errechnet (vgl.: Formel unten). Aus dem linearen Bereich der Belastungskurve wird der statische E-Modul der Biegezugprüfung (E_{bz}) berechnet (vgl.: Formel unten).

$$\sigma_{bz} = \frac{3 \cdot F_{max}}{4 \cdot \pi \cdot d^2} \cdot \left[2 \cdot (1 + \nu) \cdot \ln \frac{a}{b} + \frac{(1 - \nu) \cdot (a^2 - b^2)}{a^2} \cdot \frac{a^2}{r^2} \right]$$

- F_{max} : maximale Kraft auf dem Belastungsring (N)
- d: Dicke der Probenscheibe (mm)
- ν : Poissonzahl (0,25)
- a: Radius des Auflageringes (mm)
- b: Radius des Belastungsringes (mm)
- r: Radius der Gesteinsscheibe (mm)

$$E = \frac{1,5 \cdot F}{f_0 \cdot d^3} \cdot (1 - \nu^2) \cdot \left[b^2 \cdot \ln \frac{b}{a} + \frac{(a^2 - b^2) \cdot (3 + \nu)}{2 \cdot (1 + \nu)} \right]$$

- F: Kraft auf dem Belastungsring (N)
- f_0 : Durchbiegung der Probenscheibe (mm)
- d: Dicke der Probenscheibe (mm)
- a: Radius des Auflageringes (mm)
- b: Radius des Belastungsringes (mm)
- ν : Poissonzahl (0,25)

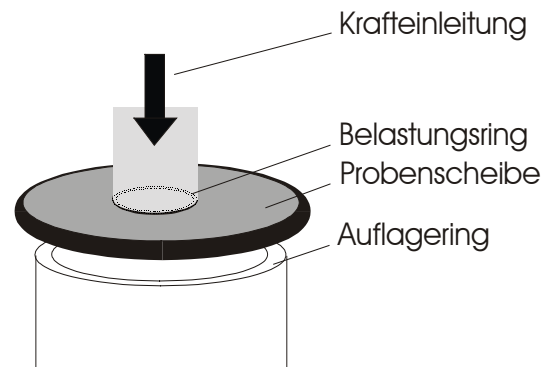


Abb.77 Skizze zum Prinzip zur Prüfanordnung der biaxialen Biegezugfestigkeit

Die Biegezugmessungen wurden an behandelten und unbehandelten Scheibenproben (Sc vgl.: Tab. 11:) an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick (Typ: ZWICK/Z010) mit folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

Radius Belastungsring (a):	6,5 mm
Radius Auflagering (b):	19,5 mm
Vorkraft:	5,0 N
Prüfgeschwindigkeit:	0,5 mm/min
Querdehnungszahl (ν):	0,25

Die Verformung (Durchbiegung f_0) wurde mit einem Längenaufnehmer (System Haidenhain) in der Scheibenmitte an der Unterseite der Probe aufgenommen. Die Probenscheiben waren bei der Messung bis zur Gewichtskonstanz in 40% rel. F. und 21°C konditioniert.

Ultraschallmessung:

Die Ultraschallgeschwindigkeitsuntersuchung ist eine zerstörungsfreie Methode zur Beurteilung mechanischer Eigenschaften poröser Materialien. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschall in einem elastischen Medium ist von dessen Rohdichte und Steifigkeit abhängig. Wird zur Charakterisierung der Steifigkeit das E-Modul benutzt, so gilt, dass die Schallgeschwindigkeit um so höher ist, je größer das E-Modul ist und je geringer die Dichte ist. Für die Berechnung der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l gilt die Gleichung:

$$v_l = \sqrt{\frac{E \cdot (1 - \mu)}{\rho \cdot (1 - 2 \cdot \mu) \cdot (1 + \mu)}} \quad \text{wobei: } E = \text{E-Modul}; \quad \rho = \text{Roh-Dichte}; \quad \mu = \text{Querdehnungszahl}$$

Seit die Ultraschallmessung in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Mamillan in die Praxis der Natursteinbewertung und Denkmalpflege aufgenommen wurde, kommt sie in vielen Bereichen der Steinkonservierung zum Einsatz (Risserkennung, Verwitterungsbewertung, Festigkeitskontrolle etc.) (Mamillan, 1958), (Laurenzi-Tabasso, 1988). Für verschiedene Kalksteine und auch für Sandsteine wurden lineare Korrelationen von Ultraschallgeschwindigkeit zu Porosität, Dichte und Druckfestigkeit gefunden (Bartsch, 1989); (Lissenko, 1998). Bei Marmoren, Kalksteinen und auch Sandsteinen existieren viele US-Referenzwerte, so dass für Marmore sogar Klassifikationen der Gefügeschädigung über Ultraschalllaufzeiten erarbeitet wurden (Köhler, 1991); (Simon, 2001).

Für Erde oder Adobe liegen bisher keine US-Referenzwerte vor. Aufgrund der geringeren Dichte und der niedrigen Elastizität der Erde ist die Signaldämpfung viel stärker als bei Stein. An größeren Objekten kann das Signal zusätzlich durch Trocknungsrisse oder Zonen erhöhten Wassergehaltes gestört werden, so dass die Methode nur an Erdkörpern mit eingeschränkten Messdistanzen (< 1m) gut einsetzbar ist. Zur Bearbeitung ungestörter Laborproben bietet sich die Methode aber an. Als zerstörungsfreie Prüfmethode ermöglicht sie den Nachweis von örtlichen und zeitlichen Veränderungen im Material. Neben der herkömmlichen Bestimmung der Longitudinalwellengeschwindigkeit wurde an den Erdproben auch die sog. Dehnwellenmessung zur Ermittlung des dynamischen Elastizitätsmoduls eingesetzt.

Longitudinalwellenmessung:

Der wichtigste Parameter bei der Ultraschallmessung ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle (v_l). Sie wird auch Primärwelle oder p-Welle genannt. Die Materieschwingung dieser Welle liegt parallel zur Ausbreitungsrichtung. Das Ausbreitungsmedium der Longitudinalwelle muss unendlich sein (d.h. in der Praxis, dass die Durchmesser des durchschallten Materials mindestens das 1,5-fache der Wellenlänge λ betragen müssen (Rentsch, 1961). Weil sich dieser Wellentyp schneller ausbreitet als gleichzeitig ausgesendete Transversalwellen (Scherwellen) oder Oberflächenwellen - deren Materieschwingung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientiert ist -, ist die Longitudinalwelle in isotropen Medien, unabhängig von der Geometrie des durchschallten Objektes, immer das erste ankommende Signal. Die Messung der Longitudinalwellengeschwindigkeit im Prinzip der Transmissionsmessung ist der einfachste Typ der Ultraschallmessung und hat sich aufgrund seiner universellen Einsetzbarkeit in der Konservierungswissenschaft am besten durchgesetzt. Die Ultraschallaufzeit wird aus der Messtrecke und der Signallaufzeit berechnet (vgl.: Abb.78).

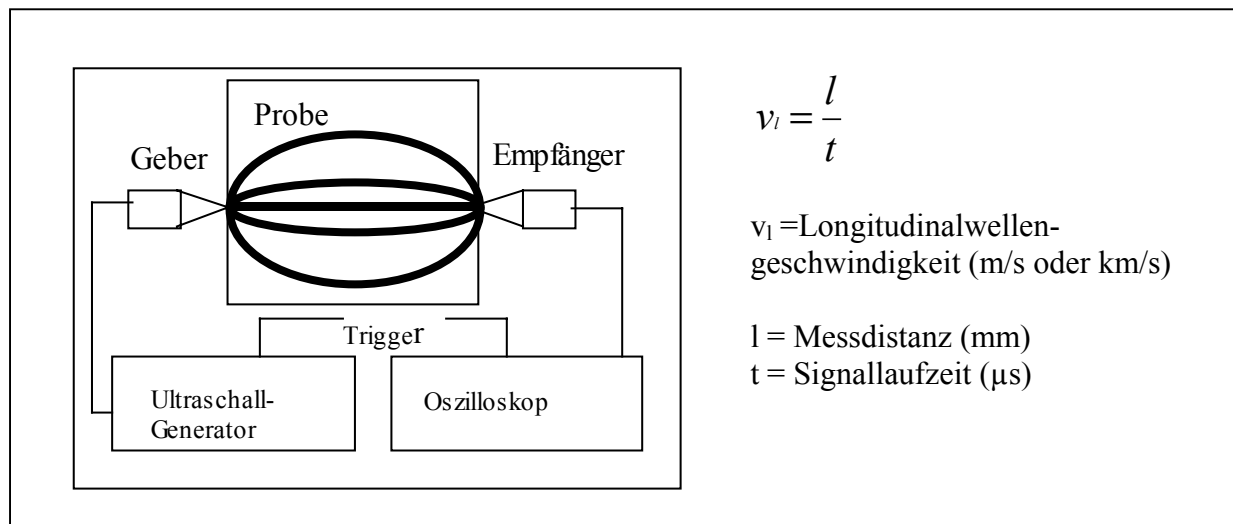


Abb.78 Prinzip der Ultraschalltransmissionsmessung (Abbildung nach (Simon, 2001))

Die Messungen wurden mit einem Ultraschallgenerator vom Typ USG 30 der Fa. Krompholz Geotron Elektronik unter Anwendung eines spitzen 350 kHz Gebers (Typ UPG-T) und eines spitzen Empfängers (Typ USE-T) durchgeführt. Das Empfangssignal wurde mit dem von Geotron Elektronik empfohlenen Signalverstärker verbessert. Zur Ankopplungsverbesserung wurde elastisches Silikon (Plastikferment) verwendet. Eine spezielle Messvorrichtung, die dem Typ UMV 10 der Fa. Geotron Elektronik entspricht, ermöglichte eine genaue Positionierung der Probekörper zwischen den Schallköpfen sowie eine reproduzierbare Einstellung des Ankopplungsdrucks der Prüfköpfe an die Proben. Das Oszilloskop ist mit einem Computer verknüpft, so dass die Messdaten gespeichert und mit der Software LightHous 2000-SM nachbearbeitet werden konnten. Der Messfehler bei dieser Messanordnung liegt unter 5%.

Die Longitudinalwellengeschwindigkeit wurde an allen Säulenproben (vgl.: Tab. 11:) bei verschiedenen Feuchtegehalten jeweils einmal in der vertikalen und zweimal im mittigen Durchmesser der Probe bestimmt.

Dehnwellenmessung

Die Dehnwellenmessung wurde erst vor kurzem zur Ermittlung der Elastizitätsmodule in Baustoffen zur Anwendungsreife gebracht. Die Theorie der Dehnwellenmessung wird von (Erfurt, 1996) ausführlich beschrieben. Dehnwellen oder Stabwellen sind eine spezielle Form der Oberflächenwelle. Sie entstehen, wenn die Querabmessung des durchschallten Probekörpers deutlich kleiner und die Probenlänge größer als die Wellenlänge λ der Longitudinalwelle ist.

Der Vorteil der Dehnwellenmessung im Vergleich zur Elastizitätsbestimmung aus der Longitudinalwellenmessung ist, dass die Dehnwellengeschwindigkeit nur vom Youngschen E-Modul und von der Rohdichte des Materials abhängig ist. Sie berechnet sich für stabförmige Körper aus folgender Formel:

$$v_D = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

$v_D =$	Dehnwellengeschwindigkeit
$E =$	E-Modul
$\rho =$	Rohdichte

Die vorherige Annahme einer theoretischen Querdehnungszahl μ ist bei dieser Ultraschallmessmethode nicht mehr notwendig.

Das Hauptanwendungsgebiet des Dehnwellenmessverfahrens besteht in der Bestimmung von elastischen Kennwerten wie der US-Geschwindigkeit [V_P , V_D , V_S , V_R], der Querdehnungszahl μ und des E- und G-Moduls an genormten Probekörpern. Bei der Messung werden spezielle Dehnwellenprüfköpfe eingesetzt [Geber / Nehmer], die eine synchrone Erzeugung und Erfassung kurzweiliger Longitudinal- und langweiliger Dehnwellensignale ermöglichen. Aus dem Verhältnis dieser Wellengeschwindigkeiten erfolgt die Bestimmung der Querdehnungszahl, die zur weiteren Berechnung von elastischen Kennwerten verwendet werden kann. Theoretische Überlegungen und die praktischen Erfahrungen aus Baustoffuntersuchungen zeigen, dass die Probengeometrie für quadratische und kreisförmige Querschnitte einen Schlankheitsgrad von 1 zu 2 bis 1 zu 4 haben sollte.

Die speziellen Ultraschallprüfköpfe UPG-D und UPE-D arbeiten im Frequenzbereich zwischen 20kHz und 100kHz. Die Wellenlänge λ der Longitudinalwelle ist abhängig von ihrer spezifischen Geschwindigkeit im Medium und von der Frequenz f des emittierten Signals. Sie berechnet sich nach der Formel: $\lambda = v_l / f$. Bei einer durchschnittlichen Longitudinalwellengeschwindigkeit von 1500 m/s in der Erde von Lintong ergeben sich für die Frequenzbreite der UPG/ED Schallköpfe Wellenlängen zwischen 7,5 cm und 1,5 cm. Damit eignen sich die Maße der meisten Säulenproben für die Dehnwellenmessung mit UPG-D und UPE-D.

Für die Bestimmung des dynamischen E-Moduls mit der Dehnwellenmessung ist - abgesehen von den Schallköpfen - dieselbe Gerätschaft eingesetzt worden wie bei der Longitudinalwellenmessung. Allerdings arbeiteten wir auf Anraten des Herstellers ohne Verstärker und ohne Kopplungsmittel. Die Signaldaten wurden mit der Software LightHouse ausgewertet. Die Messungen führten wir an ausgewählten Säulenproben aller Behandlungsreihen in drei Feuchtigkeitsbereichen durch.

Dieselben Proben wurden direkt nach der Dehnwellenmessung der Prüfung ihres Ritzwiderstandes unterzogen.

Ritzwiderstandsmessung:

Die vorgestellten standardisierten Methoden zur Beurteilung der behandlungsbedingten mechanischen Eigenschaftsveränderungen produzieren quantifizierbare Absolutwerte und ermöglichen somit den Vergleich mit anderen Materialien und anderen Behandlungsmethoden. Die dabei ermittelten Festigkeitswerte sind jedoch vor dem Hintergrund der universalen Vergleichbarkeit soweit abstrahiert, dass sie keine direkten Aussagen über die tatsächliche Abrasionsresistenz der behandelten Oberflächen zulassen. Die Messung der Oberflächenhaftzugfestigkeit ist aufgrund der notwendigen Probenanzahl, der nötigen Probengröße und der geringen Zugfestigkeiten nicht praktikabel. Bei HOUBEN, 1996 wird ein Abrasionstest für Lehmziegel vorgestellt. Dabei wird ein Metallbesen mit definiertem Gewicht (6 kg) gleichmäßig über die Lehmziegeloberfläche gezogen. Die Materialabrasion pro fünfzig Besenstriche wird durch Wiegen des Staubes ermittelt. Diese Methode ist für Proben mit Ziegelabmessungen konzipiert, kommt aber der Problemstellung für die exponierten Erdstrukturen im Museum der Terrakottaarmee soweit nahe, dass sie in abgewandelter Form sicherlich einsetzbar wäre.

Für die Bewertung von Behandlungsunterschieden bieten qualitative Tests den Vorteil, dass die Methode auf die materialspezifischen Belastungsgrenzen eingestellt werden kann, so dass unter Umständen viel feinere Differenzierungen der zu bewertenden Festigkeitskriterien erreicht werden als dies mit Normversuchen möglich ist.

Zum qualitativen Vergleich der mechanischen Festigkeit der Oberflächen wurden die Säulenproben einem Ritztest unterzogen. Dabei wird eine Spitze mit definierter Normalbelastung in gleichmäßiger Geschwindigkeit über die Probenoberfläche gezogen. Der Versuchsaufbau ist in Abb.79 gezeigt. Die in der Bewegung auftretenden Druck-, Schub-, Zug- und Scherspannungen sind nicht quantifizierbar.

(Bei 0,25mm² Auflastfläche an der Spitze ergäbe sich für die Probe eine Druckspannung von 6,8 N/mm². Die Druckfestigkeit der Erde liegt bei 1 bis 2 N/mm² (vgl.: Abb.87). Taucht die gesamte Spitze in die Probe ein, vermindert sich aufgrund der vergrößerten Auflagefläche (10,97 mm²) die Druckspannung auf 0,15 N/mm²).

Die Festigkeitsunterschiede der Oberflächen können anhand der Tiefe und der Breite der gezogenen Furche verglichen werden.

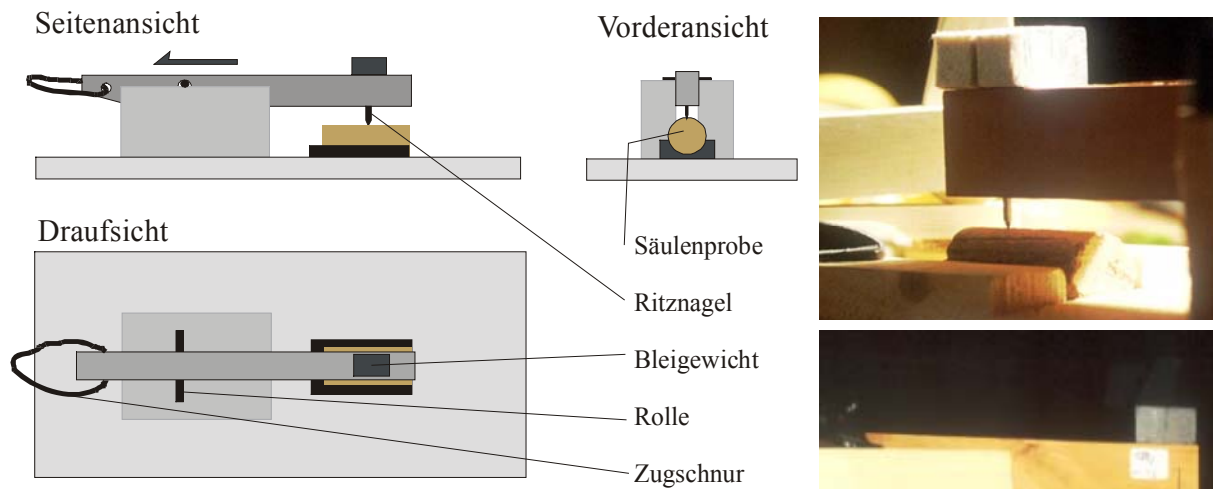


Abb.79 Skizze und Fotos zum Versuchsaufbau bei der Ritzprüfung an konditionierten Säulenproben. Die Erdsäulen sind ca. 5 cm lang. Der Ritznagel aus Stahl hat 2,5 mm Durchmesser und ist zu einem geraden Kreiskegel mit 53° Spitzenwinkel geschliffen. Er steht senkrecht zur Probenflanke und wird mit $1,7N \pm 0,05N$ Gewichtskraft auf die Probe gedrückt. An der Zugschnur wird der Holzbalken mit dem Ritznagel in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 0,025 m/s über die Probe gezogen.

Untersuchungsergebnisse

Die Biegezugversuche wurden an jeweils vier Scheiben jeder Serie nach Konditionierung bis zur Gewichtskonstanz in 40% rel.F. und 21°C durchgeführt. Das entspricht je nach Behandlungstyp einem Wassergehalt zwischen 1,3 und 1,9 Gew. %. Einige Proben konnten nicht erfolgreich geprüft werden, da sie bereits vor der Messung einen Riss hatten oder beim Einspannen in die Messvorrichtung zerbrachen. In Abb.80 sind die Belastungs-/Dehnungskurven der erfolgreich geprüften Scheiben abgedruckt. Im unteren Bereich des Kurvenanstiegs befindet sich das Material im linearen Elastizitätsbereich. Die Dehnung ist entsprechend dem Hookeschen Elastizitätsgesetz direkt proportional zur eingebrachten Kraft. Im unteren Drittel dieses linearen Bereiches wird die Steigung für die Berechnung des E-Moduls abgelesen. Wird die Belastung erhöht, so beginnt die Erdprobe irreversibel durch plastisches Fließen nachzugeben. Am Scheitelpunkt der Kurve bricht die Probe. Hier wird die Kraft F_{max} für die Berechnung der Biegezugfestigkeit σ_{Bz} abgelesen. Obwohl die Höhe des Scheitelpunktes nicht mit der Biegezugfestigkeit der Probe gleichgesetzt werden darf, weil die unterschiedlichen Dicken der Proben nicht berücksichtigt sind, wird bereits bei diesem Messprotokoll deutlich, dass die gefestigten Proben höhere und steilere Belastungs-/Dehnungskurven haben als die nicht gefestigten Serien. Die Festigung führt also zu einer deutlichen Erhöhung der Bruchkraft und der Elastizität der Probe.

Weder innerhalb der gefestigten Serien noch innerhalb der ungefestigten Serien konnte ein signifikanter Unterschied im Biegezugverhalten der Einzelscheiben festgestellt werden.

Demzufolge wurden die sechs Serien für die statistische Auswertung in den Gruppen ungefestigt (A/E/F) und gefestigt (B/C/D) zusammengefasst (vgl.: Abb.81).

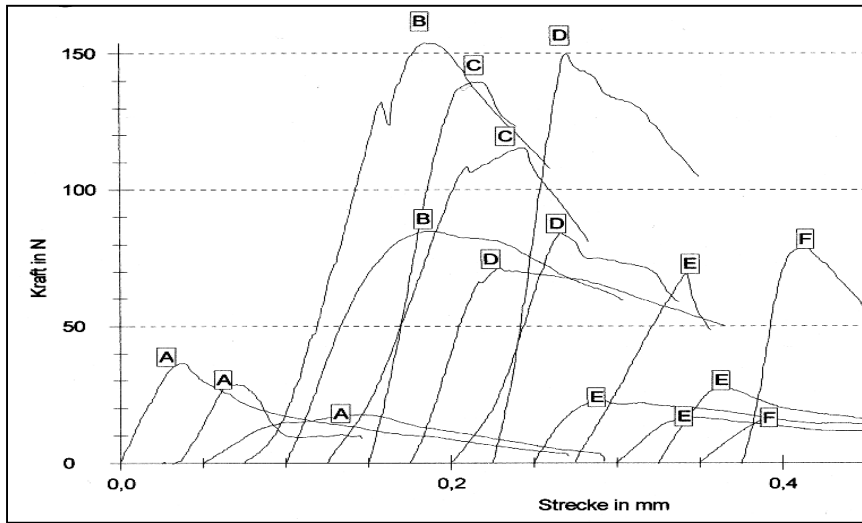


Abb.80 Verformungskurven aus den Messungen der biaxialen Biegezugfestigkeit an behandelten und unbehandelten Proben. Die Serienzugehörigkeit ist am Scheitelpunkt der Kurve notiert. An diesem Punkt wird auch die Bruchkraft F_{max} für die Berechnung der Biegezugfestigkeit abgelesen. Der E-Modul wird aus dem unteren linearen Anstieg der Kurve berechnet.

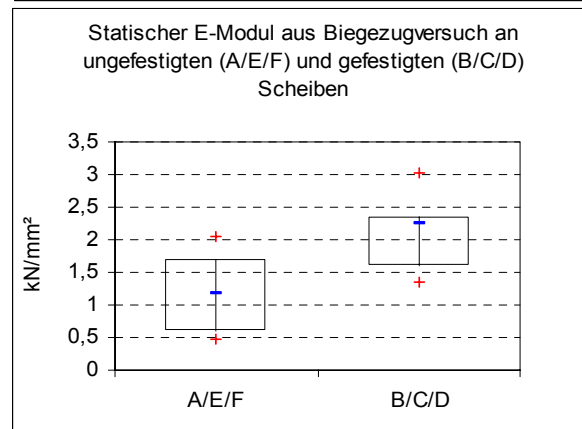
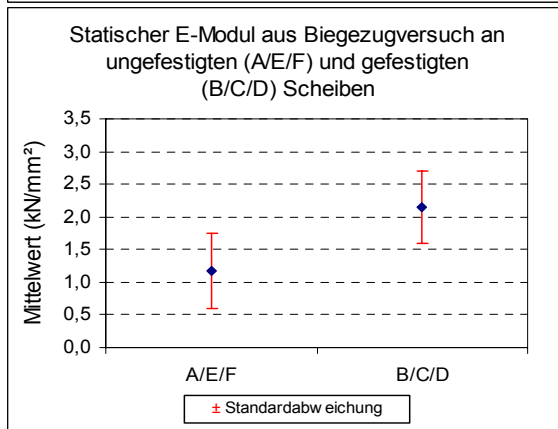
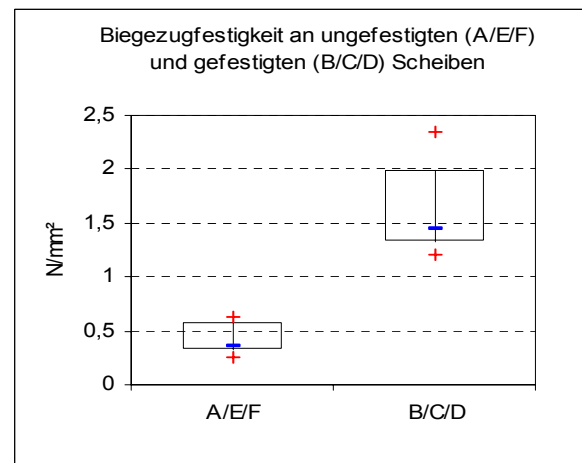
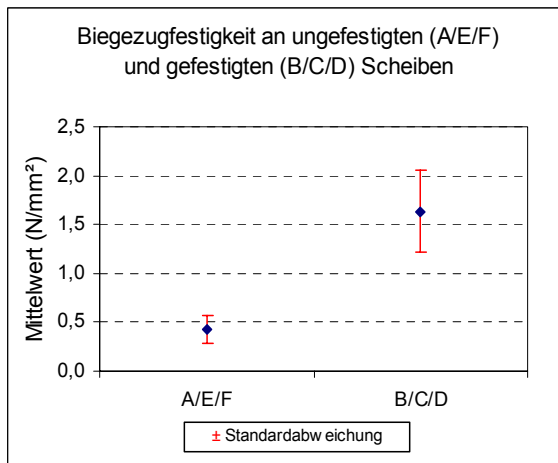


Abb.81 Oben: Statistische Auswertung der biaxialen Biegezugfestigkeiten (links: Mittelwerte mit Standardabweichung; rechts: Gauss'sche Verteilungskurve im Box&Whisker – Diagramm)
Unten: Statistische Auswertung des statischen E-Moduls (links: Mittelwerte mit Standardabweichung; rechts: Gauss'sche Verteilungskurve im Box&Whisker – Diagramm)

Der Ausgangswert der mittleren biaxialen Biegezugfestigkeit an ungefestigten Proben ist mit $0,43 \text{ N/mm}^2$ sehr gering (Abb.81). Er liegt aber sehr nahe an den Werten, die Micoulitsch, (1996) mit der uniaxialen Biegezugprüfung an Stampferdeprismen aus Lintong ermittelt hat (vgl.: Abb.87). Weil die Trockenbiegefestigkeit kein wichtiger Kennwert für Baulehme ist, bei denen es vor allem auf die Druckfestigkeit ankommt, sind in der Literatur nicht viele Vergleichswerte für die Biegezugfestigkeit von Lehm zu finden. Die wenigen vergleichbaren Messungen an schluffigen und tonigen Lehmputzen haben ebenfalls Biegezugfestigkeiten zwischen $0,4$ und $0,8 \text{ N/mm}^2$ ergeben (Böttger, 1999); (Minke, 1995). Die Trockenbiegezugfestigkeit bei Lehmen wird stark vom Tonmineralgehalt bestimmt. HOFMANN (1967) weist zudem für die Trockenbiegefestigkeit an Tonen einen direkten Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Kationenaustauschkapazität der Tonminerale nach.

Die Festigung mit KSE führt zur Steigerung der mittleren Biegezugfestigkeit um den Faktor 3,8 auf $1,64 \text{ N/mm}^2$. Mit Rücksicht auf die Wahrung der mechanischen Kompatibilität zwischen ungefestigtem und gefestigtem Material, empfehlen SASSE & SNETHLAGE (1996) und SNETHLAGE (2002) für Steinfestigungen, dass der Anstieg der Druck-, Zug- oder Biegefestigkeit vom ungefestigten Material zum gefestigten Material den Faktor 1,5 nicht überschreiten soll. Demnach gilt grundsätzlich die Regel:

$$(\beta_{\text{(behandelt)}} - \beta_{\text{(unbehandelt)}}) / \beta_{\text{(unbehandelt)}} < 0,5$$

Bezüglich des Festigkeitsanstieges kann man bei der Behandlung der Erde mit F300E von einer deutlichen Überfestigung sprechen. Allerdings ist im Fall der Erde zu berücksichtigen, dass die feuchtigkeitsbedingten Festigkeitsdifferenzen im unbehandelten Material in derselben Größenordnung liegen. Die Festigkeitszunahmen innerhalb des hygroskopischen Bereiches (0 - 6 Gew. % Wassergehalt) in Abb.87 zeigen für die Druckfestigkeit eine Steigerung um den Faktor 0,75 bis 1,2. Die Biegezugfestigkeit ändert sich in diesem Feuchtigkeitsbereich sogar um den Faktor 2,2 bis 3,3. Bei Schilfsandsteinen hingegen ändert sich die biaxiale Biegezugfestigkeit im Sorptionsfeuchtebereich nur um den Faktor 0,4 (Sattler, 1992). Hier stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der Vorgaben aus der Steinkonservierung.

Das statische E-Modul der ungefestigten Proben liegt bei Werten um $1,2 \text{ kN/mm}^2$. Vergleichswerte für das statische E-Modul an trockenen Lehmproben liegen zwischen 1 und 6 kN/mm^2 (Böttger, 1999). Das Statische E-Modul aus der Biegezugmessung erhöht sich durch die KSE-Festigung von $1,2$ auf $2,2 \text{ kN/mm}^2$ (Abb.81). Das ist ein Anstieg um den Faktor 1,8. Die genannten Vorgaben zur Natursteinfestigung verlangen: $E_{\text{(behandelt)}} \leq 1,5 E_{\text{(unbehandelt)}}$. Die festigungsbedingte Erhöhung des Elastizitätsindexes fällt also weitaus geringer aus als die Erhöhung der Bruchfestigkeit. Bezüglich der Verwitterungsmechanismen ist die Veränderung der Elastizität der wichtigere Faktor für die mechanische Kompatibilität zum unbehandelten Material.

Das Verhältnis von Bruchfestigkeitsveränderung und Elastizitätsveränderung wird für die Dauerhaftigkeit von Natursteinfestigungen ebenfalls als wichtiges Bewertungskriterium postuliert. In SASSE & SNETHLAGE (1996) wird folgende Forderung aufgestellt:

$$E_{(\text{behandelt})} / E_{(\text{unbehandelt})} \leq \beta_{(\text{behandelt})} / \beta_{(\text{unbehandelt})}$$

Für die obigen Ergebnisse ergibt dieses Verhältnis $1,8 \leq 3,8$. Somit ist das Verhältnis von Festigkeit und Elastizität bei der Festigung sogar verbessert.

Die spezifische Dehnung ε ($\Delta x/x$) wird in Anlehnung an das Hook'sche Gesetz aus dem Verhältnis von Bruchspannung und E-Modul der Scheibenproben berechnet: $\varepsilon = \beta_{Bz} / E_{Bz}$. Sie repräsentiert die obere Grenze der elastischen, reversiblen Dehnung. Die Überschreitung der spezifischen Dehnung führt langfristig zur irreversiblen Deformation, die im allgemeinen als Beginn und Ursache von Materialablösungen und Verwitterung angesehen wird (Snethlage, 2002). Der Zusammenhang zwischen Bruchspannung, Bruchdehnung, E-Modul und spezifischer Dehnung wird in Abb.82 verdeutlicht.

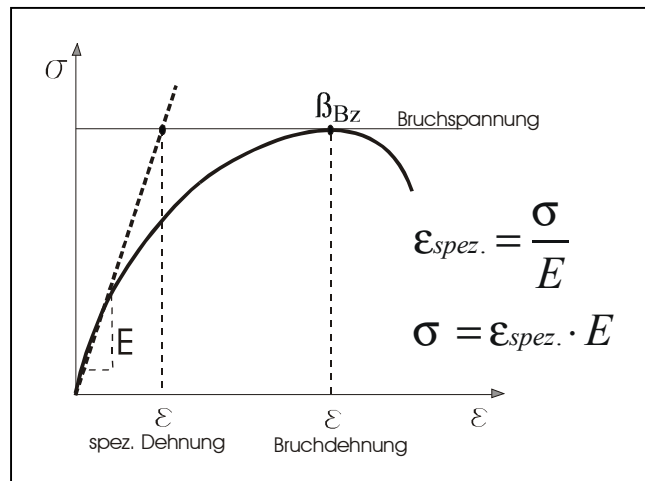


Abb.82 Der Zusammenhang zwischen Bruchdehnung, spezifischer Dehnung, Bruchspannung und E-Modul am Beispiel einer Spannungs-Dehnungs-Kurve.

Der Zusammenhang zwischen Bruchfestigkeit und Elastizität der Scheibenproben ist in Abb.83 und Abb.84 graphisch dargestellt. Die mittlere spezifische Dehnung erhöht sich für die gefestigten Proben von 0,33 auf 0,77‰. Im Mittel können die gefestigten Proben damit mehr als den doppelten Dehnbetrag elastisch abfangen.

Dass dieser Zusammenhang auch für die Bruchdehnung gilt, ist an den direkten Messwerten in Abb.84 abzulesen. Dabei ist zu beachten, dass die Bruchdehnung in % angegeben ist. Sie übertrifft die elastische spezifische Dehnung um mehr als eine Potenz.

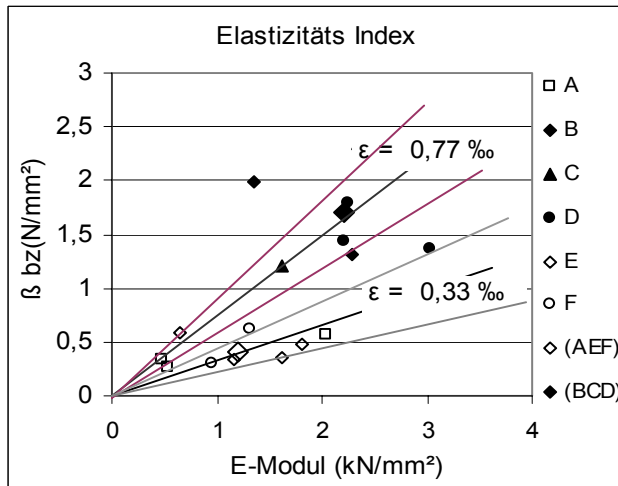


Abb.83 Verhältnis zwischen dem statischen Elastizitätsmodul und der Biegezugfestigkeit in gefestigten (B, C, D) und ungefestigten (A, E, F) Proben. Die mittlere spezifische Biegedehnung ε – die Obergrenze der elastischen Dehnung - erhöht sich von 0,33 ‰ +/- 0,1‰ auf 0,77 ‰ +/- 0,1‰.

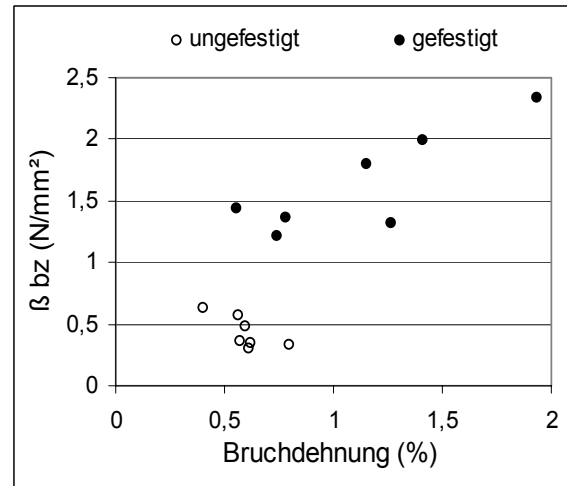
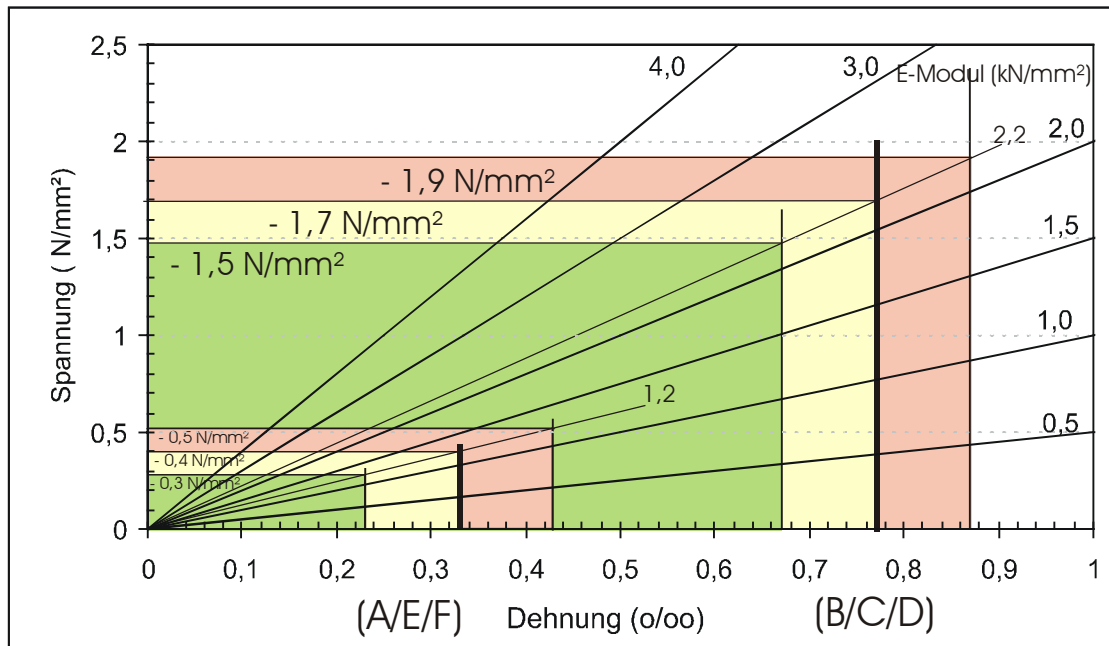


Abb.84 Verhältnis von Biegezugfestigkeit (β bz) und Dehnung beim Bruch der Biegezugproben. Die gefestigten Proben können trotz erhöhtem E-Modul im Mittel etwa der doppelten Verformungen standhalten.

Für die **Verwitterungsanfälligkeit** der Erde in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee sind insbesondere **Materialspannungen** von Bedeutung, die während der **hygrischen Dehnung** bei Luftfeuchtigkeitsschwankungen entstehen. Wenn diese hygrischen Materialdehnungen die spezifische Dehnung regelmäßig überschreiten, kann das zu Entfestigungen im Mineralgefüge führen. In Abb.85 ist die spezifische Dehnung der gefestigten und der ungefestigten Serien einschließlich ihrer Schwankungsbreite in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm eingezeichnet (Layout der Grafik nach SNETHLAGE, 2002). Entsprechend der angetragenen E-Module (A/E/F: 1,2kN/mm²; B/C/D: 2,2kN/mm²) ist an der Y-Achse für die ungefestigten Serien ein spezifischer Spannungsbereich bis 0,5N/mm² und für die gefestigten Serien ein spezifischer Spannungsbereich bis 1,9N/mm² angetragen. Innerhalb dieser Bereiche besteht - entsprechend der Theorie der spezifischen Dehnung - keine Gefahr der Gefügeentfestigung (Snethlage, 2002). In der zugehörigen Tabelle sind für jede Serie die spezifischen Materialspannungen aufgelistet, die bei der hygrischen Dehnung in verschiedenen, relevanten Luftfeuchtigkeitsbereichen entstehen (Abb.85). Die spezifischen Materialspannungen berechnen sich aus dem Produkt von hygrischer Dehnung (‰) (vgl.:Tab. 16:) und E-Modul. Werte, die über den Bereich der spezifischen Materialspannung hinausgehen und daher zur Gefügeentfestigung führen könnten, sind rot markiert.



Luftfeuchtewechsel	rel F. (%)	Spannung (N/mm ²) innerhalb der Luftfeuchtewechsel					
		A	B	C	D	E	F
möglich	26 - 98	2,304	7,436	3,784	3,652	1,368	1,524
häufig	30 - 85	1,44	4,84	2,53	2,31	0,84	0,9
normal	40 - 70	0,72	1,76	1,1	0,99	0,3	0,3
ziel	45 - 65	0,3	0,88	0,55	0,55	0,12	0,12

Abb.85 Die Beträge und Schwankungsbreiten der spezifischen Dehnung ergeben für die gefestigten und ungefestigten Proben getrennte Spannungsbereiche in der Grafik. In der Tabelle sind aus der Formel: $\sigma = \varepsilon_{\text{hygr}} \cdot E$ die maximalen Spannungen errechnet, die sich innerhalb des vorgegebenen Feuchteschwankungsbereiches im Material ergeben. Die Markierungen entsprechen den Farben in der Grafik. Gefügeschädigende Spannungen, die sich aus Dehnbeträgen oberhalb des Schwankungsbereiches der spez. Dehnung berechnen, sind rot markiert.

In der Tabelle von Abb.85 sind die Festigkeitskennwerte und hygroskopischen Dehnbeträge der Serien mit der Klimabelastung in den Ausgrabungen von Lintong in Beziehung gesetzt. Als erstes fällt auf, dass die ungefestigte Erde nur im angestrebten Klimaschwankungsbereich zwischen 45 und 65% rel. F. die erlaubte Spannungsbelastung einhält. Gemäß dieser Berechnungsgrundlage führt die klimatische Belastung in den Museumshallen von Lintong zur oberflächlichen Entfestigung. Dass die Beobachtungen vor Ort zu einem anderen Ergebnis kommen, (vgl.: Kapitel 1.2) zeigt, wie niedrig die erlaubten Belastungen bei der Berechnung aus der spezifischen Dehnung angesetzt sind.

Für die differenziertere Bewertung der behandlungsspezifischen Belastungen ist in Tab. 17: der Quotient aus der berechneten Spannung im Luftfeuchtewechsel und der erlaubten spezifischen Spannung abgetragen.

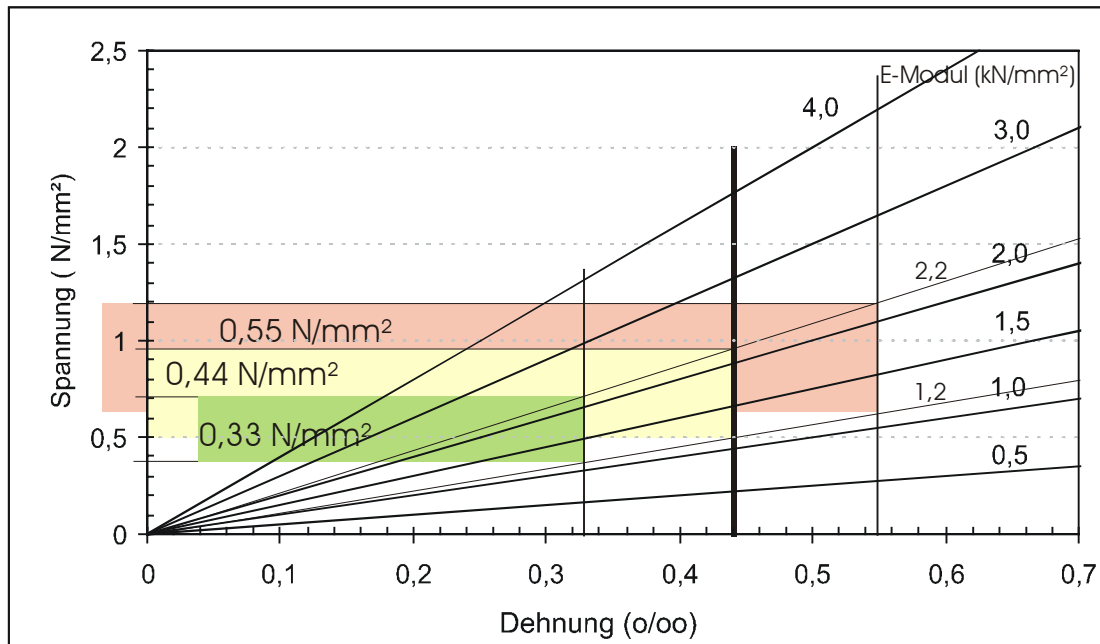
Alle Behandlungen verbessern die Spannungssituation im Luftfeuchtigkeitsbereich zwischen 40% und 70% rel. Feuchtigkeit, der in den Museumshallen fast täglich durchschritten wird (vgl.: Anhang 7.4).

Dramatischere Luftfeuchtewechsel, wie sie in den Museumshallen "häufig und möglich" sind, bewirken in allen Serien Überschreitungen der spezifischen Spannung. Während die Spannungen im einfach gefestigten Material der Serie B auf dem Niveau der unbehandelten Proben bleibt, errechnet sich für die Kombinationsbehandlungen eine Halbierung der inneren hygroskopischen Spannungen. Auch die einfache Tensidbehandlung kann ähnliche Verringerungen der inneren Spannung vorweisen. Verglichen mit der unbehandelten Erde kann man mit den Kombinationsbehandlungen und den Tensidbehandlungen das Entfestigungsrisiko durch hygroskopische Dehnung im Klimawechsel halbieren. Bei der einfachen Festigung (B) entspricht das berechnete Risiko ungefähr dem unbehandelten Zustand (A). Allerdings darf man nicht vergessen, dass sich das Spannungsniveau in der einfach gefestigten Serie B gegenüber Serie A verdreifacht hat (vgl.: Abb.85 –Tabelle).

Luftfeuchtewechsel	rel.F. (%)	A	B	C	D	E	F
möglich	26 – 98	4,3	3,9	1,9	1,9	2,5	2,8
häufig	30 – 85	2,7	2,5	1,3	1,2	1,6	1,7
normal	40 – 70	1,4	0,9	0,6	0,5	0,6	0,6
ziel	45 – 65	0,6	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2

Tab. 17: Quotient aus der berechneten hygroskopischen Dehnungsspannung (vgl.: Abb.85) und der erlaubten spezifischen Spannung (0,53 N/mm² - ungefestigt; 1,9N/mm² - gefestigt).

Neben dem hygri-schen Spannungspotential innerhalb der behandelten Oberflächen sind die hygri-schen Spannungen, die sich im Klimawechsel zwischen der behandelten Oberfläche und dem unbehandelten Untergrund einstellen, ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Verwitterungsresistenz von Oberflächenbehandlungen. Die Spannungen zwischen der behandelten und unbehandelten Zone ergeben sich aus den Differenzen in den hygri-schen Dehnungsbeträgen und der Differenz des E-Moduls der nebeneinander liegenden Materialien nach der Formel: $\sigma = \Delta\varepsilon_{\text{hygr.}} \cdot \Delta E$. Überschreiten die Spannungen in der Übergangszone einen vorgegebenen Wert, der sich nach der Formel $\Delta\sigma = \Delta\varepsilon_{\text{spez.}} \cdot \Delta E$ berechnet, können Schalenbildungen nicht ausgeschlossen werden (Snethlage, 2002). Die erlaubten Spannungen zwischen gefestigter und ungefestigter Zone sind im Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Abb.86 eingezeichnet. Die aus den Dehnungsunterschieden der Serien berechneten Spannungsdifferenzen für die verschiedenen Luftfeuchtebereiche sind in der zugehörigenTabelle angegeben.



Luftfeuchtewechsel	rel F. (%)	Spannung (N/mm²) innerhalb der Luftfeuchtewechsel					
		A - B	A - C	A - D	C - E	C - B	
möglich	26 - 98	1,46	0,2	0,26	0,58	1,66	
häufig	30 - 85	1	0,05	0,15	0,45	1,05	
normal	40 - 70	0,2	0,1	0,15	0,25	0,3	
ziel	45 - 65	0,15	0	0	0,15	0,15	

Abb.86

Die Spannungsbereiche, die am Verbund von ungefestigtem (AEF E-Modul = 1,2) zu gefestigtem (BCD E-Modul = 2,2) Material zulässig sind, ergeben sich aus der Differenz der spezifischen Dehnung und der Differenz der E-Module. In die Differenz der spezifischen Dehnung sind die Schwankungsbreiten von +/-0,1‰ einbezogen. Neben der mittleren Dehnungsdifferenz mit $\Delta\varepsilon = 0,44\%$, (gelb) sind auch die Spannungsbreiten für $\Delta\varepsilon = 0,33\%$ (grün) und $\Delta\varepsilon = 0,55\%$ (rosa) angegeben. Aus der Tabelle sind die Spannungen ersichtlich, die sich aus den Dehnungsunterschieden in den Übergangszonen berechnen.

Die starke hygrische Dehnung der einfach gefestigten Erde (Serie B) führt zur Überschreitung der erlaubten Spannungsdifferenz an der Grenzfläche zwischen ungefestigter und gefestigter Zone (vgl.: Tabelle in Abb.86). Bei der Applikation einer einfachen Festigung ist damit die Gefahr der Schalenbildung gegeben.

Demgegenüber sind die Kombinationsbehandlungen im hygrischen Dehnungsverhalten der unbehandelten Erde sehr ähnlich (vgl.: Tab. 16:). Daher sind am Übergang von Behandlungstyp A und C bzw. A und D keine gefährlichen Spannungen zu erwarten.

Die beiden abgesetzten Spalten der Tabelle in Abb.86 zeigen am Beispiel der Kombinationsbehandlung C die möglichen Spannungen an den zusätzlichen Materialübergängen im Falle einer ungleichmäßigen Tiefenwirkung von Quellminderer und Festigungsmittel. Dringt bei einer Oberflächenbehandlung der Quellminderer tiefer ein als die Kieselsäureesterfestigung, so ergibt sich an der Überlagerungsgrenze der Fall C – E. Die Spannungsdifferenzen der hygrischen Dehnung sind in diesem Fall unbedenklich. Dringt aber das Festigungsmittel tiefer ein als das quellmindernde Tensid, dann werden an der Überlagerungsgrenze die Spannungen der Spalte C-B möglich.

Für diesen Fall besteht die Gefahr der Schalenbildung. Bei der Applikation einer Kombinationsbehandlung muss also sehr darauf geachtet werden, dass die Wirkung des Quellminderers genauso tief oder tiefer als die Festigungswirkung reicht.

Betrachtet man die Kurvenverläufe der hygri-schen Dehnung im hygroskopischen Bereich (vgl.: Abb.72) dann wird deutlich, dass an den Übergangszonen die größten Spannungen beim Abtrocknen unter 50% rel. F auftreten, weil im Trockenbereich die größeren Unterschiede in den Quellbeträgen der Behandlungstypen liegen. Das Problem der Schalenbildung ist also eher dem Trockenbereich als dem Feuchtbereich zuzuordnen.

Demgegenüber sind innerhalb der einzelnen Behandlungen die stärksten Quellbeträge und damit auch die größten inneren Spannungen im Feuchtbereich zwischen 65% und 98 % zu erwarten.

Vergleichbare Berechnungen der Spannungsentwicklungen im Verbundmaterial werden auch für das Schwundrisiko von Putzen auf Naturstein angestellt (Knöfel, 1992). Sie dienen der Abschätzung des Risikos, können aber nicht tatsächliche die Situation am Objekt wiedergeben. Die reale Spannungssituation am Objekt sollte jedoch bei weitem geringer sein, denn die errechneten Belastungsgrenzen basieren auf E-Modulen, die bei Belastungsgeschwindigkeiten gemessen wurden, wie sie in dieser Geschwindigkeit bei der hygroskopischen Dehnung im Klimawechsel nicht vorkommen. Die E-Module und die sich aus ihnen ergebenden Spannungen sind also sehr hoch angesetzt. Außerdem wird die spannungsreduzierende Kriechfähigkeit des Materials (Relaxation), nicht berücksichtigt.

Der **Einfluss des Wassergehaltes** auf die mechanischen Eigenschaften von Lehm-baustoffen ist sehr hoch. Die Belastbarkeit des Materials auf Zugspannungen nimmt im hygroskopischen Bereich zwischen 30% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit um knapp 70 % von etwa 0,8 auf 0,25N/mm² ab (vgl.: Abb.87).

Die Longitudinalwellengeschwindigkeiten an den Säulenproben ermöglichen sowohl eine genauere Differenzierung der behandlungsbedingten Festigkeitsunterschiede als auch die Beobachtung der Auswirkung hygroskopischer Wassereinlagerung auf die Festigkeit behandelter und unbehandelter Probekörper (vgl.: Abb.88 und Abb.89).

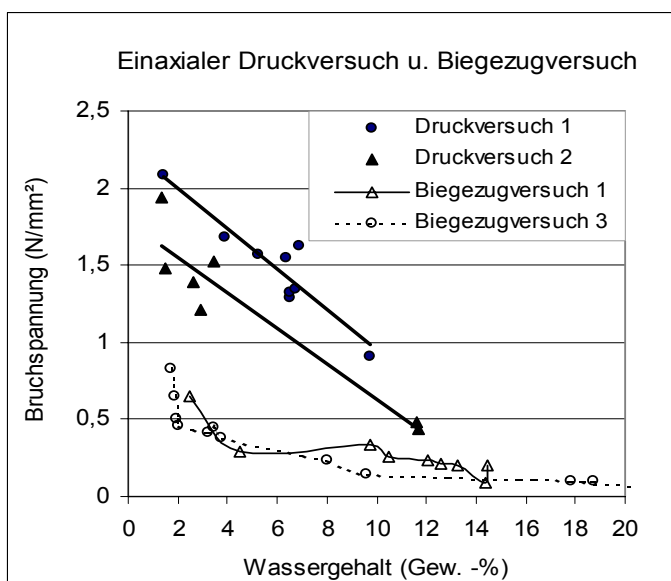


Abb.87 Abhängigkeit der Festigkeit vom Wassergehalt der Erde.

Die Versuche wurden an ungestörten Prismen der Stampferde von Lintong durchgeführt. Darstellung nach den Ergebnissen in MICOULITSCH, 1996. Bemerkenswert ist der starke Abfall der Zugfestigkeit im Bereich der hygroskopischer Feuchte bis 6 Gew. -% Wassergehalt. Die Zugbelastbarkeit der Phasenkontakte wird bereits von den Wassereinlagerungen aus der Kapillarkondensation über 60% rel.F. (≈ 3 Gew. -% Wassergehalt) weitgehend aufgelöst.

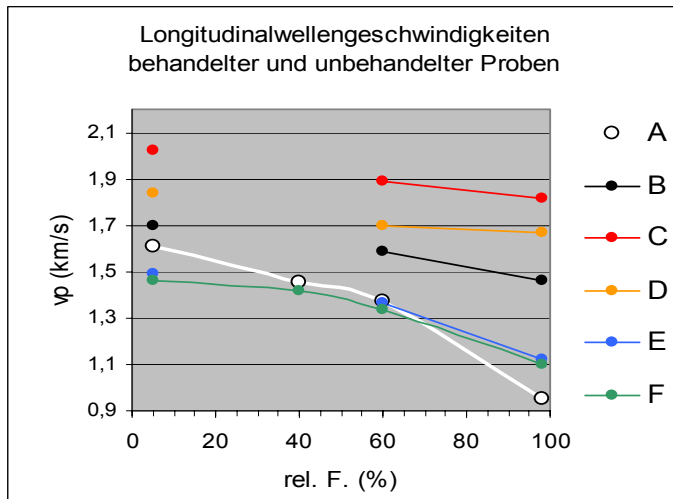


Abb.88 Mittelwerte der Longitudinalwellengeschwindigkeiten in un- behandelten und behandelten Säulen- proben.

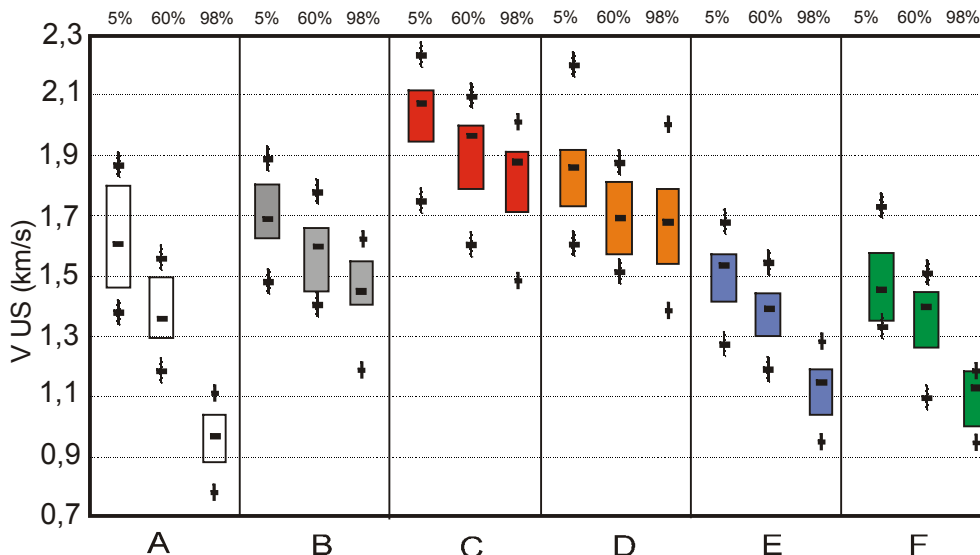


Abb.89 Gauss'sche Verteilungskurve der Longitudinalwellengeschwindigkeiten im Box & Whisker – Diagramm für die Feuchtigkeitsbereiche 5%, 60% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit.

Die gefestigten Serien (B, C, D) erreichen bei 5% rel. Luftfeuchtigkeit Longitudinalwellengeschwindigkeiten zwischen 1,7 und 2,0 km/s, während die Geschwindigkeiten der ungefestigten Serien (A, E, F) nur 1,5 – 1,6 Km/s erreichen. Das entspricht einer Steigerung um den Faktor 1,06 – 1,33. Im Gegensatz zur Biegezugmessung kann man die einzelnen Serien über die Unterschiede der US-Geschwindigkeit sehr gut differenzieren. Während sich die einfache Festigung (Serie B) bei Gewichtskonstanz in 5% rel. Luftfeuchtigkeit nur geringfügig auf die Schallgeschwindigkeit auswirkt, erhöhen sich die Geschwindigkeiten der Kombinationsbehandlungen (C und D) deutlich mehr. Die Longitudinalwellengeschwindigkeiten der trockenen Erdsäulen korrelieren damit sehr gut mit den Trockenrohdichten der Proben (vgl.: Abb.90).

Die Wassereinlagerung im hygroskopischen Bereich führt bei allen Serien zur Reduktion der Transmissionsgeschwindigkeit.

In Übereinstimmung mit der Messung von MICOULITSCH, 1996 (vgl.: Abb.87) ist dieser Effekt im Feuchtigkeitsbereich zwischen 60 und 98% rel.F. besonders deutlich (vgl.: Abb.88 und Abb.89).

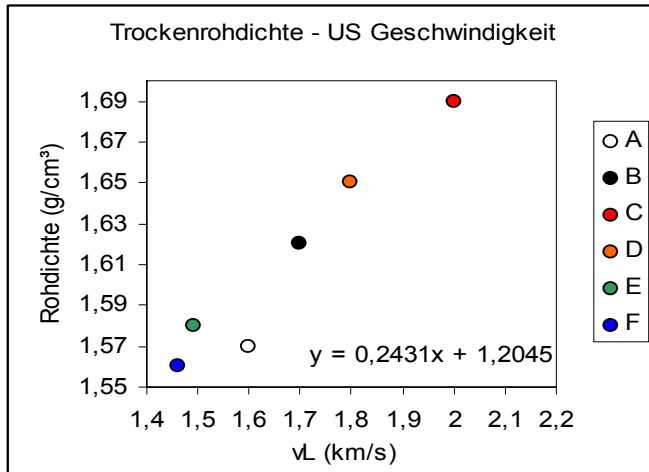


Abb.90 Die Abhängigkeit zwischen der mittleren Trockenrohddichte und der mittleren Longitudinalwellen-geschwindigkeit (v_L) der trockenen Serien (5% rel. F.) ist nahezu linear.

Bei Marmoren, Kalksteinen und den meisten Sandsteinen erhöht sich die Ultraschalltransmissionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wassergehalt um bis zu 35% (Esbert, 1989). Die Überbrückung der Poren mit Wasser steigert die integrale Impulsgeschwindigkeit, weil die Schallgeschwindigkeit (v_L) in Wasser (1,48 km/s) viereinhalb mal höher ist als in Luft (0,33 km/s).

Für tonige Sandsteine sind aber auch abnehmende Schallgeschwindigkeiten bei zunehmenden Feuchtigkeitsgehalten bekannt (Simon, 2001). In den tongebundenen Sandsteinen wie auch in der Stampferde von Lintong, führt die Wassereinlagerung in die tonigen Kornbrücken und Kornkontaktstellen schon im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich zur Gefügeaufweichung. Die beginnende "Plastifizierung" der Kornkontakte wirkt sich unmittelbar reduzierend auf den E-Modul des gesamten Korngefüges aus. Mit dem E-Modul reduziert sich die Ultraschallgeschwindigkeit entsprechend der bereits erläuterten

Abhängigkeit zwischen v_L und $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ (vgl.: Kapitel 4.3.6 Untersuchungsmethoden). Die Abnahme der Longitudinalwellengeschwindigkeit zwischen 5% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit beträgt bei Serie A 41% (vgl.: Tab. 18:). Alle behandelten Serien verzeichnen geringere Schallgeschwindigkeitsabnahmen. Besonders ausgeglichen verhalten sich die gefestigten Proben der Serien B, C und D. Doch auch die einfache Behandlung mit Quellminderer verringert die feuchtigkeitsbedingte Abnahme der Longitudinalwellengeschwindigkeit auf 25%. Beide Behandlungen wirken sich ausgleichend auf die feuchtigkeitsbedingte Schwankung der Schallimpulsgeschwindigkeit aus. Die geringe Schwankung in den kombinationsbehandelten Serien C und D weist wiederum auf eine phasengleiche Addition der Effekte hin.

A	B	C	D	E	F
41 %	14 %	10 %	9 %	25 %	25 %

Tab. 18: Abnahme der Longitudinalwellengeschwindigkeit zwischen 5% und 98% rel. F. in % der Geschwindigkeit bei 5 % rel. F.

Weil die Wassergehalte bei 5 % rel.F. und bei 98% rel.F. in allen Serien sehr ähnlich sind (vgl.: Abb.59), kann man die Wirkung der Behandlungen auf die feuchtigkeitsbedingte Impulsgeschwindigkeitsabnahme vermutlich direkt auf eine Verbesserung der "Wasserresistenz" an den Kornkontakten zurückzuführen.

Die Werte für den dynamischen E-Modul aus der Dehnwellenmessung sind in Abb.91 gezeigt. Die Bandbreite der Messwerte liegt zwischen 0,75 und 5 kN/mm². Allerdings ist zu beachten, dass Ergebnisse für die Probe C1 aus den übrigen Werten extrem herausfallen, und alle anderen Messungen 3 kN/mm² nicht übertreffen. Damit liegen die Ergebnisse der dynamischen E-Modul-Messung im selben Bereich wie die der statischen E-Module aus der Biegezugmessung, nämlich zwischen 0,5 – 3 kN/mm² (vgl.: Abb.81).

Die Ergebnisse der Messung mit vergleichbarer Probenkonditionierung (40% rel. Luftfeuchtigkeit) befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit der Biegezugmessung zwischen 1 und 2,5 kN/mm² (Probe C1 ausgenommen).

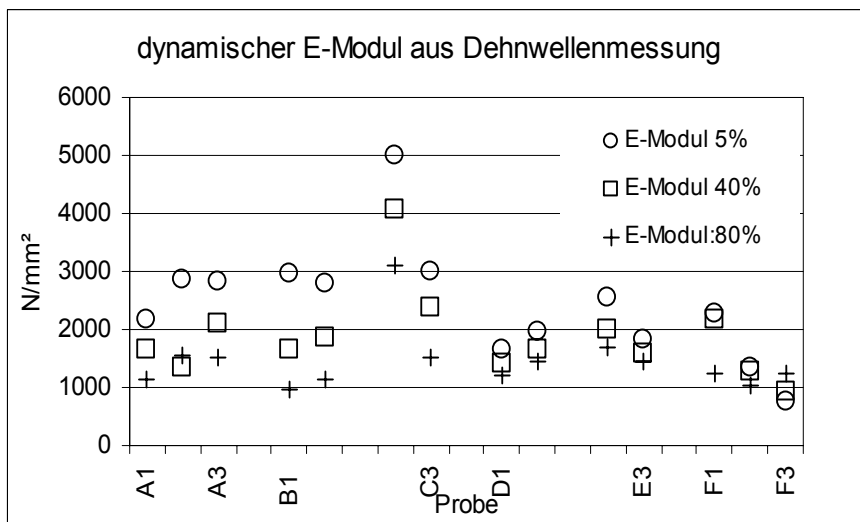


Abb.91
Messwerte zum dynamischen E-Modul an den einzelnen Säulenproben aller Serien. Die Messungen wurden nach einander bei Gewichtskonstanz in 5, 40 und 80% rel. Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Unabhängig von den Betragshöhen der einzelnen E-Module, die sehr von der individuellen Beschaffenheit der Einzelprobe abhängig zu sein scheinen und aufgrund der begrenzten Probenzahl keinen eindeutigen Trend im Vergleich der Behandlungen aufzeigen, machen die Ergebnisse in Abb.91 und die davon abgeleiteten, mittleren Abnahmen im E-Modul in Tab. 19:, den starken Einfluss der Feuchtigkeit auf das E-Modul in den Serien A, B und C deutlich.

Für die Serien D, E und F hingegen wird das E-Modul weit weniger vom hygroskopischen Wassergehalt beeinflusst.

Die Serien D, E und F haben kleinere E-Module in der "Trockenmessung" (5% rel.F., Abb.91). Das weist auf eine grundsätzliche Flexibilisierung der Kornkontakte durch die Tensidkopplung hin. Die besondere Ausprägung dieses Flexibilisierungseffektes für die Serien D und F, die über deutlich längere Alkylketten als C und E verfügen, scheint diesen Eindruck zu bestätigen.

A	B	C	D	E	F
49 %	62 %	43 %	26%	27 %	20 %

Tab. 19: Mittlere Abnahme der dynamischen E-Module aus der Dehnwellenmessung zwischen 5% und 80% rel. F. in % des E-Modules bei 5 % rel. F.

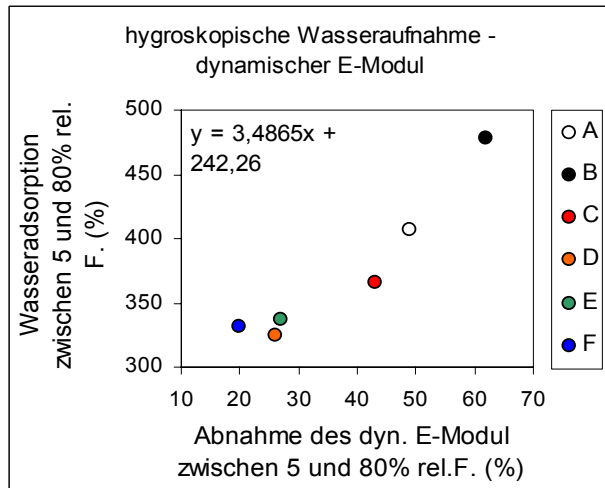


Abb.92 Die prozentuale Zunahme der Wasserdampfadsorption, vom Wassergehalt bei 5% rel. F. aus gemessen ist linear zur prozentualen Abnahme des dynamischen E-Modul zwischen 5% und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Die Tensidbehandlung stabilisiert im hygro-skopischen Bereich die Elastizität der Kornbindungen. Das gilt auch für die Kombinationsbehandlung in Serie D. Vergleicht man die Änderung des dynamischen E-Modul im Bereich zwischen 5% und 80% rel. F. mit der adsorptiven Wassereinlagerung in Volumenprozent, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der adsorbierten Wassermenge und der Reduktion des dynamischen E-Modul

(Abb.92). Der dynamische E-Modul der Erde reagiert sehr viel stärker auf die Wasseradsorption in den Mikroporen der Kornkontakte als die Longitudinalwellen-geschwindigkeit, die wie die Druckfestigkeit

neben der Elastizität vor allem auch von der Rohdichte des Materials abhängig ist.

Die Festigung mit Kieselsäureester scheint im hygrokopischen Bereich keine qualitative Stabilisierung der Kornbindungen gegen die Aufweichung durch adsorbiertes Wasser zu bewirken. Für das E-Modul der einfach gefestigten Serie B ergeben sich aufgrund der erhöhten Wasseradsorption dieser Probenreihe (vgl.: Kapitel 4.3.3) sogar stärkere Schwankungen im E-Modul als bei unbehandelten Proben.

Die **Ritzwiderstandsmessung** erbrachte keine deutliche Differenzierung für die Feuchtigkeitsstufen (vgl. Abb.93). Im Vergleich der Behandlungen ergaben sich aber sehr klare Unterschiede im Ritzwiderstand. Während die Spitze bei den unbehandelten Proben (A) tief in die Oberfläche eindringt und breite Gräben zieht, beobachtet man für die Serien mit Festigung (B, C, D) nur leichte oberflächliche Kratzer. Auch bei den Proben, die nur mit Quellminderer behandelt sind (E, F) ist das Eindringen der Spitze deutlich reduziert. Unabhängig vom Wassergehalt scheint also auch die Tensidbehandlung eine leichte Verbesserung der mechanischen Festigkeit der behandelten Oberflächen zu bewirken.

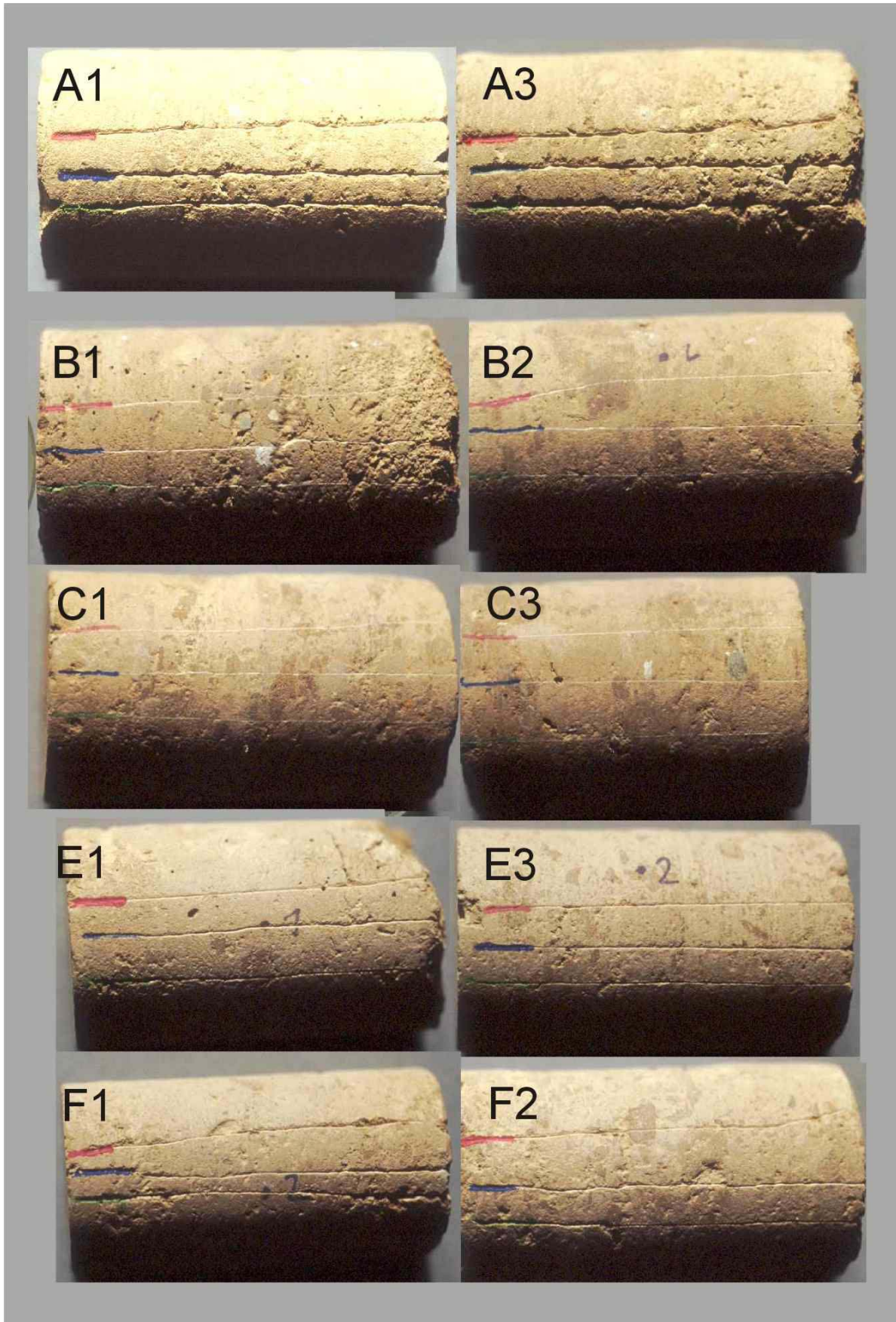


Abb.93 Ritzbilder an den Oberflächen der Säulenproben. Die Ritzungen wurden nacheinander in drei Befeuchtungsstufen, durchgeführt. Rot: 5% rel. F.; Grün: 40% rel. F.; Blau: 80% rel. F.

Die Ritzwiderstandsmessung verdeutlicht die geringe Abriebs-Resistenz der unbehandelten Erde. Sie zeigt auch, dass die KSE-Festigung (B, C, D) einen bei weitem ausreichenden Schutz gegen die genannten mechanischen Oberflächenbeanspruchungen im Museum der Terrakotta-Armee (vgl. Kapitel 1.2) bieten kann. Zudem belegen die Ritztests, dass auch die Tensidbehandlung den Widerstand der Erdoberflächen gegen Zug-, Scher- und Druckspannungen verbessern kann. Vielleicht bewirkt die Tensidbehandlung tatsächlich eine molekulare Kopplung der Mineraloberflächen im Bereich der Kornkontakte. Die Kopplung über die Alkylketten könnte als "Gummibandeffekt" einerseits die oben beschriebene Erweichung im "Trockenzustand" (vgl.: Abb.91), andererseits aber auch eine gesteigerte Zugfestigkeit an den Kornkontakten bewirken (vgl.: Abb.94). Eine geringe Erniedrigung des E-Moduls und eine leichte Erhöhung der Zugfestigkeit an den Kornkontakten ist als Auslöser für die gesteigerte Abriebs-Resistenz der tensid-behandelten Proben gut vorstellbar.

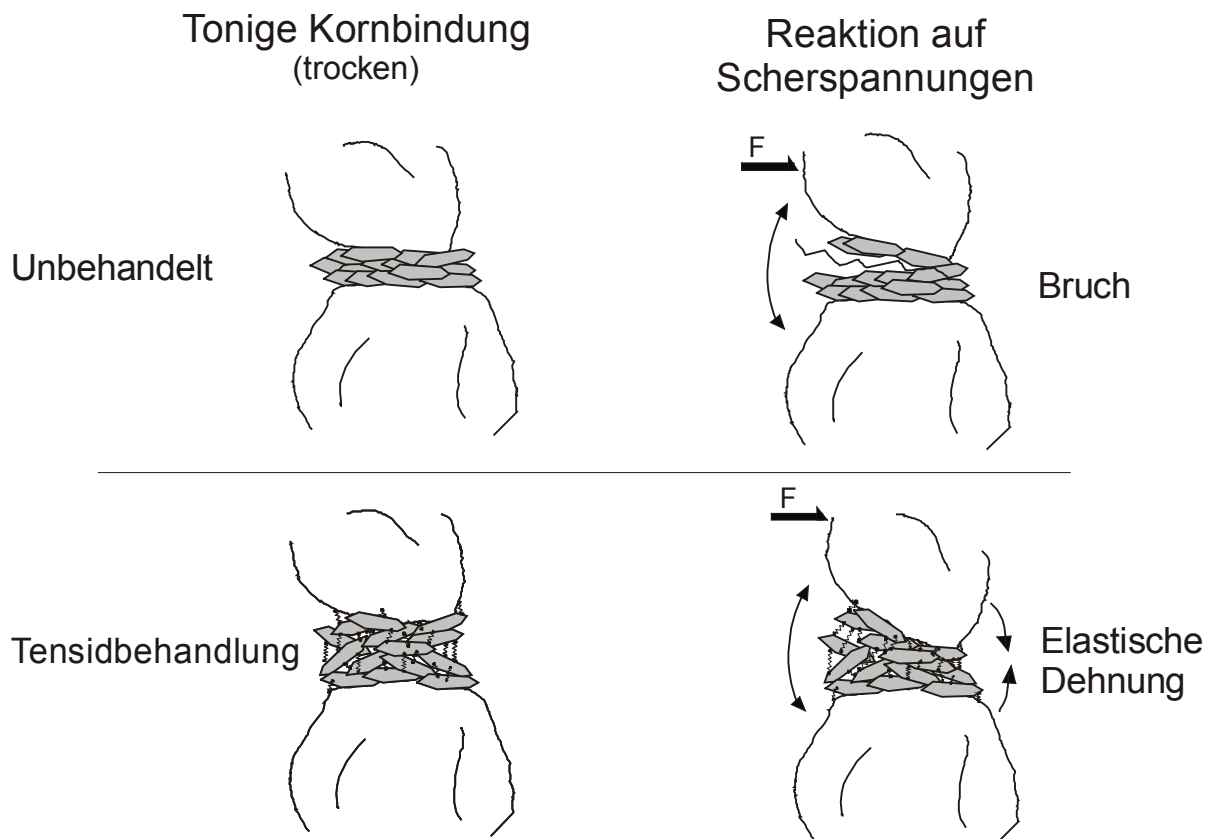


Abb.94: "Gummibandeffekt": Die bifunktionalen Tenside stellen eine elastische Verbindung zwischen den Mineraloberflächen her. Die Aufweitung und die Verknüpfung des Tonmineralgefüges mit elastischen Tensiden erweicht die "trockenen" Kornkontakte. Der E-Modul sinkt. Niedrige Scherspannungen führen bei der behandelten Erde nicht so leicht zum Bruch. Je länger die Alkylketten, um so stärker ist der "Gummibandeffekt". Der dynamische E-Modul in Serie C und E (nur kurze Ethylketten) ist höher als in den Serien D und F, die auch längere Buthyl- und Hexylketten enthalten.

Zusammenfassung der Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit

Die Ergebnisse der biaxialen Biegezugmessung, der Ultraschallmessung und der Ritzhärtemessung zeigen, dass die Festigung mit Kieselsäureester die Bruchkraft und die Elastizität der Erde deutlich erhöht. Das Verhältnis von Festigkeit und Elastizität wird dabei verbessert. Bei der einfachen Behandlung mit bifunktionalen Tensiden wird die Biegezugfestigkeit des Materials nicht nachweisbar verändert. Die Ultraschallergebnisse weisen aber darauf hin, dass die Tensidbehandlung die Kornbindungen biegsamer macht und damit die mechanische Belastbarkeit verbessert.

Die spezifische Dehnung als Grenze für die elastische Verformbarkeit des Materials erhöht sich für die gefestigten Proben von 0,33 auf 0,77%. Das bedeutet eine Verbesserung der Gefügestabilität bei inneren Spannungen, wie sie im Falle der Ausgrabungen von Lintong durch hygrische Dehnungen im Luftfeuchtewechsel ausgelöst werden. Die Klimaschwankungen in den Museumshallen initiieren kontinuierliche Überschreitungen der spezifischen Dehnung am unbehandelten Material. Dadurch entstehen innere Spannungen, die außerhalb des gesichert elastischen Bereiches liegen. Das Entfestigungsrisiko, das dadurch besteht, wird durch die Kombinationsbehandlung und auch durch die einfache Tensidbehandlung halbiert. Eine einfache Festigung (Serie B) verbessert zum einen die Festigkeit der Erde. Andererseits aber steigen die Beträge der hygroskopischen Dehnung und damit der inneren Spannung bei diesem Behandlungstyp so stark an, dass das Entfestigungsrisiko im Luftfeuchtewechsel dem der unbehandelten Erde entspricht. Zudem besteht für diesen Behandlungstyp, aufgrund des hohen hygroskopischen Dehnungsunterschiedes zu A, die Gefahr der klimatisch bedingten Entfestigung an der Übergangszone von der gefestigten Oberfläche zum ungefestigten Untergrund. Derartige Entfestigungsphänomene können zu oberflächlichen Schalenbildungen führen. Die hygroskopische Dehnung der Kombinationsbehandlungen ist der unbehandelten Erde so ähnlich, dass dieser Behandlungstyp nicht zur Schalenbildung neigen wird. Allerdings muss der Quellminderer im Falle einer Oberflächenanwendung tiefer eindringen als das Festigungsmittel. Im umgekehrten Fall würden die Materialübergänge „Kombinationsbehandlung > einfache Festigung“ und „einfache Festigung > unbehandelte Erde“ entstehen, die aufgrund ihrer Kennwerte beide zur Schalenbildung im Luftfeuchtewechsel neigen.

Im Gegensatz zur Biegezugmessung kann man die geringen Festigkeitsunterschiede der einzelnen Serien mit der Ultraschall-Transmissionsmessung sehr gut differenzieren. Die Longitudinalwellengeschwindigkeit bei 5% rel.F. korreliert sehr gut mit der Trockenrohichte der Proben. Mit den Ultraschallmessungen konnte auch nachgewiesen werden, dass die Wassereinlagerung schon im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich das Mineralgefüge aufweicht und sich in allen Serien reduzierend auf den E-Modul des gesamten Korngefüges auswirkt. Beim Vergleich der Änderung des dynamischen E-Modul im Bereich zwischen 5% und 80% rel. F., lässt eine lineare Abhängigkeit zwischen der adsorbierten Wassermenge

und der Reduktion des dynamischen E-Modul feststellen. Dadurch ergeben sich folgende Differenzierungen:

Die Tensidbehandlungen können die Schwankungsbreite des E-Modul im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich deutlich verringern. Das gilt auch für die Kombinationsbehandlungen mit nachfolgender Festigung (Serie C und D).

Demgegenüber bewirkt die einfache Festigung mit Kieselsäureester im hygroskopischen Bereich keine qualitative Stabilisierung der Kornbindungen gegen die Aufweichung durch adsorbiertes Wasser. Für das E-Modul der einfach gefestigten Serie B ergeben sich aufgrund der erhöhten Wasseradsorption dieser Probenreihe sogar stärkere Schwankungen als bei unbehandelten Proben.

Im Falle der Tensidbehandlung weisen niedrigere E-Module in der "Trockenmessung" bei 5% rel.F und der gesteigerte Ritzwiderstand auf eine grundsätzliche Steigerung der Verformbarkeit der Kornkontakte durch die Tensidkopplung hin.

4.4 Modellierung des Wärme- und Feuchtetransportes für Bauteile aus Stampferde mit und ohne Oberflächenbehandlung

Der Einfluss der behandelten Oberflächen auf das Feuchtgleichgewicht mit der darunter liegenden unbehandelten Erde wurde unter Zuhilfenahme des Computerprogramms WUFI-2D -zur Modellierung instationärer Wärme- und Feuchtetransportfunktionen- überprüft. Die Berechnungsfunktionen dieser Computersimulation basieren auf grundlegenden Materialkenndaten, wie sie in Kapitel 4.3 erarbeitet wurden. Die Simulation ermöglicht eine sehr differenzierte Abschätzung möglicher Feuchtigkeitsbelastungen im Tiefenprofil der Erde in Abhängigkeit zu den vorgegebenen klimatischen Randbedingungen.

Das PC- Programm WUFI 2D wurde entwickelt, um zweidimensionale Wärme- und Feuchtetransportfunktionen in Gebäudeelementen wie Dachkonstruktionen, Wänden oder Fundamenten zu simulieren. Die theoretischen Grundlagen des Programms werden in KÜNZEL (1995A) erklärt. Das Programm basiert auf der Finit-Element Methode. Zur Modellierung der instationären Wärme- und Feuchtetransportprozesse werden grundlegende Materialparameter mit "Klima-Übergangskoeffizienten" und Klimadaten kombiniert. Für die Ausgabe der Ergebnisparameter Temperatur, relative Feuchtigkeit und Wassergehalt im Bauteil bietet das Programm vielfältige Darstellungsformen (Künzel, 2000). Dazu gehören Profile für Temperatur, Wassergehalt und relative Feuchtigkeit im Bauteil ebenso wie die Verlaufskurven dieser Ergebnisparameter an Monitorpositionen, die frei an besonders interessierende Stellen gesetzt werden können.

4.4.1 Eingabeparameter für die Modellierung mit Wufi-2D-Bauteilaufbau, Materialdaten, Klimadaten

Um den Ergebnisvergleich im Ausgabeformat zu erleichtern und auch um versehentliche Abweichungen in den Eingabemasken auszuschließen, wurde die Simulation für drei Oberflächenbehandlungstypen und eine unbehandelte Oberfläche gleichzeitig in einem kombinierten Bauteil berechnet (vgl.: Abb.95). Diese Kombination besteht aus vier übereinanderliegenden Stampflehmquadern, mit je 10cm Höhe und 38cm Breite. Die Quader sind entsprechend dem Typ ihrer Oberflächenbehandlung mit A - unbehandelt, B - gefestigt, C/D – Kombinationsbehandlung und E/F – Quellmindererbehandlung benannt. Sie sind über wärme- und feuchtigkeitsisolierende Trennschichten voneinander abgeschirmt. Die Bauteile sind von rechts nach links gegliedert in Behandlungszone (3cm), Nahbereich hinter der Behandlung (5cm) und Tiefenbereich (30cm). Diese drei Elemente jedes Bauteiles können unabhängig voneinander mit variablen Materialeigenschaften belegt werden. Die Belegung für die Simulation der Oberflächenbehandlungen ist in Abb.95 mit farbigen Gittern markiert.

Die Gliederung der finiten Rechenelemente kann für jede Schicht (Summe der Elemente in einer vertikalen oder horizontalen Elementebene) des Bauteiles individuell gestaltet werden. Sie weitet sich von der Außenoberfläche des Bauteile (rechts) zum Tiefenbereich (links). Diese Reduktion der Raumauflösung von der Oberfläche in die Tiefe des Bauteiles reduziert den Rechenaufwand.

Sie ist gerechtfertigt, weil kurzfristige und kleinräumige Klimaschwankungen den oberflächennahen Bereich der Bauteile beeinflussen. Die Breite der finiten Elemente beträgt im Behandlungsbereich zwischen 2,5 und 4,5 mm, im Nahbereich zwischen 2,5 mm und 12mm und im Tiefenbereich zwischen 2,5mm und 10cm.

Für die Darstellung der Klimaschwankungen über die Zeit sind in jedem Bauteil vier Monitore positioniert.

Das Kombinationsbauteil ist von drei Seiten mit einer "Modulations-Systemgrenze" umgeben. An dieser Grenze werden die Istwerte (Temperatur und Feuchtigkeit) der angrenzenden Elemente rechnerisch "gespiegelt". Das Programm simuliert an dieser Stelle die unbegrenzte Ausdehnung des Materials mit dem Zustand des Grenzelementes, so dass von diesen Grenzflächen keinerlei Einfluss auf die klimatische Situation im Bauteil ausgeht.

An der Rechten Seite des Bauteiles wird die Erdoberfläche mit den Behandlungen simuliert. Weil für die Situation in den Museumshallen keine durchgehende Klimadatei mit Stundenwerten vorliegt, und die klimatische Belastung möglichst hoch sein sollte, wurde als Basisdatei für die Simulation eine Außenklima-Datei von Holzkirchen Obb. eingesetzt. Aus dieser Klimadatei wurden mit Hilfe des PC-Programms "Wufi-Klimagenerator" die Niederschlagsdaten eliminiert und die Wärmestrahlung der Sonne für eine liegende Oberfläche mit 0° Inklination berechnet. In die Simulation gehen die Stundenwerte der Außentemperatur, der relativen Luftfeuchtigkeit Außen und der Wärmestrahlung der Sonne ein. Für die Übergangskoeffizienten wurden die Vorgaben für den Innenraum gewählt.

Das der Simulation zugrunde liegende Klima ist abgesehen von den Basiswerten, der Situation in Museumshalle 1 angepasst.

Überdachung, kein Wind, kein Regen, aber auch keine klimatische Isolierung und direkte Sonneneinstrahlung über die Fenster.

Allgemeine Monatsmittelwerte der Klimadaten in Xi'an und Holzkirchen sind im Anhang 7.7 angefügt.

Die Materialdaten für die Wufi 2D Modellierung stammen aus den Untersuchungen in Kapitel 4.3. Aufgrund der Übereinstimmung in den Kennwerten bei den Quellmindererbehandlungen (Serie E und Serie F) und bei den Kombinationsbehandlungen (Serie C und Serie D) wurden für die Bauteile C/D und E/F die Mittelwerte der Serientypen eingesetzt. Die Modellierung mit Wufi-2D basiert auf folgenden Materialkennwerten:

Rohdichte, Porosität, Wärmekapazität trocken, Wärmeleitfähigkeit trocken, Diffusionswiderstandszahl, Wärmeleitfähigkeitszuschlag, Feuchtespeicherfunktion (Adsorptionsisotherme).

Die Daten für die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität sind den Angaben zu vergleichbaren Lehmmaterialien in MINKE (1995) entnommen. Der Faktor für den feuchtigkeitsbedingten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit ist den Ergebnissen der Leitfähigkeitsuntersuchungen in (Hiraiwa, 2000) angeglichen. Die verwendeten Materialdaten sind in Anhang 7.7 aufgelistet.

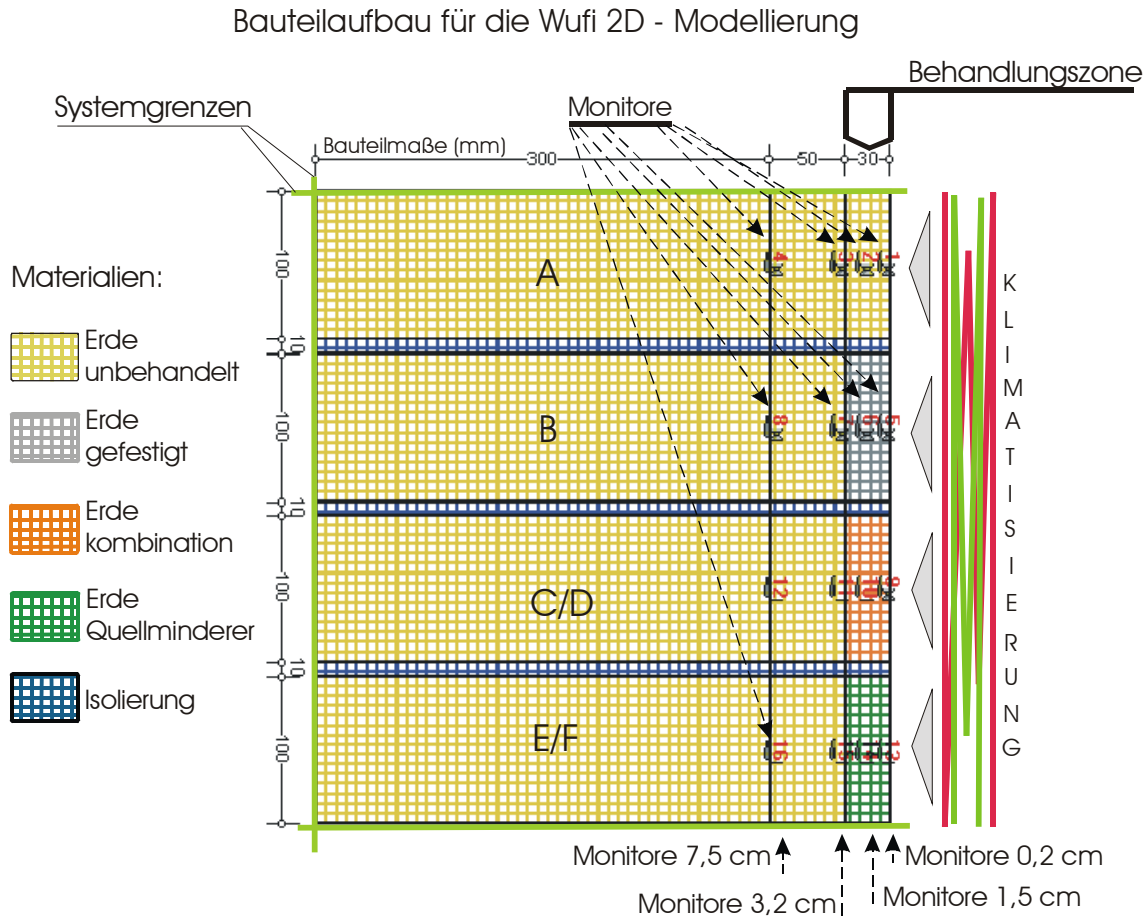


Abb.95 Bauteilaufbau für die Berechnung der Feuchttransportvorgänge in Wufi 2D; Vier Bauteile mit und ohne Oberflächenbehandlung (A, B, C/D, E/F) sind über Isolierungsschichten getrennt und werden gleichzeitig modelliert. Zwanzig Rechenelemente horizontal von rechts nach links: Behandlungszone (3cm) – 9 Elemente, Nahbereich hinter der Behandlungszone (5cm) 7 – Elemente, Tiefenbereich (30cm) – 4 Elemente. Rechenelemente vertikal: Drei Rechenelemente pro Bauteil > insgesamt 21 Rechenelemente.

4.4.2 Modellierungsergebnisse für das Verhalten der unbehandelten Erde im Luftfeuchtewechsel.

Die dreijährige Modellierung der Feuchtigkeitsschwankungen an den Monitorpositionen ergibt für die unbehandelte Erde (A) einen gleichmäßigen Verlauf ohne langfristige Befeuchtungs- oder Entfeuchtungstendenzen (Abb.96) (Jahreszahlen in der Modellrechnung sind fiktiv und haben keine Bedeutung). Die Feuchtigkeit in der Erde steigt ab September rasch an und fällt von Ende Januar bis zum Ende des Sommers wieder kontinuierlich ab. Die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit sind in Abb.96 für vier Monitorpositionen aufgezeichnet. Die Schwankungsbreiten der Außenluft (32 – 100% rel. F.) werden im Tiefenprofil stark abgedämpft. Sie bewegen sich in 2 Millimeter Tiefe zwischen 43 und 98 % rel. F.; in 1,5 Zentimeter Tiefe zwischen 66 und 92 % rel. F., in 3,2 Zentimeter Tiefe zwischen 72 und 86 % rel. F. und in 7,5 cm Tiefe nur noch zwischen 76 und 85 % rel. Feuchtigkeit.

Am Beispiel des 14.06.1992 sollen die Gestaltungsprinzipien des Feuchtigkeitsprofils sowie die Tiefenausbreitung kurz- mittel- und langfristiger Klimaentwicklungen untersucht werden. Dazu vergleicht man im Laufe eines Tages, mehrere Momentaufnahmen der Feuchtigkeitsverteilungen (Abb.98). Für die Interpretation dieser Feuchtigkeitsprofile vom 14.06.1992 muss man die Entwicklung der relativen Feuchtigkeit an den Monitorpositionen von Anfang Juni bis Mitte Juni berücksichtigen (Abb.97). Wendepunkte in der Außenklimaentwicklung werden als Wendepunkte im Feuchtigkeitsprofil "gespeichert". An der Zeit, die seit einer Klimaveränderung vergangen ist, und an der Position, in der die zugehörigen Wendepunkte im Feuchtigkeitsprofil erscheinen, kann man die Tiefenwirkung kurz- mittel- und langfristiger Klimaentwicklungen ablesen.

Anfang Juni befindet sich die Erde mitten in der sommerlichen Abtrocknung (vgl.: Abb.96). In den vorangegangenen, ersten Junitagen war das Außenklima über zehn Tage besonders trocken, so dass sich die Erde am 14. Juni trotz der langfristigen, sommerlichen Austrocknung in einer mittelfristigen Phase der Wiederbefeuchtung befindet.

Am 14. Juni, zwischen 9:00 und 18:00, nimmt die Feuchtigkeit der Außenluft ab (vgl.: Abb.98). Diese Abtrocknung wirkt sich bis in 1cm Tiefe als tatsächliche Abtrocknung aus (> Wirkungsbereich 9 h).

Gleichzeitig erhöht sich die relative Feuchtigkeit im Bereich zwischen 1 und 3 Zentimeter Tiefe. Sie folgt dabei einem Trend, der bereits am vorangegangenen Abend eingesetzt hat (Monitor A - 0,2 cm in Abb.97) und sich schon während der Nacht bis in 1,5 cm Tiefe ausgebreitet hat (Monitor A - 1,5 cm Abb.97) (> Wirkungsbereich 24 h).

Im Bereich zwischen 3 - 5 cm Tiefe nimmt die Feuchtigkeit am 14.06. noch ab. Dieser Trend wiederum stammt vom 10. Juni (> Wirkungsbereich 4 Tage), an dem eine vier bis fünftägige Phase des Feuchtigkeitsanstieges, die sich inzwischen bis in 7 cm Tiefe vorgearbeitet hat (> Wirkungsbereich 10 Tage), von trockener Außenluft abgelöst wurde.

Der lineare Abfall der Feuchtigkeit zwischen 16 cm und 7 cm ist der langfristigen, sommerlichen Abtrocknung zuzuordnen, die bereits seit Anfang April die Erde im Tiefenprofil dauerhaft unter den Jahresmittelwert von 80% rel. F. trocknete (vgl.: Abb.96: Monitor A - 3,2 cm und Monitor A - 7,5 cm) (> Wirkungsbereich 2 Monate).

Die sommerlichen Abtrocknung breitet sich bis Mitte September/Anfang November weiter in tiefere Bereiche der Erde aus. In der Abb.99 ist eine Situation am Ende der Trockenperiode dargestellt. Die Trocknungsfront ist in der Modellrechnung bis 28cm unter die Oberfläche vorgedrungen. Der Unterschied zwischen der Außenluft und der Erdfeuchte in der Tiefe beträgt in diesem Moment 24 % rel. F. (56% außen - 80% innen). Allerdings liegen 98% des Trocknungsgradienten in den ersten 16 Zentimetern unter der Oberfläche.

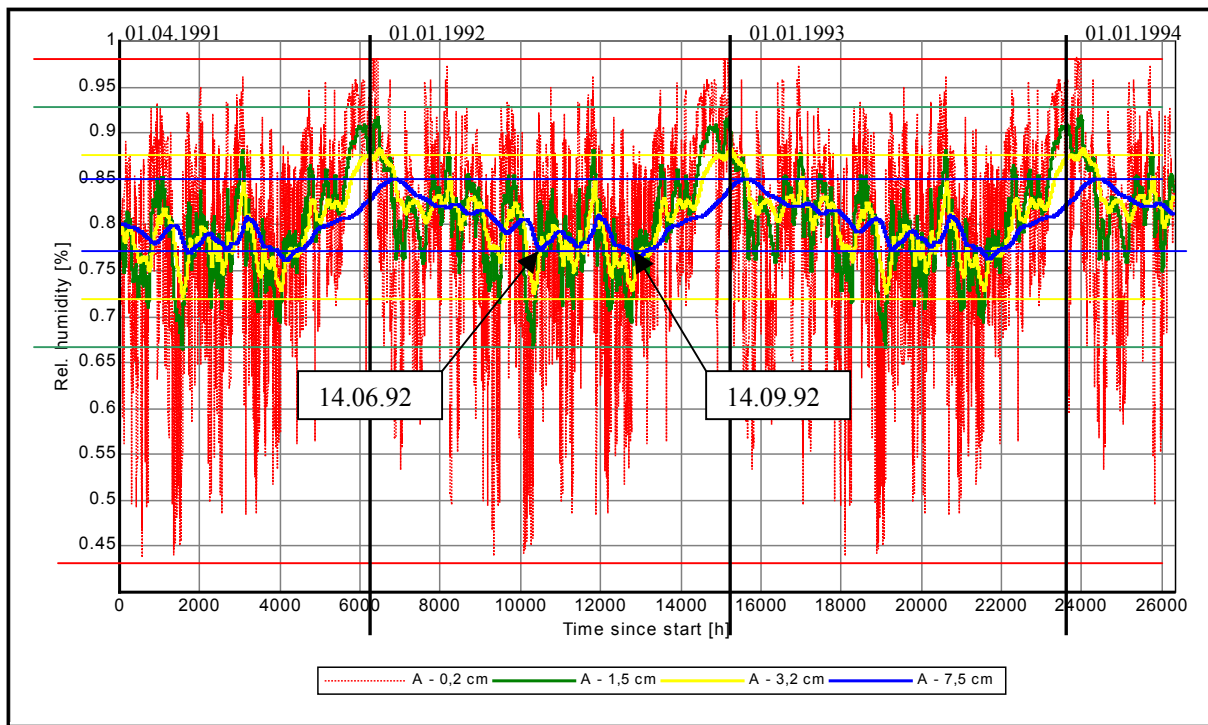


Abb.96 Verlaufskurven der relativen Feuchtigkeit für die unbehandelte Erde (A) an den Monitorpositionen 1 – 4 über drei Jahre mit identischen Klimatisierung. Die Modellrechnung beginnt am 01.04.1991 um 0 Uhr. Die Monitorpositionen sind im Profil der Erde mit den Abständen 0,2 cm, 1,5 cm, 3,2 cm, und 7,5 cm zur klimatisierten Oberfläche gestaffelt. Die Anfangsfeuchtigkeit der Erde ist mit 80% rel. F. dem Jahresmittel des Außenklimas angepasst. Die Verlaufskurven sind deshalb ausgeglichen und folgen keinem langfristigen trocknungs- oder Befeuchtungstrend.

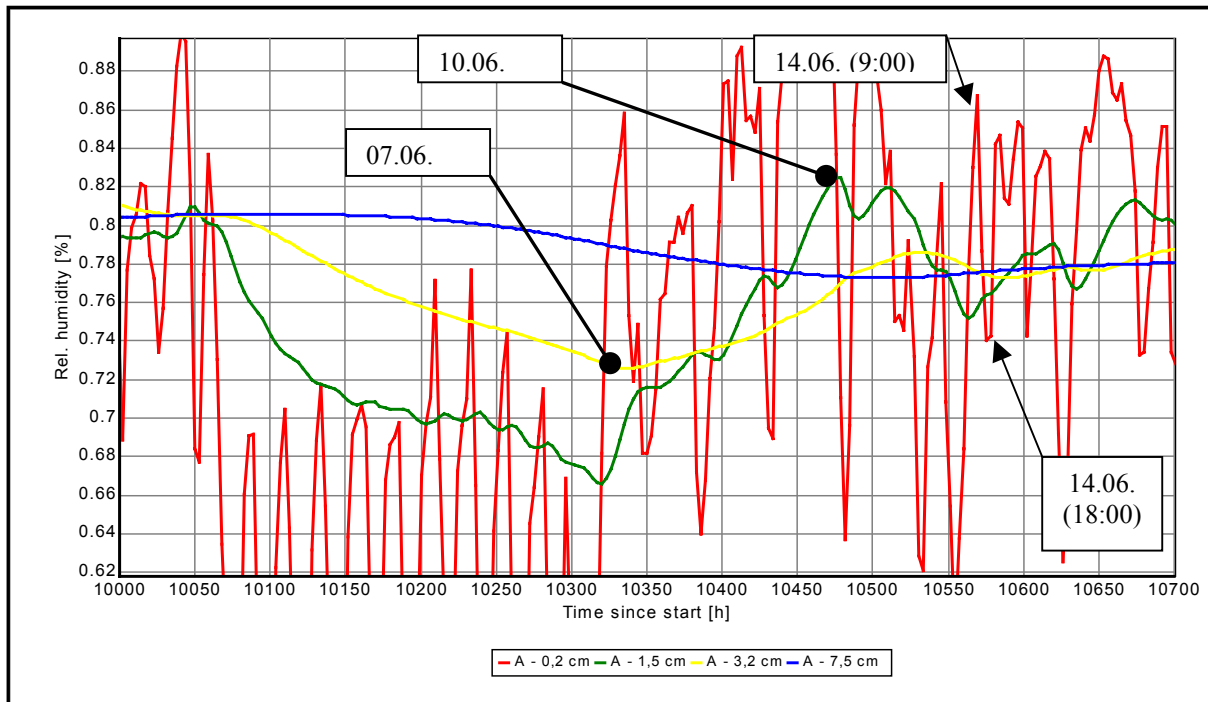


Abb.97 Ausschnitt vom Juni 1992 aus Abb.96. Die Erde befindet sich in der sommerlichen Abtrocknungsphase. Nach einer elftägigen, starken Trocknung mit Außenluftfeuchtigkeiten unter 45 %, steigt die Raumluftfeuchte wieder an. Entsprechend ihrer Tiefenlage reagieren die Verlaufskurven der Monitore auf kurz-, mittel- oder langfristige Trends der Raumklimaentwicklung.

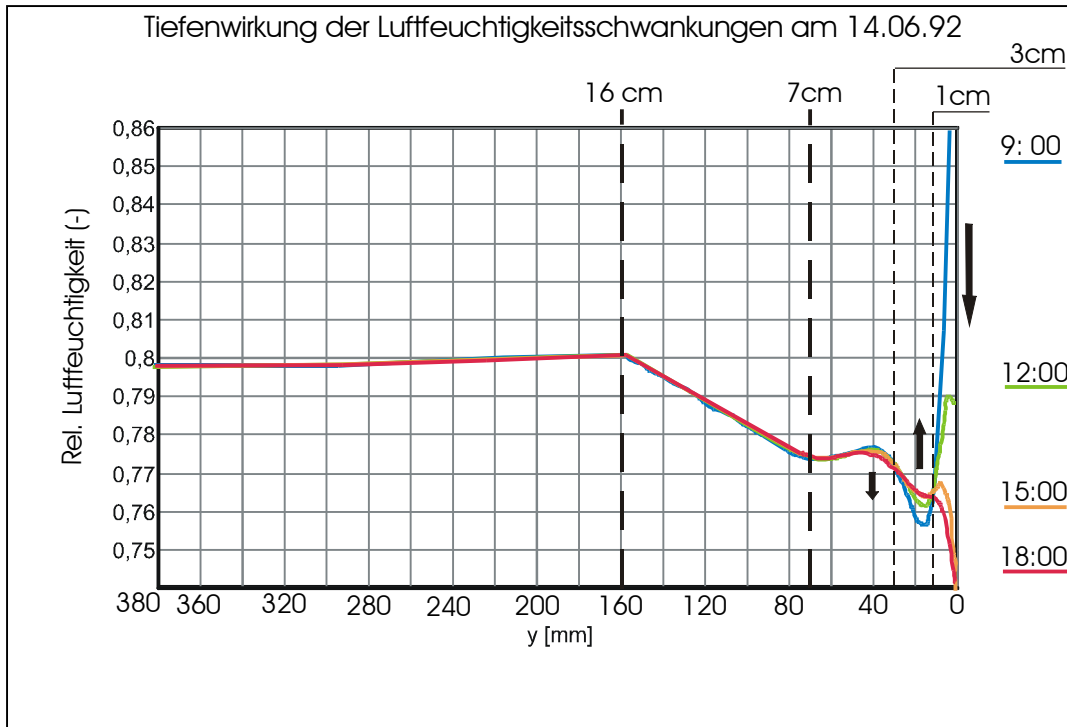


Abb.98 Die Verteilung der relativen Luftfeuchtigkeit im Profil der Erde für vier Tageszeiten vom 14.06.1992. Die klimatisierte Oberfläche ist rechts. Die gesamte Profiltiefe beträgt 38 cm. Für einige Wendepunkte der Kurven ist der Abstand zur Oberfläche oben angegeben. Die schwarzen Pfeile verweisen auf Trocknungs- oder Befeuchtungstendenzen in verschiedenen Tiefenlagen. Zwischen 9:00 und 18:00 trocknet die Oberfläche ab. Doch die Klimaentwicklung unter der Oberfläche folgt je nach Tiefenlage mittelfristigen oder langfristigen Klimaentwicklungen. Der unmittelbare Einfluss der Abtrocknung zwischen 9:00 und 18:00 reicht 10mm unter die Oberfläche. Doch insgesamt erfolgen in diesem Zeitraum auflösbare Feuchteänderungen bis in 4 cm Tiefe, deren Verlauf auch von der Tagesschwankung mitbeeinflusst wird.

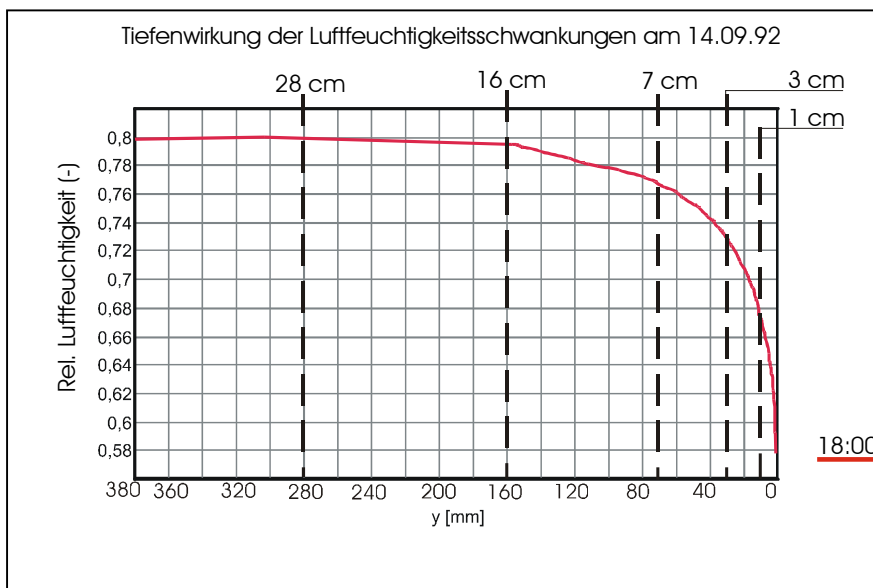


Abb.99 Profilkurve für die Feuchtigkeitsverteilung in der unbehandelten Erde am 14.09.1992 um 18:00. Die sommerliche Abtrocknung wird Anfang September von einem kontinuierlichen Anstieg der Luftfeuchtigkeit abgelöst (vgl.: Abb.96). Mitte September erreicht die lange, sommerliche Abtrocknungsperiode mit der Unterschreitung des Jahresmittelwertes von 80% rel. F. 28cm unter der Oberfläche, ihre maximale Tiefenwirkung.

Die Geschwindigkeit der Tiefenausbreitung oberflächlicher Klimaschwankungen ist natürlich auch vom Differenzbetrag zwischen der Materialfeuchte und den Feuchtigkeitswerten der Außenluft abhängig. In dieser Modellierung wurde mit den Klimadaten einer freistehenden Messstelle gerechnet. Auch wenn die klimatische Situation in den Museumshallen von Lintong weit von der Museumsnorm abweicht, so sind in einem Innenraum immer geringere Schwankungen der Wochen und Tagesmittelwerte zu erwarten. Die tatsächlich Tiefenwirkung der Klimaschwankungen in den Museumshallen wird daher geringfügig schwächer ausfallen, als sie hier modelliert wurde. Die Eindringgeschwindigkeiten in Tab. 20: sind somit als oberer Grenzbereich anzusehen.

Dennoch sind Modellierungen mit realen Klimadaten immer sehr viel näher an den realen Bedingungen, als einfache Berechnungen stationärer Trocknungs- oder Befeuchtungssituationen. Denn kurzfristige Klimawechsel wie Tageszyklen oder kurzzeitige Abtrocknung und Wiederbefeuchtung beeinflussen die Ausbreitungsbedingungen langfristiger Änderungen erheblich (Künzel, 1995).

Eindringtiefe	28cm	16cm	7cm	5cm	3cm	1cm
Zeit nach Einsetzen des Trends	5 Monate	2 Monate	10 Tage	4 Tage	24 h	9 h

Tab. 20: Tiefenwirkung natürlicher Klimaschwankungen auf die Stampferde von Lintong. Ergebnisse aus der Modellierung an unbehandelter Erde mit Wufi 2D.

Verglichen mit anderen Baumaterialien dringen die klimatischen Schwankungen sehr schnell in das Material ein. Das gilt für alle periodischen Gruppen unterschiedlicher Dauer (Jahresschwankung, Monatsschwankung, Tagesschwankung). Zur Verdeutlichung wurde in einer zusätzlichen Modellrechnung an einer der vier Bauteilpositionen (vgl.: Abb.95) ein Vollziegel mit den Materialdaten der IBP-Datenbank eingesetzt (Künzel, 2002). Das Profil im Ziegel zeigt, dass die sommerliche Abtrocknung am 14.06.1992 nur bis zu 8 cm unter die Oberfläche eingedrungen ist (Abb.100). In der Tiefe des Bauteils sind immer noch Reste vom Feuchtigkeitseintrag vom letzten Winter zu sehen (Feuchtigkeitsgehalte über 80% rel F.). Das hohe Adsorptionsvermögen der Erde und die rasche Weiterverteilung adsorbierter Feuchtigkeit in tiefe Bereiche unter der Oberfläche sind als physikalische Ursache für die gute Atmungsaktivität des Baustoffes Lehm, wie sie in MINKE (1994) beschrieben ist, anzusehen. Lehmbauteile gelten als ausgezeichnete Puffer für Feuchtigkeitsschwankungen.

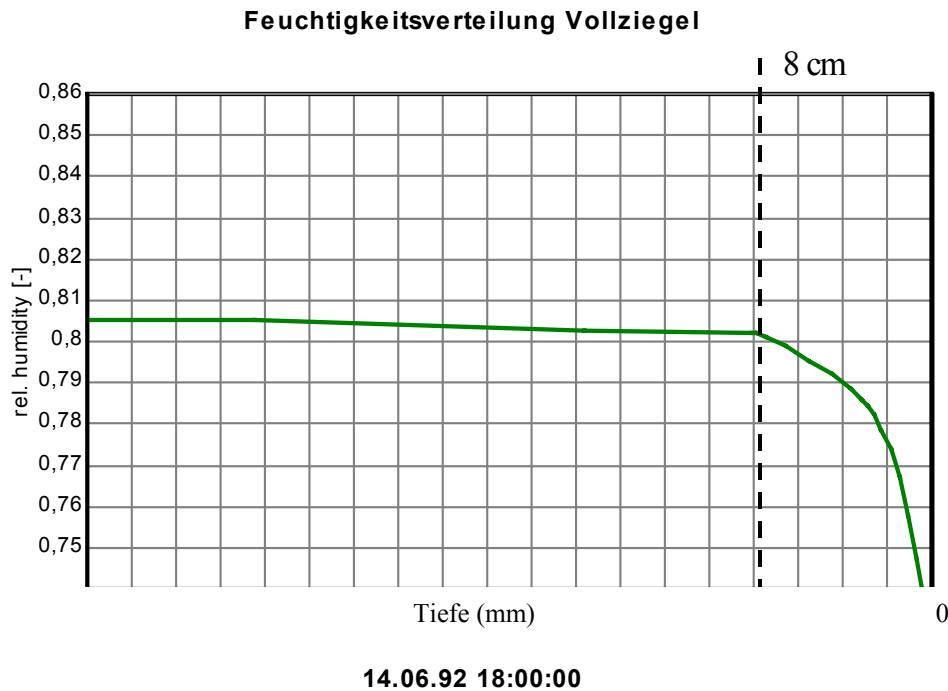


Abb.100 Profilkurve für die Feuchtigkeitsverteilung in einem Vollziegel am 14.06.1992 um 18:00. Außer den Materialkennwerten entsprechen alle Modellierungsparameter der Berechnung in Abb.98.

Die Ergebnisse der Modellierung an ungefestigter Stampferde von Lintong, lassen bezüglich der hygrischen Dehnung und der damit einhergehenden Materialspannungen folgende Rückschlüsse zu:

- Zonen, die mehr als 3 cm Abstand zur Oberfläche haben, sind nur geringen Feuchtigkeitswechseln ausgesetzt. Die Beträge der Feuchteschwankungen liegen im Gesamtjahreszyklus unter 15% rel. F. Das Vordringen einer Trocknungsfront in diese Tiefe dauert mindestens 24h. Die gravierendsten Klimaänderungen in diesem Bereich bleiben unter einer Betragsänderung von 10% rel. F. über einen Zeitraum von mindestens 10 Tagen (vgl.: Abb.96 und Abb.97). Demzufolge sind die maximalen Spannungsbeträge aus der hygroskopischen Dilatation in dieser Tiefe so gering, dass entsprechend der Berechnungen in Kapitel 4.3.6 sowohl für die unbehandelte oder behandelte Erde, als auch für die Übergangsbereiche zwischen behandelter und unbehandelter Zone gefügeschädigende Spannungen ausgeschlossen werden können.
- In Zonen mit mehr als 1,5 cm Abstand zur Oberfläche betragen die jährlichen Feuchtigkeitsschwankungen maximal 25% rel. F. Im Laufe des Jahres gibt es immer wieder kurzfristige Trocknungs- und Befeuchtungsereignisse mit Änderungsbeträgen bis zu 20% rel. F., die sich in fünf bis zehn Tagen aufbauen können (vgl.: Abb.96 und Abb.97). Auch hier sind für die Einzelmaterialien und für die Materialübergänge noch keine gefügeschädigenden Spannungen zu erwarten.

- Die ersten 1,5 cm unter der Oberfläche sind - von außen nach innen abgeschwächt – den Tagesschwankungen der Luftfeuchtigkeitswechsel ausgesetzt. Feuchtigkeitswechsel von 50% rel. F. innerhalb von 24 Stunden sind möglich, Schwankungen mit Beträgen über 30% kommen annähernd täglich vor. Entsprechend der Berechnungen in Kapitel 4.3.6 lassen diese Klimaschwankungen zumindest für die unbehandelte Erde (Serie A) und die einfach gefestigte Erde (Serie B) Gefügeschädigungen erwarten. Materialübergänge von einfach gefestigter Erde zu ungefestigter Erde innerhalb des ersten Zentimeters können zu Schalenablösung führen. Auch bei ausreichender Eindringtiefe des Festigungsmittels unterschreitet die Materialübergangsgrenze wenigstens an den Ausbißlinien der Behandlung diese geforderte Tiefenlage.
- Die Behandlungen mit den vorgestellten Methoden sollten mindestens 2 bis 3cm tief eindringen. Für Behandlungen mit weniger als 1,5 cm Eindringtiefe können bei Klimaschwankungen, wie sie in der Modellrechnung angesetzt wurden, Schalenbildungen nicht ausgeschlossen werden.

4.4.3 Auswirkung der Behandlungsmethoden auf den Feuchtetransport in oberflächenbehandelter Erde.

Der Einfluss einer Oberflächenbehandlung auf die klimatisch gesteuerte Entwicklung des Feuchtigkeitshaushaltes in der Erde fällt in der Modellrechnung sehr gering aus. In Abb.101 und Abb.102 sind die Feuchtigkeitsprofile für das unbehandelte Bauteil und die drei behandelten Bauteile am Abend des bereits oben besprochenen 14. Juni 1992 gezeigt. Die Profile der relativen Feuchtigkeit in den Bauteilen mit Festigungsbehandlung und Quellmindererbehandlung unterscheiden sich zu diesem Zeitpunkt nicht vom Profil der unbehandelten Erde. Die sommerliche Austrocknung des im Profil mit oberflächlicher Kombinationsbehandlung ist praktisch unverändert, auch wenn die relative Feuchtigkeit im Tiefenprofil im Vergleich zu den anderen Bauteilen rechnerisch um bis zu 2% rel. F. höher liegt (Abb.101). Die Profile der Wassergehalte in der Erde sind hinter den Behandlungszonen nahezu identisch (Abb.102). Analog zum jeweiligen Verlauf der Adsorptionsisotherme sind die Wassergehalte innerhalb der Behandlungszonen verschieden.

Die Verlaufskurven der relativen Feuchtigkeit in der Behandlungszone (vgl.: Abb.103) und hinter der Behandlungszone (vgl.: Abb.104) bestätigen die Beobachtungen aus den Profilen. Die jährlichen Schwankungen der relativen Feuchtigkeit in behandelten Bauteilen mit 3cm Behandlungstiefe und in der unbehandelten Erde weichen nur geringfügig voneinander ab. Auch bei der oberflächenbehandelten Erde entsteht kein langfristiger Be- oder Entfeuchtungstrend. Es finden sich keine Feuchtigkeitsmaxima hinter der Behandlungszone. Die Tiefenwirkung kurzfristiger Klimagespitzen ist im unbehandelten Bauteil am schnellsten. Entsprechend der veränderten Dampfdiffusionswiderstände (vgl.: Kapitel 4.3.4) wird die sommerliche Feuchtigkeitsabgabe bei der Kombinationsbehandlung leicht gebremst (vgl.: Abb.104).

Bei der Quellmindererbehandlung ist die sommerliche Abtrocknung sogar geringfügig schneller als beim der unbehandelten Erde. Bei hohen Feuchtigkeitsgehalten um 88% ist der Feuchtetransport in die Profiltiefe bei der Quellmindererbehandlung leicht gebremst (Abb.103). Verglichen mit den normalen Tages- und Monatsschwankungen in den Profiltiefen 1,5 und 3,2 cm, sind die in Abb.103 und Abb.104 gezeigten, behandlungsbedingten Feuchteunterschiede ohne Bedeutung.

Obwohl der μ -Wert im Feuchtbereich bei allen Behandlungstypen mehr als 60% über der unbehandelten Erde liegt, im Falle der Kombinationsbehandlungen sogar bis zu 400% - in SASSE & SNETHLAGE (1996) wird empfohlen, dass dieser Wert nicht mehr als 20% ansteigen sollte -, ist die Durchlässigkeit der Erde noch zu hoch, um bei einfachen Klimaschwankungen ohne Regeneintrag Feuchteester hinter den Behandlungszonen entstehen zu lassen.

Diese geringen Effekte der Behandlungen auf die Aufnahme, und Weiterverteilung der Luftfeuchtigkeit werden im Falle größerer Behandlungstiefen sicherlich verstärkt. Dringen die Behandlungen weniger tief ein, schwächen sich die Effekte vermutlich ab. Insgesamt wirkt sich in der Modellierung keine der vorgestellten Behandlungen spürbar negativ auf den Transport von Materialfeuchtigkeit im hygrokopischen Bereich aus.

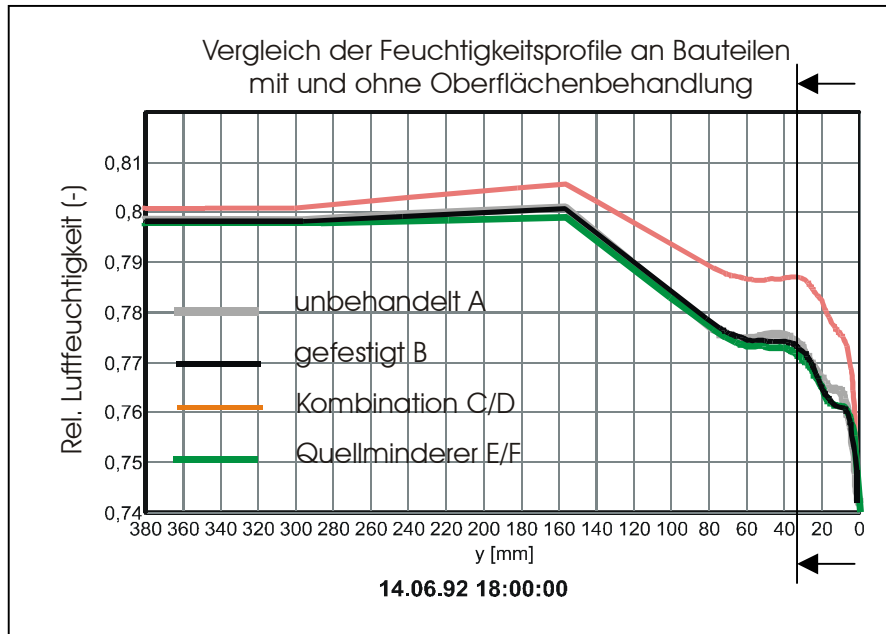


Abb.101 Feuchtigkeitsprofile (**relative Luftfeuchtigkeit**) in Bauteilen mit und ohne Oberflächenbehandlung. Die Behandlungstiefe beträgt 3cm, sie ist mit Pfeilen markiert (vgl. auch: Bauteilaufbau der Modellierung in Abb.95). Die Änderungen der Feuchtigkeitsverteilung im Profil sind auch nach über einem Jahr Klimatisierung sehr gering.

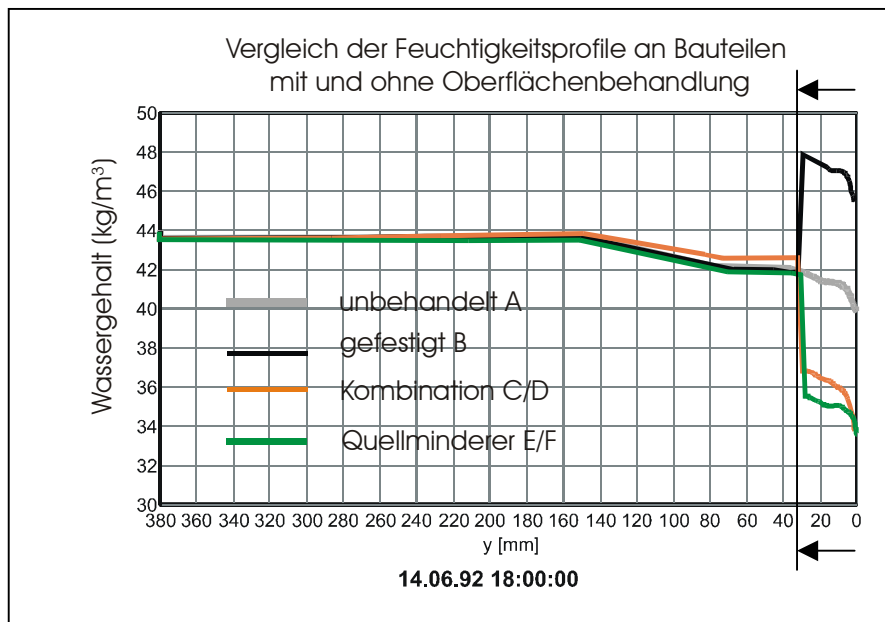


Abb.102 Feuchtigkeitsprofile (**Wassergehalt**) in Bauteilen mit und ohne Oberflächenbehandlung. Die Behandlungstiefe beträgt 3cm, sie ist mit Pfeilen markiert (vgl. auch: Bauteilaufbau der Modellierung in Abb.95). Die behandlungsbedingten Änderungen der Wassergehalte im Tiefenprofil hinter der behandelten Zone sind marginal. Die Wassergehalte innerhalb der behandelten Zone ergeben sich aus den Differenzen in der Feuchtespeicherfunktion, bei mehr oder weniger gleichem Wasserdampfpartialdruck.

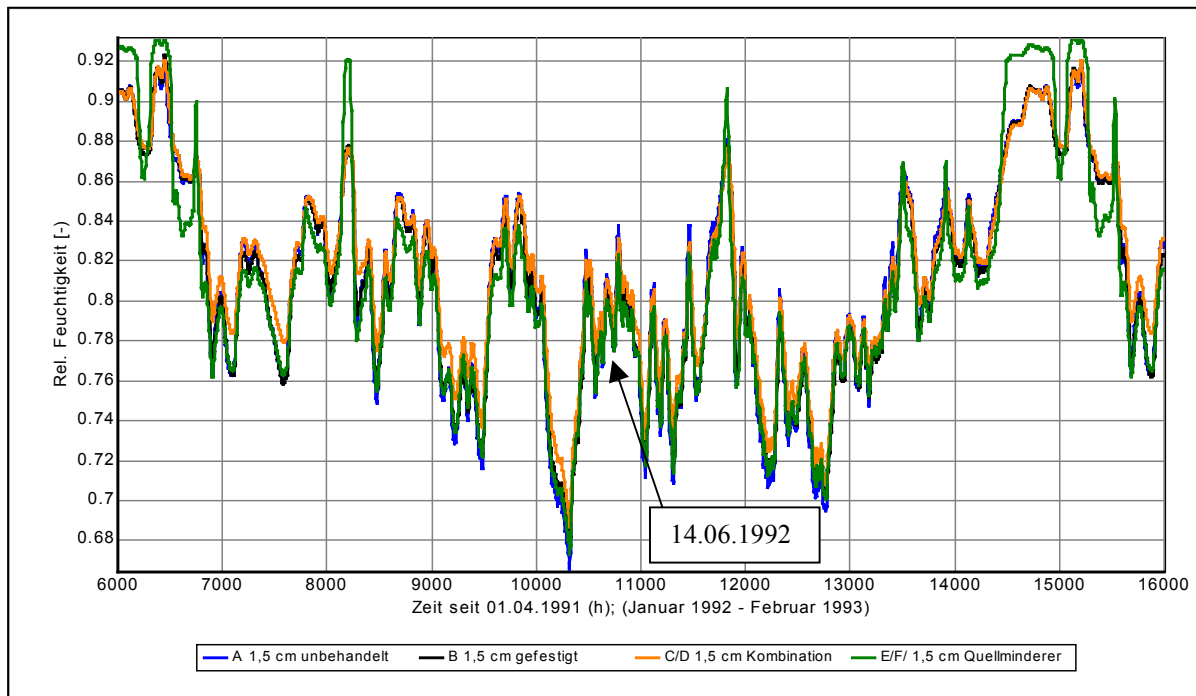


Abb.103 Verlaufskurven der relativen Feuchtigkeit in der Behandlungszone (1,5cm Oberflächenabstand), im Modelljahr 1992. Die Feuchtigkeitsdifferenzen der behandelten und unbehandelten Bauteile bleiben unter 3% relative Feuchtigkeit. Im Verhältnis zur jährlichen Schwankungsbreite in dieser Tiefe (25% rel. F.) sind die behandlungsbedingten Änderungen gering.

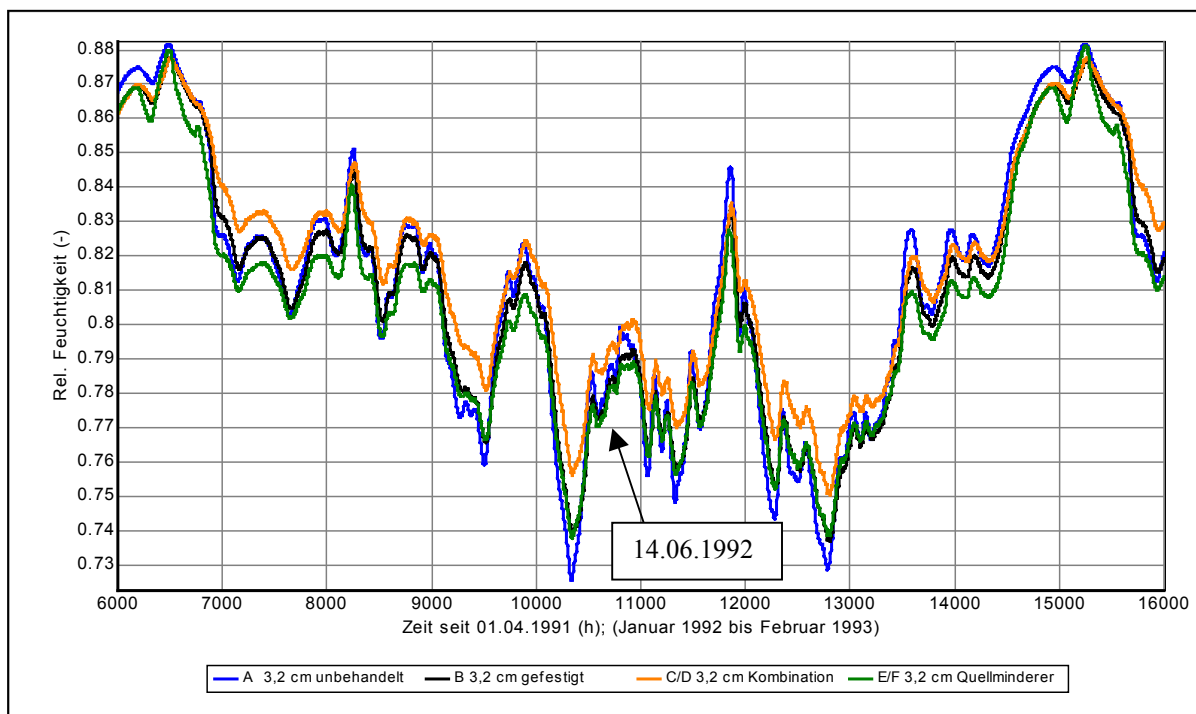


Abb.104 Verlaufskurven der relativen Feuchtigkeit direkt hinter der Behandlungszone (3,2cm Oberflächenabstand), im Modelljahr 1992.

5 Zusammenfassung und grundlegende Bewertung der Ergebnisse zu den Behandlungsmethoden – mit Bezugnahme auf die Situation in den Gruben der Terrakottaarmee

Die Untersuchungen in Kapitel 4.3 zeigen, dass es auch bei Erde möglich sein kann, mit kleinformatierten ungestörten Originalproben zu arbeiten. Zudem wird deutlich, dass für die Stampferde von Lintong oder vergleichbare Erdmaterialien der Methodenkatalog - abgesehen von Methoden mit direktem Wasserkontakt - und das Porenraummodell aus der Steinkonservierung grundsätzlich anwendbar sind.

Die folgenden Ergebnisse und Schlussfolgerungen gelten in erster Linie für die Anwendung der vorgestellten Behandlungsmethoden auf die Stampferde von Lintong. Grundsätzlich sollten sie aber auch auf andere Erdmaterialien mit vergleichbarer mineralischer Komposition, Rohdichte und Porenraumstruktur übertragbar sein.

5.1 Quellmindererbehandlung

Die Behandlung der Stampferde von Lintong mit den modifizierten Quellminderern DE und DEBH hat keinen Einfluss auf die optische Erscheinung der Erde. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Vorversuche mit Antihygro und überdosierten, modifizierten Quellminderern senkt eine Behandlung mit DE und DEBH, sofern sie auf die Kationenaustauschkapazität des Substrates abgestimmt ist, die Hygroskopizität der Erde ab.

Die Behandlung hat keinen verifizierbaren Einfluss auf die Trockenrohichte, die Gesamtporosität und die mit Stickstoff erreichbare innere Oberfläche der Erde.

Über die Wasserdampfadsorptionsisotherme bis 60% rel. F. konnte für die behandelte Erde eine Reduktion des Wasserzutritts in Porenradien unter $0.002\mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Auch bei diesem Effekt ist zwischen den Formulierungen DE und DEBH kein messbarer Unterschied festzustellen.

Bei unbehandelten Erdproben ist die Wasserdampfdiffusion im Feuchtbereich (50 – 100% rel. F.) wegen des hohen Anteiles an Oberflächendiffusion, dreimal so stark wie im Trockenbereich (0 – 50% rel. F.). Die Quellmindererbehandlung beeinflusst die Dampfdiffusion im Trockenbereich nicht. Durch Störung der Oberflächendiffusion reduziert sie jedoch den Diffusionsstrom im Feuchtbereich um 50%. Dies führt in der Modellierung des Feuchtetransportes zu geringfügigen Stauungen, wenn die Feuchtigkeitsbelastungen im Profil 88% rel. F. überschreiten.

Die schnelle kapillare Saugfähigkeit der Erde von Lintong (w -Wert 10 – 16 $\text{kg/m}^2\text{h}^{0.5}$) begünstigt das gute Eindringverhalten der Behandlungsmittel. Bei Lehmmaterialien mit höherem Tonanteil und geringerem Kapillarporenanteil sind Behandlungstiefen von mindestens 2-3 cm, wie sie aufgrund der Ergebnisse der Wufi-2D Modellierung zu empfehlen sind, nicht immer realisierbar.

Die Quellmindererbehandlung hat keinen Einfluss auf den w-Wert der Erde. Weil bei dieser Behandlung der Wasseraufnahmekoeffizient hoch bleibt, die Dampfdiffusion im Feuchtbereich aber halbiert wird, verschlechtern sich die Trocknungseigenschaften im Falle kapillarer Wasseraufnahme. Die Künzel Zahl dieses Behandlungstypes ist mit 121 – 144 doppelt so hoch wie bei unbehandelter oder gefestigter Erde.

Die Behandlung reduziert die Quellung innerhalb des hygroscopischen Feuchtigkeitsbereiches um 35 bis 60%. Dadurch werden die inneren Spannungen im Klimawechsel deutlich verringert. Für die beiden Tensidmischungen (DE und DEBH) ergeben sich in diesem Punkt keine signifikanten Unterschiede.

Durch den Austausch der hydratisierbaren Kationen und die Verbrückung der geladenen Tonmineraloberflächen begrenzen die bifunktionalen Tenside die Zugänglichkeit der Mineralkontakte für Wasser, so dass sich an dieser Stelle kein "unbegrenzter" osmotischer Druck aufbauen kann. In der Wasserlagerung werden die Kornkontakte nicht mehr "gesprengt". Die Proben bleiben unter Wasser stabil. Sie sind durch die Wassersättigung aber so aufgeweicht, dass sie bei äußerer mechanischer Belastung oder - im Falle großformatiger Proben - aufgrund ihres Eigengewichtes kollabieren.

Im Biegezugversuch konnte für die Quellmindererbehandlung kein Festigkeitszuwachs nachgewiesen werden. Aufgrund der geringeren Dehnbeträge im Klimawechsel halbiert sich für Erdoberflächen mit Quellmindererbehandlung das von der hygrischen Dehnung ausgehende Entfestigungsrisiko.

Die feuchtebedingten Varianzen der mechanischen Eigenschaften innerhalb des hygroscopischen Feuchtigkeitsbereiches werden durch die Behandlung deutlich abgeschwächt. So reduziert sich die Abnahme der Ultraschallgeschwindigkeit im hygroscopischen Bereich zwischen 5 und 98% rel. F. von 40% auf 25%. Auch die Schwankungsbreite des dynamischen E-Moduls wird erheblich verringert. Es ist zu erwarten, dass sich auch dadurch die klimatisch initiierten Spannungen im behandelten Material abschwächen, ein Effekt, der wiederum die klimatische Belastbarkeit fördert.

In der Ritzwiderstandsprüfung wurde eine deutliche Verbesserung der Abrasionsresistenz beobachtet. Sie ist vermutlich auf eine behandlungsbedingte Reduktion des E-Moduls zurückzuführen, die mit dem "Gummibandeffekt" der Tensidkopplung erklärt werden kann. Die Behandlung mit Quellminderer kann somit auch die mechanische Abnutzung der Oberflächen in der Ausgrabung von Lintong reduzieren.

Im Gegensatz zu Behandlungen mit Festigungsmitteln wird die Erde bei der Quellmindererbehandlung nicht irreversibel verändert. Die Eigenschaften des Materials verändern sich insbesondere dahingehend, dass die Erde nach der Behandlung ein weitaus geringeres Entfestigungsrisiko im Klimawechsel hat, die Abrasionsresistenz leicht zunimmt und das Zerstörungspotential eines Wasserkontaktes erheblich eingeschränkt wird. Bei einer Außenexposition ohne Regenschutz ist allerdings keine Verbesserung der Stabilität zu erwarten. Die Behandlung könnte in diesem Fall sogar schädigend wirken, weil sie das Austrocknungsverhalten (Künzel Faktor) der Erde negativ beeinflusst.

5.2 Festigungsbehandlung

Das optische Erscheinungsbild der Proben wird von der Behandlung mit F300E nicht verändert. Aufgrund der Geleinlagerung in das Porensystem der Erde nimmt die Trockenrohichte deutlich zu, und die Gesamtporosität der Erde verringert sich um 5 - 10%. Verglichen mit der Variationsbreite der Trockenrohichte bei Lehmbaustoffen sind diese behandlungsbedingten Unterschiede gering. Aus konservatorischer Sicht bedeutet die Verengung der Porosität eine deutliche Veränderung der Materialeigenschaften. Der Effekt der Porenraumverengung infolge der Geleinlagerung bei Festigung mit Kieselsäureester ist fester Bestandteil dieser Methode. Allerdings kann dieser Effekt bei jeder Festigung quantitativ und auch qualitativ anders ausfallen. Neben der Formulierung des Kieselsäureesters selbst haben auch die vorhandene Porenstruktur, die mineralische Komposition des Substrates und die Applikationsbedingungen großen Einfluss auf die Verschärfung oder Abschwächung dieses Effektes. Ebenso wie bei der Steinkonservierung ist auch bei der Festigung von Erde vor der Applikation am Objekt eine Untersuchung der festigungsbedingten Porenraumreduktion anzuraten.

In den Versuchsreihen an der Originalerde von Lintong erfolgte die Kieselgeleinlagerung in Poren mit Porenradien über 0,1 Mikrometer. Die Quecksilberporosimetrie ergab, dass das Gel viele Poren im unteren Kapillarporenraum mit Porenradien zwischen 0,1 und 1µm verschließt. Größere Porenräume sind nur an den Wänden mit Gel ausgekleidet. Aufgrund der Eigenporosität und der Schrumpfrisse im Gelfilm ist der Wasserzutritt in die Mikroporosität nicht abgeschirmt. Das Kieselgel reduziert die Kapillarporen, bringt aber mit seiner Eigenporosität einen zusätzlichen Anteil an Mikroporosität mit. Das Verhältnis von Mikroporosität und Kapillarporosität verschiebt sich in Richtung Mikroporosität. Damit bewirkt die KSE-Festigung zum einen eine Steigerung der Wasserdampfadsorption und zum anderen eine Reduktion des kapillaren Wassertransportes. Im Vergleich zur unbehandelten Erde halbiert sich der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient.

Die Festigung reduziert die Wasserdampfdiffusion im Feuchtbereich nur geringfügig. Bei der Wufi-2D Modellierung (die sich vorwiegend innerhalb des Feuchtbereiches abspielt) stimmen die Feuchtigkeitsschwankungen im Tiefenprofil sehr gut mit der unbehandelten Erde überein.

Aus konservatorischer Sicht hat die Festigungsbehandlung einen Effekt, der die Nachhaltigkeit dieser Behandlung in Frage stellt. Infolge der Festigung erhöht sich die Quellung innerhalb des hygroskopischen Feuchtigkeitsbereiches um 30 bis 80%. Neben der gestiegenen, adsorptiven Wasseraufnahme spielt hierbei der Effekt des "eingeschränkten Quellraumes" eine große Rolle. Durch die starre Versiegelung der Porenwände entsteht bei gleichbleibender oder ansteigender Wasseraufnahme hinter dem Gelfilm ein zusätzlicher Quelldruck und damit zusätzliche Dehnung. Dieser Effekt wird sich bei allen Festigungen mit KSE-Systemen, aber auch bei anderen Systemen ergeben, die den Porenraum mit einem "starren" Gelfilm auskleiden.

Hinsichtlich der Festigungswirkung ist der KSE - Film sehr erfolgreich. Trotz zusätzlichem Quelldruck ist die strukturelle Stabilisierung des Porenraumes stark genug, um die Formstabilität kleinformatiger Säulenproben auch in mehrtägiger Wasserlagerung voll zu gewährleisten. Die KSE-Festigung bietet einen ausreichenden Schutz gegen die mechanische Oberflächenbeanspruchung in den Museumshallen von Lintong.

Die Festigungsbehandlung steigert die mittlere Biegezugfestigkeit von 0,4 auf 1,6 N/mm² um den Faktor 3,8.

Der mittlere E-Modul erhöht sich durch die Festigung von 1,2 auf 2,2 kN/mm². Durch die Festigung verbessert sich das Verhältnis von Festigkeit und Elastizität. Die spezifische Dehnung erhöht sich von 0,33‰ im ungefestigten Material auf 0,77‰ nach der Behandlung mit Kieselsäureester.

Wegen der gesteigerten hygrischen Dehnung steigen die inneren Spannungen je nach Klimawechsel bis zum vierfachen Wert an. Die Verbesserung der spezifischen Dehnung kann den behandlungsbedingten Spannungszuwachs abfangen. Das Entfestigungsrisiko durch die hygrische Dehnung entspricht damit rechnerisch dem der unbehandelten Erde.

Aufgrund der höheren Dehnraten bei der Festigungsbehandlung ergibt sich an der Grenzfläche zur unbehandelten Erde die Gefahr der Schalenbildung. Diese Schadensentwicklung ist zumindest für die Ausbissränder der Behandlung, an denen das Klima der Außenluft ungedämpft angreifen kann, zu erwarten. Die Modellierung zeigt, dass die Feuchtigkeitsschwankungen bereits bei einer Festigungstiefe von 2 cm genügend abgedämpft sind, so dass ab dieser Profiltiefe für die Behandlungsgrenze keine irreversiblen Spannungen mehr auftreten.

Während sich die Festigkeit der Proben im hygroskopischen Bereich stabilisiert - dafür spricht die feuchtigkeitsbedingte Abnahme der Ultraschallgeschwindigkeit, die sich bei den gefestigten Proben im Luftfeuchtigkeitsbereich zwischen 5 und 98% rel. F. von 40% auf ca. 14% reduziert - scheint sich die feuchtigkeitsbedingte Varianz im E-Modul eher zu verstärken (die relative Abnahme des E-Moduls zwischen 5 und 80% rel. Feuchte steigt von 49% auf 62%). Diese verstärkte Varianz im E-Modul wird die klimatisch initiierten Spannungen im behandelten Material zusätzlich verstärken.

Insgesamt erzeugt die Behandlung der Erde mit KSE-Festiger ein neues Material mit deutlich gesteigerter mechanischer Festigkeit. Gleichzeitig steigt aber auch das innere Spannungspotential im Luftfeuchtigkeitswechsel so stark an, dass die langfristige, klimatische Belastbarkeit der gefestigten Erde vermutlich geringer ist als bei ungefestigter Erde.

Der Alterungsprozess des Gels war zur Zeit der Untersuchungen noch nicht vollständig beendet. Es wäre wichtig, die in Kapitel 4.3 bearbeiteten Materialparameter nach fortgeschrittener Kondensierung des Kieselgels noch einmal zu untersuchen. Auch die Beobachtung Auswirkungen einer künstlichen Alterung im hygroskopischen Klimawechsel oder in Befeuchtungs-Trocknungs-Zyklen wäre notwendig, um das langfristige Schädigungspotential dieser Behandlung wie es sich aus den Materialdaten ableitet, zu verifizieren.

5.3 Kombinationsbehandlung

Bei den Kombinationsbehandlungen kommen die Einflüsse der Quellminderer und auch die Einflüsse der Festigungsbehandlung zum Tragen. Im resultierenden Effekt der Kombinationsbehandlung sind sowohl Ergänzungen, als auch die Überdeckung und der Ausgleich dieser Einflüsse möglich. Für die Gesamtbewertung ist es notwendig, alle Kenndaten zu berücksichtigen.

Die Behandlung mit DE oder DEBH und nachfolgender Festigung mit F300E erzeugt bei der Stampferde von Lintong keine optische Veränderung. Die Abrasionsresistenz ist wie bei der einfachen Festigung deutlich verbessert. Sie erfüllt die Anforderungen in den Museumshallen von Lintong sehr gut.

Aufgrund der Festigungsbehandlung steigt die Trockenrohichte stark an, während sich die Porosität um bis zu 10% verringert.

Die Vorbehandlung mit Quellminderer reduziert die Quellung der Erde vor und während der Kieselgelfestigung. Die Erde wird in "kompakterem Zustand" gefestigt. Deshalb fallen der Anstieg der Trockenrohichte und die Reduktion der Porosität bei den Kombinationsbehandlungen größer aus, als bei der einfachen Festigung.

Porenradienverteilung und Isotherme:

Bezüglich der Porenradienverteilung dominiert im Kapillarporenraum die Verengung durch die Festigung mit Kieselsäureester. Auf die Isotherme wirkt sich die Abschirmung der Mikroporen durch die Quellmindererbehandlung mehr aus, als die Steigerung der Mikroporosität aufgrund der Eigenporosität des Gels. Die Adsorption im hygroskopischen Bereich wird auch durch die Kombinationsbehandlung insgesamt verringert. Die Isothermenkurven liegen zwischen der unbehandelten Erde und der Behandlung mit Quellminderer.

Beim Diffusionstransport sind beide Effekte wirksam – die Reduktion der offenen Porosität durch die Festigung und die Reduktion der Oberflächendiffusion durch die Quellmindererbehandlung. Dadurch wird die Wasserdampfdiffusion im gesamten hygroskopischen Bereich stark reduziert. Folglich reagiert die Erde mit Kombinationsbehandlung in der Modellierung am langsamsten auf Klimawechsel an der Oberfläche. Ohne den Eintrag flüssigen Wassers ergibt sich aber auch hier im Tiefenprofil (> 3cm) kein bedeutsamer Unterschied zur unbehandelten Erde. Es besteht nicht die Gefahr, dass sich hinter der Behandlungsschicht Feuchtenester bilden.

Wie bei der einfachen Festigung halbiert sich auch hier der Wasseraufnahmekoeffizient, entsprechend der Eliminierung großer Anteile des Kapillarporenvolumens.

Bei der hygroskopischen Quellung gleichen sich die Effekte der gesteigerten Dehnraten aus der Festigungsbehandlung und der reduzierten Quellung aufgrund der Tensidbehandlung aus. Die resultierende Quellung im hygroskopischen Bereich entspricht der Quellung der unbehandelten Erde oder liegt geringfügig darunter. Im Falle der Kombinationsbehandlung mit der DEBH-Tensidmischung ist der Effekt der Quellminderung stärker.

Die Proben mit Kombinationsbehandlung bleiben unter Wasser ebenso stabil wie die einfach gefestigten. Doch der reduzierte Quelldruck lässt geringere innere Spannungen und erhöhte Stabilität im Feuchte-Trocknungs-Zyklus erwarten.

Wie bei der einfachen Festigung steigert sich die mittlere Biegezugfestigkeit von 0,4 auf 1,6 N/mm² um den Faktor 3,8. Der mittlere E-Modul bei 40% rel. F. erhöht sich durch die Festigung von 1,2 auf 2,2 kN/mm², das Verhältnis von Festigkeit zu Elastizität verbessert sich. Aufgrund der reduzierten Dehnbeträge im hygroskopischen Klimawechsel und des Anstieges der spezifischen Dehnung, halbiert sich für die Kombinationsbehandlung das Entfestigungsrisiko durch hygroskopische Dehnung.

Die hygrische Dehnung ist dem unbehandelten Material so ähnlich, dass an den Materialübergängen theoretisch keine Scherspannungen auftreten. Allerdings muss bei ungleicher Eindringtiefe der Behandlungsschritte garantiert sein, dass die Quellmindererbehandlung tiefer eindringt als die Festigung.

Mehr noch als bei der einfachen Festigung stabilisiert sich die Festigkeit der Proben im hygroskopischen Bereich (die feuchtigkeitsbedingte Abnahme der Ultraschallgeschwindigkeit zwischen 5 und 98% rel. F. sinkt auf 10%). Anders als bei der einfachen Festigung, wird aufgrund der reduzierten Wasseraufnahme die Reaktion des E-Moduls auf Feuchtigkeitswechsel verringert. Wie bei der Quellmindererbehandlung bauen sich aufgrund dieses Effektes im Klimawechsel weniger Materialspannungen auf.

Für die Kombinationsbehandlung D (DEBH-F300E) ist der Einfluss des Quellminderers immer stärker als bei der Kombinationsbehandlung C (DE-F300E), bzw. der Einfluss der Festigung ist geringer. Ob dies mit einem größeren Potential der Tensidmischung DEBH zu tun hat - die stärkere Wirkung von DEBH zeigt sich im Direktvergleich der Serien E und F nicht deutlich, aber ansatzweise - oder mit Unterschieden in der Kompatibilität von Festigungsmittel und Quellminderer ist nicht erkennbar, sollte aber Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Insgesamt erzeugt die Kombinationsbehandlung ein neues Material mit deutlich gesteigerter mechanischer Festigkeit. Die Erde ist unter Wasser stabil und verfügt im Vergleich mit der unbehandelten Erde und den anderen Behandlungen, aufgrund eines geringen hygrischen Spannungspotentiales über die höchste Lebenserwartung im Klimawechsel. Dieser Behandlungstyp scheint für die Anforderungen in den Gruben der Terrakottaarmee gut geeignet zu sein.

6 Literatur

- Agnew, N., 1990. The Getty adobe research project at Fort Selden I: Experimental design for a test wall project, 6th international conference on the conservation of earthen architecture, Las Cruces, New Mexico, pp. 243-249.
- Agnew, N., 2002. Persönliche Mitteilung, Los Angeles, USA.
- Alfes, C., 1989. Korrelation zwischen Gefüge und Strukturparametern sowie mechanischen Eigenschaften beispielhafter Gesteinsvarietäten. Bautenschutz und Bausanierung, Sonderausgabe: 51-55.
- Alvarez de Buergo, M., et al., 2000. Efficiency of stone conservation treatments by means of scanning electron microscopy, 8th euroseminar on microscopy applied to buildings materials, Athen, pp. 503-510.
- Arbeitsbericht, 2000. Archäologischer Arbeitsbericht des Mausoleums des Qin Shihuang 1999 - vom Institut der Archäologie der Provinz Shaanxi und dem Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang. Science Press, Beijing.
- Atterberg, A., 1911. Die Plastizität der Tone. Int. Mitt.Bodenkde., 1: 10-43.
- Bailey, S.W., 1954. X-ray diffraction criteria for the characterization of chloritic material in sediments. Clays & Clay Minerals, 2: 324-334.
- Bailey, S.W., 1988. Chlorites: Structures And Crystal Chemistry. Reviews in Mineralogy, 19 Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas): 347-403.
- Bartsch, C. et al., 1989. Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von anderen petrographischen Parametern bei Sandsteinen. Z. angew. Geol., 35(5): 149-152.
- Biscaye, P.E., 1964. Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by x-ray diffraction. Am. Mineral., 49: 1281-1289.
- Bökemeier, R., 2001. Das Puzzle des Jahrhunderts. Geo(7): 68-84.
- Boos, M., et al., 1999. Möglichkeiten und Grenzen der Steinfestigung im Kieselsäureester-System. Einsatzmöglichkeiten elastifizierter Kieselsäureestertypen, 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen-"MSR '99". AEDIFICATIO Publishers, D-79104 Freiburg, Esslingen, pp. 1305-1314.
- Böttger, K.G., et al., 1999. Kunststoffmodifizierter Lehm, 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen- "MSR '99". AEDIFICATIO Publishes, D-79104 Freiburg, Esslingen, pp. 207-218.
- Bourges, A., Simon, S., 2003. Physical-mechanical properties on artificial adobe, Getty conservation institute, Los Angeles.
- Brinker, H., 1980. Monumentale Grabplastik im Auftrag des "Ersten Kaisers von China". In: Ausstellungskatalog (Editor), Kunstschatze aus China; 5000 v. Chr. bis 900 n. Chr. - Neue archäologische Funde aus der Volksrepublik China. Kunsthaus Zürich, Zürich.
- Brunauer, S., et al., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journ. Amer.Chem. Soc., 60(2): 309-319.

- Casagrande, A., 1934. Die Aärometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden und anderen Materialien. Springer, Berlin, 56 pp.
- Chiari, G., 1990. Chemical surface treatments and capping techniques of earthen structures: a long term evaluation., 6th international conference on the conservation of earthen architecture. Adobe 90 preprints, Las Cruces, New Mexico, pp. 267-273.
- Chiari, G., 2000a. Materials and craftsmanship, Terra 2000: 8th international conference on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, United Kingdom, pp. 107-114.
- Chiari, G., 2003. Persönliche Mitteilung, Villfontaine, France.
- Chiari, G., et al., 2000b. Treatment of an adobe painted frieze in Cardal, Peru and its evaluation after 12 years, Terra 2000: 8th international conference on the study and conservation of earthen architecture, pp. 216-217.
- Coffman, R., et al., 1990. The Getty adobe research project at Fort Selden II: A study of the Interaction of Chemical Consolidants with Adobe and Adobe Constituents, 6th international conference on the conservation of earthen architecture, Las Cruces, New Mexico, pp. 250-254.
- Corti, G., et al. , 1999. A modified Kjeldahl procedure for determining strongly fixed NH_4^+ -N. European Journal of Soil Science, 50: 523-534.
- Cousin, I., et al., 1999. Gas Diffusion in a silty-clay soil: experimental study on an undisturbed soil core and simulation in its three-dimensional reconstruction. European Journal of Soil Science, 50(2): 249-259.
- Derbyshire, E., 1982a. On the morphology, sediments, and origin of the loess plateau of central China, Large scale landforms. Scouging H., Gardener R.,.
- Derbyshire, E., 1982b. Origin and characteristics of some Chinese loess at two locations in China. Developments in Sedimentology, 38 Eolian sediments and processes(69-89).
- DIN4022T1, 1987. Benennen und beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und Fels.
- DIN18122T1, 1976. Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen); Bestimmung der Fließ- und Ausrollgrenze.
- DIN18122T2, 1987. Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen); Bestimmung der Schrumpfgrenze.
- DIN18123, 1983. Bestimmung der Korngrößenverteilung.
- DIN18124, 1989. Bestimmung der Korndichte, Kapillarpknometer - Weithalspknometer.
- DIN18129, 1990. Kalkgehaltsbestimmung.
- DIN18196, 1988. Erd- und Grundbau; Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke.
- DIN18952, 1956. Vornorm DIN 18952 Blatt 2: Lehm, Prüfung von Baulehm (10/56).
- DIN19684, 1977. Bestimmung der Austauschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen.
- DIN52615, November 1987. Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Bau- und Dämmstoffen, DIN 52615.

- Echeverria, J.C., et al., 1999. Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77K) and carbon dioxide (273K), and mercury porosimetry. *European Journal of Soil Science*, 50: 497-503.
- Einstein, H.H., 1993. Swelling Rock. *Int. Soc. Rock Mech. - News Journal*, 1(3): 57-60.
- Erfurt, W., Krompholz, R., 1996. Anwendung der Dehnwellenmessungen für Baustoffuntersuchungen. *Beiträge zur Baustofforschung-Wissenschaftliche Zeitschrift*, 4/5: 95-101.
- Esbert, R.M., et al., 1989. Ultrasonic Velocity and Humidity in Monumental Stone, *Proceedings of the European Symp. on Science, Technology and Cultural Heritage*. N. S. Baer, C. Sabbioni, A.I. Sors, Bologna, pp. 597-600.
- Fitzner, B., 1988. Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem Hohlraumgefüge von Naturstein und physikalischen Verwitterungsvorgängen. *Mitteilung Ing.- u. Hydrogeologie Aachen*, 29: 217.
- Fitzner, B., Basten, D., 1994. Gesteinsporosität-Klassifizierung, meßtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz., *Jahresberichte Steinzerfall - Steinkonservierung 5*. Verlag Ernst u. Sohn, Berlin, pp. 19-32.
- Goodman, M., 2002. Site preservation at Gordian, an Iron Age city in Anatolia. *Conservation and management of archaeological sites*, 5(4).
- Grasegger, G., 1992a. Charakterisierung der Gel-Strukturen von Kieselsäureester-Steinfestigern unter verschiedenen Erhärtingsbedingungen mittels thermoanalytischer Methoden (DTA/TG)., *Jahresbericht Steinzerfall Steinkonservierung*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin 1992, Berlin, pp. 179 - 185.
- Grasegger, G., 1992b. Untersuchungen zur Entwicklung der mikroskopischen Gefüge von Kieselsäureester-Gelen in Porenräumen mit und ohne Salz-, Feuchtestöreffekte, *Jahresbericht Steinzerfall Steinkonservierung 4*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin, pp. 127 - 133.
- Gregg, S.J., et al., 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academ. Press, London.
- Hakimi, A., et al., 1996. Resultats d' essais de resistance mecanique sur echantillon de terre comprimée. *Material and Structures/Materiaux et Constructions*, 29: 600-608.
- Heim, D., 1990. *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*. Enke, Stuttgart, 157 pp.
- Hilbert, G., Wendler, E., 1995. Zielgerichtete Natursteinkonservierung: Zur Reduzierung des hygri-schen Quellens. *Bautenschutz und Bausanierung*, 3.
- Hiraiwa, Y., Kasubuchi, T., 2000. Temperature dependence of thermal conductivity of soil over a wide range of temperature 5-75°C. *European Journal of Soil Science*, 51(2): 211-218.
- Hofmann, U., et al., 1967. Die Trockenbiegefestigkeit von Kaolinen und Tonen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 44(4): 131-140.
- Hölting, B., 1996. *Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*, 5. Auflage. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Houben, H., Guillaud, H., 1994. *Earth Construction: A Comprehensive Guide*. Intermediate Technology Publications, London.

- Huang, K., et al., 1990. The weathering characteristics of the rocks of the Kezier Grottoes and research into their conservation, 6th international conference on the conservation of earthen structures, Las Cruces, New Mexico.
- ISRM, 1994. Comments and recommendations on design and analysis procedures for structures in agrillaceous swelling rock. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.*, 31(5): 535 - 546.
- Keßler, T., 2000. Untersuchungen des Einflusses von Quellmindernden Stoffen in Kombination mit Hydrophobierung auf das Quellverhalten des Lettenkohlsandsteines. Diplomarbeit, Göttingen.
- Kießl, K., 1983. Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen. Dissertation Thesis, Universität Gesamthochschule Essen, Essen.
- Kießl, K., Gertis, K., 1980. Feuchtetransport in Baustoffen. Eine Literaturlauswertung zur rechnerischen Erfassung hygrischer Transportphänomene. *Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen*, 13.
- Klockmann, F., 1978. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie/überarb. u. erw. von Paul Ramdohr und Hugo Strunz. Enke Verlag, Stuttgart.
- Klopfer, H., 1974. Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen. Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 235 pp.
- Klopfer, H., 1979. Das Kapillarverhalten poröser Baustoffe, *Techn. Akade. Esslingen*, Lehrgang Nr. 4280/79.88.
- Klopfer, H., 1985. Lehrbuch der Bauphysik. Teubner, Stuttgart.
- Knöfel, D., Schubert, P., 1992. Zur Beurteilung von Putzmörtel für historische Bauwerke, *Jahresbericht Steinzerfall - Steinkonservierung*. Ernst und Sohn, Berlin.
- Kocher, M., 2003. Quelldruck von Sandsteinen (in Arbeit), Dissertation, Ludwig Maximilians Universität, München.
- Köhler, W., 1991. Untersuchungen zu Verwitterungsvorgängen an Carrara-Marmor in Potsdam Sanssouci, *Berichte zu Forschung und Praxis der Denkmalpflege in Deutschland, Steinschäden-Steinkonservierung 2*, Hannover, pp. 50-53.
- Köhler, W., 1996. Investigations on the Increase in the Rate of Weathering of Carrara Marble in Central Europe, 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, Germany, pp. 167-173.
- Koob, S.P., et al., 1990. Preserving the eighth century BC. Mud brick architecture at Gordion, Turkey: approaches to conservation., 6th international conference on the conservation of earthen architecture, Las Cruces, New Mexico.
- Kretzschmar, R., 1984. Ausführung der Bestimmung, Arbeitsvorschrift nach Mehlich, *Kulturtechnisch-Bodenkundliches Praktikum, Ausgewählte Labormethoden - eine Anleitung zum selbstständigen Arbeiten*, Kiel, pp. 271-276.
- Krus, M., 1995. Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretische Grundlagen und neue Meßtechniken, Universität Stuttgart, Stuttgart, 107 pp.
- Künzel, H.M., 1969. Anforderungen an Außenanstriche und Beschichtungen aus Kunstharzdispersionen. *Kunststoffe im Bau*, 12: 6-32.

- Künzel, H.M., 1994. Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten. Dr. -Ing. Thesis, Universität Stuttgart, Stuttgart.
- Künzel, H.M., et al., 2000. Wufi-2D: Program Description. A PC-Program for Analyzing the Two-Dimensional Heat and Moisture Transport in Building Components, Fraunhofer - Institut for Building PHysics, Holzkirchen, pp. 156.
- Künzel, H.M., et al., 1995. Feuchtemigration und langfristige Feuchteverteilung in exponierten Natursteinmauern. *Bauinstandsetzen*, 1(4): 267-280.
- Künzel, H.M., et al., 2002. Wufi-Pro Version 3.3. Fraunhofer Institut für Bauphysik, Holzkirchen.
- Lagaly, G., Weiss, A., 1969. Determination of layer charge in mica-type silicates, International Clay Conference (1969) Tokyo. Israel University Press, Jerusalem, pp. 61-80.
- Laurenzi-Tabasso, M., et al., 1988. Consolidation of Stone: Comparison between a Treatment with a Methacrylic Monomer and the Corresponding Polymer. In: Marinos&Koukis (Editor), *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, Balkema, Rotterdam, pp. 933-942.
- Ledderose, L., 1998. *Ten thousand things: module and mass production in Chinese art*. Princeton University Press, New Jersey.
- Li, Z., 1990. Consolidation of a neolithic site with potassium silicate, 6th international conference on the conservation of earthen architecture, Las Cruces, New Mexico, pp. 295-301.
- Lissenko, V., et al., 1998. The Conservation of Calcareous Stone -Evaluation of Protective Treatments- Pilot Object: Odessa Gigantic Stairway, Restoration, Reconstruction, Urboecology, ICOMOS Tagung 4.-6. September 1998, Odessa (Ukraine), pp. 195-213.
- Liu, D.S., Chang, T. H., 1962. The Loess of China. *Acta Geologica Sinica*, 42: 1-14.
- Liu, D.S., et al., 1966. *Composition and Texture of the Loess*. Science Press, Beijing, 132 pp.
- Mac Ewan, D.M.C., Wilson M. J., 1984. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In: B. Brown (Editor), *Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineral. Society, London, pp. 197-248.
- Madsen, F.T., Müller-Vonmoos, M., 1988. Das Quellverhalten der Tone. In: Lang (Editor), *Tonmineralogie und Bodenmechanik*. Mitt. des Inst. f. Grundbau u. Bodenmechanik ETH Zürich, Zürich, pp. 39-50.
- Mamillan, M., 1958. Methode de classification des pierres calcaires, *Annales de l'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics*, pp. 270-526.
- Meinhardt-Degen, J., Snethlage, R., 2002. Alte Pinakothek in Munich and Schillingsfürst Castle Investigation of the effects of retreatment on consolidated as well as hydrophobed sandstone facades, 13th Workshop - EU 496 Euromarble. Bavarian State Department of Historical Monuments, Munich.

- Metzger, K., 2003. Grundlegendes über Lößgesteine und die aus ihnen hervorgegangenen Böden; Löß, das Gestein aus Luft und Staub geboren. www.macumee.de.
- Miculitsch, V., Gudehus, G., 1996. Messungen der physikalischen Eigenschaften von Boden- und Steinproben aus dem Terracottamuseum, Lintong (VR China), Institut für Bodenmechanik und Felsmechanik d Universität Fridericana Karlsruhe, Im Auftrag d. Bayer. Landesamtes f. Denkmalpflege, München (interner Bericht, unveröffentlicht).
- Minke, G., 1994. Lehm-Bau-Handbuch. Der Baustoff Lehm und seine Anwendung. Ökobuch, Staufen, 321 pp.
- Minke, G., 1995. Materialkennwerte von Lehmbaustoffen. *Bauphysik*, 17(4): 124-130.
- Müller, U., 2002. *Earth as a Building Material*, Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Murawski, H., 1992. *Geologisches Wörterbuch/Hans Murawski.-9., völlig überarb. und erw. Aufl.* Enke Verlag, Stuttgart.
- Neumüller, O.-A., 1979. *Römpps Chemie-Lexikon*. Franckh., Stuttgart.
- Nienhauser, W.H., 1994. *The Grand Scribe's Records. Vol. 1: The Basic Annals of Pre-Han China*. Bloomington & Indianapolis University Press, Indiana.
- Obruchev, V.A., 1911. The question of the origin of loess - in defense of the aeolian hypothesis. *Izvestiya Tomskogo Teknologicheskogo Instituta*, Russia.
- Pimentel, E., 1996. *Quellverhalten von diagenetisch verfestigtem Tonstein*. Dissertation Thesis, Universität Fridericana Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 184 pp.
- Poschlod, K., 1990. *Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine und sein Einfluss auf die Verwitterung*. Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen: Reihe B, Allgemeine und angewandte Geologie, 7.
- Prinz, H., 1991. *Abriß der Ingenieurgeologie: mit Grundlagen der Boden- und Felsmechanik, des Erd- Grund- und Tunnelbaus sowie der Abfalldeponien*, 2. Neubearb. und erw. Auflage. Enke Verlag, Stuttgart, 466 pp.
- Reineck, H.E., Singh, I.B., 1980. *Depositional Sedimentary Environments With Reference to Terrigenous Clastics (Second Revised and Updated Edition, Corrected Second Printing)*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 551 pp.
- Rentsch, W., Krompholz, G., 1961. Zur Bestimmung elastischer Konstanten durch Schallgeschwindigkeitsmessungen. *Fachzeitschrift der Bergakademie Freiberg*, 13: 492-504.
- Richard, G., et al., 2001. Effect of the compaction on the porosity of a silty soil: influence on unsaturated hydraulic properties. *European Journal of Soil Science*, 52: 49-58.
- Riederer, J., 1973. Bibliographie der deutschsprachigen Literatur über die Verwitterung und Konservierung von Naturstein. *DKD*, 1(2): 106-118.
- Rogner, I., 2000. *Festigung und Erhaltung der polychromen Qi-Lackschichten der Terrakottakrieger des Qin Shihuangdi durch Behandlung mit Methacryl-Monomeren und Elektronenbestrahlung*, LMU-München, München.
- Ruhe, R.V., 1982. Clay minerals in thin loess, Ohio river basin, U.S.A. *Developments in Sedimentology*, 38 Eolian sediments and processes: 91-102.

- Sasse, H.R., Snethlage, R., 1996. Methods for the Evaluation of Stone Conservation Treatments. In: N.S. Baer, Snethlage, R. (Editor), Dahlem Workshop on Saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures. John Wiley & Sons, Berlin, pp. 223-243.
- Sattler, L., 1992. Untersuchungen zu Wirkung und Dauerhaftigkeit von Sandsteinfestigung mit Kieselsäureester. Forschungsbericht 1992/9 Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege - Zentrallabor, 9. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege.
- Scheffer, F., Schachtschabel, 1998. Lehrbuch der Bodenkunde. Enke, Stuttgart.
- Schmidt, H.H., 1993. Die große Mauer. In: L. Ledderose, Schlombs, A. (Editor), Jenseits der großen Mauer; Der erste Kaiser von China und seine Terrakotta-Armee. Bertelsmann Lexikon Verlag, Dortmund, pp. 76-79.
- Schuh, H., 1987. Physikalische Eigenschaften von Sandsteinen und ihren verwitterten Oberflächen. Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen: Reihe B, Allgemeine und angewandte Geologie, 6: 17-43.
- Schwarz, B., 1972. Die kapillare Wasseraufnahme von Baustoffen. Gesundheits-Ingenieur, 93(7): 206-211.
- Schwertmann, U., 1984. Tonminerale. In: Scheffer/Schachtschabel (Editor), Lehrbuch der Bodenkunde. Enke, Stuttgart, pp. 23-28.
- Selwitz, C., 1995. Saving the Fort Shelden Ruins: The use of a composite blend of chemicals to stabilize fragile historic adobe. Conservation and Management of Archaeological Sites, 1: 109-116.
- Selwitz, C., et al., 1990. The Getty adobe research project at Fort Selden III: An evaluation of the application of chemical consolidants to test walls, 6th international conference on the conservation of earthen architecture. Adobe 90 preprints, Las Cruces, New Mexico, pp. 255-260.
- Shekede, L., 2000. Wall paintings on earthen supports Evaluating analytical methods for conservation, Terra 2000: 8th international conference on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, United Kingdom.
- Simon, S., 2001. Zur Verwitterung und Konservierung Kristallinen Marmors, München.
- Sing, K.S.W., et al., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57: 603-619.
- Smalley I. J., et al., 1973. Observations on the Kaiserstuhl loess. Geol. Mag., 110: 29-36.
- Smalley I. J., et al., 1968. The formation of fine particals in sandy deserts and the nature of "desert" loess. J. Sediment. Petrol., 38: 766-774.
- Smalley, I.J., 1966. The properties of glacial loess and the formation of loess deposits. Journal of Sediment Petrology, 36: 669-676.
- Smalley, I.J., Smalley, V., 1982. Loess Material And Loess Deposits: Formation, Distribution And Consequences. Developments in Sedimentology, 38 Eolian Sediments and Processes: 51-68.

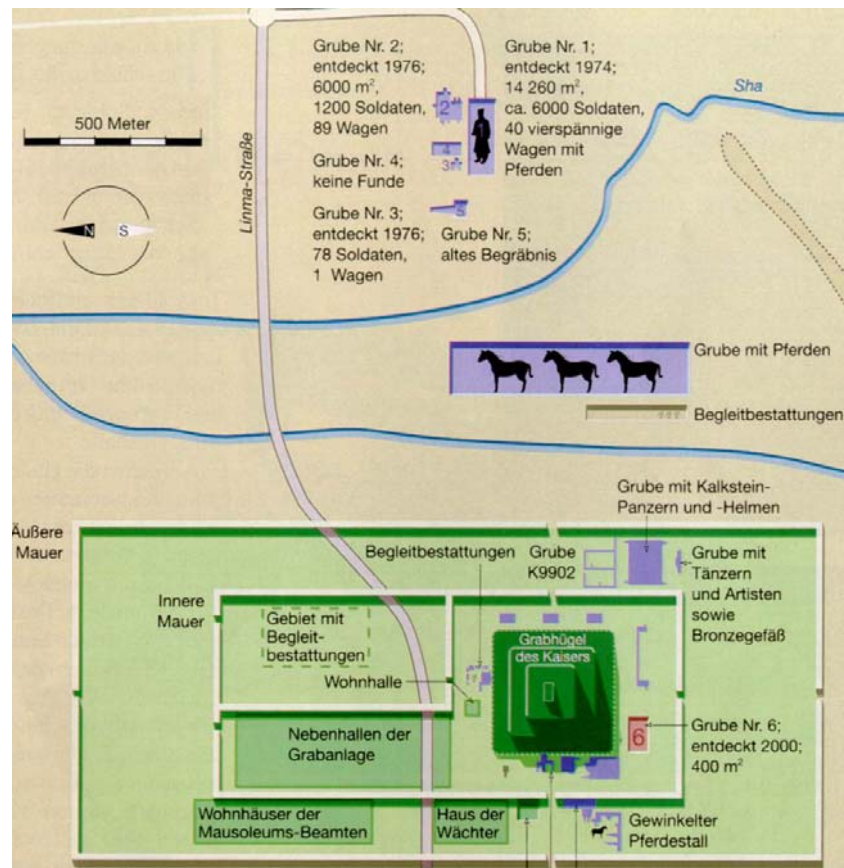
- Snethlage, R., 1984. Steinkonservierung 1979 - 1983, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege. Verlag Karl M. Lipp, München, pp. 203.
- Snethlage, R., 1991a. Geologische und mineralogische Eigenschaften als Festigkeitsparameter von Gesteinen, Denkmalpflege und Naturwissenschaften im Gespräch, Workshop in Fulda 1990, pp. 18-23.
- Snethlage, R., 1997a. Leitfaden Steinkonservierung. Planung von Untersuchungen und Maßnahmen zur Erhaltung von Denkmälern aus Naturstein. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart.
- Snethlage, R., Meinhardt-Degen, J., 2002. Requirements for Re-treating Natural Stone Facades; An Overview over the Assessment Parameters, 13th Workshop - EU 496 Euromarble. Bavarian State Department of Historical Monuments, Munich, pp. 60-67.
- Snethlage, R., et al., 1991b. Tenside im Gesteinsschutz- bisherige Resultate mit einem neuen Konzept zur Erhaltung von Denkmälern aus Naturstein. In: R. Snethlage (Editor), Natursteinkonservierung in der Denkmalpflege - Arbeitshefte d. Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege. Ernst u. Sohn, Berlin.
- Snethlage, R., Wendler, E., 1997b. Methoden der Steinkonservierung. Anforderungen und Bewertungskriterien. In: R. Snethlage (Editor), Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung I. Ernst & Sohn, Berlin, pp. 3-40.
- Snethlage, R., Wendler, E., 2000. Chemical Compounds for Conservation of Natural Stone, Ludwig Maximilian Universität München, Fakultät Geowissenschaften, Munich.
- Soergel, W., 1919. Löss, Eiszeiten und paläolithische Kulturen. Eine Gliederung und Altersbestimmung der Löss. Gustav Fischer, Jena, 177 pp.
- Soos, P.v., 1980. Eigenschaften von Boden und Fels; ihre Ermittlung im Labor, Grundbautaschenbuch, Teil 1, 3. Aufl. Ernst & Sohn, Berlin, pp. 59-116.
- Steiger, M., Dannecker, W., 1995. Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen, Jahresberichte Steinerfall - Steinkonservierung. Ernst u. Sohn, Berlin.
- Tariq, A., Durnford, D., 1993a. An analytical equation for swelling clay soils. Soil Science Society of America, 57: 1183-1187.
- Tariq, A., Durnford, D., 1993b. Soil volume shrinkage measurements: a simple method. Soil Science, 155: 325-330.
- Taylor, M.R., 2000. Conservation, maintenance and repair of earthen architecture. Which way do we hold the map?, Terra 2000: 8th international conference on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, United Kingdom, pp. 189-194.
- Teutonico, J., M., 2001. Protective shelters for archaeological sites in the southwest USA. Conservation and management of archaeological sites, 5(2).
- Thieme, C., 1993. Zur Farbfassung der Terrakottaarmee des ersten Kaiser Qin Shihuangdi, In -Arbeitsbericht der Arbeiten im China Projekt am bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, München.

- Torraca, G., 1979. Physico-chemical deterioration of porous rigid building materials. Notes for a general model. In: L.p.I.S.d.D.d.G.m.d.C.U.d. Venezia (Editor), *Il Mattone di venezia*,. Atti del Convegno presso Fondazione Cini, Venezia, 22-23.10.1979, pp. 95-144.
- Tributh, H., 1979. Vorschläge für eine sinnvolle Unterteilung der Tonfraktion und Abgrenzung von Begriffen. *Mitt. Deut. Bodenk. Ges.*, 19: 1049-1058.
- Troll, C., 1942. Neue Gletscherforschungen in den Subtropen der Alten und Neuen Welt (Karakorum und argentinische Anden). *Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde Berlin*: 54-65.
- Utz, R., 2001a. Investigation on the texture and on the mechanical properties of terracotta fragments from the Museum of the Terracotta Warriors and Horses in Lintong, In: Work Report of the Years 1999 and 2000 for the Project: "Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China. -Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich.
- Utz, R., 2001b. Klimamessungen in der Grube II, In: Work Report of the Years 1999 and 2000 for the Project: "Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China". -Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich.
- Utz, R., 2001c. Survey and investigations on the distribution of the soil moisture in the earthen construction of pit one and two, In: Work Report of the Years 1999 and 2000 for the Project: "Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China". -Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich.
- Utz, R., 2003a. The hygric and mechanic properties of Qin terracotta 2002 - Complementary investigations to the results presented in the annual report 1999/2000, In: Work Report of the Years 2001 and 2002 for the Project: "Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China -Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich.
- Utz, R., 2003b. Work Campaign of Rupert Utz in Lintong, September 9 to 23, 2001, In: Work Report of the Years 2001 and 2002 for the Project: "Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China" -Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich.
- Van Olpen, H., 1963. Compaction of clay sediments in the range of molecular particle distances. *Clays Clay Miner.*, 11: 178-187.
- Visher, G.S., 1969. Grain size distributions and depositional processes. *J. Sediment. Petrol.*, 39: 1077-1106.
- Volhard, F., Röhlen, U., 1998. *Lehmbau Regeln; Begriffe, Baustoffe, Bauteile*. Vieweg&Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden.
- Walker, P., 2000. Review and experimental comparison of erosion tests for earth blocks, *Terra 2000: 8th international conference on the study and conservation of earthen architecture*, Torquay, United Kingdom, pp. 176-188.

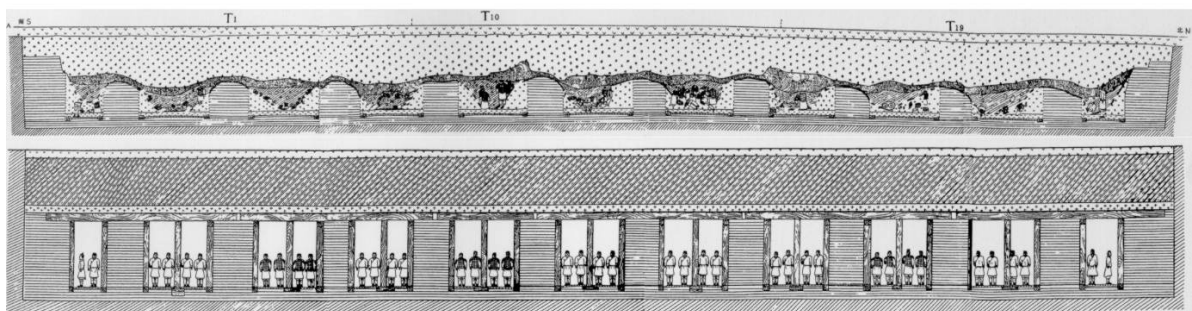
- Wang, Y.-y., et al., 1980. On the stratigraphic problems of the loess on the plateau north of Weihe river, Shaanxi Province in accordance with the paleomagnetic data. *Geological Review*, 26: 141-147.
- Warscheid, T., 2001. Preliminary summary on the actual results of the microbiological investigations on object and soil samples from the excavation of the Terracotta Army, In: Work Report of the Years 1999 and 2000 for the Project: "Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China". -Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich.
- Wendler, E., 1996a. New Materials and Approaches for the Conservation of Stone. In: N.S. Baer, Snethlage, R., (Editor), Dahlem Workshop on Saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures. John Wiley & Sons, Berlin, pp. 181-198.
- Wendler, E., et al., 1991. Contour Scaling on Building Facades - Dependence on Stone Type and Environmental Conditions, *Materials Research Society Symp. Proc. Vol. 185: Materials Issues in Art and Archaeology II*, Pittsburgh, pp. 265-272.
- Wendler, E., et al., B., 1996b. Quell-und Schwindverhalten als Wirksamkeitskriterium zur Beurteilung von Steinschutzstoffen, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung 1994-1996*.
- Wendler, E., Snethlage, R., 1988. Die Veränderung der Kationenaustauschkapazitäten von Sandsteinen im Zuge der Verwitterung an Gebäuden. In: T.A. Esslingen (Editor), *Umwelteinflüsse auf Oberflächen, Ostfildern*.
- Xia, Y., Li, P-Y., 1980. Four stages in the developement of Quaternary sedimentation around Xi'an. *Geographical Journal (PHysical)*, 10: 52-70 (Chinesisch).
- Yuen, et al., 1988. Die Gruben der Terrakottakrieger und -pferde aus der Grabanlage des Qin Shihuang. Bericht über die Ausgrabung der Grube 1, 1974-1984. (Hrsg.) Archäologisches Institut der Provinz Shaanxi / Archäologisches Team für die Ausgrabung der Gruben der Terrakottaarmee am Mausoleum des Qin Shihuang, Peking.
- Zhang, Z., 1980. Loess in China. *GeoJournal*, 4(6): 525-540.
- Zhou, S., 2000. Conservation of earth materials in museum of terracotta army, Beijing University, Beijing.
- ZTVE-StB76, 1976. Zusätzliche Technische Vorschriften und Richtlinien für Erdarbeiten im Straßenbau.

7 Anhang

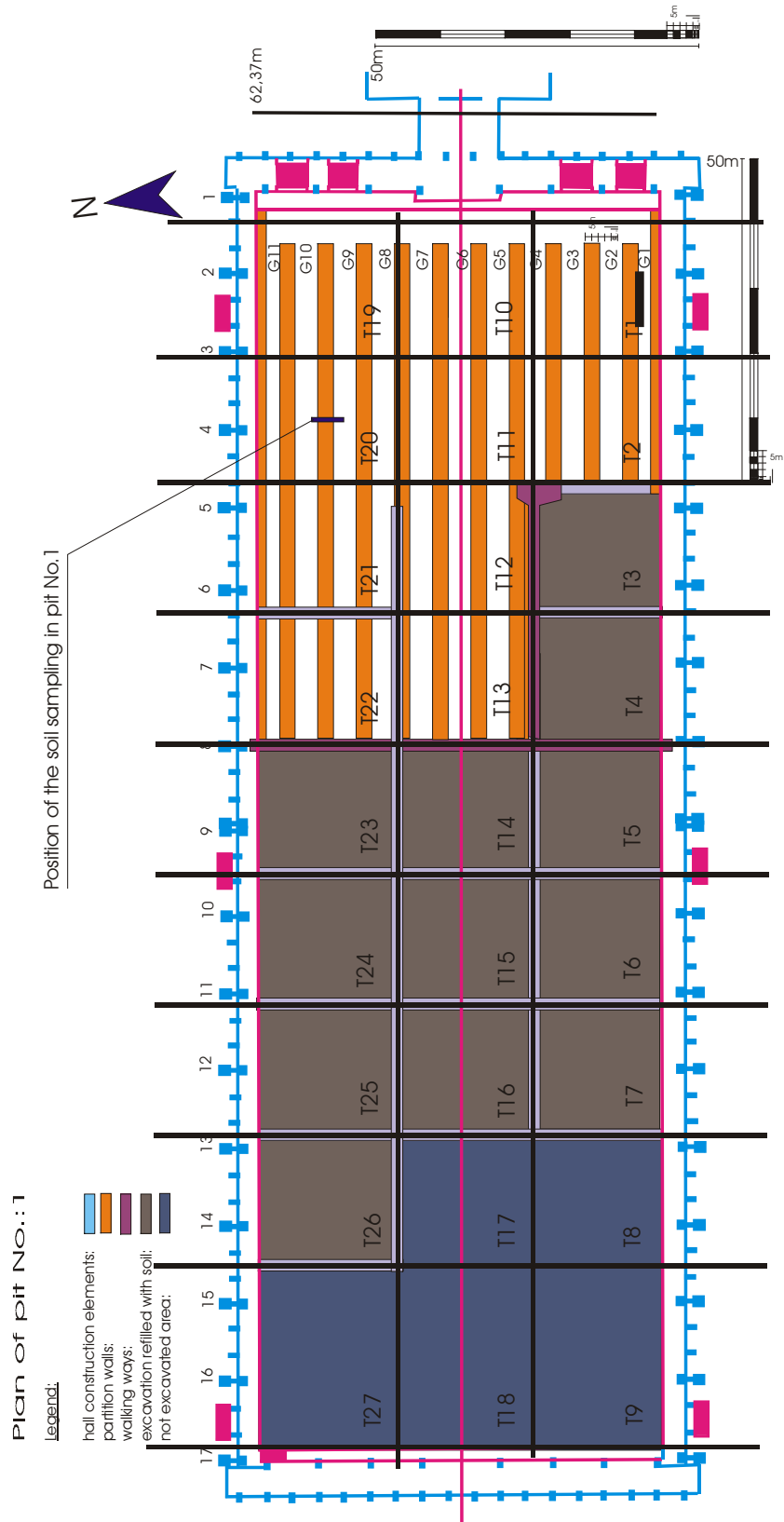
7.1 Pläne



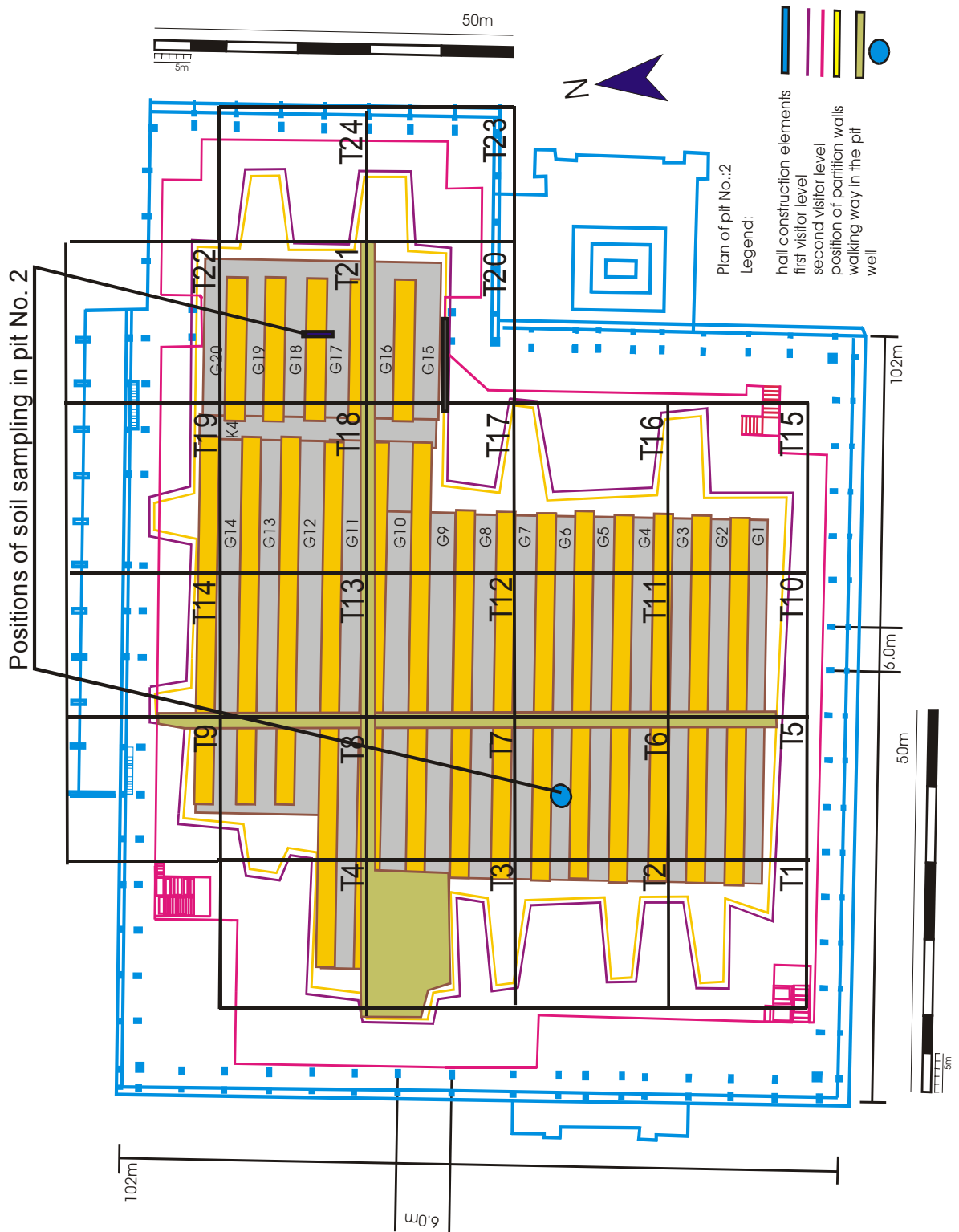
Grabbezirk des Kaisergrabes nach (Bökemeier, 2001)



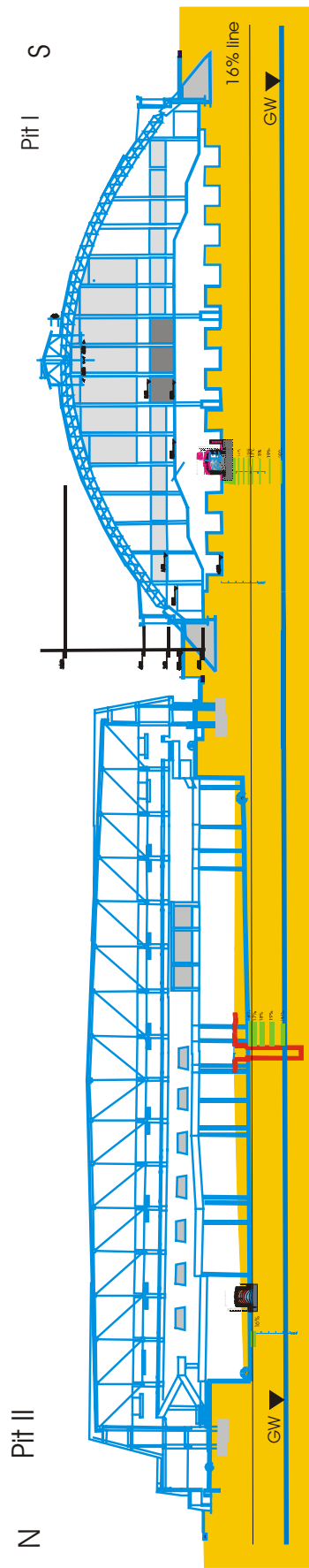
Querschnitt der Grube 1 bei der Ausgrabung (oben) und Rekonstruktion des ursprünglichen Zustandes (unten); Abbildung aus (Ledderose, 1998).



Maßstabsgetreuer Plan der Grube 1 mit der Position der Bohrstocksondierungen



Maßstabsgetreuer Plan der Grube 1 mit der Position der Bohrstocksondierungen im Brunnen und an einem Erdsteg in T21



Maßstabstretreuer Aufriss der Gruben 1 und 2, mit Lage der Bodenfeuchtesondierungen

7.2 Ausgrabungsgeschichte

Zusammenstellung der Ausgrabungsgeschichte der Terrakottaarmee (nach Catharina Blänsdorf)

Grube 1 (12 600 m² oder 14 260 m²)

März 1974	Entdeckung der Terrakottaarmee beim Brunnengraben durch Bauern
Juli 1974-März 1975	Ausgrabung unter freiem Himmel; Freilegung der Ostseite der Grube mit über 500 Tonkrieger, 24 Pferden und einigen Bronzewaffen
Okt. 1975-Jan. 1976	Restaurierung der ausgegrabenen Figuren; durch Sondierungen Ermittlung des Grundrisses; Verfüllung der Testgrabungen
Sept. 1976-1978-79	Bau der Halle
Mai 1978-April 1979	Entfernung der Verfüllungen
April 1979-Sept. 1981	Ausgrabung der östlichen Sektoren T 1, 2, 10, 19 und 20 (je 20x20 m)
1986	Ausgrabungen im mittleren u. hinteren Bereich (heute wieder verfüllt)
1989-90	Starke Risse in den Erdstegen; Erste Stabilisierungsversuche
1998	12 östliche Sektoren komplett ausgegraben, Erdstege dazwischen abgebrochen. In T 1, 2, 10, 19, 20 sind die Figuren restauriert und wieder aufgestellt. Erde bis auf Höhe der Deckenbalken abgetragen (bis auf T 8, 9, 17, 18, 27). In den mittleren Sektoren Gänge mit Plastikfolien abgedeckt.

Grube 2 (6 000 m²)

Mai 1976	Entdeckung der Grube
Mai-Aug. 1976	Sondierungen; Ermittlung des Grundrisses; 17 Testgrabungen in der Größe von 3 x 5 m bis 15 x 20 m Verfüllen der Testgrabungen
1989-1992 (1994 ?) ab 1994	Bau der Halle Entfernung der Verfüllungen, Erweiterungen der Probegrabungen (daraus die Fragmente 1991, 1992, 1995, 1998, 1999)
seit Okt. 1994 bis Ende 1997	für die Öffentlichkeit zugänglich Balkenlagen der Decken komplett freigelegt
seit Febr. 1998	Ausgrabung der Sektoren T 18 und 21 (Fragmente 2001)
Juli-Aug. 1999	Ausgrabung von T21G18 und K 4, Konservierung von 6 polychromen knienden Krieger in der Grube
seit 2000	Stopp der Ausgrabungen
seit 2001	erneute Grabungen in T21G18, 19 und 20, drei kniende Bogenschützen konserviert

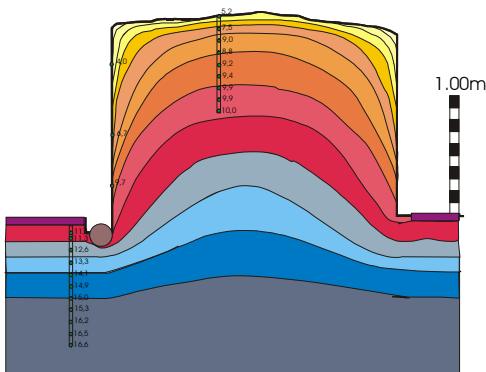
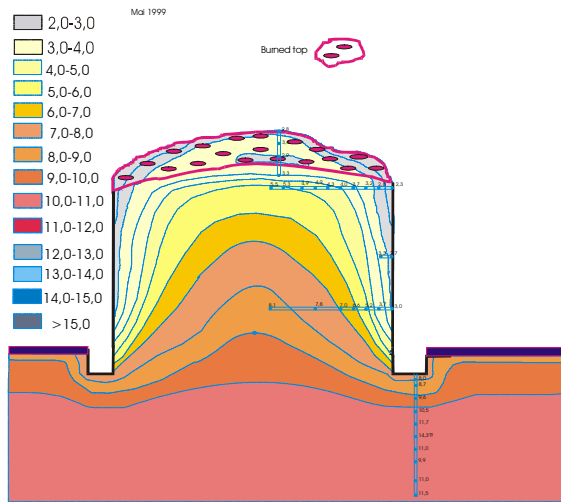
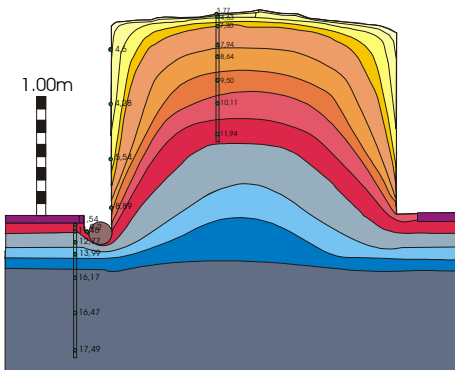
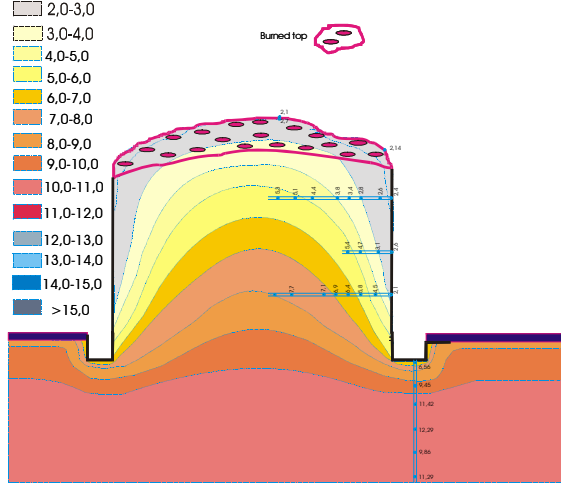
Grube 3 (520 m²)

Juni 1976	Entdeckung
März-Dez. 1977	Erster Teil der Ausgrabung
Sept. 1978-79	Bau der Halle
seit Okt. 1988	für die Öffentlichkeit zugänglich
Dez. 1988	Freilegung des Nordkorridors (Figuren in Fundsituation belassen)

Pit no.	type of troop formation	size of the pit		number of		
				warriors	chariots	horses
1	infantry and chariots (mixed)	62 x 230 m	12600 m ²	6 000	50	200
2	archers (unit 1) war chariots (unit 2) infantry, war chariots, cavalry (u. 3) cavalry (unit 4)	26,6 x 38 m 52 x 48 m 68 x 16 m 50 x 20 m	5988 m ²	800 to 1000	80	470
3	guard of honour or head quarter		520 m ²	66 or 68	1	4

Übersicht über die Größe der Gruben und die Zahl und Art der Terrakottafiguren

7.3 Bodenfeuchteprofile

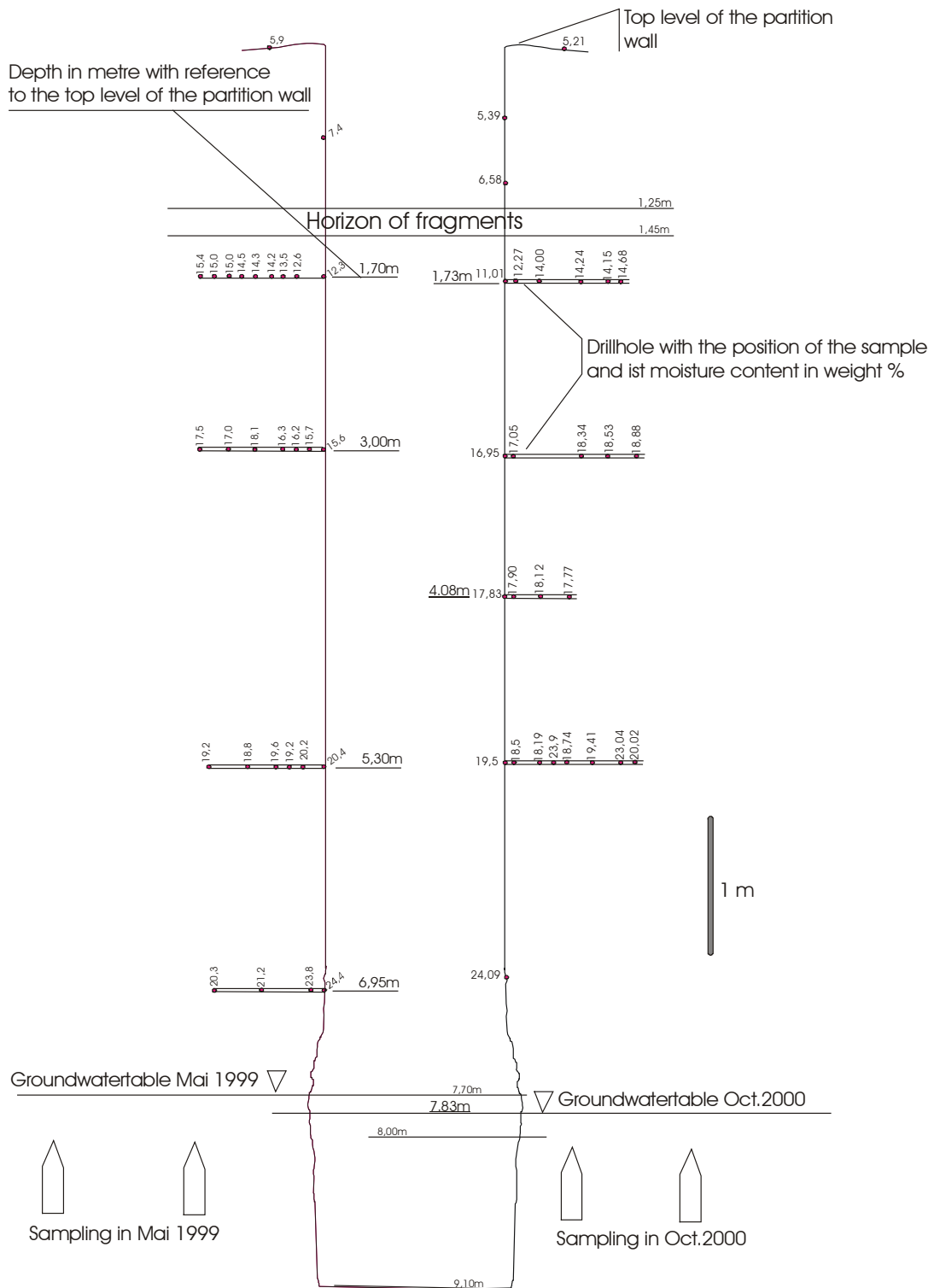
Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 2
Pos.:2Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 1
Pos.:1Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 2
Pos.:2Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 1
Pos.:1
Oct. 2000

Interpolierte Feuchtigkeitsverteilung in einem Erdsteg der Grube 2 (links) und einem Erdsteg der Grube 1 (rechts). Die Bohrstock-Sondierungen wurden im Mai 1999 (oben) und im Oktober 2000 (unten) durchgeführt. Der Wassergehalt der entnommenen Proben ist gravimetrisch ermittelt.

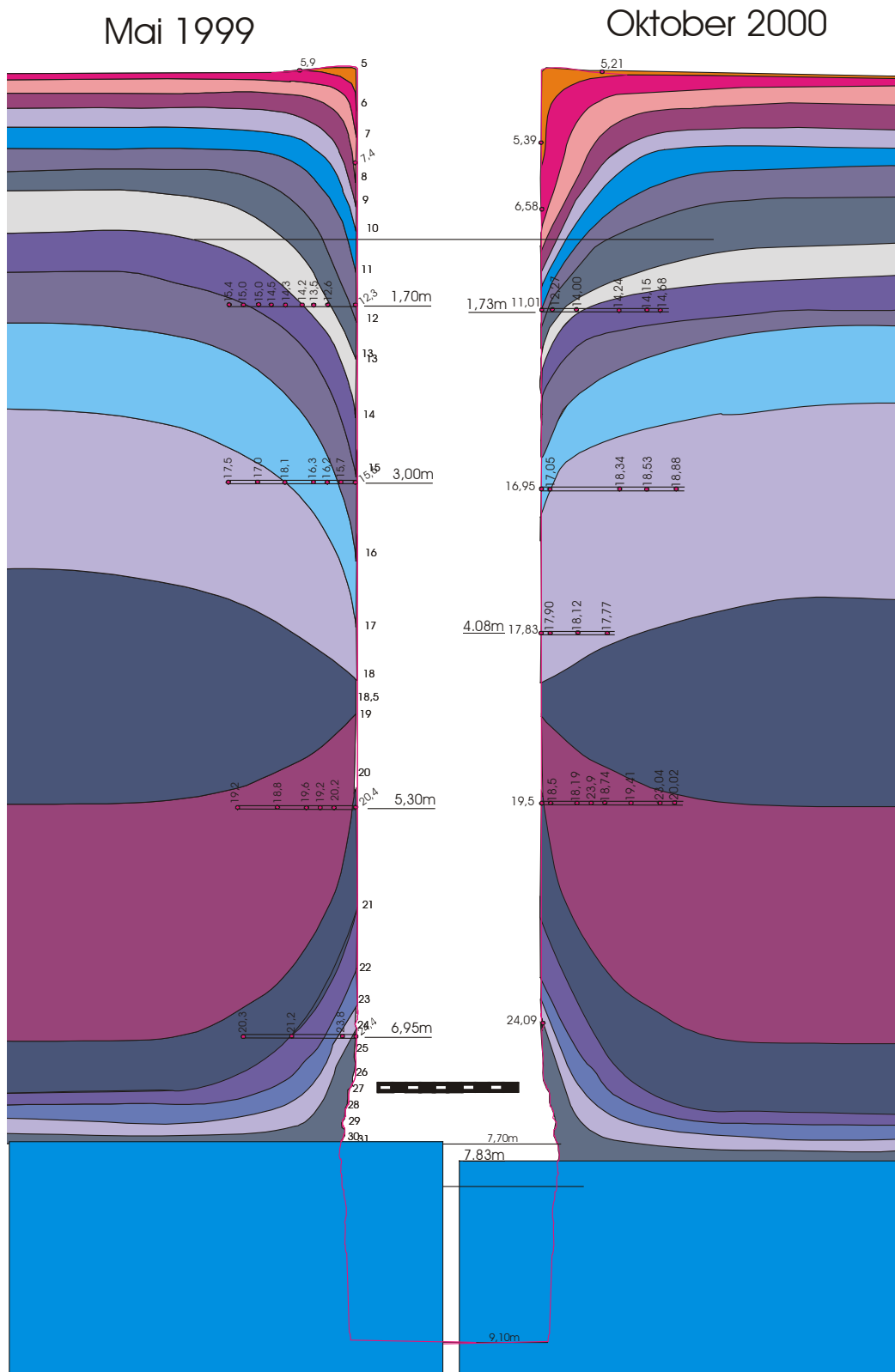
Beprobungsposition in Grube 2: T21, Steg zwischen G17 und G18; Freilegung: Feb. 1998

Beprobungsposition in Grube 1: T20, Steg zwischen G9 und G10; Freilegung: 1979 - 1982

Positioning plan for the soil sampling in the well of pit No 2 in the years 1999 and 2000

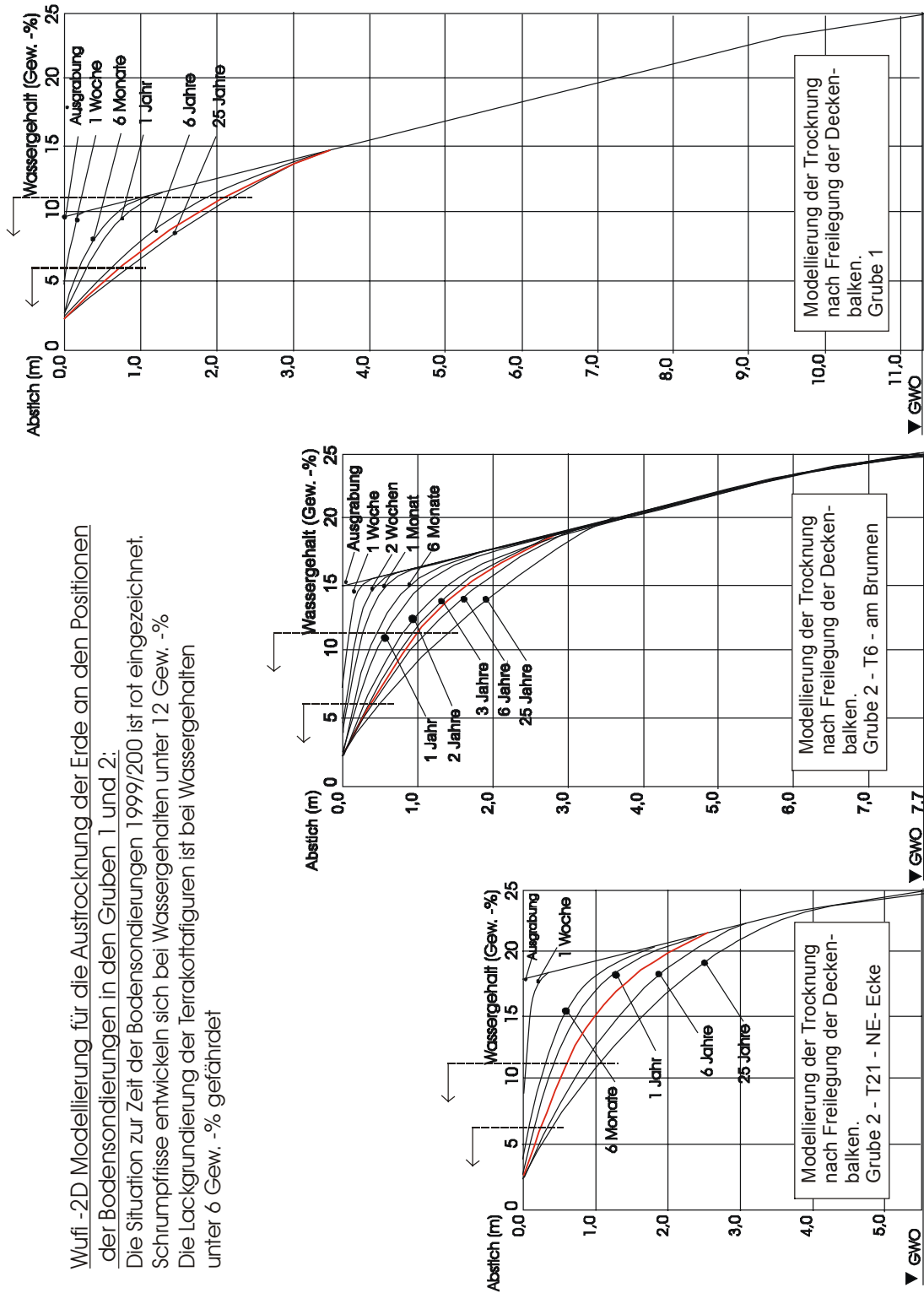


Maßstabsgetreuer Beprobungsplan der Bohrstocksondierungen im Brunnenschacht der Grube 2. Position in Grube2: T6; G6. Freilegung bis zur Lage der Deckenbalken: 1994 – 1997.



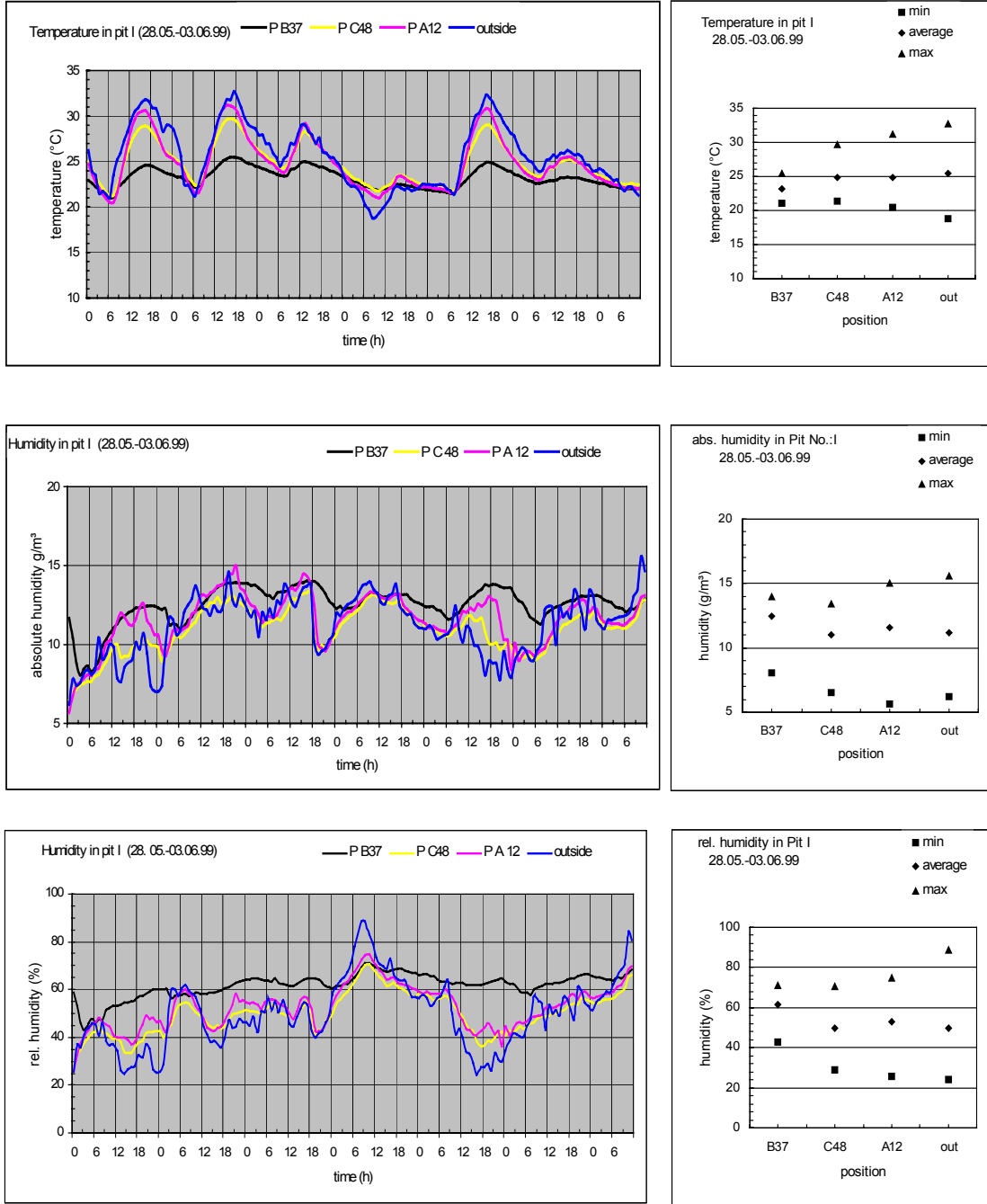
Interpolation der Feuchtigkeitsverteilung im Boden der Grube 2, basierend auf den Daten der Bohrstock-Sondierungen im Mai 1999 und Oktober 2000.

Wufi -2D Modellierung für die Austrocknung der Erde an den Positionen der Bodensondierungen in den Gruben 1 und 2:
 Die Situation zur Zeit der Bodensondierungen 1999/2000 ist rot eingezeichnet.
 Schumpfrisse entwickeln sich bei Wassergehalten unter 12 Gew. -%
 Die Lackgrundierung der Terrakottfiguren ist bei Wassergehalten unter 6 Gew. -% gefährdet



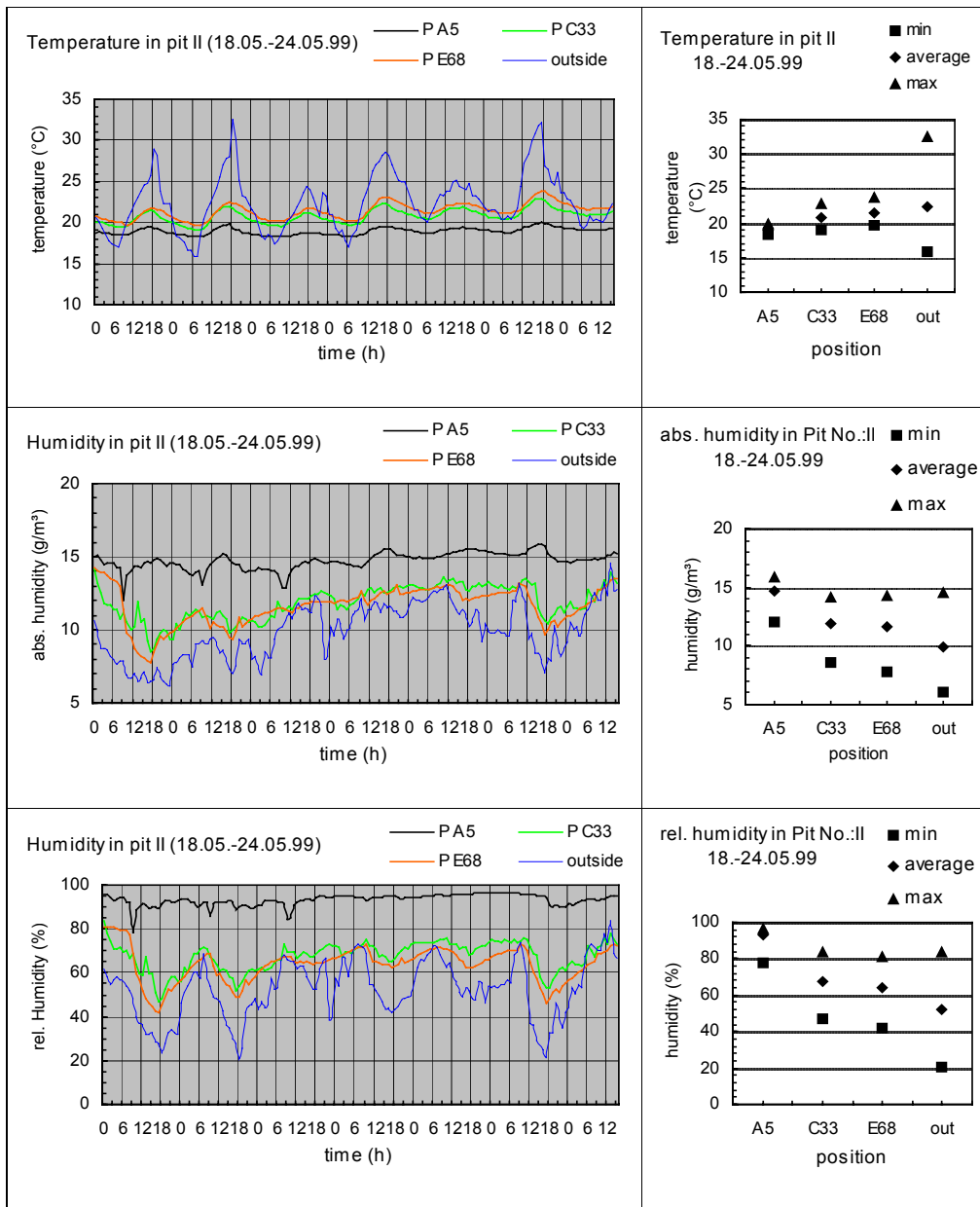
7.4 Klimamessungen

Wochenmessungen in Grube 1:



Messpunkte: B37 - Am Boden der Korridore; C48 - Höhe der Balkenlage;
A12 – Besucherebene; out - Außenklima

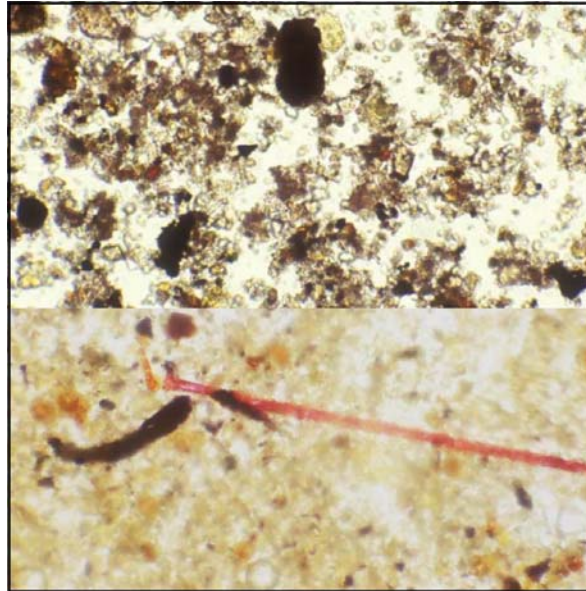
Wochenmessung in Grube 2



Messpunkte: A5 - Am Boden der Korridore; C33 - Höhe der Balkenlage;
E68 - Besucherebene; out - Außenklima

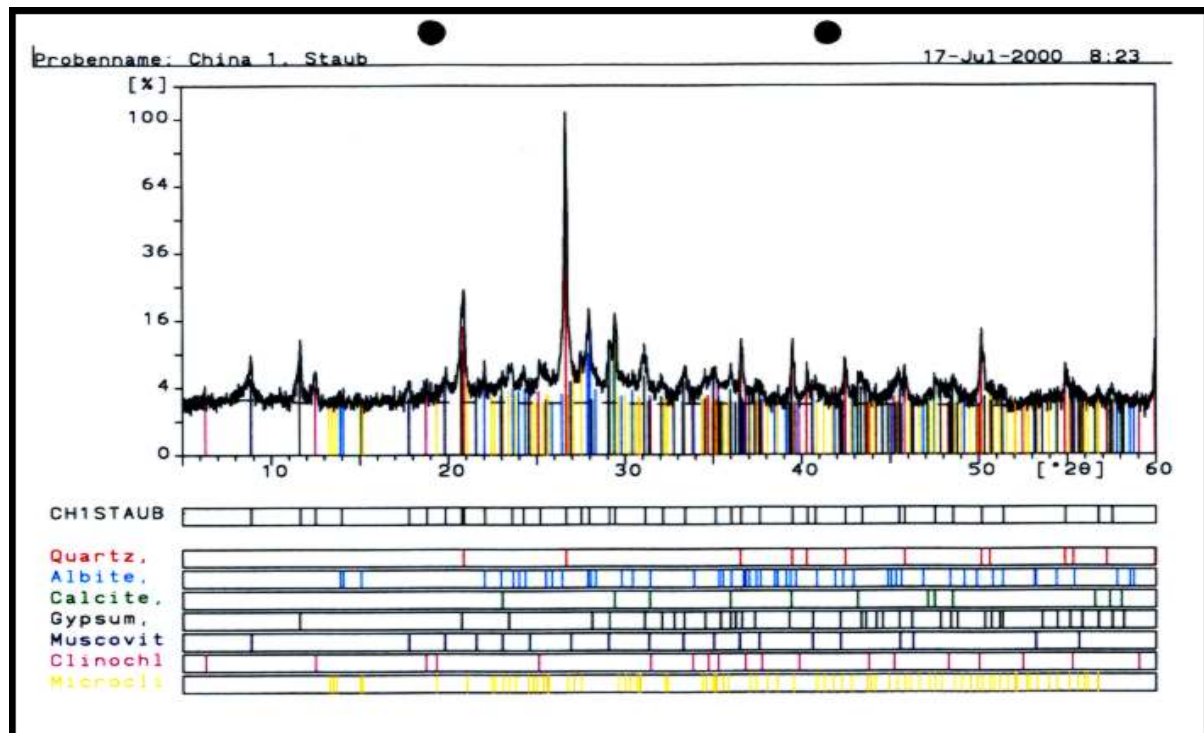
7.5 Staubanaysen

Mikroskopaufnahme vom meteorischen Staub in der Grube (oben), und von einer Staubprobe der Stampferde (unten). Russpartikel färben den Staub grau



Bildunterkante: ~ 0,5mm

XRD- Aufnahme des meteorischen Staubes auf den Tonkriegeren. Der Gipsanteil liegt zwischen 5 und 10 %



7.6 Ausgewählte Messwerte der Laboruntersuchungen

Dilatation und Wasseraufnahme der Einzelproben (Vorversuche zu modifizierten Quellminderern):

	90% rel.F.	90% rel.F.	100% rel. F.	100% rel. F.	
	Dilatation	Wasseraufnahme	Dilatation	Wasseraufnahme	
Probe	(%)	(%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	
SH2O_1	0,12	3,50	0,17	6,16	
SH2O_1	0,11	3,48	0,13	6,73	
SH2O_2	0,07	5,28	0,08	8,67	
SH2O_2	0,15	3,28	0,17	5,53	
SE_1	0,06	4,54	0,10	6,89	
SE_2	0,01	4,56	0,01	6,60	
SE_2	0,04	4,50	0,09	10,54	
SB_1	0,04	5,09	0,09	9,64	
SB_2	0,06	6,64	0,24	11,32	
SB_2	0,03	5,81	0,04	11,79	
SH_1	0,21	8,42	1,14	13,88	
SH_2	0,14	7,41	0,73	13,39	
SH_1	0,07	6,93	0,45	13,73	
SEBH_1	0,02	8,14	0,12	12,72	
SEBH_2	0,04	6,35	0,08	10,97	
SEBH_1	0,03	6,79	0,24	13,90	
P1	0,24	4,36	0,32	6,45	
Probe		m(g)(trocken)	d(90%)-d1(mm)	d90(mm/m)	Dilatation %

Messwerte zur Sorptionsisotherme:

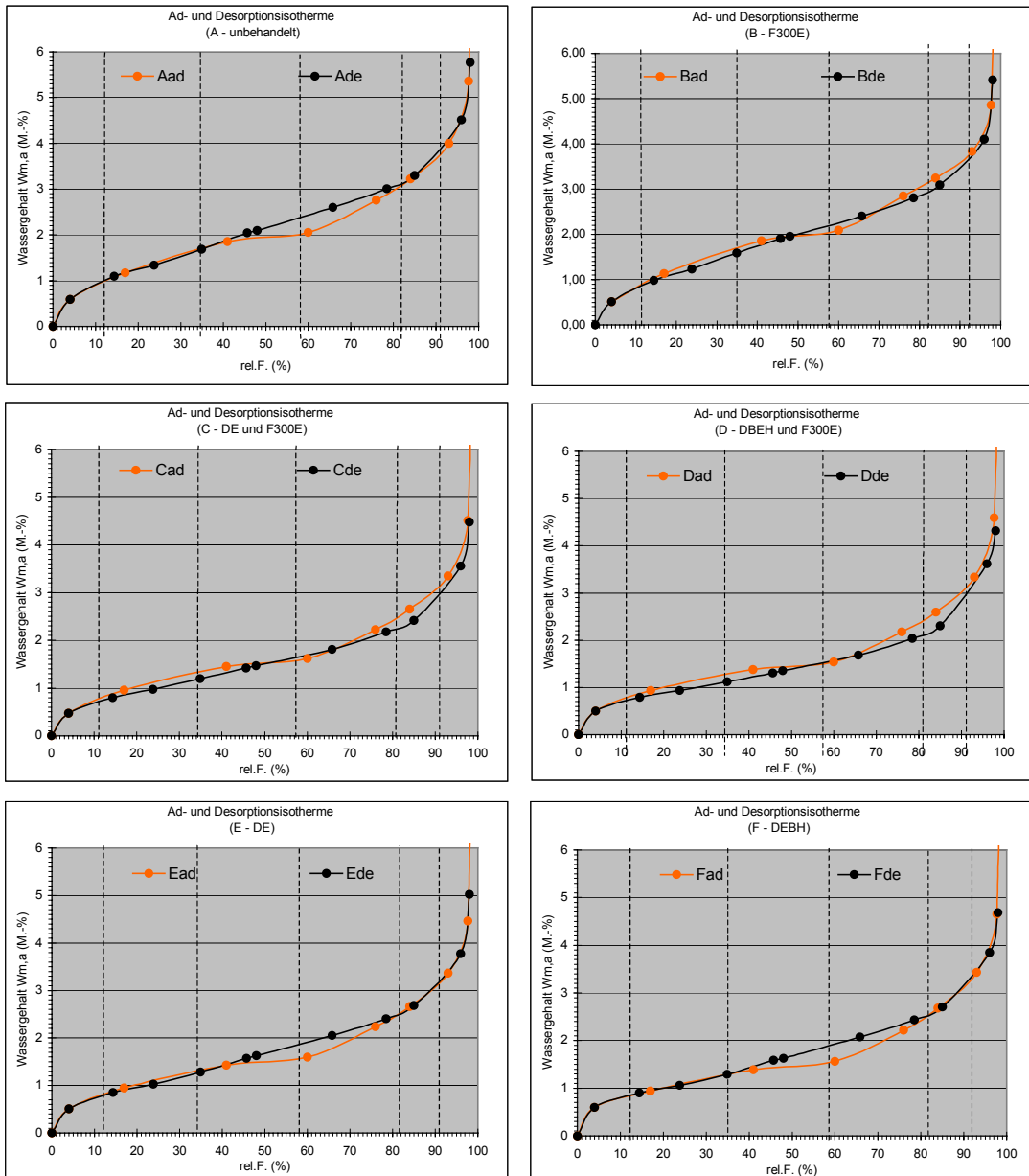
Adsorption:

		träger	prbe u. träger		ADSORPTION											
A		m (g)	m (g)	m (g)	26.07.13:00	29.07.13:00	30.07.14:00	31.07.02	01.08.02	06.08.02	07.08.02	09.08.02	10.08.02	19.08.02	02.09.02	
unbehandelt			dry	17% r.F. 25°C	17% r.F. 25°C	41% r.F. 25°C	41% r.F. 25°C	60% r.F. 23°C	74.3% r.F. 24.76% 25°C	84% 25°C	93% 25°C	97,7% 26°C				
Sa	1	3,454	18,276	18,449	18,454	18,535	18,556	18,585	18,675	18,688	18,758	18,872	19,077			
	2	3,441	25,354	25,602	25,604	25,718	25,753	25,797	25,932	25,954	26,056	26,223	26,52			
B																
F300E																
Sa	1	3,392	25,556	25,8	25,803	25,92	25,956	26,001	26,128	26,151	26,234	26,358	26,566			
	2	3,452	35,008	35,369	35,374	35,539	35,612	35,693	35,926	35,96	36,092	36,283	36,633			
C																
DE/F300E																
Sa	1	3,47	33,161	33,443	33,447	33,557	33,6	33,651	33,824	33,852	33,996	34,228	34,59			
	2	3,536	14,092	14,191	14,193	14,231	14,242	14,259	14,309	14,315	14,355	14,419	14,536			
D																
DEBH/F300E																
Sa	1	3,398	30,034	30,284	30,288	30,383	30,42	30,47	30,628	30,655	30,772	30,969	31,284			
	2	3,401	14,525	14,623	14,626	14,66	14,67	14,686	14,739	14,75	14,793	14,877	15,024			
E																
DE																
Sa	1	3,511	24,599	24,801	24,804	24,889	24,912	24,951	25,079	25,1	25,199	25,36	25,603			
	2	3,791	22,605	22,778	22,778	22,846	22,861	22,892	22,985	22,998	23,071	23,193	23,387			
F																
DEBH																
Sa	1	3,558	33,988	34,282	34,284	34,4	34,435	34,493	34,677	34,71	34,861	35,098	35,471			
	2	3,527	16,606	16,724	16,726	16,77	16,778	16,798	16,865	16,876	16,933	17,027	17,185			

Desorption:

		Desorption										
A		12.12.02	20.12.02	23.12.02	10.01.03	13.01.02	15.01.03	20.01.	22.01.	30.01.		
unbehandelt		96% 26°C	85,30%	77%	65,80%	48% /25°C	45,70%	34,90%	23,80%	14,4% 52°C	4%	
Sa	1	18,95	18,77	18,724	18,665	18,589	18,581	18,528	18,478	18,44	18,366	
	2	26,336	26,071	26,009	25,919	25,809	25,798	25,721	25,643	25,591	25,478	
B												
F300E												
Sa	1	26,414	26,207	26,145	26,068	25,977	25,969	25,904	25,827	25,774	25,671	
	2	36,377	36,032	35,942	35,794	35,643	35,624	35,515	35,401	35,319	35,168	
C												
DE/F300E												
Sa	1	34,311	33,92	33,838	33,716	33,607	33,596	33,523	33,452	33,401	33,303	
	2	14,434	14,332	14,31	14,277	14,243	14,237	14,216	14,194	14,175	14,141	
D												
DEBH/F300E												
Sa	1	31,042	30,707	30,635	30,524	30,427	30,415	30,351	30,292	30,52	30,168	
	2	14,909	14,757	14,728	14,695	14,662	14,656	14,642	14,625	14,609	14,581	
E												
DE												
Sa	1	25,457	25,21	25,147	25,064	24,964	24,953	24,885	24,827	24,789	24,71	
	2	23,258	23,07	23,021	22,963	22,89	22,881	22,832	22,787	22,755	22,695	
F												
DEBH												
Sa	1	35,255	34,893	34,808	34,681	34,534	34,519	34,419	34,336	34,282	34,176	
	2	17,067	16,925	16,891	16,85	16,798	16,793	16,758	16,735	16,715	16,681	

Adsorptions- und Desorptionsisothermen aller Behandlungstypen:



Berechnung des Dampfdiffusionswiderstandes (μ -Wert)

Zur Anwendung im Labor wird folgende Formel benutzt:

$$m = dL \cdot ps \cdot Da \cdot A \cdot t / s \cdot Dm$$

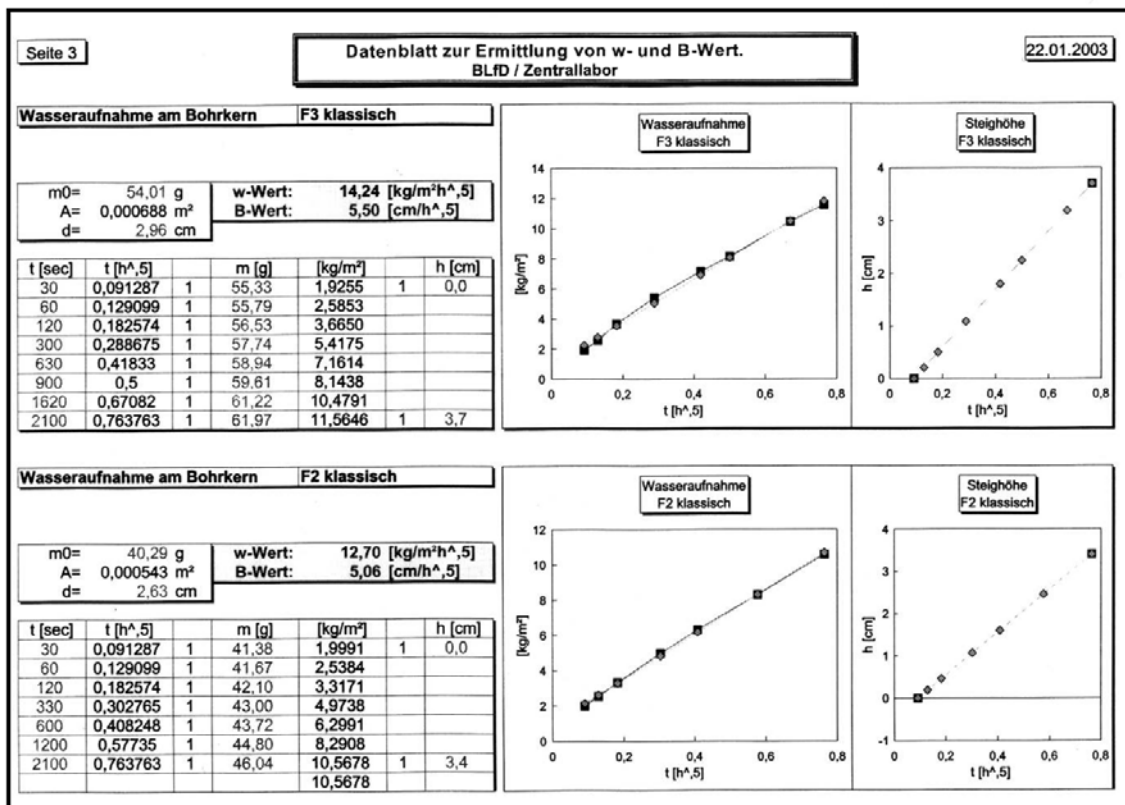
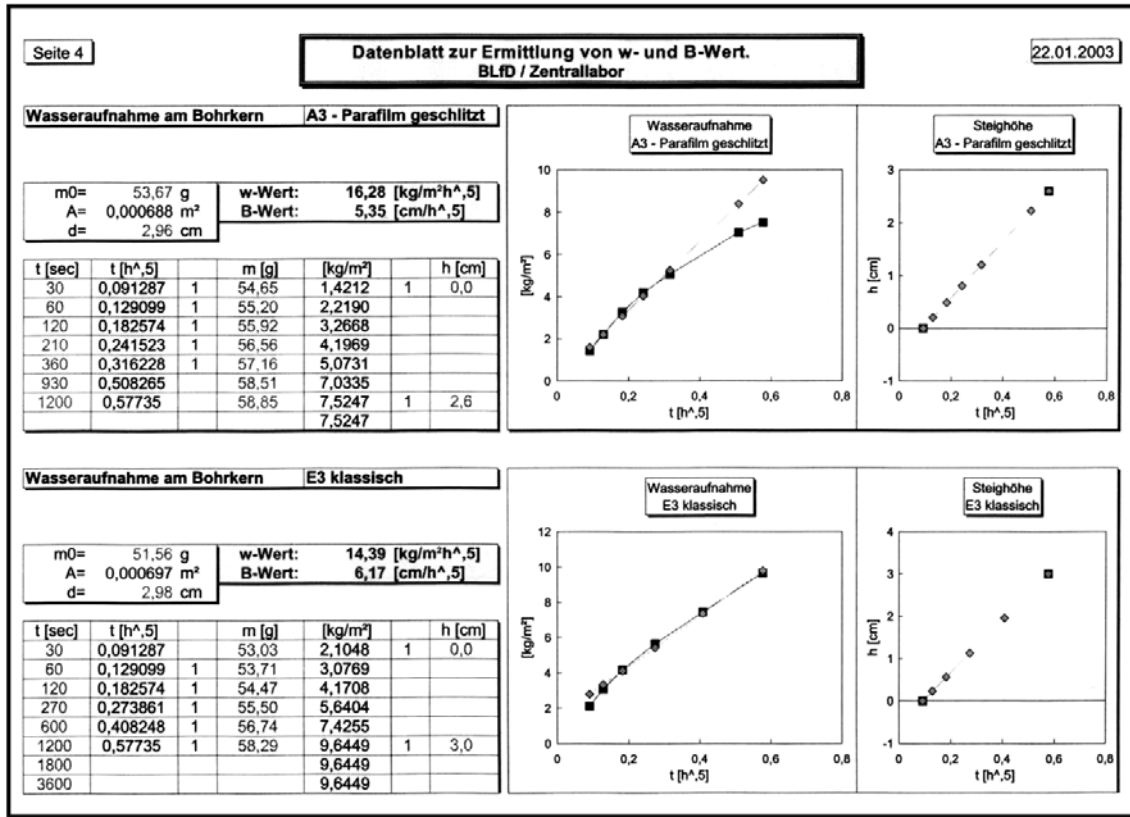
dL (kg / Pa m s) = Wasserdampf-Diffusionsleitkoeffizient
ps (Pa) = Partialdruck der gesättigten Luft
Da (-) = Differenz der relativen Luftfeuchte
s (m) = Schichtdicke der Probe
A (m²) = Fläche der Probe
t (s) = Zeit
Dm (kg) = Gewichtsänderung

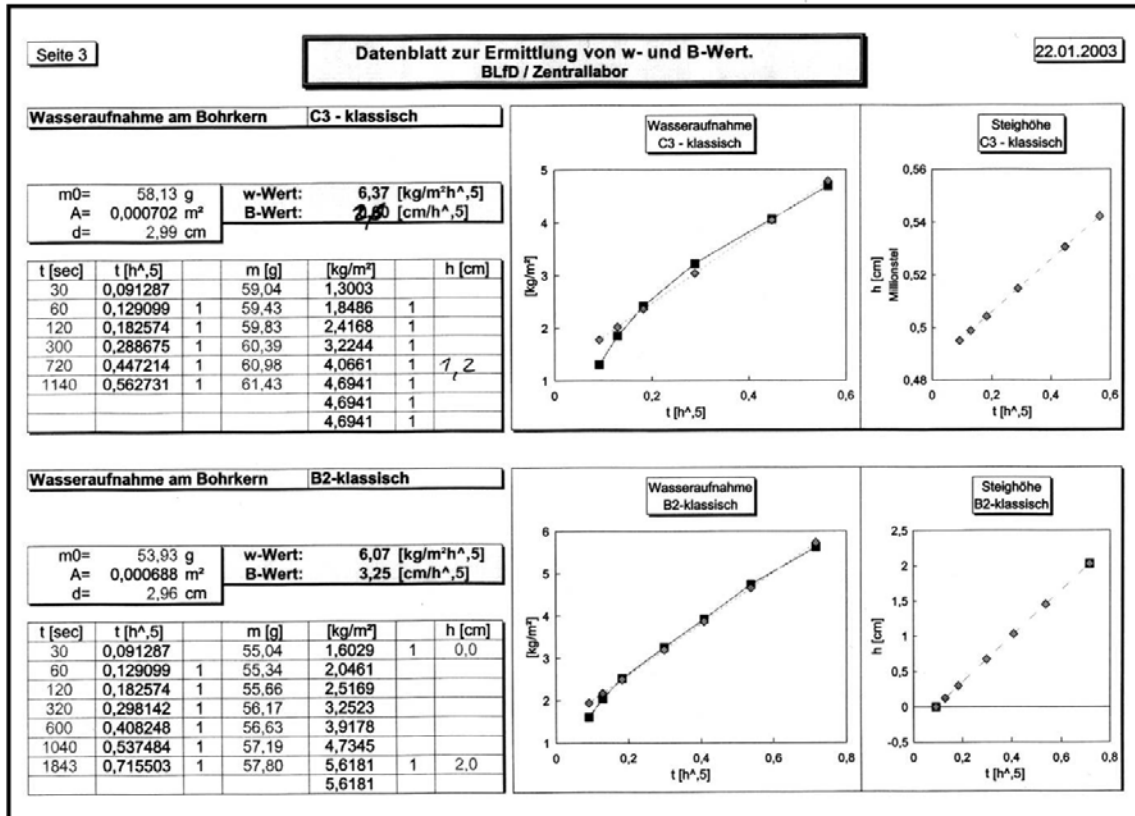
Bei einer Temperatur von 21°C haben dL und ps folgenden Wert:

dL = 1,96 · 10⁻¹⁰ kg / Pa m s
ps = 2,49 · 10³ Pa

Probe	Dicke s [cm]	Probenscheibe		Luftfeuchte		Zeit		Wasserdampf-		m(dry) / m(wet)
		Durchmesser d [cm]	außen [%]	im Glas aGlas [%]		Anfangs- m vor [g]	End- m nach [g]	Diffusions- widerstandszahl		
B1	0,612	4,4	50	0	48	71,441	71,866	μ (dry) =	24,7	1,8 : 1
B1	0,612	4,4	50	100	138,5	76,377	74,199	μ (wet) =	13,9	
F2	0,65	4,43	50	0	48	73,080	73,535	μ (dry) =	22,0	1,6 : 1
F2	0,65	4,43	50	100	118	78,295	76,489	μ (wet) =	13,6	
D1	0,64	4,42	50	0	48	74,604	75,002	μ (dry) =	25,4	1,7 : 1
D1	0,64	4,42	50	100	161,5	74,696	72,421	μ (wet) =	15,0	
C1	0,61	4,4	50	0	48	74,407	74,728	μ (dry) =	32,7	1,7 : 1
C1	0,61	4,43	50	100	118	75,506	74,107	μ (wet) =	18,7	
D3	0,897	4,44	50	0	118	81,452	82,375	μ (dry) =	19,4	1,5 : 1
D3	0,897	4,44	50	100	116	81,433	80,103	μ (wet) =	13,2	
F3	0,82	4,36	50	0	118	75,737	76,929	μ (dry) =	15,8	1,6 : 1
F3	0,82	4,36	50	100	116	76,162	74,317	μ (wet) =	10,1	
B4	0,71	4,35	50	0	161,5	75,689	77,169	μ (dry) =	20,1	1,9 : 1
B4	0,71	4,35	50	100	170	76,543	73,561	μ (wet) =	10,5	
B2	0,78	4,4	50	0	118	79,987	81,153	μ (dry) =	17,3	1,2 : 1
B1	0,612	4,42	50	100	161,5	76,682	74,199	μ (wet) =	14,3	
A3	0,8	4,4	50	0	161,5	78,042	79,723	μ (dry) =	16,0	2,0 : 1
A3	0,8	4,4	50	100	170	79,507	76,036	μ (wet) =	8,2	
E4	0,67	4,49	50	0	161,5	76,034	77,737	μ (dry) =	19,7	2,1 : 1
E4	0,67	4,49	50	100	170	76,535	72,734	μ (wet) =	9,3	
A4	0,71	4,34	50	0	48	76,757	77,138	μ (dry) =	23,1	2,8 : 1
A4	0,71	4,34	50	100	118	76,480	73,882	μ (wet) =	8,3	
F1	0,65	4,5	50	0	118	66,773	68,148	μ (dry) =	18,4	1,6 : 1
E3	0,62	4,5	50	100	118	76,804	74,531	μ (wet) =	11,7	
E1	0,69	4,5	50	0	118	75,499	76,847	μ (dry) =	17,7	1,4 : 1
C4	0,72	4,36	50	100	118	73,388	71,654	μ (wet) =	12,4	
E2	0,96	4,4	50	0	118	81,625	82,764	μ (dry) =	14,4	1,2 : 1
B3	0,75	4,4	50	100	118	77,165	75,377	μ (wet) =	11,8	
C3	0,94	4,46	50	0	118	75,212	76,156	μ (dry) =	18,3	1,5 : 1
D4	0,76	4,36	50	100	118	78,159	76,500	μ (wet) =	12,3	

Messwerte und Berechnung des w-Wertes:





7.7 Eingabeparameter für Wufi-2D-Modellierungen

EINGABEPARAMETER FÜR DIE MODELLIERUNG DER OBERFLÄCHENBEHANDLUNGEN:



Project name: Lintong Oberflächenbehandlung Stampferde
 Project file name: C:\anjo-rupert\Diss\Wufi_oberfläche\BehandlungenHK3
 Result file: C:\anjo-rupert\Diss\Wufi_oberfläche\BehandlungenHK3.wr1
 Project date: 30.12.99
 Employer: Rupert Utz
 Remarks: Klima Holzkirchen 3 Jahre 16 Monitore

Numeric parameters

Heat transport: yes
 Moisture transport: yes
 Latent heat of evaporation: yes
 Latent heat of fusion: yes
 Increased accuracy: no
 Adapted convergence: no
 Daily mean values: no
 Swaps in ADI: 40
 Lower cutoff temperature: -30
 Upper cutoff temperature: 70

Results

Result file: C:\anjo-rupert\Diss\Wufi_oberfläche\BehandlungenHK3.wr1
 Start of simulation: 01.04.91
 End of simulation: 01.04.94



Material properties

Material name: Erde (A)-unbehandelt

Material catalog: Material China

Basic material properties

Bulk density [kg/m ³]:	1570.0
Porosity [-]:	0.425
Heat capacity [J/kgK]:	850.0
Heat conductivity x-Dir [W/mK]:	0.9
Heat conductivity y-Dir [W/mK]:	0.9
Moisture supplement [%/M-%]:	10.0
Vapour Diffusion Resistance x-Dir [-]:	17.0
Vapour Diffusion Resistance y-Dir [-]:	17.0
Free Water Saturation [kg/m ³]:	375.0

Heat conductivity

in x direction



Chart of HeatConduction in x-Dir

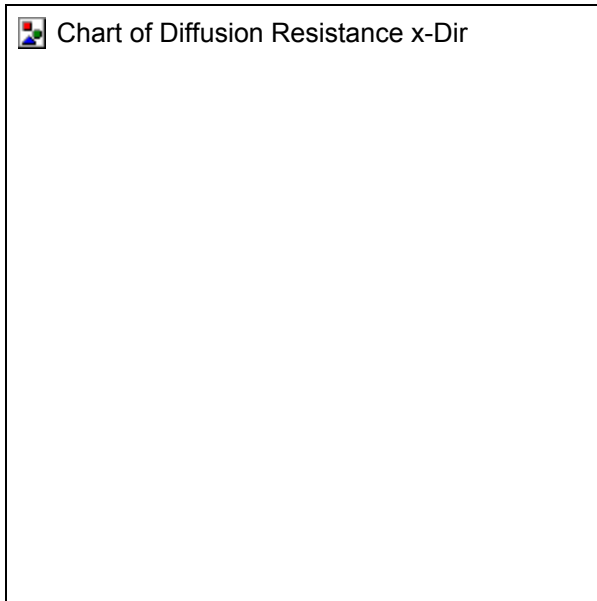
in y direction



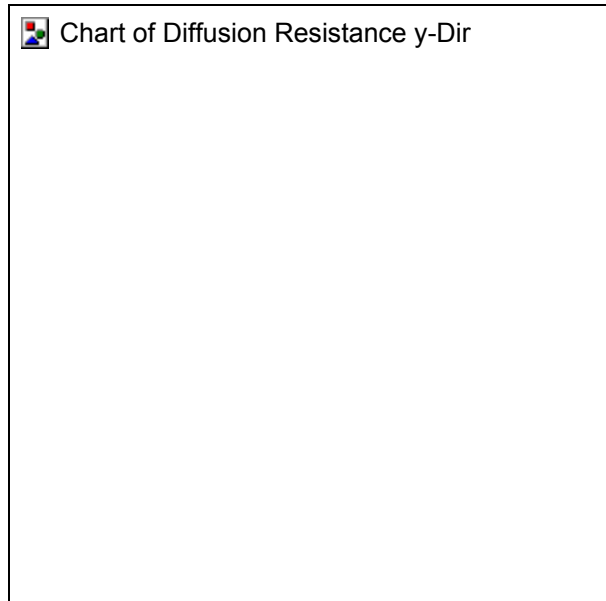
Chart of HeatConduction in y-Dir

Vapor diffusion resistance factor

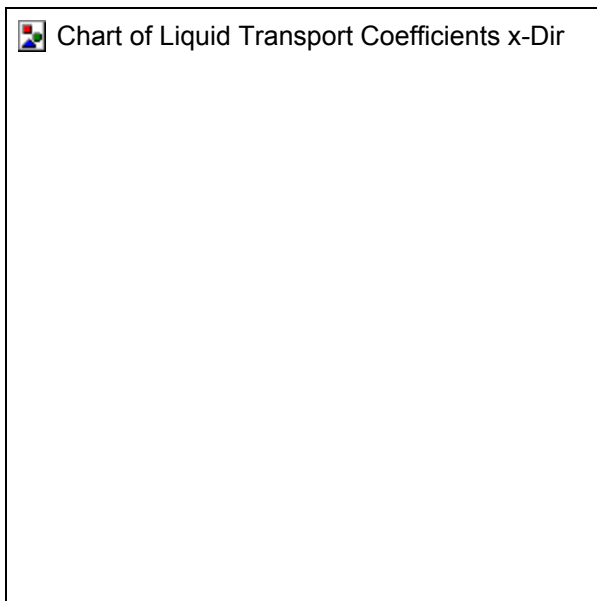
in x direction



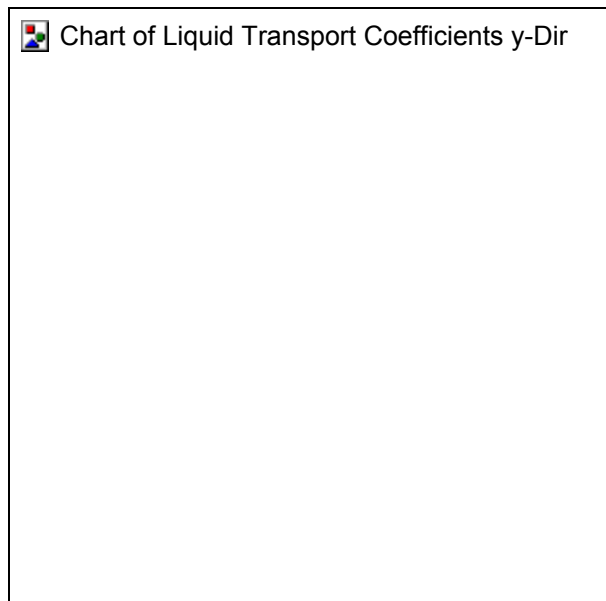
in y direction

**Liquid transport coefficients**

in x direction

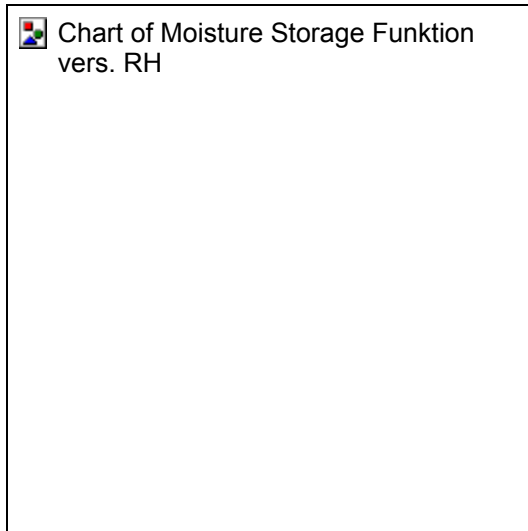


in y direction

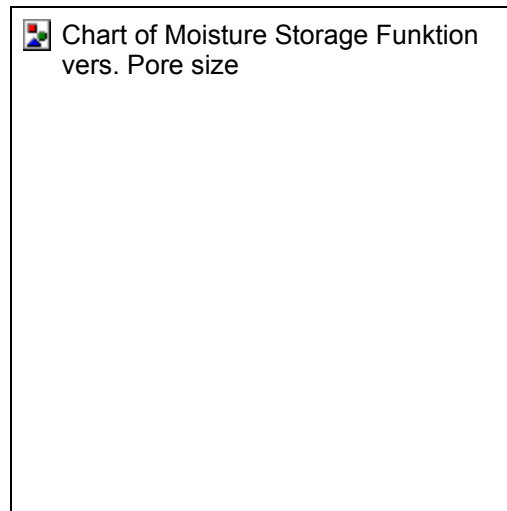


Moisture storage function

vers. RH



vers. Pore size

**Material name: Isolierung****Material catalog: Alle Kataloge****Basic material properties**

Bulk density [kg/m ³]:	2000.0
Porosity [-]:	0.000
Heat capacity [J/kgK]:	850.0
Heat conductivity x-Dir [W/mK]:	0.0
Heat conductivity y-Dir [W/mK]:	0.0
Moisture supplement [%/M-%]:	0.0
Vapour Diffusion Resistance x-Dir [-]:	10000.0
Vapour Diffusion Resistance y-Dir [-]:	10000.0
Free Water Saturation [kg/m ³]:	0.0

Liquid transport coefficients

in x direction: 0

in y direction: 0

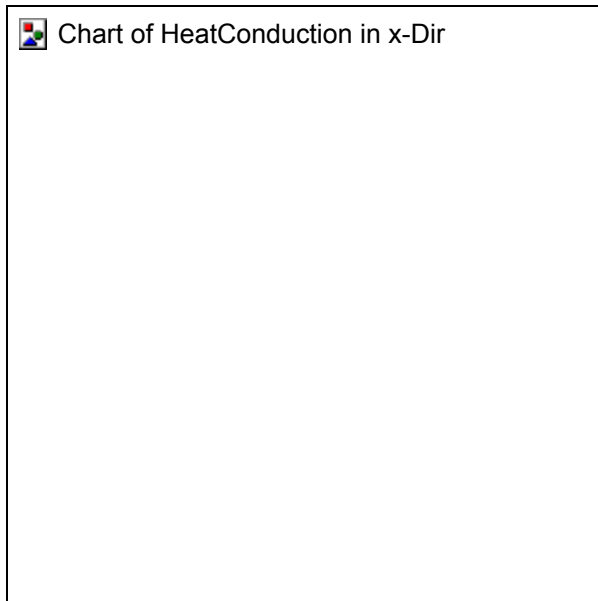
Moisture storage function -**Material name: Erde (E/F)-Quellminderer1****Material catalog:****Material China****Basic material properties**

Bulk density [kg/m ³]:	1575.0
Porosity [-]:	0.429
Heat capacity [J/kgK]:	850.0
Heat conductivity x-Dir [W/mK]:	0.9

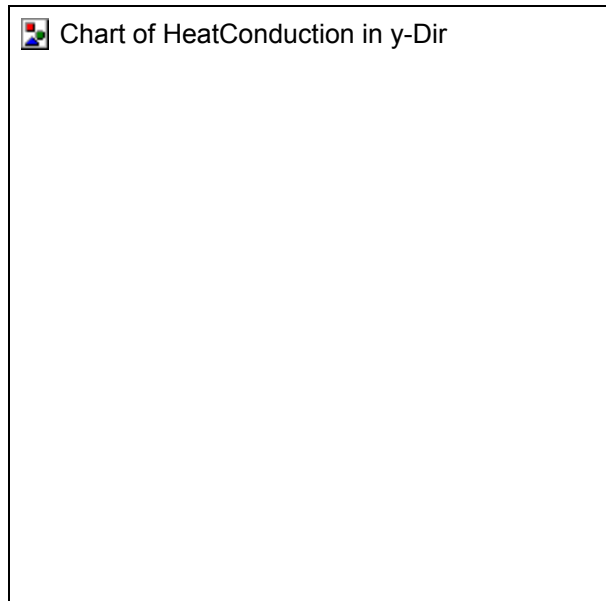
Heat conductivity y-Dir [W/mK]: 0.9
Moisture supplement [%/M-%]: 10.0
Vapour Diffusion Resistance x-Dir [-]: 17.0
Vapour Diffusion Resistance y-Dir [-]: 17.0
Free Water Saturation [kg/m³]: 375.0

Heat conductivity

in x direction

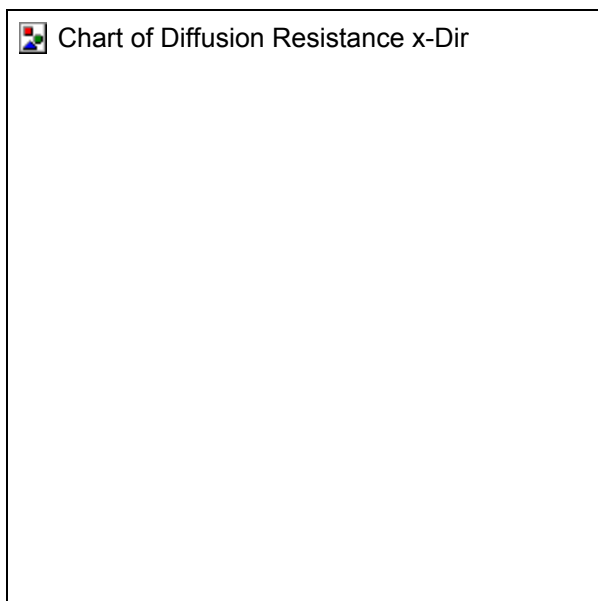


in y direction

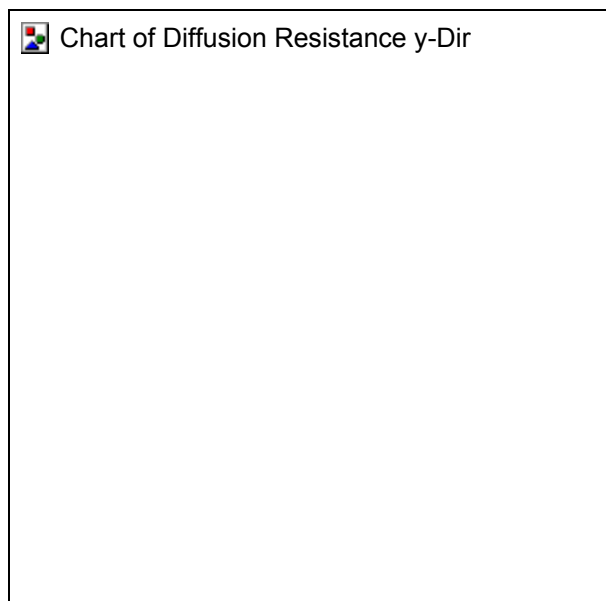


Vapor diffusion resistance factor

in x direction

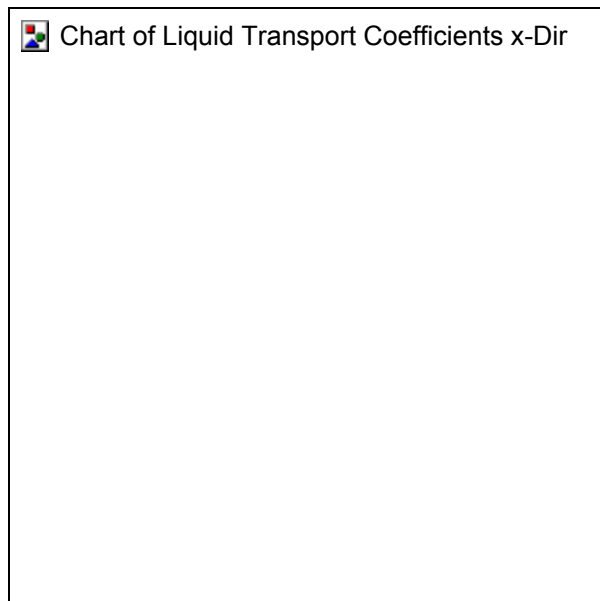


in y direction

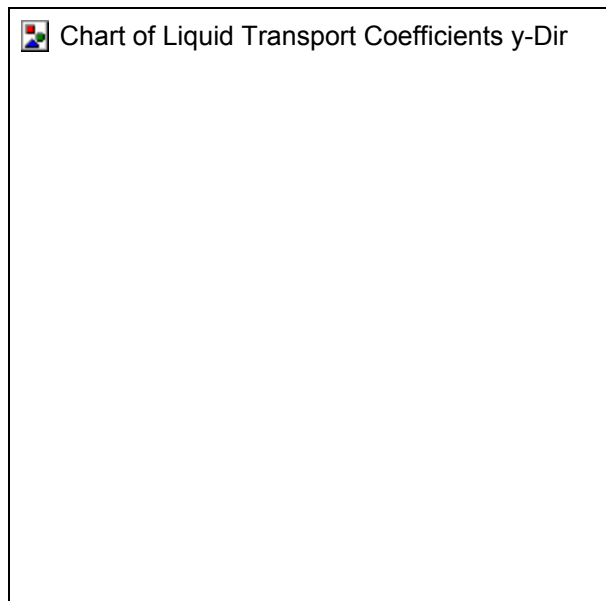


Liquid transport coefficients

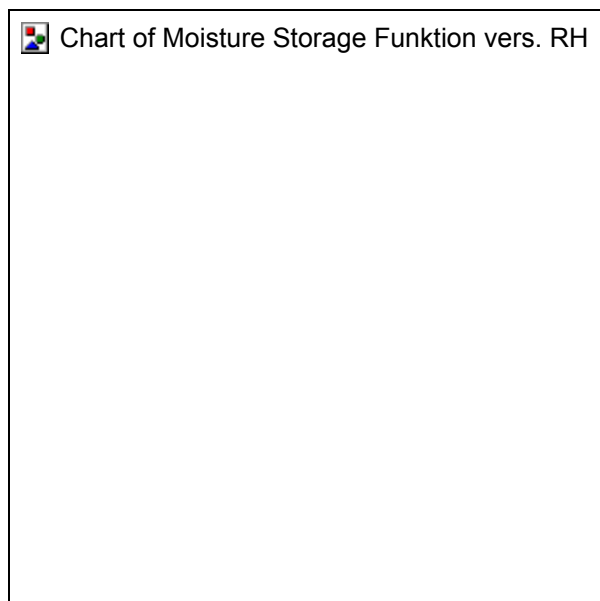
in x direction



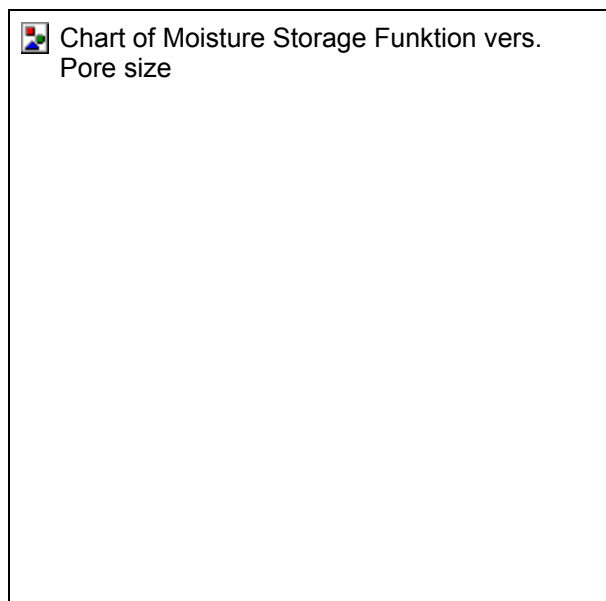
in y direction

**Moisture storage function**

vers. RH



vers. Pore size

**Material name: Erde (C/D)-Kombinationsbehandlung****Material catalog: Material China****Basic material properties**Bulk density [kg/m³]: 1660.0

Porosity [-]: 0.385

Heat capacity [J/kgK]: 850.0

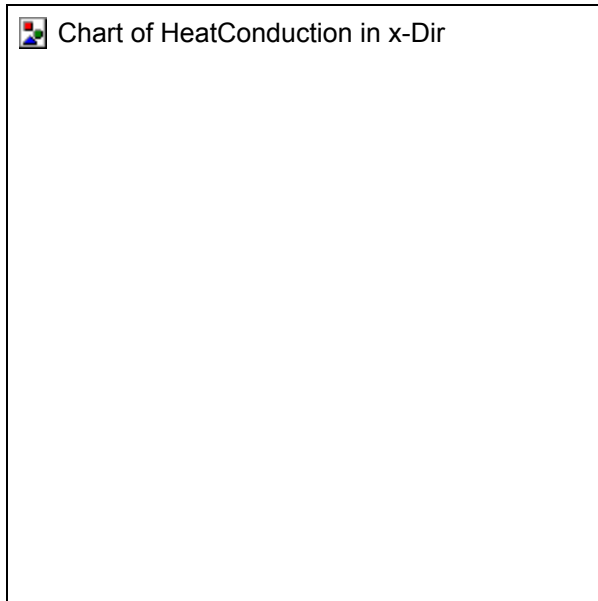
Heat conductivity x-Dir [W/mK]: 0.9

Heat conductivity y-Dir [W/mK]: 0.9

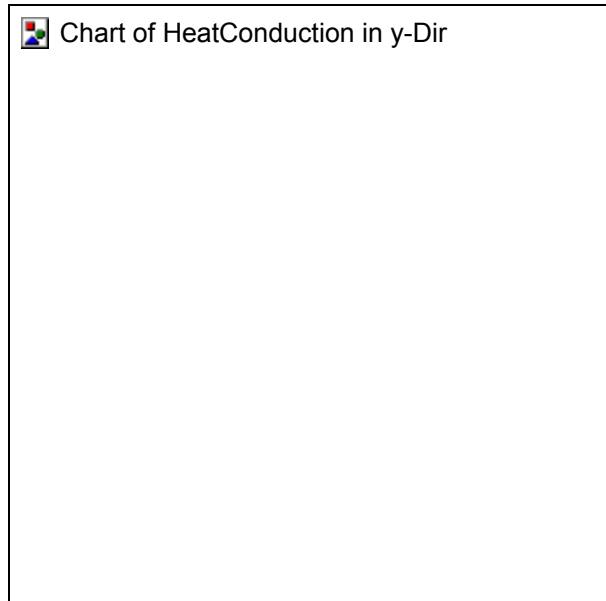
Moisture supplement [%/M-%]: 10.0
Vapour Diffusion Resistance x-Dir [-]: 23.0
Vapour Diffusion Resistance y-Dir [-]: 23.0
Free Water Saturation [kg/m^3]: 375.0

Heat conductivity

in x direction

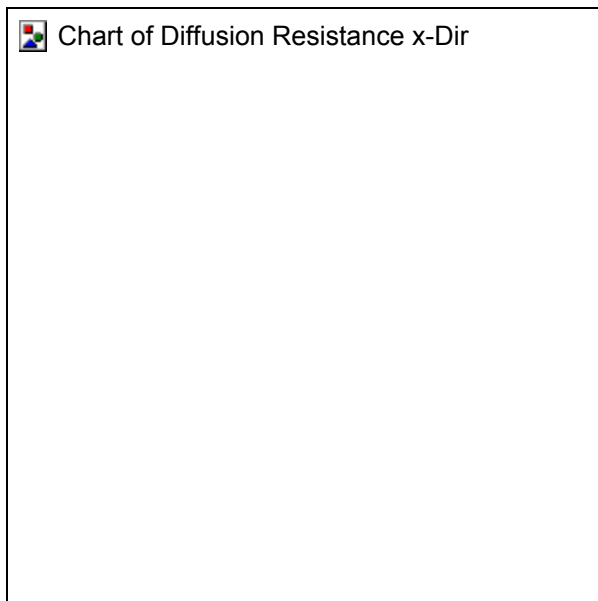


in y direction

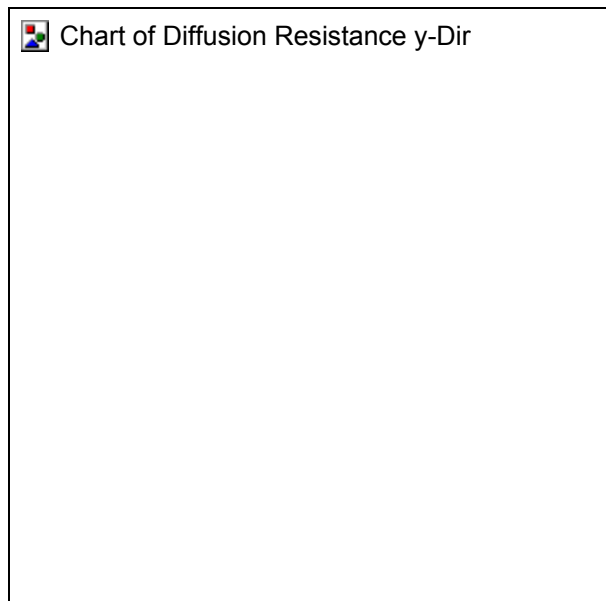


Vapor diffusion resistance factor

in x direction

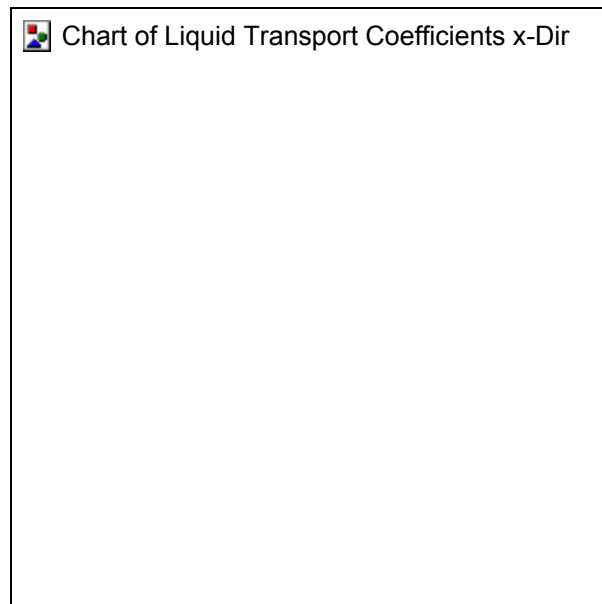


in y direction

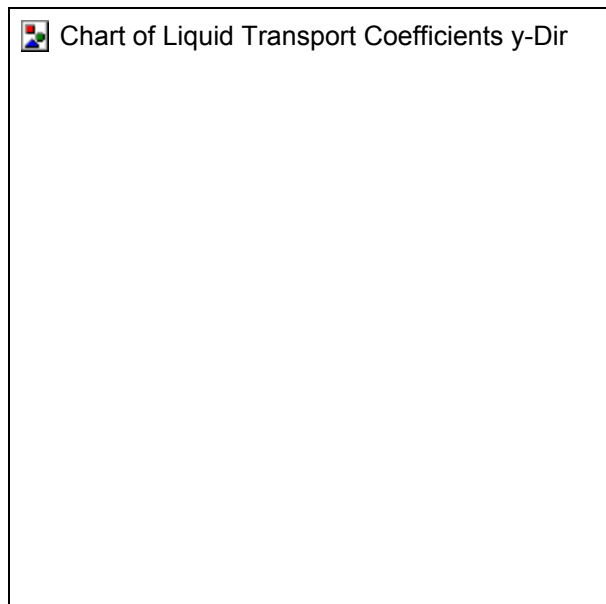


Liquid transport coefficients

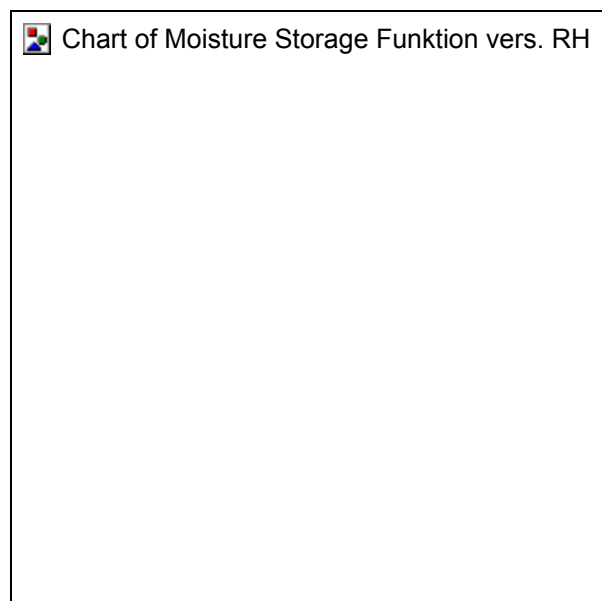
in x direction



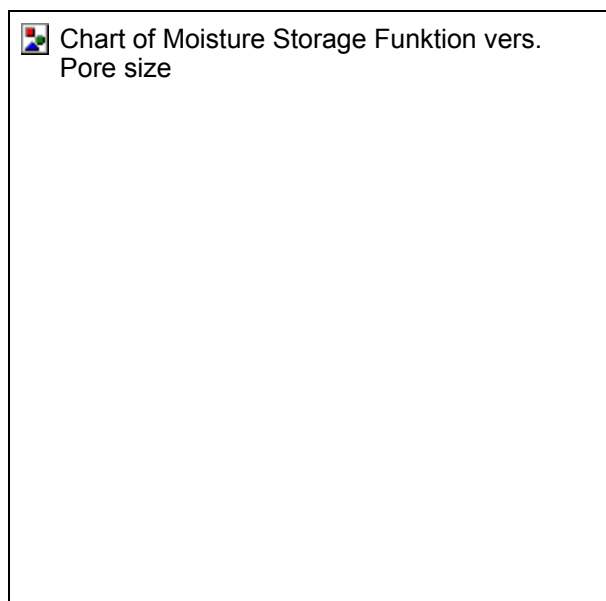
in y direction

**Moisture storage function**

vers. RH



vers. Pore size

**Material name: Erde (B)-Festigung-F300E****Material catalog: Material China****Basic material properties**Bulk density [kg/m^3]: 1625.0

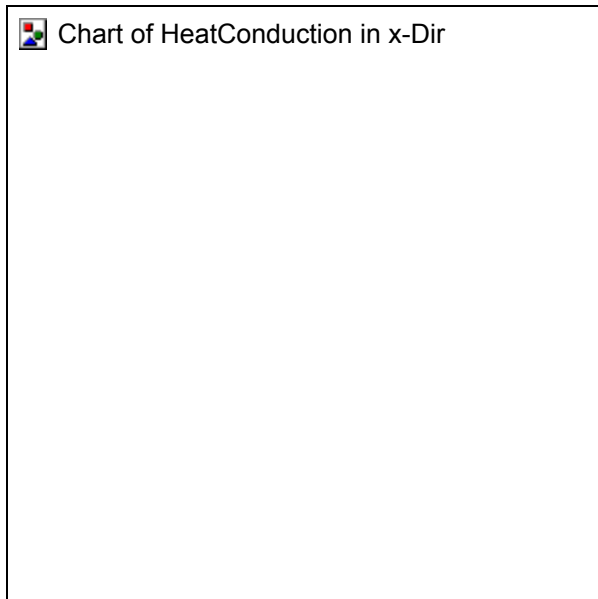
Porosity [-]: 0.405

Heat capacity [J/kgK]: 850.0Heat conductivity x-Dir [W/mK]: 0.9

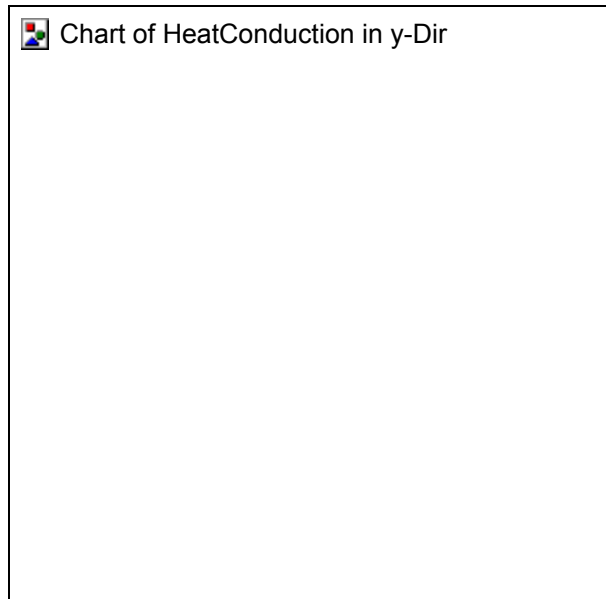
Heat conductivity y-Dir [W/mK]: 0.9
Moisture supplement [%/M-%]: 10.0
Vapour Diffusion Resistance x-Dir [-]: 21.0
Vapour Diffusion Resistance y-Dir [-]: 21.0
Free Water Saturation [kg/m³]: 300.0

Heat conductivity

in x direction

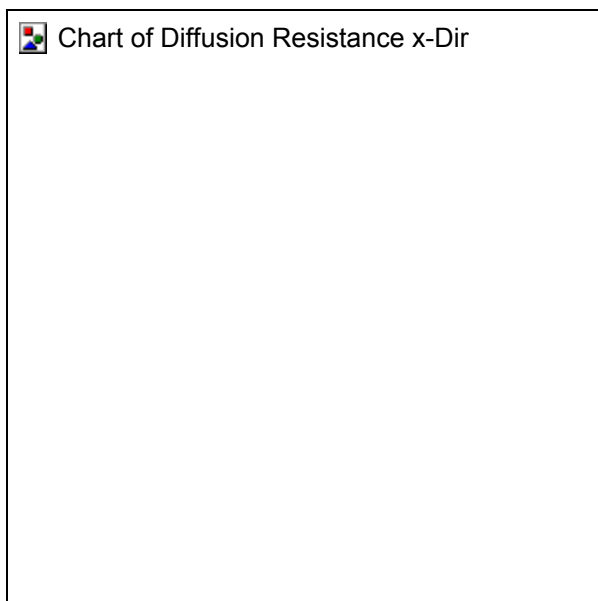


in y direction

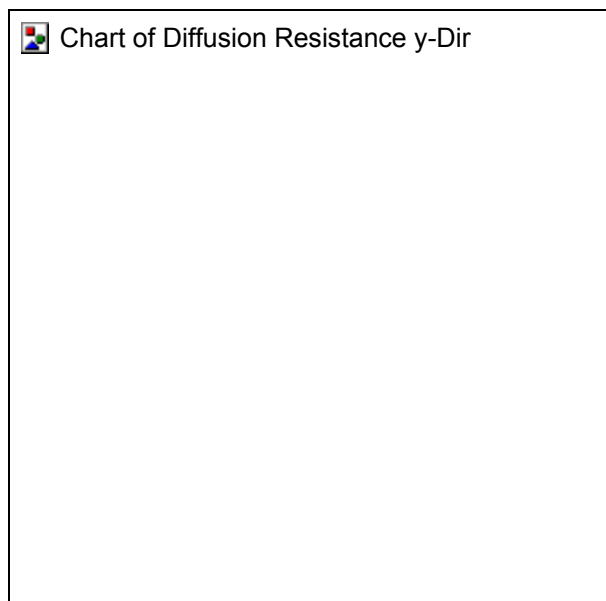


Vapor diffusion resistance factor

in x direction

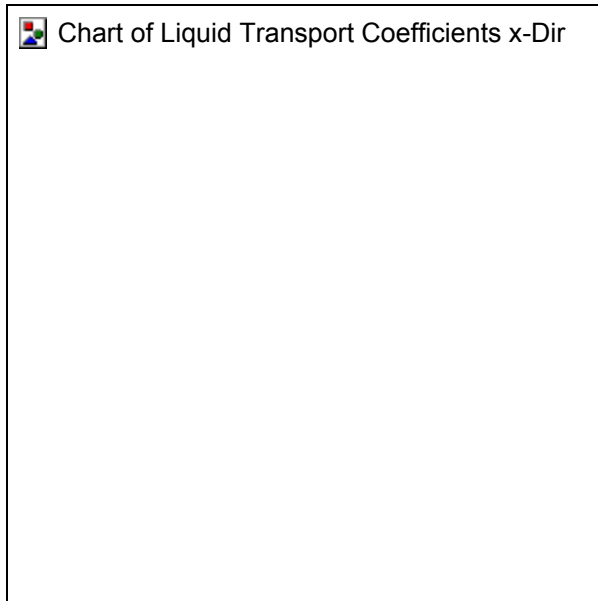


in y direction

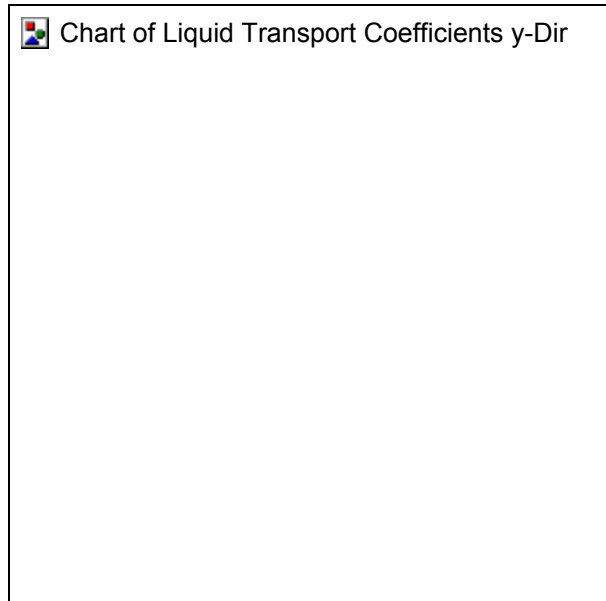


Liquid transport coefficients

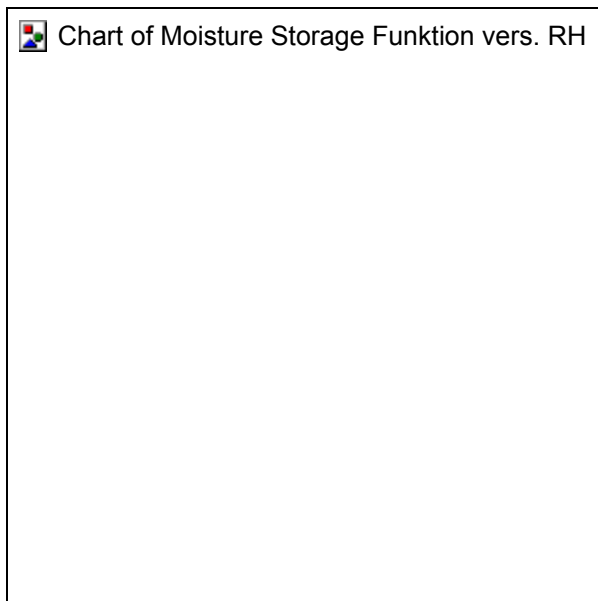
in x direction



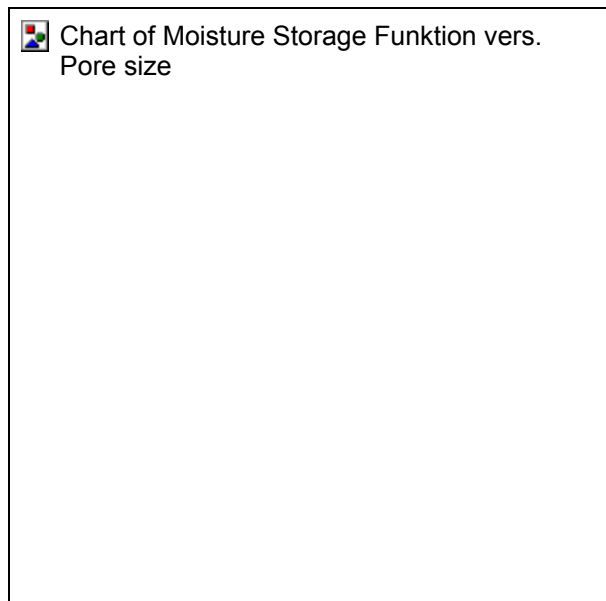
in y direction

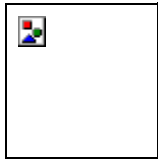
**Moisture storage function**

vers. RH



vers. Pore size





Boundary conditions

Climate

West: System Boundary

East: System Boundary

North

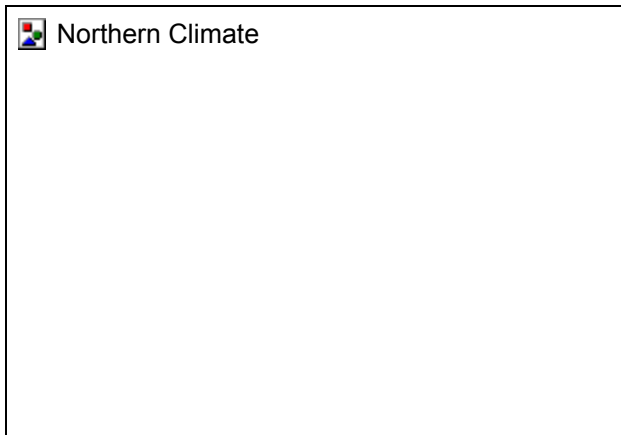
Climate source file: C:\anjo-rupert\Diss\Wufi_oberfläche\Holzkirchen_o_lintong.kli

Generated temperature

not used

Generated rel. humidity

not used



South

Climate source file: none

Generated temperature

Average temperature [°C]: 9

Yearly amplitude of temperature [°C]: 0

Date of maximum temperature: 03.06.00

Daily amplitude of temperature [°C]: 0

Time of maximum temperature: 12:00:00

Generated rel. humidity

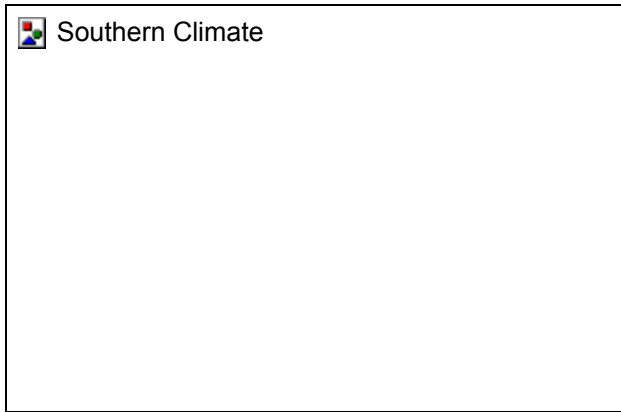
Average of rel. humidity [%]: 80

Yearly amplitude of rel. humidity [%]: 0

Date of maximum rel. humidity: 15.08.00

Daily amplitude of rel. humidity [%]: 0

Time of maximum rel. humidity: 12:00:00



SurfaceConditions:

West: System Boundary

East: System Boundary

North

Heat transfer coefficient [W/m²K]: 8.0

Vapour diffusion thickness [m]: 0.0

Short-wave radiation absorptivity [-]: 0.0

Long-wave emissivity [-]: 0.0

Disregard rain below [mm]: 1000.0

Heat transfer coefficient [W/m²K]: 0.0

Vapour diffusion thickness [m]: 1E9

Short-wave radiation absorptivity [-]: 0.0

Long-wave emissivity [-]: 0.0

Disregard rain below [mm]: 1E9

South

Heat transfer coefficient [W/m²K]: 0.0

Vapour diffusion thickness [m]: 1E9

Short-wave radiation absorptivity [-]: 0.0

Long-wave emissivity [-]: 0.0

Disregard rain below [mm]: 1E9

Initial conditions

Material name: **Temperature [°C]:** **Rel. humidity [%]:**

Erde (A)-unbehandelt 9.0 80


Isolierung 9.0 80

Erde (E/F)-Quellminderer1 9.0 80

Erde (C/D)-Kombinationsbehandlung 9.0 80

Erde (B)-Festigung-F300E 9.0 80

EINGABEPARAMETER FÜR DIE MODELLIERUNG DER AUSTROCKNUNG IN GRUBE 2:

	<h3>Project info</h3>
---	-----------------------

Project name: Austrocknung der Erde in Grube 2
Project file name: C:\anjo-rupert\Diss\wufi_trocknung\trock9_15%
Result file: C:\anjo-rupert\Diss\wufi_trocknung\Trocknung_15%.wr1
Project date: 30.12.99
Remarks: Klima:Monatsmittelwerte von Xi'an

Numeric parameters

Heat transport: yes
Moisture transport: yes
Latent heat of evaporation: yes
Latent heat of fusion: yes
Increased accuracy: no
Adapted convergence: no
Daily mean values: no
Swaps in ADI: 40
Lower cutoff temperature: -30
Upper cutoff temperature: 70

Results

Result file: C:\anjo-rupert\Diss\wufi_trocknung\Trocknung_15%.wr1
Start of simulation: 01.04.1991
End of simulation: 01.02.2016

--



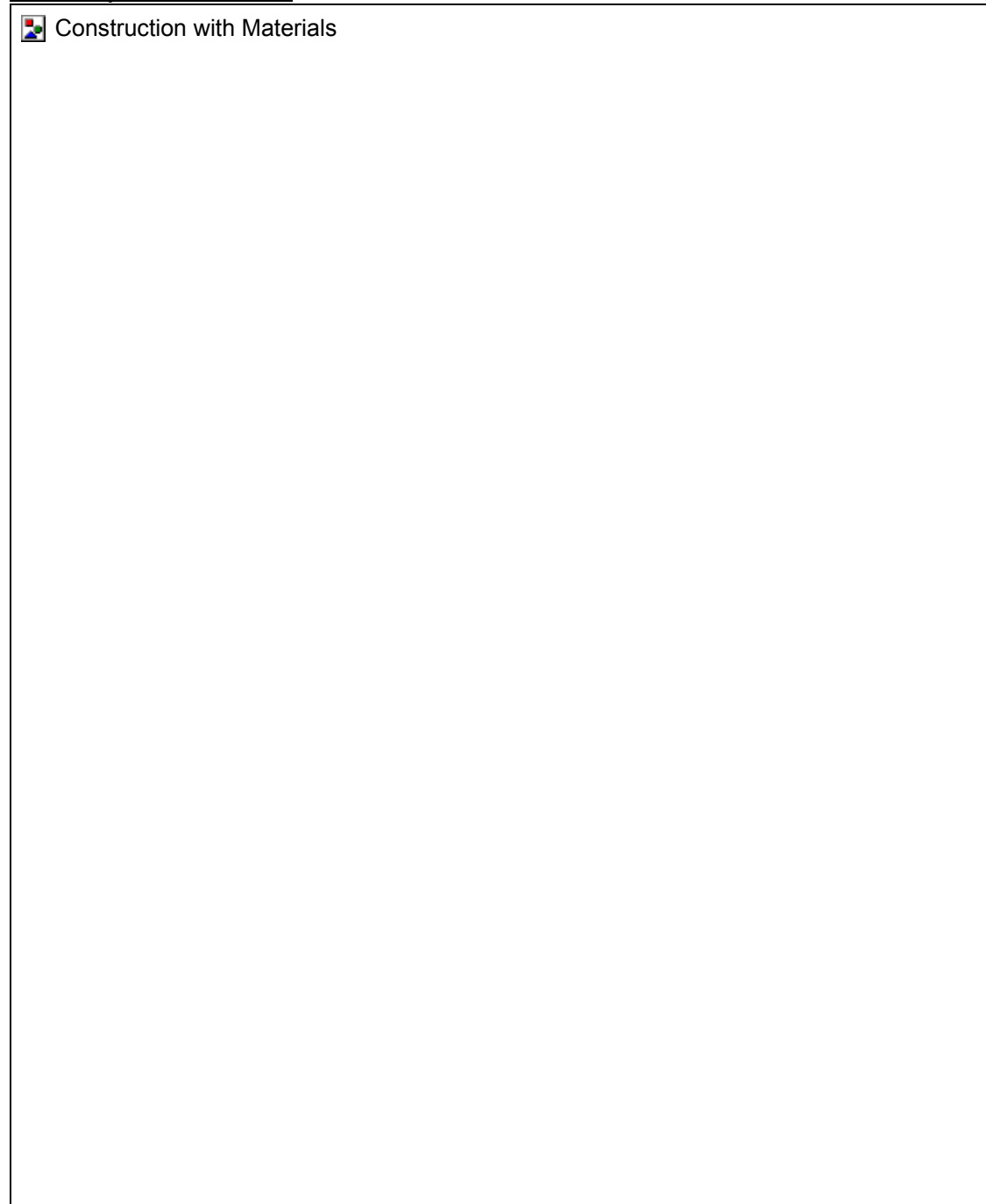
Project assembly

Assembly with Grid and Monitors:



Construction with Materials

Assembly with Materials:



MaterialProperties	MaterialProperties
MaterialProperties	MaterialProperties
MaterialProperties	MaterialProperties
MaterialProperties	MaterialProperties



Material properties

Material name: Erde (A)-unbehandelt >> Die Daten entsprechen den Angaben in: EINGABEPARAMETER FÜR DIE MODELLIERUNG DER OBERFLÄCHENBEHANDLUNGEN:7

Material catalog: Material China

Basic material properties

Bulk density [kg/m ³]:	1570.0
Porosity [-]:	0.425
Heat capacity [J/kgK]:	850.0
Heat conductivity x-Dir [W/mK]:	0.9
Heat conductivity y-Dir [W/mK]:	0.9
Moisture supplement [%/M-%]:	10.0
Vapour Diffusion Resistance x-Dir [-]:	17.0
Vapour Diffusion Resistance y-Dir [-]:	17.0
Free Water Saturation [kg/m ³]:	375.0



Boundary conditions

Climate

West: System Boundary

East: System Boundary

North


Climate source file: none

Generated temperature

Average temperature [°C]:	13
Yearly amplitude of temperature [°C]:	12
Date of maximum temperature:	03.06.00
Daily amplitude of temperature [°C]:	0
Time of maximum temperature:	12:00:00

Generated rel. humidity

Average of rel. humidity [%]:	69
Yearly amplitude of rel. humidity [%]:	8
Date of maximum rel. humidity:	18.06.00
Daily amplitude of rel. humidity [%]:	0
Time of maximum rel. humidity:	12:00:00

 Northern Climate

South

Climate source file: none

Generated temperature

Average temperature [°C]: 10
 Yearly amplitude of temperature [°C]: 0
 Date of maximum temperature: 03.06.00
 Daily amplitude of temperature [°C]: 0
 Time of maximum temperature: 12:00:00

Generated rel. humidity

Average of rel. humidity [%]: 103
 Yearly amplitude of rel. humidity [%]: 0
 Date of maximum rel. humidity: 15.08.00
 Daily amplitude of rel. humidity [%]: 0
 Time of maximum rel. humidity: 12:00:00

 Southern Climate

SurfaceConditions

West: System Boundary

East: System Boundary

North

Heat transfer coefficient [W/m²K]: 17.0

Vapour diffusion thickness [m]: 0.0

Short-wave radiation absorptivity [-]: 0.0
 Long-wave emissivity [-]: 0.0
 Disregard rain below [mm]: 1000.0
 South
 Heat transfer coefficient [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]: 8.0
 Vapour diffusion thickness [m]: 0.0
 Short-wave radiation absorptivity [-]: 0.0
 Long-wave emissivity [-]: 0.0
 Disregard rain below [mm]: 1000.0

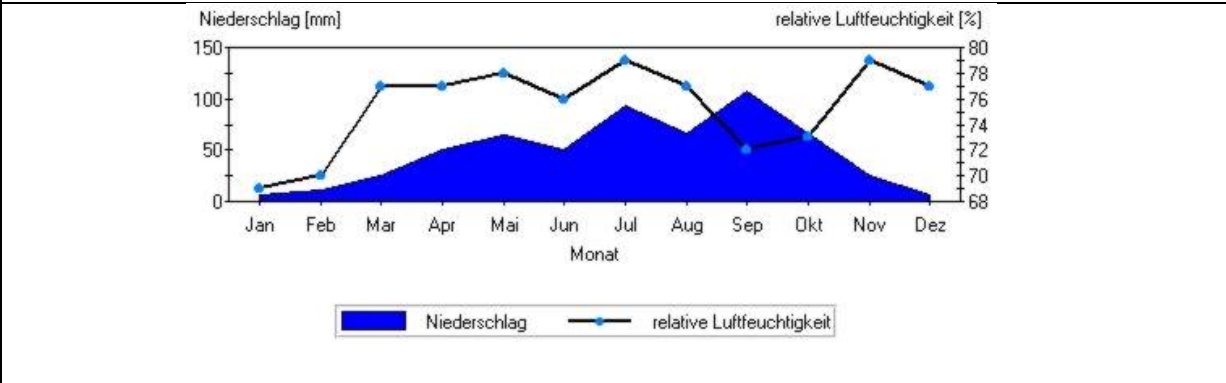
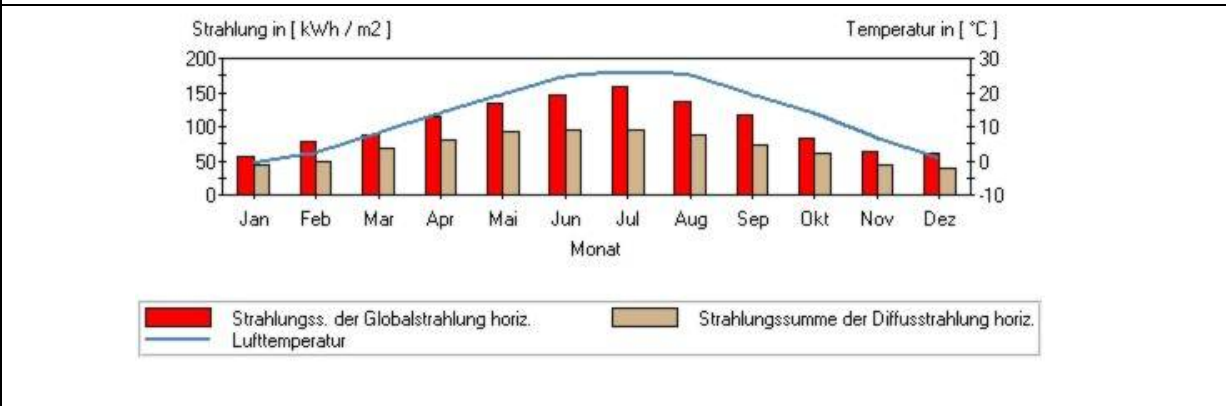
Initial conditions

Material name:	Temperature [°C]:	humidity [kg/m^3]:
Erde (A)-unbehandelt7	10.0	370
Erde (A)-unbehandelt6	10.0	355
Erde (A)-unbehandelt5	10.0	330
Erde (A)-unbehandelt4	10.0	310
Erde (A)-unbehandelt3	10.0	290
Erde (A)-unbehandelt2	10.0	270
Erde (A)-unbehandelt1	10.0	250
Erde (A)-unbehandelt	10.0	225

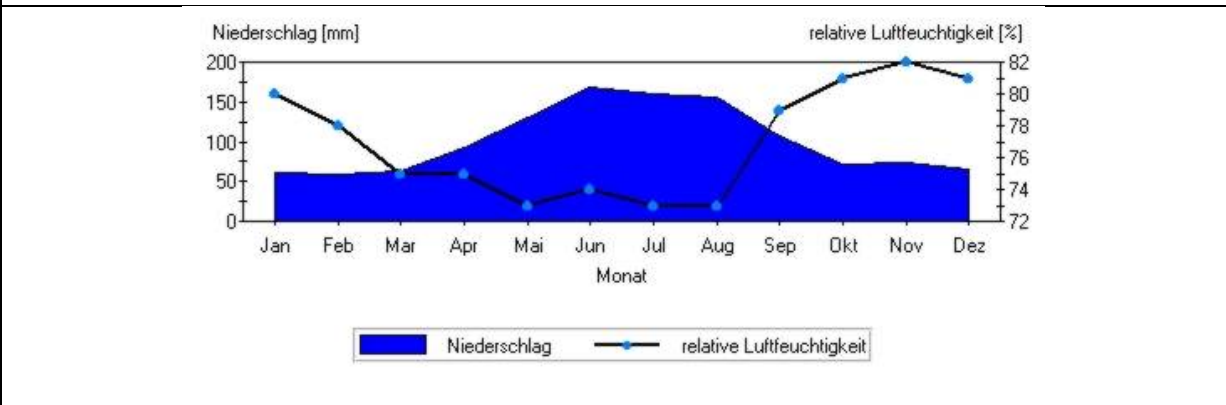
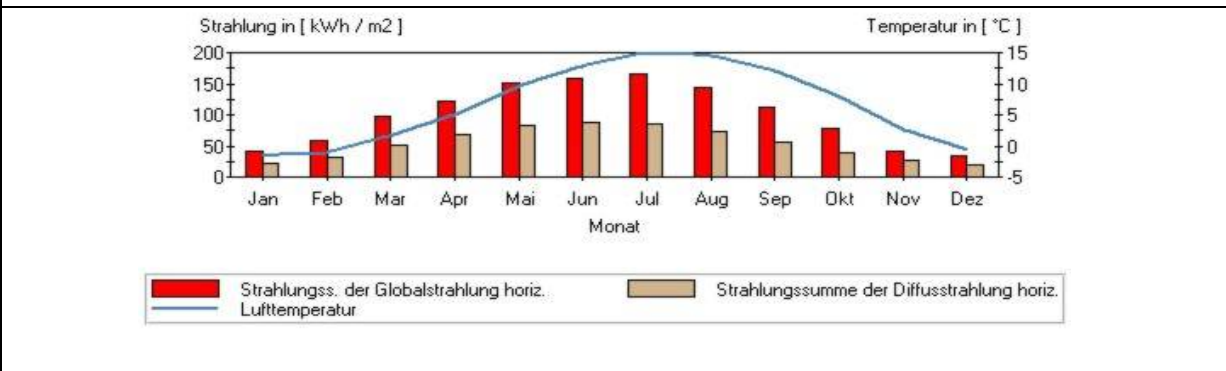
Monatsmittelwerte für Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur in Xi'an und Peissenberg

(Quelle: Datenbank METEONORM VERSION 4.0)

XI'AN:



PEISSENBERG:



7.8 Technische Datenblätter

Funcosil®

Steinfestiger OH

Technisches Merkblatt
 Artikelnummer 0645



49624 Lönningen Telefon 05432/83-0
 www.remmers.de Telefax 05432/3985

Lösemittelhaltiger Steinfestiger auf Basis Kieselsäureethylester (KSE). Gelabscheidungsrate: 30%.

Produkteigenschaften

Der Funcosil® Steinfestiger OH reagiert mit dem im Porensystem eingelagerten Wasser bzw. mit der Luftfeuchtigkeit. Bei dieser Reaktion wird amorphes, wasserhaltiges Siliciumdioxid (SiO₂,aq, "Kieselgel") als Bindemittel abgeschieden. Das mineralische Bindemittel Kieselgel ersetzt so das durch Verwitterung verlorengegangene ursprüngliche Bindemittel. Die Gelabscheidungsreaktion ist als Funktion der Temperatur und Luftfeuchtigkeit stark zeitabhängig. Bei Normalbedingungen (20°C, 50% rel. Feuchtigkeit) ist die Bindemittelabscheidung nach ca. 3 Wochen abgeschlossen. Pro Liter Funcosil® Steinfestiger OH werden dabei ca. 300 g Kieselgel als Bindemittel abgeschieden. Nachfolgend sind die wichtigsten Eigenschaftsparameter des Funcosil® Steinfestigers OH zusammengestellt.

- 1-Komponentensystem - sichere, einfache Verarbeitung,
- Katalysator neutral,
- hohe Eindringtiefe, bis zum unverwitterten Kern des Steinmaterials möglich,
- keine bauschädlichen Nebenprodukte,
- hohe Witterungsresistenz und UV-Stabilität,
- partiell gefestigte Natursteine mit Funcosil® Restauriermörtel überarbeitbar.

Produktkenndaten im Anlieferungszustand

Kieselsäureethylestergehalt:	ca. 75% (m/m)
Katalysatorsystem:	neutral
Dichte bei 25° C:	ca. 0,94 kg/l
Farbe:	klar, leicht gelblich
Geruch:	ketonartig, typisch

Produktkenndaten nach Applikation:

Abgeschiedene Gelmenge:	ca. 300 g/l
Reaktionsbedingtes Nebenprodukt:	Ethanol (entweicht)

Anwendungsgebiete

Geeignet zur Festigung saugfähiger, fein- bis mittelporöser mineralischer Baustoffe, wie z. B. Sandstein, Ziegel, historische Putze und Fugen. Gesteine die aufgrund von quellfähigen Tonmineralien ein ausgeprägtes Quellen und Schwinden zeigen, bedürfen einer quellmindernden Vorbehandlung mit Funcosil® Anthygro (Art.-Nr.: 0616).

Verarbeitung

Voruntersuchung, Anlegen von Musterflächen:

Folgende Materialkenndaten sind zu ermitteln (Bauzustandsanalyse):

1. Materialfeuchte, Saugfähigkeit, Wasseraufnahme, hygroskopische Wasseraufnahme.
2. Schadsalzgehalt, Bindemittelanalyse, Mineralbestand, Porosität.
3. Festigkeitsprofil, Verwitterungstiefe, Materialverbrauch pro Fläche, Eindringtiefe des Steinfestigers, resultierendes Festigkeitsprofil.
4. Festlegung der Arbeitsgänge.
5. Anlage einer repräsentativen Musterfläche. Dies ist notwendig, um Farbänderungen erkennen zu können und um die Korrelation der Laborergebnisse mit den am Objekt erreichten Mengen und Werten zu überprüfen.
6. Die Ausführung der Behandlung und der Materialverbrauch sind zu überwachen und zu dokumentieren.

Untergrundvorbereitung:

Die zur Konservierung anstehenden (Naturstein-)oberflächen weisen durch Verschmutzung / Patinierung unterschiedlichster Art oftmals ein vermindertes Saugvermögen auf. Die zur Wiederherstellung des ursprünglichen Saugvermögens notwendige Reinigungsmaßnahme sollte möglichst schonend, z. B. durch Besprühen mit Kalt- bzw. Warmwasser oder durch Dampfreinigung; bei hartnäckigen Verschmutzungen mit Alkutex® Reinigungsprodukten (s. entsprechende Technische Merkblätter) erfolgen. In vielen Fällen ist der Stein bereits so mürbe, dass die Reinigung ohne einen empfindlichen Substanzverlust nicht mehr erfolgen kann. Zur Vermeidung des Substanzverlustes kann bereits vor der Reinigung eine Vorfestigung mit dem Funcosil® Steinfestiger OH oder einem anderen, geeigneten Steinfestiger aus der Funcosil® Steinfestiger-Familie vorgenommen werden. Nach Abtrocknung des gereinigten Untergrundes wird dann anschließend die Hauptfestigung durchgeführt.

Voraussetzungen:

Es ist notwendig, dass die zu behandelnden Flächen lufttrocken, saugfähig und nicht aufgeheizt sind. Zum Zeitpunkt der Verarbeitung soll sowohl die Temperatur des Steinfestigers, als auch die des Untergrundes und die der umgebenen Luft zwischen 8°C und 25°C liegen. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, können z.B. Sonnensegel gesetzt werden. Der zu behandelnde Untergrund sollte seine Ausgleichsfeuchte aufweisen. Die Flächen sind vor, während und nach der Festigung vor Sonne, Regen und Wind zu schützen.

Auftragsverfahren:

Eine wesentliche Voraussetzung für eine optimale Festigung ist die gesamte Durchtränkung der verwitterten Steinzone bis zum unverwitterten Kern mit dem Steinfestiger. Dazu wird der Funcosil® Steinfestiger OH im Flut-, Tauch- und / oder Kompressenverfahren in den Baustoff eingebracht. Beim Flutverfahren werden stets kleinere Flächen (evtl. Stein für Stein) nass in nass mit dem Funcosil® Steinfestiger OH behandelt, bis das aufgetragene Material nicht mehr aufgesaugt wird. Das zu wählende Auftragsverfahren hängt letztlich von der abzuarbeitenden Aufgabenstellung ab.

Hinweise

Falls erforderlich, kann 2-3 Wochen nach der Erstbehandlung eine weitere erfolgen, wobei ebenfalls eine Durchtränkung der verwitterten Steinzone erreicht werden muss. Der Bedarf an Funcosil® Steinfestiger OH ist im Labor bei den Voruntersuchungen und an einer Musterfläche zu ermitteln und ist sowohl von der Saugfähigkeit des Untergrundes als auch von der letztlich gewählten Applikationsmethode abhängig.

Nachbehandlung:

Um eine Farbtonveränderung der Oberfläche infolge von Übersättigung mit Funcosil® Steinfestiger OH zu vermeiden, sollte unmittelbar nach dem Erreichen der Sättigung die Steinoberfläche mit einem trockenem Lösemittel (z. B. Funcosil® Verdünnung V 101) nachgewaschen werden.

Auftrag von Steinersatzmassen, hydrophobierenden Imprägnierungen und Anstrichen:

Auf die mit Funcosil® Steinfestiger OH gefestigten Flächen und Fugenflanken können - nach Abschluss der Gelabscheidung - Funcosil® Restauriermörtel, Funcosil® Imprägniermittel und / oder Produkte aus dem Funcosil® Siliconharzfarb-System aufgetragen werden. Das chemische System "Kieselsäureester" führt nach Applikation zu einer temporären Hydrophobie, die sich im Laufe der Gelbildung verliert. Zeigen gefestigte Flächen bei nachfolgend durchzuführenden Restauriermörtelarbeiten noch einen störenden Wasser-Abperleffekt, so kann dieser durch Benetzung der Oberfläche mit Alkohol unterdrückt werden.

Angrenzende Flächen:

Fassadenteile, die nicht mit dem Steinfestiger in Berührung kommen sollen, wie z. B. Fenster, lackierte Flächen sowie Glas, müssen ebenso wie Pflanzen mit Baufolie (Polyethylenfolie) abgedeckt werden.

Arbeitsgeräte, Reinigung

Je nach Aufgabenstellung z. B. Niederdruck-Spritzgeräte, Airlessgeräte, Spritzflasche. Die Arbeitsgeräte müssen trocken und sauber sein. Nach dem Gebrauch und vor längeren Arbeitsunterbrechungen sind sie mit der Funcosil® Verdünnung V 101 gründlich zu reinigen.

Lieferform, Verbrauch, Lagerung

Lieferform: 5 Liter, 30 Liter, 190 Liter

Verbrauch: Der Verbrauch an Funcosil® Steinfestiger OH richtet sich maßgeblich nach Art und Zustand des zu behandelnden Untergrundes sowie nach der zu lösenden Aufgabenstellung bzw. der daraus resultierenden, jeweils anzuwendenden Applikationstechnik. Dementsprechend kann der Bedarf zwischen 0,1 l/m² und mehreren Litern pro m² liegen. Er ist daher jeweils vorab im Labor bei den Voruntersuchungen sowie an einer Musterfläche zu ermitteln.

Lagerung: Im verschlossenen Originalgebilde bei frostfreier, kühler und trockener Lagerung mindestens 12 Monate. Funcosil® Steinfestiger OH reagiert mit (Luft)Feuchtigkeit, daher sind die Gebinde nach jeder Entnahme wieder luftdicht zu schließen.

Sicherheit, Ökologie, Entsorgung

Nähere Informationen zur Sicherheit bei Transport, Lagerung und Umgang sowie zu Entsorgung und Ökologie können dem aktuellen Sicherheitsdatenblatt entnommen werden.

Vorstehende Angaben wurden aus unserem Herstellerbereich nach dem neuesten Stand der Entwicklung und Anwendungstechnik zusammengestellt. Da Anwendung und Verarbeitung außerhalb unseres Einflusses liegen, kann aus dem Inhalt des Merkblattes keine Haftung des Herstellers abgeleitet werden.

Über den Inhalt des Merkblattes hinausgehende oder abweichende Angaben bedürfen der schriftlichen Bestätigung durch das Stammwerk.

Es gelten in jedem Fall unsere allgemeinen Geschäftsbedingungen.

Mit Herausgabe dieses technischen Merkblattes verlieren vorangegangene ihre Gültigkeit.

Funcosil®

KSE 300 E

Technisches Merkblatt
 Artikelnummer 0714



49624 Lönningen Telefon 05432/83-0
 www.remmers.de Telefax 05432/3985

Elastifizierter Steinfestiger auf Basis Kieselsäureethylester (KSE).

Produkteigenschaften

Der elastifizierte Steinfestiger Funcosil® KSE 300 E wurde im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (Osnabrück) geförderten Projektes "Schutz von Stein-oberflächen durch Applikation elastischer Kieselsäureester" in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. E. Wendler (München) und der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Dr. J. Grobe (Münster) entwickelt. Funcosil® KSE 300 E unterscheidet sich von herkömmlichen Steinfestigern durch einen

- moderaten E-Modul-Anstieg (Spannungs-Dehnungs-Verhalten) bei einer
- gleichzeitig hinreichend großen Konsolidierung des Natursteingefüges.

Der Steinfestiger Funcosil® KSE 300 E reagiert mit dem im Porensystem eingelagerten Wasser bzw. mit der Luftfeuchtigkeit. Bei dieser Reaktion wird über Weichsegmente verknüpft, amorphes und wasserhaltiges Siliciumdioxid als Bindemittel abgeschieden. Die Gelabscheidungsreaktion ist als Funktion der Temperatur und Luftfeuchtigkeit stark zeitabhängig. Bei Normalbedingungen (20°C, 50% rel. Feuchtigkeit) ist die Bindemittelabscheidung nach ca. 3 Wochen abgeschlossen. Pro Liter Funcosil® KSE 300 E werden ca. 300 g Kieselgel als Bindemittel abgeschieden.

Nachfolgend sind die wichtigsten Eigenschaftsparameter des Steinfestigers Funcosil® KSE 300 E zusammengestellt.

- 1-Komponentensystem - sichere einfache Verarbeitung,
- Katalysator neutral,
- hohe Eindringtiefe, bis zum unverwitterten Kern des Steinmaterials möglich,
- keine bauschädlichen Nebenprodukte,
- hohe Witterungsresistenz und UV-Stabilität,
- partiell gefestigte Natursteine mit Funcosil® Restauriermörtel überarbeitbar.

Produktkenndaten im Anlieferungszustand

Kieselsäureethylestergehalt:	> 40% (m/m)
Dichte bei 20° C:	ca. 0,92 kg/l
Flammpunkt:	23° C
Farbe:	klar, leicht gelblich
Geruch:	typisch
Katalysatorsystem:	neutral

Produktkenndaten nach Applikation

Abgeschiedene Gelmenge:	ca. 300 g/l
Reaktionsbedingtes Nebenprodukt:	Ethanol (entweicht)

Anwendungsgebiete

Geeignet für poröse, saugfähige mineralische Baustoffe. Bevorzugt geeignet für morbide, fein- bis grobporöse Sandsteine, bestimmte Vulkanite (z. B. Tuffe) sowie abgewitterte Ziegel. Zur Festigung historischer Putze und Fugen, soweit eine Substanzerhaltung gefordert wird. Gesteine die aufgrund von quellfähigen Tonmineralien ein ausgeprägtes Quellen und Schwinden zeigen, bedürfen einer quellmindernden Vorbehandlung mit Funcosil® (Anthygro (Art.-Nr.: 0616)). Untersuchung im Remmers Werkslabor.

Verarbeitung

Voruntersuchung, Anlegen von Musterflächen:
 Folgende Materialkenndaten sind zu ermitteln (Bauzustandsanalyse):

1. Saugfähigkeit, Wasseraufnahme, Porosität, hygroskopische Wasseraufnahme.
2. Materialfeuchte, Bindemittelanalyse, Mineralbestand, Schadstoffgehalt,
3. Festigkeitsprofil, Schadsalze.
4. Verwitterungstiefe, Materialverbrauch pro Fläche, Eindringtiefe des
5. elastifizierten Steinfestigers, resultierendes Festigkeitsprofil.
6. Festlegung der Arbeitsgänge, Beachtung von Farbänderungen.
7. Die Anlage einer größeren Musterfläche ist notwendig, um die Korrelation
8. der Laborergebnisse mit den am Objekt erreichten Mengen und Werten zu
9. überprüfen.
10. Die Ausführung der Behandlung und der Materialverbrauch sind zu überwachen
11. und zu dokumentieren.

Untergrundvorbereitung:

Die zur Konservierung anstehenden Natursteinoberflächen weisen durch Verschmutzung / Patinierung unterschiedlichster Art oftmals ein vermindertes Saugvermögen auf. Die zur Wiederherstellung des ursprünglichen Saugvermögens notwendige Reinigungsmaßnahme sollte möglichst schonend, z. B. durch Besprühen mit Kalt- bzw. Warmwasser oder durch Dampfreinigung; bei hartnäckigen Verschmutzungen mit Alkutex® Reinigungsprodukten (s. entsprechende Technische Merkblätter) erfolgen. In vielen Fällen ist der Stein bereits mürbe, so dass die Reinigung ohne einen empfindlichen Substanzverlust nicht mehr erfolgen kann. Zur Vermeidung des Substanzverlustes kann bereits vor der Reinigung eine Vorverfestigung mit dem Funcosil® KSE 300 E oder einem anderen, geeig-

neten Steinfestiger aus der Funcosil® Steinfestiger-Familie vorgenommen werden. Nach Abtrocknung des gereinigten Untergrundes wird dann anschließend die Hauptverfestigung durchgeführt. Damit die gesamte verwitterte Gesteinszone mit dem Steinfestiger Funcosil® KSE 300 E getränkt werden kann, ist es notwendig, dass die zu behandelnden Flächen lufttrocken, saugfähig und nicht aufgeheizt sind. Um eine starke Erwärmung zu vermeiden, können z. B. Sonnensegel gesetzt werden.

Auftragsverfahren:

Die Verarbeitungstemperaturen liegen zwischen 10° C und 20° C. Eine wesentliche Voraussetzung für eine optimale Festigung ist die gesamte Durchtränkung der verwitterten Steinzone bis zum unverwitterten Kern mit dem Steinfestiger. Dazu wird der Steinfestiger Funcosil® KSE 300 E im Flut-, Tauch und / oder Kompressenverfahren in den Baustoff eingebracht. Beim Flutverfahren werden stets kleinere Flächen (evtl. Stein für Stein) nass in nass mit dem Funcosil® KSE 300 E behandelt, bis das aufgetragene Material nicht mehr aufgesaugt wird. Das zu wählende Auftragsverfahren hängt letztlich von der abzuarbeitenden Aufgabenstellung ab. Von der sogenannten "Schnellhydrolyse" wird abgeraten, da sie eine unkontrollierte Einflussnahme auf die Gelbildungsreaktion und damit auf die resultierende Kieselgelstruktur darstellt.

Hinweise

Falls erforderlich, kann 2-3 Wochen nach der Erstbehandlung eine weitere erfolgen, wobei ebenfalls eine Durchtränkung der verwitterten Steinzone erreicht werden muss. Der Bedarf an Funcosil® KSE 300 E ist im Labor bei den Voruntersuchungen und an einer Musterfläche zu ermitteln und ist sowohl von der Saugfähigkeit des Untergrundes als auch von der letztlich gewählten Applikationsmethode abhängig.

Nachbehandlung:

Um eine Farbtonveränderung der Oberfläche infolge von Übersättigung mit Funcosil® KSE 300 E zu vermeiden, sollte unmittelbar nach dem Erreichen der Sättigung die Steinoberfläche mit einem trockenem Lösemittel (z. B. Funcosil® Verdünnung V 101) nachgewaschen werden. Auftrag von Steinersatzmassen, hydrophobierenden Imprägnierungen und Anstrichen: Auf die mit Steinfestiger Funcosil® KSE 300 E gefestigten Flächen und Fugenflächen können - nach Abschluss der Gelabscheidung - Funcosil® Restauriermörtel, Funcosil® Imprägniermittel und Produkte aus dem Funcosil® Siliconfarb-System aufgetragen werden.

Das chemische System "Kieselsäureester" führt nach Applikation zu einer temporären Hydrophobie, die sich im Laufe der Gelbildung verliert. Zeigen gefestigte Flächen bei nachfolgend durchzuführenden Restauriermörtelarbeiten noch einen störenden Wasser-Abperleffekt, so kann dieser durch Benetzung der Oberfläche mit Alkohol unterdrückt werden.

Angrenzende Flächen:

Fassadenteile, die nicht mit dem Imprägniermittel in Berührung kommen sollen, wie z. B. Fenster, lackierte Flächen sowie Glas, müssen ebenso wie Pflanzen mit Baufolie (Polyethylenfolie) abgedeckt werden.

Arbeitsgeräte

Je nach Aufgabenstellung z. B. Niederdruck-Spritzgeräte, Airlessgeräte, Spritzflasche.

Lieferform, Verbrauch, Lagerung

Lieferform: 5 Liter, 30 Liter

Verbrauch: Der Verbrauch an Funcosil® KSE 300 E richtet sich maßgeblich nach Art und Zustand des zu behandelnden Untergrundes sowie nach der zu lösenden Aufgabenstellung bzw. der daraus resultierenden, jeweils anzuwendenden Applikationstechnik. Dementsprechend kann der Bedarf zwischen 0,1 l/m² und mehreren Litern pro m² liegen. Er ist daher jeweils vorab im Labor bei den Voruntersuchungen sowie an einer Musterfläche zu ermitteln.

Lagerung: Im verschlossenen Originalgebinde bei frostfreier, kühler und trockener Lagerung mindestens 12 Monate. Funcosil® KSE 300 E reagiert mit (Luft)Feuchtigkeit, daher sind die Gebinde nach jeder Entnahme wieder luftdicht zu schließen.

Sicherheit, Ökologie, Entsorgung

Nähere Informationen zur Sicherheit bei Transport, Lagerung und Umgang sowie zu Entsorgung und Ökologie können dem aktuellen Sicherheitsdatenblatt entnommen werden.

Vorstehende Angaben wurden aus unserem Herstellerbereich nach dem neuesten Stand der Entwicklung und Anwendungstechnik zusammengestellt. Da Anwendung und Verarbeitung außerhalb unseres Einflusses liegen, kann aus dem Inhalt des Merkblattes keine Haftung des Herstellers abgeleitet werden.

Über den Inhalt des Merkblattes hinausgehende oder abweichende Angaben bedürfen der schriftlichen Bestätigung durch das Stammwerk.

Es gelten in jedem Fall unsere allgemeinen Geschäftsbedingungen.

Mit Herausgabe dieses technischen Merkblattes verlieren vorangegangene ihre Gültigkeit.

Funcosil® Antihygro

Technisches Merkblatt
Artikelnummer 0616



49624 Lönningen Telefon 05432/83-0
www.remmers.de Telefax 05432/3985

Quellstop-Konservierungsmittel für Natursteine mit tonigem Bindemittel zur Reduzierung des hygrischen Quellens.

Produktbasis

Alkyldiammoniumverbindung in wässriger Lösung.

Produkteigenschaften

Funcosil® Antihygro unterscheidet sich in der Wirkungsweise deutlich von anderen Steinschutzmitteln. Es handelt sich um ein Mittel, welches das hygrische Quellmaß des Naturwerksteines um ca. 50 % reduziert, ohne die Wasseraufnahme und das physikomechanische Verhalten des Gesteins wesentlich zu beeinflussen. Die Wirkung von Funcosil® Antihygro basiert auf der Blockade der quellfähigen Zentren in den Schichtsilikaten (Tonmineralien). Quell- und Schwindprozesse als Folge von Durchfeuchtung und Trocknung müssen nach Stand des Wissens als primäre Schadenursache bei tonigen Sandsteinen, aber auch zum Teil bei Ziegeln und Tuffmaterialien angesehen werden. Diese Quellprozesse können bereits bei mittleren und hohen Luftfeuchtigkeiten einsetzen. Die Schutzbehandlung mit Funcosil® Antihygro ist daher besonders für stark quellfähige, tonige Sandsteine mit geringer Verwitterungsresistenz infolge hygrischen Quellens zwingend erforderlich.

Produktkenndaten im Anlieferungszustand

Wirkstoffgehalt:	0,2 Mol/l
Dichte bei 20 °C:	ca. 1,0 kg/l
pH-Wert:	6 + 1
Lösemittel:	Wasser
Farbe:	farblos
Geruch:	kaum wahrnehmbar

Anwendungsgebiete

Für alle porösen, saugfähigen, mineralischen Baustoffe mit mäßigem bis hohem Quellmaß.

Untergrund

Optimale Wirksamkeit von Funcosil® Antihygro setzt optimales Eindringverhalten des Schutzstoffes voraus. Um dieses zu gewährleisten müssen folgende Punkte beachtet werden.

- Der zu behandelnde Untergrund darf nicht hydrophob (wasserabweisend) ausgerüstet sein; aus diesem Grunde ist nach einer evtl. durchgeführten Verfestigung mit Kieselsäureestern eine Wartezeit von 6 Wochen einzuhalten.
- Auch die Alkalität im Bereich frisch vermörtelter Fugen kann sich nachteilig auf die Wirksamkeit von Funcosil® Antihygro auswirken, daher sind nach Mörteltechni-

schen Konsolidierungen Wartezeiten von mind. 2 Wochen einzuhalten.

- Vor der Applikation des Konservierungsmittels müssen durch ein geeignetes Reinigungsverfahren Schmutz- und Schadstoffkrusten, Salzausblühungen und Vergrünungen durch Algen und Moosbewuchs vom Untergrund entfernt werden. Durch diesen Arbeitsgang wird eine Öffnung der Kapillaren und Poren für die Imprägniermittelaufnahme erreicht.
- Reinigerückstände (z.B. Tenside) müssen vollständig entfernt werden. Da sie die Eindringtiefe und damit die Wirksamkeit von Funcosil® Antihygro reduzieren.

Verarbeitung

Funcosil® Antihygro ist im drucklosen Flutverfahren satt aufzutragen. Ein 30-50 cm langer Flüssigkeitsfilm an der Baustoffoberfläche zeigt ein ausreichendes Schutzmittelangebot. Im Falle von Benutzungsschwierigkeiten sollte die Oberfläche zuvor mit wenig Wasser besprüht werden. Bei der Applikation ist die Düse waagrecht ohne Absetzen an der Fassade entlang zu führen. Je nach Saugfähigkeit des Untergrundes wird der Vorgang mehrmals wiederholt. Im Regelfall ist eine zweimalige Applikation ausreichend. Druck und Düsendurchmesser sind so zu bemessen, dass keine Vernebelung eintritt. Um Fehlstellen zu vermeiden, sollen begrenzte Abschnitte ohne Unterbrechung fertig imprägniert werden. Bei kleineren, komplizierten Flächen, die einen Sprühauftrag nicht erlauben, kann auch mit Pinsel, bei Zerteilen mit Zellulosekompressen oder aber im Volltränkungsverfahren gearbeitet werden. Die frisch behandelten Flächen sind mind. 5 Stunden vor Schlagregen und starker Sonneneinstrahlung zu schützen. Für denkmalgeschützte Projekte empfehlen wir Voruntersuchungen und Musterflächen. Gern beraten wir Sie.

Verarbeitungstemperatur

Eine quellmindernde Behandlung ist bei Temperaturen zwischen 10 °C und 25 °C durchführbar. Bei Verarbeitungstemperaturen unter 10 °C kann die Reaktion verzögert werden.

Nachbehandlung

Natursteinkonservierung ist mit einem auf Schadensbild und Verwitterungsmechanismus abgestimmten Maßnahmenpaket im Funcosil®-System durchführbar. Zur Unterstützung der Wirkung von Funcosil® Antihygro ist vielfach die Anwendung eines Steinfestigers (Funcosil® Steinfestiger 300, im Bedarfsfall Funcosil® Steinfestiger 100 oder

Funcosil® Steinfestiger 510) und/oder einer hydrophobierenden Imprägnierung (Funcosil® SL, SNL, WS) sinnvoll. Eine farbliche Beschichtung der Oberfläche kann im Funcosil® Silicon-Emulsionsfarbensystem durchgeführt werden. Verarbeitungsmerkmale und technische Daten genannter Produkte sind den jeweiligen Technischen Merkblättern zu entnehmen.

Arbeitsgeräte

Als Arbeitsgeräte eignen sich alle nicht korrodierenden Niederdruck-, Förder- und Spritzgeräte, Flüssigkeitspumpen, speziell aber das Funcosil® Sprühgerät MV 2.

Lieferform, Verbrauch, Lagerung

Lieferform: Kunststoffkanister 5 l und 30 l

Verbrauch:	Schilfsandstein:	1,0 - 4,5 l/m ²
	Buntsandstein:	0,3 - 2,5 l/m ²
	Tuffe:	1,0 - 6,0 l/m ²
	Ziegel:	0,2 - 3,0 l/m ²

Der genaue Bedarf an Funcosil® Antihygro ist an einer ausreichend großen (1-2 m²) Versuchsfläche zu ermitteln.

Lagerung:

In verschlossenem Originalgebinde bei kühler, jedoch frostfreier Lagerung min 6 Monate. Funcosil® Antihygro reagiert mit Sauerstoff, daher sind offene Gebir nach jeder Entnahme wieder luftdicht zu verschließen. Starke Sonneneinstrahlung auf das Gebinde ist zu vermeiden.

Sicherheit, Ökologie, Entsorgung

Nähere Informationen zur Sicherheit bei Transport, Lagerung und Umgang sowie zu Entsorgung und Ökologie können dem aktuellen Sicherheitsdatenblatt entnommen werden.



Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG

Seite: 1/4

Druckdatum: 14.01.2004

überarbeitet am: 28.08.2002

1 Stoff-/Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

- **Angaben zum Produkt**
- **Handelsname:** **Funcosil Antihygro**
Artikelnummer: 0616
- **Verwendung des Stoffes / der Zubereitung:** Versiegelung
- **Hersteller/Lieferant:**
Remmers Baustofftechnik GmbH
Postfach 1255
D-49624 Lönningen
Tel.: 0 54 32/83-0
Fax: 0 54 32/39 85
- **Auskunftgebender Bereich:** Abteilung Produktsicherheit Tel.: 0 54 32/8 31 38
- **Notfallauskunft:**
von 07.30 bis 16.00 Uhr:
Abt. Produktsicherheit: Tel.: 0 54 32/8 31 38
nach Dienstschluß: Tel.: 0 59 61/91 95 47
oder Tel.: 01 71/6 42 82 97 Fax: 0 59 61/91 95 48

2 Zusammensetzung/Angaben zu den Bestandteilen

- **Chemische Charakterisierung**
- **Beschreibung:** Tensid in Wasser

· **Gefährliche Inhaltsstoffe:**

CAS: 333-93-7	1,4-Diaminobutandihydrochlorid	Xn; R 20/21	2,5-10%
EINECS: 206-375-9			

- **zusätzl. Hinweise:** Der Wortlaut der angeführten Gefahrenhinweise ist dem Kapitel 16 zu entnehmen.

3 Mögliche Gefahren

- **Gefahrenbezeichnung:** entfällt
- **Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt:** entfällt
- **Klassifizierungssystem:**
Die Klassifizierung entspricht den aktuellen EU-Listen, ist jedoch ergänzt durch Angaben aus der Fachliteratur und durch Firmenangaben.

4 Erste-Hilfe-Maßnahmen

- **Allgemeine Hinweise:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
- **nach Einatmen:** Keine besonderen Massnahmen erforderlich.
- **nach Hautkontakt:**
Sofort mit Wasser und Seife abwaschen und gut nachspülen.
Bei andauernder Hautreizung Arzt aufsuchen.
- **nach Augenkontakt:**
Augen mehrere Minuten bei geöffnetem Lidspalt unter fließendem Wasser spülen. Bei anhaltenden Beschwerden Arzt konsultieren.
- **nach Verschlucken:**
Mund ausspülen und reichlich Wasser nachtrinken.
Reichlich Wasser nachtrinken und Frischluftzufuhr. Unverzüglich Arzt hinzuziehen.

5 Maßnahmen zur Brandbekämpfung

- **Geeignete Löschmittel:** Feuerlöschmaßnahmen auf die Umgebung abstimmen.
- **Besondere Gefährdung durch den Stoff, seine Verbrennungsprodukte oder entstehende Gase:**
Bei einem Brand kann freigesetzt werden:
Chlorwasserstoff (HCl)
1,4-Diaminobutan
- **Besondere Schutzausrüstung:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.

(Fortsetzung auf Seite 2)



Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG

Seite: 2/4

Druckdatum: 14.01.2004

überarbeitet am: 28.08.2002

Handelsname: Funcosil Antihygro
Artikelnummer: 0616

(Fortsetzung von Seite 1)

6 Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung:

- **Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen:** Nicht erforderlich.
- **Umweltschutzmaßnahmen:**
Nicht in die Kanalisation oder gelangen lassen. Bei der Verschmutzung von Flüssen, Seen oder Abwasserleitungen entsprechend den örtlichen Gesetzen die jeweils zuständigen Behörden in Kenntnis setzen.
Nicht in den Untergrund/Erdreich gelangen lassen.
- **Verfahren zur Reinigung/Aufnahme:**
Größere Mengen abpumpen, aufnehmen mit saugfähigen Material, kleine Mengen abspülen, Abwässer vorschriftsmäßig beseitigen.
Das aufgenommene Material vorschriftsmäßig entsorgen.

7 Handhabung und Lagerung

- **Handhabung:**
- **Hinweise zum sicheren Umgang:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
- **Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz:**
Nicht in verzinkte- oder Aluminiumbehälter füllen.
Das Produkt ist nicht brennbar.
- **Lagerung:**
- **Anforderung an Lagerräume und Behälter:** Behälter dicht geschlossenhalten, nicht unter 0°C lagern.
- **Zusammenlagerungshinweise:**
Geeignetes Material für Behälter und Rohrleitungen: Leichtmetalle und ihre Legierungen.
- **Weitere Angaben zu den Lagerbedingungen:**
In gut verschlossenen Gebinden kühl und trocken lagern.
Vor Frost schützen.

8 Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstung

- **Zusätzliche Hinweise zur Gestaltung technischer Anlagen:** Keine weiteren Angaben, siehe Punkt 7.
- **Bestandteile mit arbeitsplatzbezogenen, zu überwachenden Grenzwerten:**
Das Produkt enthält keine relevanten Mengen von Stoffen mit arbeitsplatzbezogenen, zu überwachenden Grenzwerten.
- **Zusätzliche Hinweise:** Als Grundlage dienen die bei der Erstellung gültigen Listen.
- **Persönliche Schutzausrüstung:**
- **Allgemeine Schutz- und Hygienemaßnahmen:**
Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Chemikalien sind zu beachten.
Vorbeugender Hautschutz durch Hautschutzsalbe.
Längeren und intensiven Hautkontakt vermeiden.
- **Atemschutz:** nicht erforderlich.
- **Handschutz:** Nicht erforderlich.
- **Handschuhmaterial** Handschuhe aus Gummi.
- **Durchdringungszeit des Handschuhmaterials**
Die genaue Durchdringungszeit ist beim Hersteller oder Lieferanten zu erfragen
- **Augenschutz:** nicht erforderlich.

9 Physikalische und chemische Eigenschaften

· Allgemeine Angaben

Form:	flüssig
Farbe:	durchscheinend
Geruch:	typisch Camembert

· Zustandsänderung

Schmelzpunkt/Schmelzbereich:	Nicht bestimmt
Siedepunkt/Siedebereich:	100°C

(Fortsetzung auf Seite 3)

D



Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG

Seite: 3/4

Druckdatum: 14.01.2004

überarbeitet am: 28.08.2002

Handelsname: Funcosil Antihygro
Artikelnummer: 0616

(Fortsetzung von Seite 2)

· Flammpunkt:	Nicht anwendbar
· Zündtemperatur:	nicht anwendbar
· Selbstentzündlichkeit:	Das Produkt ist nicht selbstentzündlich.
· Explosionsgefahr:	Das Produkt ist nicht explosionsgefährlich.
· Dampfdruck bei 20°C:	23,00 mbar
· Dichte bei 20°C:	1,0 g/cm ³ (Aärometer)
· Löslichkeit in / Mischbarkeit mit Wasser:	vollständig mischbar
· pH-Wert bei 20°C:	8,3
· Viskosität: dynamisch bei 20°C:	ca. 10 mPas (Viskosimeter)

10 Stabilität und Reaktivität

- **Thermische Zersetzung / zu vermeidende Bedingungen:**
Keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung.
- **Gefährliche Reaktionen** Keine gefährlichen Reaktionen bekannt.
- **Gefährliche Zersetzungsprodukte:** keine gefährlichen Zersetzungsprodukte bekannt.

11 Angaben zur Toxikologie

- **Akute Toxizität:**
- **Primäre Reizwirkung:**
- **an der Haut:** Keine Reizwirkung
- **am Auge:** Keine Reizwirkung
- **Sensibilisierung:** Keine sensibilisierende Wirkung bekannt
- **Zusätzliche toxikologische Hinweise:**
Das Produkt ist nicht kennzeichnungspflichtig aufgrund des Berechnungsverfahrens der Allgemeinen Einstufungsrichtlinie für Zubereitungen der EG in der letztgültigen Fassung.
Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen.

12 Angaben zur Ökologie

- **Allgemeine Hinweise:**
Wassergefährdungsklasse 1: schwach wassergefährdend
Nicht in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen.

13 Hinweise zur Entsorgung

- **Produkt:**
- **Empfehlung:**
Kleinste Mengen können mit viel Wasser verdünnt in die Schmutzwasser- kanalisation geleitet werden.
Die örtlichen Vorschriften müssen beachtet werden.
Größere Mengen müssen gemäß den behördlichen Vorschriften als Sonderabfall entsorgt werden.
- **Ungereinigte Verpackungen:**
- **Empfehlung:** Entsorgung gemäß den behördlichen Vorschriften.
- **Empfohlenes Reinigungsmittel:** Wasser, gegebenenfalls mit Zusatz von Reinigungsmitteln.

(Fortsetzung auf Seite 4)



Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG

Seite: 4/4

Druckdatum: 14.01.2004

überarbeitet am: 28.08.2002

Handelsname: Funcosil Antihygro
Artikelnummer: 0616

(Fortsetzung von Seite 3)

14 Angaben zum Transport

· Landtransport ADR/RID und GGVS/GGVE (grenzüberschreitend/Inland):
· ADR/RID-GGVS/E Klasse: /

· Seeschiffstransport IMDG/GGVSee:
· IMDG/GGVSee-Klasse: /

· Lufttransport ICAO-TI und IATA-DGR:
· ICAO/IATA-Klasse: /

· **Transport/weitere Angaben:** Kein Gefahrgut nach obigen Verordnungen

* 15 Vorschriften

· **Kennzeichnung nach EWG-Richtlinien:**

Die beim Umgang mit Chemikalien üblichen Vorsichtsmaßnahmen sind zu beachten.
Das Produkt ist nach EG-Richtlinien/GefStoffV nicht kennzeichnungspflichtig.

· **Nationale Vorschriften:**

· **Wassergefährdungsklasse:** WGK 1: schwach wassergefährdend.

· **Sonstige Vorschriften, Beschränkungen und Verbotsverordnungen**

Bei der Verarbeitung und Lagerung sind die üblichen Schutzmaßnahmen einzuhalten.

16 Sonstige Angaben:

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse, sie stellen jedoch keine Zusicherung von Produkteigenschaften dar und begründen kein vertragliches Rechtsverhältnis.
Die Lieferspezifikation entnehmen Sie den jeweiligen "Technischen Merkblättern".

· **Relevante R-Sätze**

20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

· **Datenblatt ausstellender Bereich:** Abteilung Produktsicherheit

D

Lebenslauf

Rupert Utz
 Franz-Wolterstr. 7
 81925 München

Geburtsdatum: 30/12/1970
 Geburtsort: Wasserburg am Inn
 Staatsangehörigkeit: Deutsch
 Familienstand: ledig, ein Kind (3 J.)

Schulausbildung:

09 / 1977 – 08 / 1982 Grund-und Hauptschule Schnaitsee
 09 / 1982 – 05 / 1991 Gymnasium Gars am Inn, Humanistischer Zweig
 Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst:

06 / 1991 – 09 / 1992 Jugendwohnheim für Gehörgeschädigte, München
 Nymphenburgerstr. 92

Studium:

11 / 1992 – 05 / 1998 Geologie und Paläontologie an der Ludwig-Maximilians-
 Universität, München
 05 / 1998 Abschluss: Diplom
 Thema der Diplomarbeit: "Einfluss marktüblicher und neuer Methoden der
 Gesteinskonditionierung auf die Flankenhaftung im System
 Kalkstein-Kalkmörtel"
 Diplomkartierung: "Geologische Kartierung im Gebiet Igareri (Nakasib Suttur, Red
 Sea Hills, NE-Sudan)"

Berufstätigkeit:

08 / 1998 – 12 / 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im China Projekt, Zentrallabor
 des Bayerischen Landesamtes f. Denkmalpflege
Projekttitel: "Erprobung und Optimierung von
 Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der
 Provinz Shaanxi, VR China"
Projektträger: BMBF
Projektleiter: Prof. Dr. R. Snethlage