

NILU OR : 24/91
REFERANSE : O-8803
DATO : APRIL 1991
ISBN : 82-425-0241-2

Erosjon av puss og karbonatholdig bygningstein

- Del 1: Virkning av klima og forurensninger på puss og karbonatholdig bygningsstein (litteraturstudie)*
- Del 2: Klimaskapstester av puss og kalkstein i sur nedbør, og kombinert med tilførsler av SO_2 og NO_2*

O. Anda

INNHOOLD

	Side
SAMMENDRAG	3
INNLEDNING	7
NEDBRYTENDE FAKTORER I MATERIALERS OMGIVENDE MILJØ	7
DEL 1: VIRKNINGER AV KLIMA OG FORURENSNINGER PÅ PUSS OG KARBONATHOLDIG BYGNINGSSTEIN (LITTERATURSTUDIE) ...	9
1 PUSS	9
1.1 Kalkpuss	11
1.1.1 Kalk	11
1.1.1.1 Kjemiske prosesser fra brenning til herding	12
1.1.2 Kalkmørtel	14
1.1.3 Skader og reparasjoner	18
1.2 Sement- og KC-puss	19
2 PUSS OG UNDERLAG/UTBEDRING AV SKADER	21
3 MALING OG PUSS	22
4 NEDBRYTING AV BETONG OG MURSTEIN	23
5 KARBONATHOLDIG STEIN	24
5.1 Tørravsetning	25
5.2 Våtavsetning	28
5.3 Svovelforbindelser	29
5.4 Karbondioksid	36
5.5 Nitrogenoksider	36
5.6 Hydrogenklorid	38
5.7 Aerosoler og støv	38
5.8 Salter	39
5.9 Feltprøving	41
VEDLEGG: Ordliste	49
DEL 2: KLIMASKAPSTESTER AV PUSS OG KALKSTEIN I SUR NEDBØR, OG KOMBINERT MED TILFØRSLER AV SO₂ OG NO₂	61
1 INNLEDNING	61
2 PRØVENE OG FORSØKSOPPLEGG	61
3 UNDERSØKELSER MED SURT REGN	63
4 UNDERSØKELSER I SO ₂ /NO ₂ -HOLDIG ATMOSFÆRE	66

	Side
5 TESTING AV ULIKE FORHÅNDSPREPARERINGER	70
6 EKSPONERINGSTIDENS VARIGHET	73
7 REPRODUSERINGSFORSØK	75
8 FOREKSPONERING	76
9 FREMTIDIGE ARBEIDEROPPGAVER	77
VEDLEGG: Tabeller	79
REFERANSER til del 1 og del 2	87

SAMMENDRAG

Denne rapporten er et resultat av arbeidet med kompetanseoppbygging innen fagområdet erosjon av puss og karbonatholdig bygningsstein. Det er særlig lagt vekt på luftforurensningers og klimaets virkninger.

Første del er en litteraturstudie.

Andre del omfatter NILUs egne klimaskapstester med særlig vekt på miljøets innvirkning på puss. En har eksponert tillagte pussprøver overfor kunstig laget sur nedbør, samt for gassene SO_2 og NO_2 , først hver for seg, og deretter i ulike kombinasjoner.

En testet 4 typer puss etter ønske fra Riksantikvaren, som var en samarbeidspartner i prosjektet. Det dreide seg om en ren kalkpuss (K-100) og en ren sementpuss (C-100), og dessuten 2 pusstyper hvor kalk og sement var blandet i ulike forhold. En testet også en kalksteinstype (ortocerkalk fra Oslo-feltet).

Det er også kjørt noen få tester ute i friluft på NILU-byggets tak og på NILUs korrosjonsstasjon på Borregaard i Sarpsborg.

Erosjonen ble målt som Ca-tap ved å bestemme konsentrasjonen av Ca i vannet som ble overrislet prøvene.

Når en leser konklusjonene, er det viktig å være oppmerksom på at Ca-målingene strengt tatt bare gir informasjon om vannløselig Ca som blir fjernet fra prøven. De gir ikke noe tilfredsstillende svar på pussens "sunnhetstilstand". Pussen kan således i styrke være nedbrutt av vær og vind uten at den behøver å skille seg merkbart ut fra en "sunn" puss hva Ca-tap angår. Dette betyr ikke at Ca-tapet er en lite viktig parameter i nedbrytningssammenheng, men utilstrekkelig som mål for nedbrytning.

For kalksteiner og andre tettere materialer er det sannsynlig at Ca-tap vil gi et bedre mål for "levetid".

KONKLUSJONER

- En får generelt et mye høyere Ca-tap i felt enn det klimaskapstestene skulle tilsi. Det samme gjelder for kalkstein. Det er nærliggende å tro at dette skyldes virkningen av ulike gasser og oksiderende og katalyserende forhold i uteluft.
- Det ble registrert liten effekt om pH i nedbøren faller fra 5 til 4. Under pH 4 får vi en kraftig løsning av pussene og ved pH 3 er den mer enn fordoblet.
- Ved pH 5 og 4 løser C-100 seg litt mindre enn K-100, men begge disse er mer motstandsdyktige enn KC-pussene som er puss hvor bindemidlet er en blanding av kalk og sement.
- Kalksteinen er atskillig mindre løselig i surt regn enn de testede pusstyper.
- Kalksteinen viser klart høyere oppløsning ved pH 4 enn pH 5. Ved pH 3 skjer en drastisk økning på samme måte som for puss.
- En har under disse forsøk ikke sett noen virkning på Ca-tapet på pussene K-100 og KC-50/50 ved henstand i verken SO₂- (opp til 492 µg/m³) eller NO₂- (opp til 580 µg/m³) kontaminert luft etterfulgt av regn (pH 4), sammenlignet med bare regn (pH 4). For puss med mye sement KC-35/65 og C-100 tyder forsøkene på at det løses ut noe mer Ca-salter ved opphold i SO₂-atmosfære.
- Ved NO₂-tilførsel har en stort sett ikke kunnet registrere noen endring i Ca-mengden i det overrislende regnvannet

(pH 4), og hvor eksponeringstiden har vært opptil 3 døgn. Dette gjelder for både puss- og steinprøvene.

- Kombinerer en SO_2 og NO_2 får vi et noe økt Ca-tap i forhold til bare nedbør (pH 4) for alle pussene ved SO_2/NO_2 -dosering på henholdsvis $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ved å øke NO_2 -mengden opp til SO_2 -nivået, fås en kraftig stigning i Ca-tap.
- Totalt sett kan en si at de "rene" pussene er bedre enn kombinasjonspussene i de testene som er utført. C-100 synes å stå noe bedre mot surt regn enn K-100, men sistnevnte klarer seg vel så bra under påvirkning av SO_2 og NO_2 . Det er vanskelig å skille KC-typene, men det kan se ut som KC-50/50 tåler bedre SO_2 mens KC-35/65 tåler best kombinasjonen SO_2/NO_2 . Med bedre mener en her motstand mot vannløselighet.
- For kalkstein har eksponeringer med SO_2 og NO_2 hver for seg bare gitt noe øket avrenningstap av Ca ved økende SO_2 -mengde og bare for ubehandlet overflate. En generell økning av Ca-tap i avrenningsvannet ved kombinasjonen SO_2/NO_2 kan observeres, men den er ikke dramatisk, og heller ikke like entydig. For SO_2 og NO_2 i omtrentlig like mengder kan det være snakk om en fordobling i noen tilfeller i forhold til eksponering i gassene hver for seg. En ser videre at øket ruhet har gitt noe øket Ca-tap.

EROSJON AV PUSS OG KARBONATHOLDIG BYGNINGSSTEIN

INNLEDNING

Naturen har gjennom alle tider tæret på menneskenes byggverk. Mange mener imidlertid at nedbrytingen går mye raskere i våre dager, og skylden for dette får gjerne forurensningene.

Foreliggende rapportes første del er en litteraturstudie. NILU har dessuten gjennom egen forsøksvirksomhet i perioden 1988-1990 studert effekten av gasser (SO_2 og NO_2) og nedbørens surhet (pH 3-5) på puss og kalkstein i prosjektet "Miljøvirkninger på kulturhistoriske pussede overflater og på karbonatholdig bygningsstein". Forsøkene har for det meste foregått i klimaskap under kontrollerte betingelser. Prosjektet ble dels finansiert av NAVF og dels internt av NILU. Resultatene fra prosjektet følger til slutt i rapporten som del 2. Her finner en også en ordliste.

NEDBRYTENDE FAKTORER I MATERIALERS OMGIVENDE MILJØ

En oversikt over de nedbrytende faktorer kan settes opp på flere måter ut fra ulike synsvinkler. Nedenfor er gjengitt en nokså omfattende amerikansk oversikt som er publisert av National Technical Information Service (Masters, Wolfe, 1974).

1 KLIMAFAKTORER

- A Solstråling
- B Temperatur (ekstremiteter, svingninger)
- C Vann (damp, regn, is)
- D Gasser normale i luft (O_2 , O_3 og CO_2)
- E Luftforurensninger
 - E1 Gasser (SO_2 , NO_2 m.m.)
 - E2 Tåke (som aerosoler, støv og smuss av ulike slag)
- F Vind

2 BIOLOGISKE FAKTORER

- A Sopp
- B Bakterier
- C Diverse andre levende organismer (planter og dyr)

3 STRESS FAKTORER

- A Vedvarende stress
- B Periodisk stress på grunn av klimafaktorer
 - B1 Fysisk effekt av vann som regn (slagregn), hagl og snø
 - B2 Fysisk effekt av vind
 - B3 B1 og B2 i kombinasjon
 - B4 Termisk bevegelse på grunn av temperaturforandringer
 - B5 Bevegelser på grunn av andre faktorer (setninger, trafikk, jordskjelv)

4 UHELDIG MATERIALSAMMENSTILLING (Incompatibility factors)

- A Kjemiske effekter
- B Fysiske effekter

5 FAKTORER I FORBINDELSE MED ANVENDELSE

- A Misbruk og feilaktig anvendelse av materialer, enten før eller etter installasjon
- B Slitasje

Listen er neppe fullstendig, men inneholder sannsynligvis de viktigste faktorene.

Hovedvekten i denne rapport er lagt på pkt. 1E, luftforurensninger, men en vil også berøre flere av de andre punktene. Dette skyldes at flere av de nedbrytende faktorer oftest virker samtidig, og de innvirker også på hverandre. En kommer nærmere inn på dette i beskrivelsen av miljøfaktorens virkning på de enkelte materialtyper. I arbeidet med å klarlegge de prosesser som virker når materialer brytes ned, er det nødvendig med kunnskaper om materialenes egenskaper og bruk.

DEL 1: VIRKNINGER AV KLIMA OG FORURENSNINGER PÅ PUSS OG KARBONATHOLDIG BYGNINGSSTEIN (LITTERATURSTUDIE)

1 PUSS

Under utarbeidelse av dette avsnittet er det i tillegg til nyere litteratur også anvendt en del eldre litteratur, særlig i forbindelse med kalkpuss som er et bygningsmateriale en kanskje hadde vel så godt håndlag med i eldre tider (Magazin for kunstnere og haandværkere, 1829; Broch, 1848).

Det er funnet svært lite litteratur som beskriver problematikken puss/luftforurensning. Siden puss har samme matriks som f.eks. kalkstein, vil en kunne vente at noen av nedbrytningsmekanismene vil være sammenliknbare, selv om pussens porøsitets- og fasthetsegenskaper gjør den svært utsatt for svekkelse på grunn av fuktighetsinntrengning. Pussens kvalitet og "levetid" vil imidlertid være meget avhengig av andre faktorer enn forurensninger. Særlig viktig her er råstoffene, fremstillingsprosessen, og ikke minst det rent håndverksmessige under påføringen. Også værforhold under arbeidet og under herdeprosessen er av stor betydning. Kunnskapen om dette er en forutsetning for å forstå effekten av luftforurensninger. I del 2 kommer en mer direkte inn på luftforurensningers innvirkning på puss, og hvor en hovedsakelig har lagt til grunn NILUS egne forsøk i klimaskap.

Den viktigste anvendelse av puss er som overflatesjikt på mur, betong, tegl og stein. Formålene er flere:

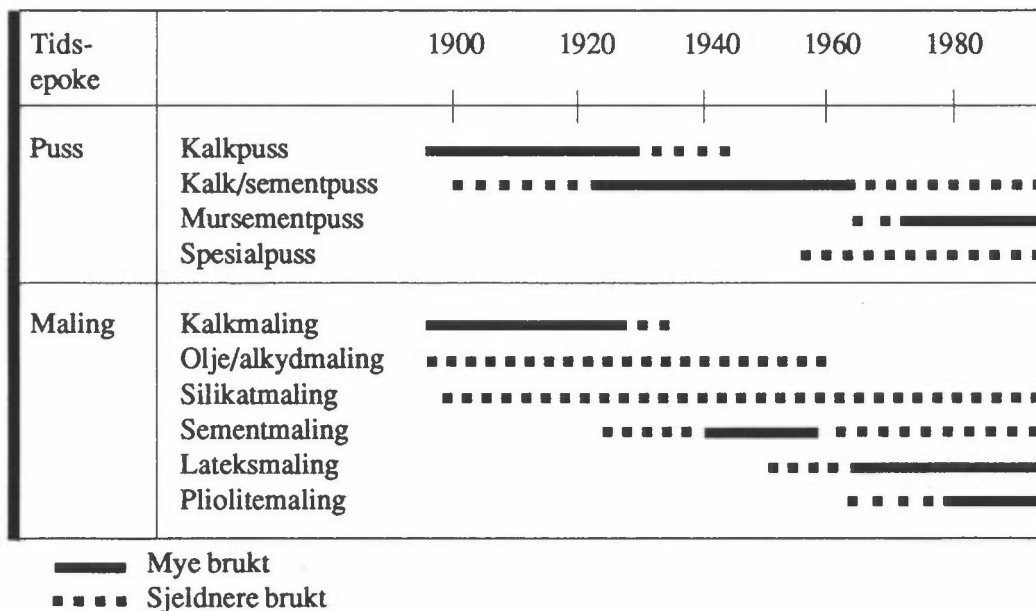
1. Beskytte underliggende materiale mot skade, det vil si virke som offersjikt.
2. Oppretting av underlaget.
3. Gi et estetisk utseende.
4. Antikvarisk bevaring av særpreg.

En snakker om tynn- og tykksjiktbehandlinger. Typiske tykkelser for disse er henholdsvis 3-5 mm (slemming, finpuss) og 5-25 mm (grovpuss, også kalt hovedpuss eller grovstokk).

Tabell 1 fremstiller ulike typer puss- og malingstyper anvendt i forskjellige tidsperioder. Da det ble vanlig med mursement puss rundt 1970 ble det også brukt ren sementpuss. Kalkmaling som overflatebehandling gikk av mote i 20-årene, og brukes i dag hovedsakelig ved antikvarisk restaurering. Det samme gjelder stort sett kalkpuss. Kalk er følgelig fremdeles viktig i antikvarisk sammenheng.

Puss legges på en flate som mørtel. En mørtel består av binde-middel (kalk, sement), sand, vann og eventuelle tilsetningsmidler.

Tabell 1: Puss- og malingstyper anvendt i ulike tidsepoker (Mursentret, 1989).



For puss er det ønskelig med heller lav trykkholdfasthet og høy vedhefting og elastisitet.

1.1 KALKPUSS

Kalkpuss påføres som kalkmørtel bestående av kalk som bindemiddel, sand og vann.

1.1.1 Kalk (råmaterialer, egenskaper og produksjon)

Fra et kjemisk synspunkt mener en med kalk enten den mer eller mindre forurensede kalsiumoksid, brent (eller ulesket) kalk, eller kalsiumhydroksid, såkalt lesket kalk som er fremstilt av den forannevnte ved vanntilsetning.

Kalk kan fremstilles av muslingskall og mergel, men i hovedsak dreier det seg om oppvarming av kalkstein. Kalkens egenskaper og kvalitet vil i høy grad avhenge av kalksteinens innhold av diverse andre stoffer enn kalsiumkarbonat, slik som leire, silisiumdioksid, magnesiumkarbonat, jern- og manganforbindelser. De siste stoffene gir den brente kalken fargestikk, gult for Fe, og brunt for Mn. Brenning av kalk avsluttes gjerne når all steinen er rødglødende og røyken er ufarget. Kalk som har hatt lang brenntid (for eksempel en uke) ved lav temperatur, gir porøs kalkpuss som karbonatiserer lettere.

Ulesket kalk som inneholder minst 90% CaO og en mindre mengde MgO kalles luftkalk eller kalsittkalk. Er MgO-innholdet over 5% kalles kalken dolomittisk. Dersom kalken er rik på silikater eller aluminater, og etter lesking herder under vann betegnes kalken som hydraulisk. En oppnår det samme ved å tilsette brent leire (eksempelvis pulverisert tegl) eller aske av steinkull, torv og tre. I slik kalk kan en også bruke sjøvann og sjøsand.

Våtlesket kalk blir mer finkrystallinsk og smidigere å arbeide med. Kalken får de tilnærmet tiksotrope egenskaper.

Det kan her nevnes at egypterne skal ha lesket kalken i vin. Amerikanske tester har vist at kalk som leskes i alkohol gir liten partikkelstørrelse, hvilket igjen kan gi økt smidighet og hindre vannseparasjon (Gutcho, 1980).

1.1.1.1 Kjemiske prosesser fra brenning til herding

Brenning av kalkstein skjer ved 700-1100°C, normalt ca. 900°C. Ved gløding frigjøres CO₂, og en får brent kalk, CaO.



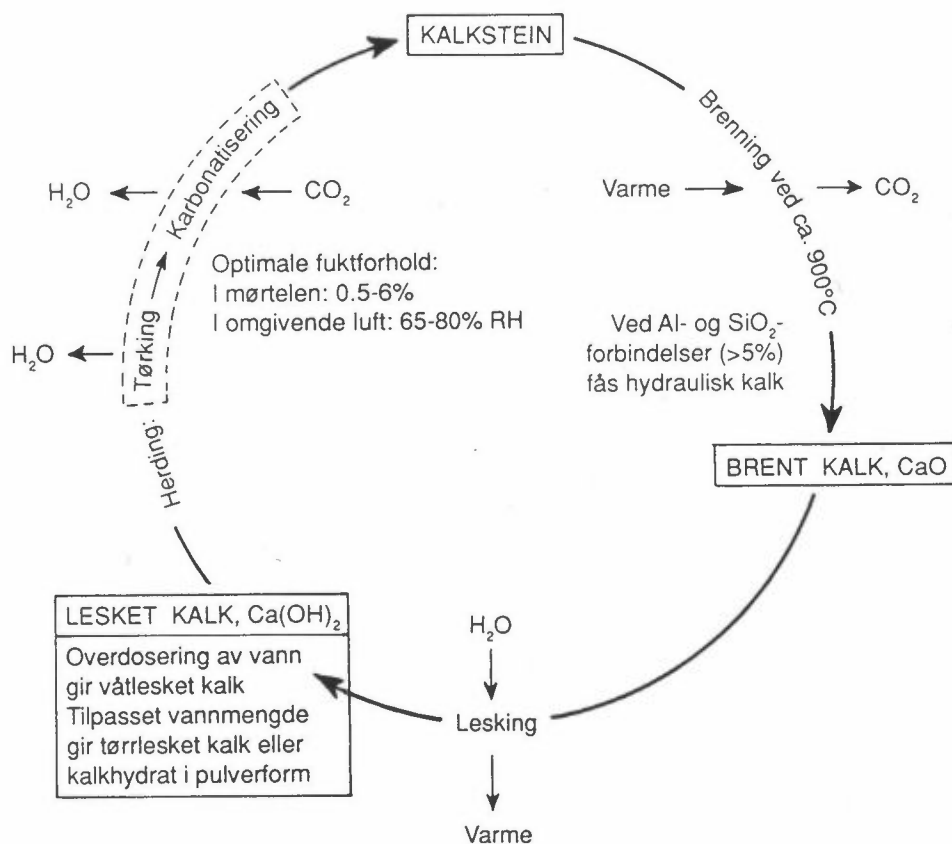
Ved anvendelse av dolomitt istedenfor kalkstein starter en brenningen ved 725°C. En viktig bireaksjon ved brenning av CaCO₃ er dannelsen av dikalsiumsilikat (2CaO·SiO₂) som under kjøling passerer innom et stabilitetsområde for en annen krystallform. Dette gir labile silikatmodifikasjoner som senere fører til volumendringer.

Ved å tilføre CaO vann skjer leskingen, og en får lesket kalk, hydrat kalk eller også kalt melkalk, Ca(OH)₂. Tilføres avmålt vannmengde bryter utgangsmaterialet sammen til et tørt pulver under varmeutvikling (tørrlesket kalk). Pussmørtelen tillages slik at Ca(OH)₂ innholdet i vekt utgjør 5,6-15% av den inngående vekt av sand. Det tilsettes deretter vann til passelig konsistens.

Ved våtlesking tilsettes vann til CaO til ønskelig deigaktig konsistens.

Herdingen som bør foregå ved temperatur >10°C, passelig fuktighet og god ventilasjon, starter ved at vann damper av kalken. Den etterfølgende karbonatisering hvor karbondioksyd fra luften reagerer med kalken, hydroksydet, og danner karbonat, skjer over meget lang tid. En vil siden komme nærmere inn på faktorer som her er viktige.

Karbonatiseringsreaksjonen $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ krever litt varme som tas fra omgivelsene. Litt fuktighet er også nødvendig da karbonatiseringen må skje i vannfase. Forsøk (Byggnadsstyrelsen, 1984) tyder på at sluttherdingen også har et tredje steg som går ut på omkrystallisering av det tidligere karbonat som dannet hovedsakelig langstrakte krystallformer.



Figur 1: Prosessen fra brenning av kalkstein (hovedsakelig kalsitt) via lesking og tilbake til "kalkstein" igjen.

Dette gir sammen med sandkorn et relativt sprøtt skjelett. Under påvirkning av vann synes imidlertid disse krystallene med tiden å bli mer samlet og kompakte i formen. Det tidlige sprøde skjelettet blir således kraftigere etter hvert. Denne observasjon er funnet å ha gyldighet bare på sugende underlag. (Dette tredje steg i herdeprosessen vil bety at etterbehandlingstiden er viktig både under karbonatiseringen og etter denne. En har således god erfaring med omvekslende fullstendig uttørring og ordentlig gjennomfuktning. Hvor langt karbonatiseringen har kommet kan testes ved hjelp av fenolftalein løsning (2 g/100 ml 95% etanol) som blir dyp rød i kontakt med Ca(OH)₂.) En har ellers funnet at hurtig karbonatisering gir større holdfasthet enn en langsom sådan. Dette kan oppnås ved økt CO₂-tilførsel under herdeprosessen.

Lagret kalkdeig under vann (fra en uke og opp til flere år) herder raskere. En mener dette kan henge sammen med at kalkklumpene blir mindre (CDA & ERL, 1987).

I rene kalkmørtler stanser karbonatiseringsprosessen ved luftfuktighet på $\leq 85\%$ RF. Kalkbaserte mørtler er også mer utsatt for frysing i herdefasen enn sementbaserte mørtler (Mursentret, 1989).

Kalk er eksempel på et luftherdende bindemiddel som må være tilnærmet opptørket før den kan sluttherde. Den andre typen bindemiddel en har er den hydraulisk herdende, som herder i våt tilstand og endog under vann. Eksempler på den er sement og gips. Hydraulisk kalk og KC-blandinger kommer et sted mellom disse to typene, dog noe nærmere sementen.

1.1.2 Kalkmørtel

Gamle kalkmørtler var meget fete, det vil si hadde høyt innhold av bindemiddel. 1 del kalkdeig til 0,5-2 deler sand var således vanlig. Omkring århundreskifte var kalkmørtel i forholdet 1:3 alminnelig til både muring, fuging og pussing (tilsvarer ca. 12% (vekt) $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Slike blandingsforhold regnes som velegnet til restaureringsarbeider.

Tabell 2: Ulike forholdstall mellom mørtelens innhold av kalk og sand.

TØRRVEKTFORHOLD KALK/SAND	VOLUM-FORHOLD KALKDEIG:SAND	KALKPROSENT TØRR $\text{Ca}(\text{OH})_2$
100/460	1:2	17,8
100/575	1:2 1/2	14,8
100/690	1:3	12,6
100/920	1:4	9,8
100/1150	1:5	8,0
100/1265	1:5 1/2	7,3
100/1380	1:6	6,7
100/1610	1:7	5,8
100/1840	1:8	5,0

Av tabell 2 ser en at for eksempel en 12,6% kalkmørtel kan bestå av 100 kg Ca(OH)_2 og 690 kg sand. Men ved blanding etter vekt på byggeplassen vil en måtte avveie 100 kg deigkalk til 325 kg sand. En regner her en sp. vekt på tørr mursand på 1,2 (fuktig mursand holder ca. 4% vann). Kulekalkens sp. vekt er satt til ca. 1,3, hvilket tilsvarer 40% Ca(OH)_2 og 60% kalkvann.

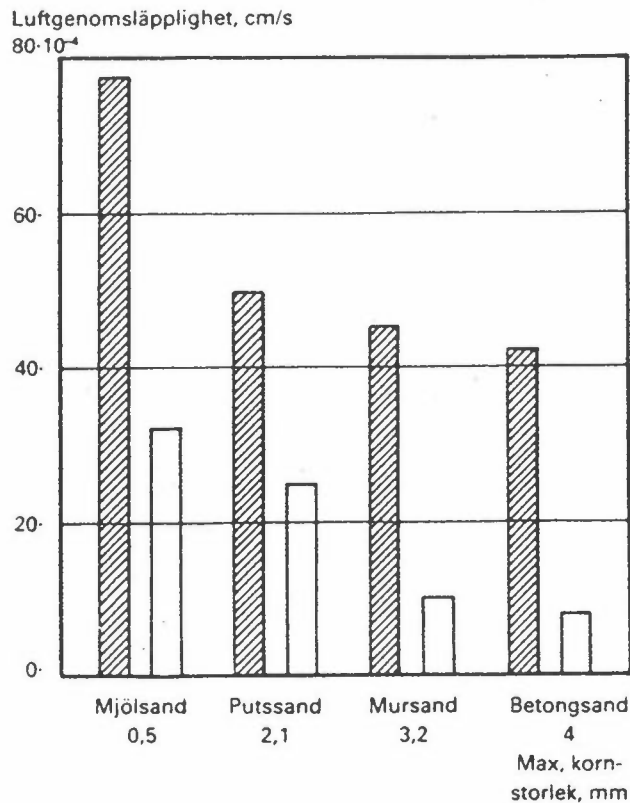
$$\text{Kalkprosenten} = \frac{\text{Ca(OH)}_2 \times 100}{\text{Ca(OH)}_2 + \text{sand}}$$

Finkornig kalk krever mer vann og krymper derfor lettere enn grovkornig kalk som imidlertid gir mindre smidig mørtel med dårligere bindeevne. Som sand er det spesielt gunstig å bruke knust dolomitt i pussen. Den påskynder herdingen.

I mørtel fetere enn 1:3 har sandkornene sjelden kontakt med hverandre. Jo fetere mørtelen er desto mindre betydning har sanden for bruksegenskapene. Er bindemiddelinholdet 1:5 eller magrere får en et utpreget sandskjelett (Byggnadsstyrelsen, 1984).

Porevolumet bestemmes av mørtelens luftporeinnhold og vanninnhold. Porestrukturen, det vil si fordelingen mellom store og små porer, og hvordan disse har forbindelse, bestemmes sannsynligvis både av luftporenes størrelser og av Ca-krysstallenes form. Porestrukturen avgjør blant annet den herdende mørtels fuktegenskaper, luftgjennomtrengning og mekaniske styrke. Porestrukturen antar en påvirkes hovedsakelig av luftporeinnholdet, forholdet mellom bindemiddel og sand, av sandens form og korngradering, av kalkens egenskaper, særlig krystallform, underlagets sugning, uttørkingens hastighet, temperatur når krystallene dannes m.m. Øket porøsitet øker frostbestandigheten.

Figur 2 viser betydningen av sandtype i kalk- og KC-puss. Velgradert sand har mindre hulromprosent. Den fyller og tetter sandskjelettet bedre enn sand av lik kornstørrelse. Men dette gir mindre luftgjennomgang og dårligere karbonatisering.



Figur 2: Luftgjennomtrengeligheten etter 28 døgns lagringstid. Fylte stolper viser kalkmørtel 1:8, ufylte stolper viser kalksementmørtel 5,6:1:49. Etter Hinderson 1958 (Byggnadsstyrelsen, 1984).

Kalking, det vil si maling med kalk i sterk fortynning med vann fungerer ikke på flater med hardbrent stein, sementpulvermaling, plast- eller organisk silikon, eller uorganiske silikatmalinger. Her må en fortsette med de samme malingstyper, eller fjerne gammel maling før kalking.

Såkalte PAM-tall (pressure against moisture) gir et mål for vanninntrengningsmotstand til et materiale. Ved høye PAM-tall yter materialet stor motstand mot vandampinntrengning. Tabell 3 viser eksempler på slike PAM-tall.

Kalking utføres best med lagret våtlesket kalk, det vil si kulekalk (som har ligget minst 1 år), eller med en stampet kalk i sterkt fortynnede løsninger. Eksempel på oppskrift er 1 kg kalkdeig til 5 kg vann eller 0,75 l kalkdeig til 5 l vann.

Tabell 3: PAM-tall for malinger anvendt på puss. Dess lavere tallet er dess åpnere er malingen for vanngjennomgang.

Kalk	0,4
Oljeemulsjonsmaling	0,6
Sementpulvermaling	0,8-1,0
Mineral-silikatmaling	1-1,5
Siliconatmaling	2
Kunstgummimaling	2-2,5
Plastmaling	2-5
Acrylplastmaling	2-7
Alkydoljemaling	5-10
Oljemaling	17-18

Kalking bør foregå i fuktig vær fordi opptak av CO₂ bare skjer når gassen er løst i vann. Relativ fuktighet må være >65%. Herdingen tar ideelt sett ca. 1 mnd. (Von Jessen et al., 19..).

Før påstryking må kalken fortynnes kraftig med vann. Ja, man kan nesten ikke fortynne nok. En må imidlertid ha mange strøk. Passelig kalk: vannforhold er 1:4-8. Når en i denne sammenheng snakker om kalk dreier det seg om kalkdeig, det vil si den masse en oppnår når en godt omrørt blanding med vann og kalk får stå over natten. Vannet over massen kalles kalkvann og er meget bra til fortynning. Kalkvannet har ofte en hinne av kalkkrystaller ("vallen") som må skummes av før bruk. Ny mur fuktes (grunnes) med kalkvann, mens gammelt murverk bare fuktes med vann. Strøk nr. 2 bør ikke tas før neste dag. Etter 2-3 strøk overstrykes med kalkvann tilslutt. 1 kg kalkdeig + 5 kg kalkvann kan dekke ca. 10 m².

KC-puss gir dårlig holdbarhet for kalkmaling. Årsaken til dette er ikke helt klarlagt. En hovedregel er at en bør bruke kalkmaling på kalkpuss og KC-maling på KC-puss (Byggnadsstyrelsen, 1984).

Det kan i dag vært vanskelig å oppdrive i handelen en tilstrekkelig hvit kalk, og som har den bindekraft at ønskelig pigment kan tilsettes (CDA & ERL, 1987).

1.1.3 Skader og reparasjon

Nyere pussmaterialer og fasadefarger har høyere holdfasthet enn tradisjonelle materialer. De går derfor ofte ikke å fjerne uten å skade underlaget. Både vedheft-, fukt- og aldringsegenskapene til de nye materialene er gjerne så forskjellige fra de gamle kalkbaserte at de bør unngås ved vedlikehold, restaurering og reparasjoner av byggverk hvor kalk er anvendt.

En generell regel er at hvert sjikt bør være svakere enn sitt underlag for å kunne vedlikeholdes og repareres mange ganger. Oppståtte skader i puss er ofte tegn på fysisk eller kjemisk ubalanse i konstruksjonen. Viktige faktorer som påvirker pussens livslengde er knyttet til:

1. Påføringsforholdene (værforhold og håndverksmessig dyktighet)
2. Pussens kvalitet og egenskaper
3. Miljøet (inkluderer klima og forurensninger)
4. Underlagets egenskaper
5. Byggets anvendelse

Tradisjonelt har en lagt stor vekt på betydningen av det ytre klima, vind, regn, sol og kulde. I dag må en også inkludere forurensningenes betydning. Pussens mekaniske styrke, elastisitet, vedheftning og porestruktur er hovedfaktorer som skal samspille optimalt, dels innbyrdes, dels med underlag og dels med det aktuelle miljø. En mangler tilfredsstillende data for dette. En har heller ikke grenseverdier. Mørtelens innhold av overbrent CaO og/eller MgO, og videre dikalsiumsilikat kan gi svellende og sprengende effekter på det herdende bruket. Før kalkmørtelen anvendes bør den ha ligget minst 10 døgn under vann.

Både kalkpuss og KC-puss er mer finporet enn tegl men mer grovporet enn lettbetong. Disse pussene vil derfor beskytte tegl mot regn, men øke lettbetongens fuktinnhold.

Porøsitet og porestruktur beror som tidligere nevnt på flere faktorer: Kalkens egenskaper (brenning, lesking, lagring), sanden, bindemiddelmengde, vanninnhold, tilsetningsmiddel, blandings- og pussingsmetoder, underlagets sugsevne, samt miljøet kanskje (klima, forurensninger). Endringer i disse forhold kan påvirke frostbestandigheten ved at porestrukturen blir uegnet.

Kalkpuss har de senere år oftere vist skade enn sementholdig puss. En vet ikke helt sikkert hva som er grunnen til dette. En tror at viktige faktorer her er dårlig herding, og kombinasjonen av for lav holdfasthet i forhold til porestrukturen. Det finnes imidlertid i dag egnede luftporedannede midler.

Partier hvor pussene ikke fester til underlaget (bom) er ikke nødvendig å fjerne om de ikke utgjør en større flate (for eksempel $>0,3 \text{ m}^2$).

De konkrete handverksmessige fremgangsmåter for å rette på oppståtte skader er ikke tatt med i denne rapporten. Slike kunnskaper kan innhentes fra f.eks. NBI.

1.2 SEMENT- OG KC-PUSS

Sement lages ved å varme opp en blanding av leire og kalksteinsmel til ca. 1450°C slik at blandingen gløder og sintrer. Ca. 3% gips settes til for å regulere herdetiden. Til slutt foretas oppmaling. Kalk kan få hydrauliske egenskaper (det vil si herder ved vanntilførsel) ved kjemiske reaksjoner med kisel-syre (SiO_2) eller aluminiumoksid (Al_2O_3). Dette skjer enten ved høy temperatur eller ved svært reaktive former for kisel-syre og Al_2O_3 . En får da dannet Ca-silikater og aluminat av typene $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Disse forkortes henholdsvis C_3S , C_2S og C_3A og inngår som de viktigste reaktive elementer i både hydraulisk kalk og sement.

Ved vanntilførsel hydratiseres C_3S , C_2S og C_3A og danner et gelatinlignende nettverk. I tillegg dannes $Ca(OH)_2$. Under herdingen sveller gelkjernene, og de sprenses til slutt, og det utvikles et hardt nettverk med $Ca(OH)_2$ -krystaller i mellom. På grunn av massens tetthet vil karbonatiseringen av $Ca(OH)_2$ ta meget lang tid.

I kalkmørtel er det både bindemidlets porer og andre porer som gir gjennomtrengelighet for fuktighet og luft. I en sementmørtel er bindemidlet så tett, at det er porer andre steder som gir mørtelen gjennomtrengelighet. Det betyr at bindemiddelrik sementmørtel er tettere enn mager. Når det gjelder kalkmørtel behøver ikke dette være tilfelle.

KC-mørtel herder dels som kalk, dels som sement. Sementen herder raskere. Den behøver fuktighet som gjør at karbonatiseringen av kalken må utstå til sementens behov for vann har opphørt. Da er imidlertid gjennomtrengeligheten for CO_2 så redusert at fullstendig karbonatisering kan ta lang tid.

KC-pussens styrke øker med sementinnholdet, men det bør være minst 50% dersom det virkelig skal monne relativt til en ren kalkpuss. Jo mer sement en tilsetter murkalk jo stivere og vanskeligere blir den å bearbeide. Holdfastheten er omtrent den samme ved tilsetning opp til ca. 21% sement. Derfor brukes ofte KC 21 (CDA & ERL, 1987).

Det er viktig at en aldri fortynner en KC- eller sementmørtel med vann på nytt fordi en synes at mørtelen etter hvert har blitt for stiv.

I forhold til kalkbruk øker holdfastheten for sementbruk meget raskt. For std. sement har en stort sett oppnådd ~80% av holdfastheten etter en uke. Mørtel som inneholder sement skal holdes fuktig under herdetiden.

Luftinnholdet i mørtel bør ligge mellom 10 og 20 volum %.

2 PUSS OG UNDERLAG/UTBEDRING AV SKADER

Det er viktig at puss og underlag er mekanisk avpasset til hverandre. Det er således et antikvarisk krav at pussen ikke må være mekanisk sterkere enn underlaget for ikke å få skader i dette. Videre må en ved reparasjoner og vedlikehold kunne fjerne puss om nødvendig uten at den sitter for fast til underlaget. Gammeldags kalkmørtel kan fjernes uten at underlaget skades.

Det er viktig at sluttherdingen blir vellykket slik at ikke kalkpussen får for lav styrke. Særlig ille er det om pussen blir svakere nær underlaget inn på overflaten. Hvis dette skjer vil pussen før eller senere falle ned, gjerne i store flak.

For å sikre vedheftning i moderne puss brukes 2 eller 3 sjikt, hvorav det første alltid er en sementrik grunning. Avgjørende for vedheftingen er at pussens fukter underlaget ordentlig. Luftporedannede tilsetninger til grunningsmørtelen kan gi dårligere vedheftning, særlig på sugende underlag.

Fra antikvarisk synspunkt grunnes med kalkmørtel når denne også skal brukes i påfølgende sjikt. For å få god herding i dypere-liggende lag er det en fordel om grunningsbruket kan herde hydraulisk, det vil si uavhengig av luftens CO_2 .

Overflater som skal pusses må være fri for fett, sot o.l. som gjør fuktingen dårligere. Heller ikke løse partikler bør være på overflatene ved pusspåførsel. Rengjøring er følgelig nødvendig, og den kan skje på flere måter. Børsting med stålbørste eller piasavakost etterfulgt av renblåsing med trykkluft eller spyling med vannslange er metoder som er brukt. En har også anvendt sandblåsing og vannspyling med trykk. Det sistnevnte er ofte den best egnede metoden for pussrengjøring. Grunnings-sjiktet skal ha samme mekanisk styrke som påfølgende sjikt eller gjerne noe høyere, men ikke så sterkt som underlaget. For å oppfylle dette lar en grunningen sluttherde før neste påslag, eller en anvender en hydraulisk grunning. Luftporeinnholdet må

ikke være for høyt, da dette kan redusere vedheftningen. Dette skyldes at når overskuddsvann suges inn i underlaget, kan luftbobler samles ved overflaten og danne sammenhengende luftbobler.

For konservatorarbeider med dekorative kalkmalinger og middelalder puss har en hevdet at den i særlig eldre tider anvendte våtleskede kalkdeig er mye bedre egnet enn den tørrleskede pulverkalken (på svensk puderkalk).

Tor Hagerman på Hagconsult AB undersøkte i 1970 (Byggnadsstyrelsen, 1984) blant annet middelaldersk kalkmørtel med tynnsliptechnik i mikroskop. Han fant at disse mørtler bare tilsynelatende var bindemiddelrike. En del av kalken var riktignok bindemiddel, men en annen del fungerte som ballast. Andelen klumper av kalk varierte mellom 5% og 50%, men lå normalt på 10-20%. Undersøkelsen ga imidlertid ikke svar på hvordan disse kalkklumper hadde oppstått. En så også på leskingsmetoden, tørr- og våt lesking. Noen tydelig forskjell såes ikke utover at våtleskingen ga betydelig mer finkornig kalk enn tørrleskingen, samt at krystallagglomeratene ofte liknet nåler eller tynne "fiskeskjell" i den våtleskede kalk.

3 MALING OG PUSS

Kalkmaling synes fremdeles å være det beste alternativ på kalkpuss ut fra et antikvarisk synspunkt. Disse står i sammenheng også meget nær hverandre, og om kalkpuss er umalt eller kalkmalt har neppe noen vesentlig fuktteknisk betydning. Problemet med kalkmaling er at den kan ha kort levetid. Årsaken til dette, kan være feilaktig arbeidsutførelse, uegnet underlag eller luftforurensninger.

Silikatmaling skal ikke overmales med kalkmaling. Dette skyldes dels at pussens fortsatt kan angripes av fukt og forurensninger under malingen, og dels at malingen ikke kan fjernes uten å skade underlaget. Maling basert på kalkvann og pigment, kan

bare få liten tykkelse, selv ved bruk av flere strøk. Det skyldes at mengden bindemiddel blir for utilstrekkelig. Kalkvannsmaling er derfor uegnet utendørs, men egner seg utmerket for dekorasjoner innendørs på kalkpuss. Utendørs må det anvendes kalkmelk, det vil si en tynn oppslemming av kalk i vann pluss eventuelt fargepigment.

Kalkmaling krever kalkpuss som underlag for å få god holdbarhet. Jo høyere kalkinnhold pussen har jo bedre blir malingens holdbarhet.

Kalkrike mørtler bør herde minst 28 dager under gunstige betingelser før overflatebehandling med tettende sjikt. For sementbaserte mørtler bør herdetiden være minst 7 dager. De uorganiske malingstypene er mye mer fukt- og temperaturømfintlige enn de organiske malinger. Sement- og kalkmalingene bør derfor påføres i overskyet vær for å unngå skjolder og skjøter (Mursentret, 1989).

4 NEDBRYTING AV BETONG OG MURSTEIN

Betong

Under herdingen av betong dannes komplekse silikatmineraler sammen med vannmolekyler. Det vil imidlertid være rester av vann og Ca(OH)_2 som vil være reaktivt i kontakt med syredeposisjoner. I forurensede områder har en ved studier av betong funnet reaksjonsprodukter mellom sementen og sulfater. (Gips, ettringitt: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ 26 aq er et vannholdig basisk Ca- og Al-sulfat. Thaumasitt, $\text{Ca}_3\text{Si(OH)}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_{12}$ aq er et hvitt, massivt til fibrig, egentlig hexagonalt mineral. Et vannholdig Ca-silikat med karbonat- og sulfatgrupper). Viktige mekanismer for skader er:

1. Tap av sement ved utvasking/løsning.
2. Angrep av heften mellom sement og aggregat.
3. Rusting av armatur. Det siste oppstår gjerne når karbonatiseringen er fullført. En får da en krympning som baner vei for oksygen og fuktighet inn til jernet (ECE, 1986).

Murstein

Murstein består primært av kvartskorn i en alminosilikat matrix, nærmest en form for glass. En har funnet at murstein er meget motstandsdyktig mot syreangrep (ECE, 1986). (Når det gjelder mørtelen i fugene møter en der mye av de samme problemene som for puss.)

5 KARBONATHOLDIG STEIN

Aktuelle bergartstyper i denne sammenheng er kalkstein, marmor og sandstein.

Kalkstein består hovedsakelig av kalsitt, CaCO_3 , ofte noe "forurenset", for det meste av leire og sand. Størsteparten av kalksteinene er avsatt under havet (opprinnelig som kalkskall fra dyreorganismer) og er å oppfatte som sedimentære bergarter. Typisk porøsitet for kalkstein brukt til bygningsstein er ~18%.

En finner videre kalsittbergarter som spenner fra lett om-dannede til metamorfe bergarter. Såkalt oolittisk kalkstein har således kuleinneslutninger som kan bestå av utfelt kalsitt. Varme- og trykkbelastninger av kalksteiner kan føre til omkrystallasjoner og en får den metamorfe bergarten marmor, som er praktisk talt ren kalsitt. På grunn av sin marine tilhørighet kan den også inneholde magnesium. En får da en dolomittmarmor. Typisk porøsitet for marmor er ~0,75%.

Sandsteiner tilhører de sedimentære bergarter, og kan være meget forskjellige i konsistens og egenskaper. De består oftest av karts-korn sammenholdt av et bindemiddel (matriks). Er bindemidlet kalsiumkarbonat og bergarten for øvrig dårlig konsolidert, vil den kunne være lett nedbrytbar. Utsettes relativt rene sandsteiner for sterk varme (kontakt metamorfose) omvandles de til kvartsitter som er meget inerte bergarter. Inneholder sandsteiner mye mergel (kalk og leire), vil de gå over til hornfelter ved kontaktmetamorfose.

Stein forvitrer og brytes ned med forskjellige hastigheter og mekanismer avhengig av bergartstype og omgivende miljø i videste forstand. Vi vil her spesielt legge vekt på den betydning luftforurensninger kan ha i nedbrytningsprosessen. Når bindemidlet (matriksen) i en stein er karbonat, som det kan være f.eks. i enkelte sandsteiner, bryter strukturen sammen når matriks vaskes ut.

For granitter og andre massive og ikke-karbonatholdige bergarter er dette vanligvis annerledes, da den kjemiske utvaskingen ikke fører til at bestanddeler løsner så lett. Dimensjonen (eller volumet) opprettholdes, men porøsiteten kan øke ("incongruent dissolution"). I disse bergarter er det særlig alkalikomponentene (K, Na og Ca) som utlutes ved sur nedbør, men prosessen går meget langsomt (ECE, 1986).

De største problemer er hovedsakelig knyttet til de karbonatholdige brukssteintyper, og en vil i det følgende kun omtale disse.

De to hovedmåter luftforurensningene kommer i kontakt med materialer på, er ved tørr- og våtavsetning.

5.1 TØRRAVSETNING

Ved tørravsetning avsettes gasser og partikler direkte på overflaten. Det er indikasjoner på at tørravsetning er viktigere enn våtavsetning av luftforurensninger fra antropogene kilder. Vindforhold, fuktighet, overflatens fysiske og kjemiske egenskaper er blant de viktigste faktorer som påvirker tørravsetningen.

Et av de viktigste karakteristika for et materiale i forurensningssammenheng er dets reaktivitet overfor svovelsyre og svovelsyrling. Dersom det ikke dannes reaksjonsprodukter som er vannløselige og som kan tjene som buffer, vil pH falle i den

fuktigste overflatehinnen til et punkt hvor SO_2 ikke lenger er så løselig og SO_2 -avsetningen avtar. Således vil en forvente at SO_2 vil avsettes raskere på flater som lar seg angripe.

NO_2 løses betydelig tyngre enn SO_2 i vann, unntatt under relativt tørre forhold hvor begge gasser løses lite. Av denne grunn er NO_2 mindre skadelig mot materialer enn SO_2 når det gjelder syreangrep (Lipfert, 1989).

Tabell 4 gir en oversikt etter Lipfert (1989) over depositions-hastigheter for SO_2 på ulike materialer. De er fremkommet eksperimentelt og avsetningsdimensjonen er i cm pr. sek.

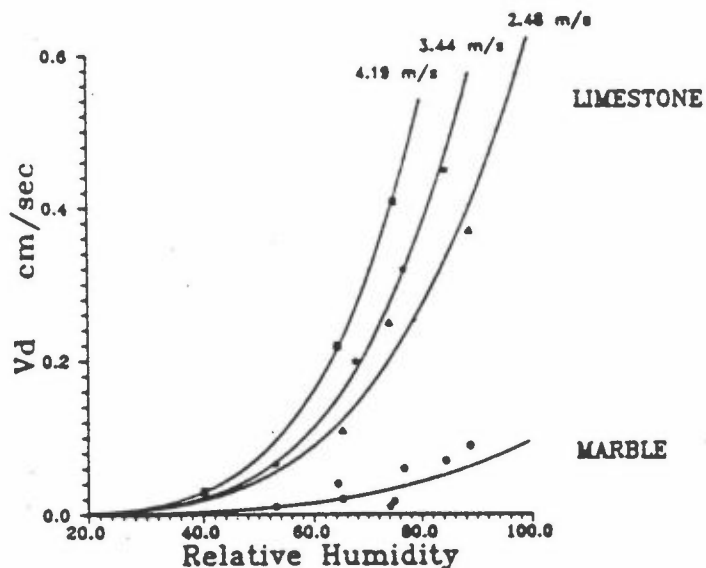
Haneef et al. (1990) har med kalkstein i klimaskap vist at ved tørravsetning ($v/\text{RH} = 85\%$) er SO_2 mer reaktiv enn NO eller NO_2 . For fuktet stein (mettet CO_2 -vann) er reaktiviteten $\text{SO}_2 > \text{NO}_2 > \text{NO}$. Ved tilstedeværelsen av O_3 er reaktiviteten ved tørr stein $\text{NO}_2 > \text{NO} > \text{SO}_2$, hvilket er relatert til NO_2 - og NO -gassenes høye oksidasjonshastighet i forhold til SO_2 . Ved våt stein får en reaktivitetsrekkefølgen $\text{SO}_2 > \text{NO}_2 > \text{NO}$. Igjen henger dette sammen med vannløselighet.

Figur 3 viser betydningen av vindhastighet og relativ fuktighet for avsetningshastigheten av SO_2 (Baedecker et al., 1990). En ser at noen særlig avsetning fås ikke ved fuktigheter $< 50\%$, men stiger så meget raskt. Dette gjelder kalkstein. Økte vindhastigheter vil føre til noe større avsetningshastigheter ved lavere relativ fuktighet.

Tabell 4: Eksperimentelle bestemmelser av avsetningshastighet av SO₂ (cm/sek.).

Author	Material	Environment	Vel. (m/s)	RH (%)	V _d	1/R _A	1/R _S
Sickles & Michie (1984)	PbO ₂	chamber	4,7 0,66	44-79 44-79	1,43 0,42	2,25 0,47	3,91 3,91
	TEA (triethanol-amine)	chamber	4,7 0,66	44-79 44-79	1,96 0,44	2,16 0,45	21,4 21,4
Spedding (1972)	sea water	100ml flask	low (475 ach*) high (8280 ach)		0,2-0,4 1,44		2,5 2,5
Adema et al. (1986)	water	wind tunnel	0,5-6	-	0,5-4,8		~8
Edney et al. (1986)	zinc	chamber	3,0	100	0,9	1,2	3,3
Duncan & Spedding (1974)	lead foil	chamber	low	45-100	0,014-0,028		
Duncan & Spedding (1973)	iron (new)	chamber	0,008	100	0,04		
	iron (rusty)		0,008	65	0,001		
	zinc		0,008	86	0,38		
				10	0,27		
Sydberger & Vanneberg (1972)	(pre-exposed) iron	chamber	0,04	98	0,14		
	zinc			85	0,01		
				90-95	0,11		
				80	0,08		
				60	0,03		
	copper			90-95	0,07		
				85	0,01		
	aluminium			90-95	0,07		
				85	0,07		
Spedding (1969)	limestone	chamber	?	11-13	0,09-0,16		
				79-81	0,83-1,26		
Judeikis & Stewart (1976)	cement	cyl. flow reactor	0,01	28-50	-		2-2,5
	stucco			-		0,86-1,8	
	soil			-		0,55-0,66	
	asphalt			-		0,04	
Gilardi (1966)	(wet) mortar	chamber	low (39 ach*)	~100	0,21		
	brick				0,21		
	sandstone				0,20		
	limestone				0,21		
	marble				0,13		
	granite				0,02		
	(dry) mortar	chamber	low (39 ach*)	50-60	0,14		
	brick				0,02		
	sandstone				0,15		
	limestone				0,14		
	marble				0,03		
	granite				0,01		
Braun & Wilson (1970)	limestones	London chamber	?	~80-82	0,26-0,33		
	NaCO ₃			85	0,35	0,35	~0
	CaSO ₄				0,007	0,35	0,0071
	limestone				0,15-0,20	0,35	0,26-0,47
	limestone			x6	1,9	6x0,35	?
Walsh et al. (1977)	paint (gloss)	chamber	low (2 ach*)	40-50	0,03		
	paint (latex)				0,13		
Spedding (1972)	wood	sealed room	low	55-65	0,02-0,05		
Leaderer et al. (1987)	latex paint (33% CaCO ₃)	chamber	20 ach*	75	0,6		
	carpeting				1,2		

* ach = air volume changes per hour



Figur 3: SO_2 -avsetning (V_d) som funksjon av relativ fuktighet og 3 forskjellige vindhastigheter. SO_2 -konsentrasjoner i luften var $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$, og temperaturen var 26°C . Kurvene gjelder kalkstein (limestone) og marmor (marble) (Baedecker et al., 1990).

5.2 VÅTAVSETNING

Ved våtavsetning tilføres forurensningen via nedbøren. Den kan være langtransportert eller lokalt fanget av regndråpene på vei mot bakken.

Nedbørens effektivitet når det gjelder utvasking avhenger av mange faktorer, hvorav de viktigste er nedbørens temperatur og intensitet, innhold av stoffer og vanndråpenes størrelse. Et relativt rent regnvann vil kunne rense og fjerne forurensninger fra overflater. På den andre side vil nedbørens fuktiggjøring av overflater lette oppfangingen av gasser og partikler (tørravsetning).

Leire i f.eks. sandsteiner vil gjøre at steinen trekker mer vann og således vil avsetningshastigheten øke (ECE, 1986).

Reaktivitetsrekkefølge ved våtavsetning for kalkstein er ved klimaskapstester funnet å være $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_2^- + \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{O}$ (Haneef et al., 1990).

Når det gjelder betydningen av nedbørens pH, viser feltforsøk at pH over 3,5 neppe bidrar vesentlig til nedbrytning av steinmaterialer (ECE, 1986).

Både tørr- og våtavsetning er viktige prosesser i forbindelse med nedbrytning av stein. Hvilken prosess som dominerer avhenger av forurensningssituasjonen på stedet. En venter at tørravsetningen vil dominere nær utslippskilder, mens begge prosesser kan være viktige andre steder (Mangio, 1986).

Det er ikke noen enkel eller direkte korrelasjon mellom nedbrytningshastigheten av kalkstein og konsentrasjoner av luftforurensninger (Honeybourne, Price, 1980).

5.3 SVOVELFORBINDELSER

Svovel i atmosfæren er hovedsakelig bundet i H_2S , SO_2 , H_2SO_4 og NH_4HSO_4 , de to siste som aerosoler. De antropogene utslipp er nå snart like store som naturens eget utslipp. På grunn av den ujevne fordelingen vil imidlertid den antropogene delen skape de største problemer. Den nordre del av jordkloden produserer således 94% av alle antropogene svovelutslipp til atmosfæren (Fassina, 1986).

Det er de store sulfatmengdene en finner i steinens nedbrytningsprodukter som tilsier at svovelforbindelse spiller en stor rolle i nedbrytningsprosessene, ja sannsynligvis dominerer effektbildet. Det dannes særlig sulfat (gips) som er mer vannløselig enn karbonatet. Sekundære effekter kan oppstå på grunn av sulfatdannelsen, slik som saltsprengning, absorpsjon av salter og fuktighet, ikke bare på overflaten men dypere inn i steinmassen (Amoroso, Fassina, 1983).

Ved lav fuktighet vil kalsitt reagere med SO_2 slik:

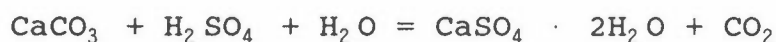


Ved høy fuktighet og tilstedeværelse av katalysatorer (f.eks. sot, metalloksider og NO₂) fås



I bymiljøene der tørravsetning dominerer, synes særlig NO₂ å være en meget virksom katalysator (Johansson et al., 1986).

SO₂ som gass kan oksideres i atmosfæren av diverse oksidanter (peroksidradikaler, ozon, hydrokarboner og nitrogenoksider) (Grennfelt, Schjoldager, 1984). Det dannede sulfat løses i atmosfærens vanddråper og kan danne svovelsyre som når den deponeres på karbonatholdig materiale er meget aggressiv.



Dersom karbonatet er magnesitt (MgCO₃) får en epsomitt (MgSO₄ · 7H₂O) istedenfor gips. Oksidasjon av SO₂ kan også foregå på selve steinoverflaten.

På særlig regnbeskyttede kalksteinoverflater i byer kan gips-sjiktet oppnå tykkelser på flere mm. Disse overflater er ofte mørkfarget av sot og støv. Da gipsen krever større volum enn kalsiumkarbonatet, kan slike sjikt flake av (contour scaling) ved termiske svingninger, og på grunn av trykk som bygger seg opp av den stadige gipsdannelsen bak sjiktet (Feenstra, 1984; Cooper, 1989; CDA & ERL, 1987; ECE, 1986).

Sulfatene trenger mer eller mindre inn i steinen og både fysiske og kjemiske prosesser fortsetter så lenge betingelsene er til stede og stoffene ikke fjernes. Det dreier seg om hyppige rekrystallasjoner med påfølgende volumendringer som til slutt kan gi poresammenbrudd. Temperaturgradienter fører til at vannet går til de kalde og saltene til de varmere stedene og kan utfelles her (Feenstra, 1984).

En mengde undersøkelser av marmortyper er utført. Cheng og Castillo (1984) fant f.eks. for Vermont-marmor (USA) at

strukturen mellom marmorkornene ble svekket på grunn av tilstedeværelsen av SO_4^{2-} ved at avstanden mellom kornene ble større. Sonen hvor gipsdannelse forekom, ble funnet å være fra 2 til 5 mm fra overflaten, selv bak den tidligere nevnte smuss/gips-skorpe. I denne sonen fant en også støv og jernpartikler, og en var usikker på om disse partikler virker katalyttisk eller om de virker direkte på grunn av det høye svovelinnholdet.

Bergarter som er uhomogene vil erodere ujevnt. Eksempelvis vil fossile fragmenter gjerne være mer resistente enn matriks. Således vil f.eks. oolittene i Portland-stein ikke angripes av SO_2 , mens kalsitten for øvrig i steinen reagerer (ECE, 1986; Kucera, 1986; Lindqvist, Rosvall, 1986).

Det kan nevnes at Husar et al. (1985) ved undersøkelser av gravstøtter i området New York City-Long Island sammenholdt med beregnede SO_2 -konsentrasjoner over lange tidsrom, kom til et tykkelsestap for marmor på 10 μm pr. år pr. ppm SO_2 .

Basert på hovedsakelig laboratorietester i klimaskap har en rekke forskere utviklet såkalt dose-respons-funksjoner. Tabell 5 (CDA & ERL, 1987) viser slike funksjoner. Det er delte meninger om verdien av slike modeller, da de er vanskelige å få tilpasset virkeligheten. Grim (1983) som har arbeidet med gravstøtter i marmor, har således antydnet at resultater fra laboratorier gjerne blir halvert relativt til eksponeringer ute.

Tabell 5: Dose-respons-funksjoner for karbonatholdig stein.

Sengupta and de Gast (1972) - Laboratory study

SO_4 formed (g) = 0.05 (porosity) + 0.07 (permeability) + 0.04 (water absorption) + 0.07 (calcite/dolomite) + 0.32

Haynie et al. (1976) - Chamber study, white Cherokee marble

Erosion ($\mu\text{m}/\text{yr.}$) = $3.32 + 0.78H + 2.95 \cdot 10^{-3} SO_2 + 3.33 \cdot 10^{-3} O_3$
 H = Relative humidity, SO_2 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, O_3 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Luckat (1981) - Outdoor exposure study

Baumberger calciferous sandstone

$$U = 0.54 D \quad (r^2 = 0.92) \quad L = 0.03 D + 0.5 \quad (r^2 = 0.36)$$

Krensheimer shell limestone

$$U = 0.22 D \quad (r^2 = 0.72) \quad L = 0.018 D + 0.6 \quad (r^2 = 0.8)$$

where, U = SO_2 uptake by rain-sheltered omnilaterally exposed 60x60x2.5 mm stone samples during one year's exposure in $\text{mg } SO_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

D = dry deposition of $SO_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

L = weight loss of the nonsheltered, omnilaterally exposed stone sample after one year's exposure %.

Haynie (1982/83) - Environmental exposure of white Georgia marble

Deterioration (μm) = $31.56 \cdot t_w^{0.84} \quad r^2 = 0.9874$

t_w = time of wetness, the probable amount of time that 90% relative humidity was equalled or exceeded.

Reddy (1985) - Personal communication, April 1985

Damage functions for marble and limestone based on run-off chemistry data at three sites.

$$M(\text{g}/\text{m}^2) = 13.89 + 0.24 H^+ + 0.300 SO_2$$

H^+ = $\mu\text{eq}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \times 10^5$ (annual sum)

SO_2 annual average in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

M = weight loss in g/m^2

Source: Benarie (1985)

Empiriske data som fås som vekttap omregnes gjerne til tykkelsesreduksjon ifølge formel:

$$\text{Tykkelsesreduksjon } (\mu\text{m}) = \frac{\text{Vekttap } (\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{år})}{\text{Egenvekt}}$$

Egenvekten for marmor kan settes til 2,7 og for kalkstein og sandstein til 2. Særlig sistnevnte bergarttype kan imidlertid ha nokså varierende egenvekt. Denne omregning kan være uheldig og gi misvisende informasjon fordi tykkelsesreduksjoner ofte ikke er uniforme. Dette skyldes steinens variasjoner både når

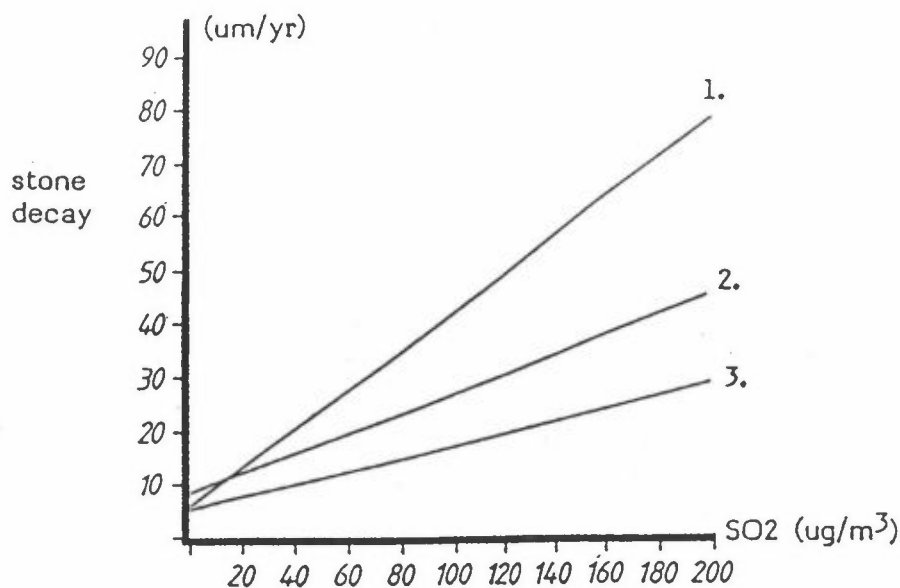
det gjelder porøsitet, tetthet og innhold av accessory fra område til område på overflaten (Livingston, Baer, 1984).

Basert på klimaskapstester har Haynie et al. (1976) utviklet en dose-respons-funksjon for en type marmor. Den vises her som et eksempel på slike modeller:

$$\text{Erosjon } (\mu\text{g pr. år}) = 3,32 + 0,78 (\text{RH } \%) + 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ SO}_2 + 3,33 \cdot 10^{-3} \cdot \text{O}_3$$

SO₂ og O₃ er angitt i µg/m³ luft. Som det fremgår av formelen er dette under tørre forhold.

Figur 4 viser eksempler på dose-respons-kurver for sandstein og marmor (EDA & ERL, 1987).



1. Baumberg Sandstone - unsheltered (Luckat 1981)
2. Krensheim Sandstone - unsheltered (Luckat 1981)
3. Marble - unsheltered (Reddy 1985)

Figur 4: Dose-respons-funksjoner fremstilt grafisk for sandstein og marmor. Alle steintyper var uskjermet (EDA & ERL, 1987).

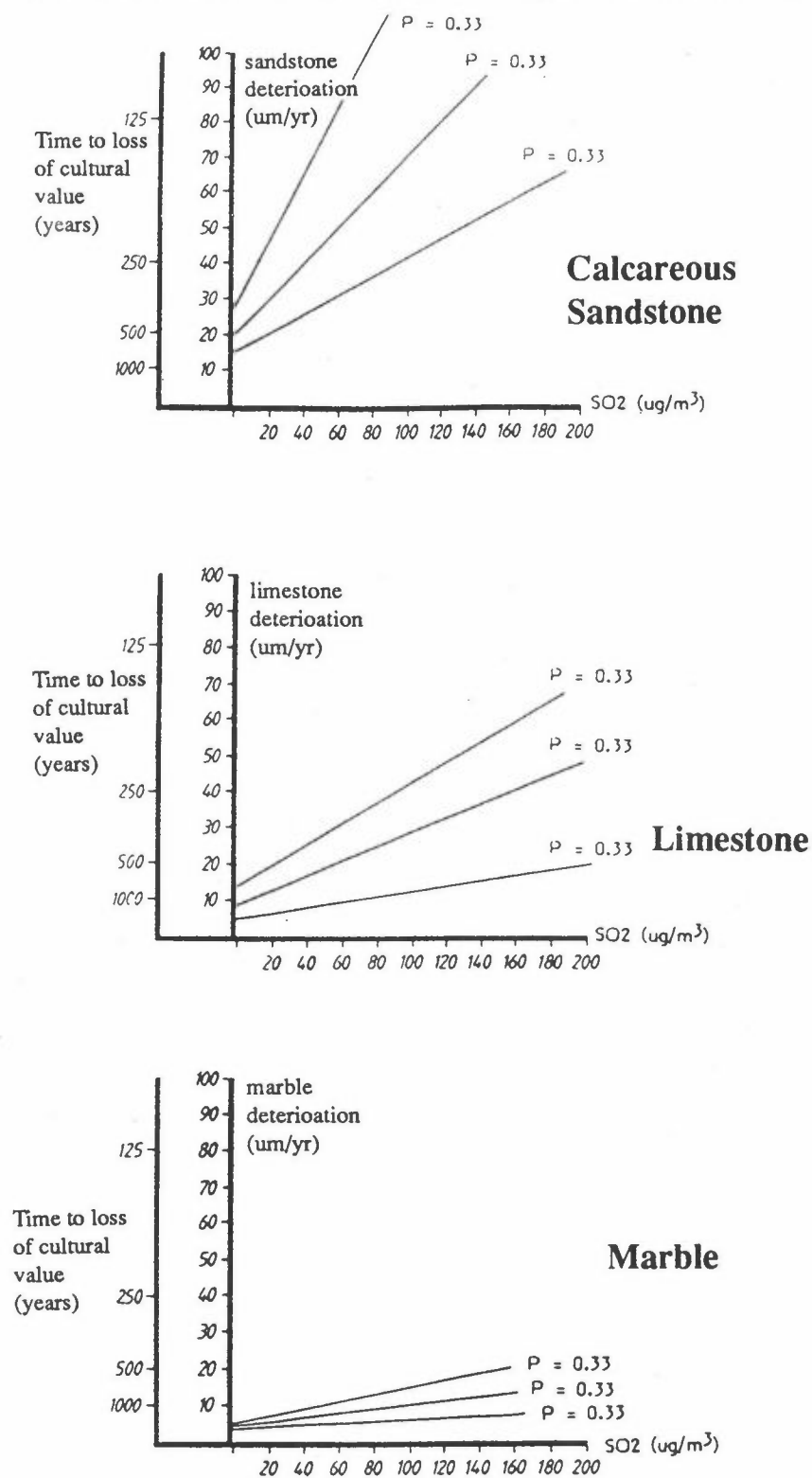
Figur 5 viser eksperters mening om variasjoner og størrelsesorden på erosjonen av kalkholdig sandstein, marmor og kalkstein (EDA & ERL, 1987). En tenker seg her normale klimaforhold i Sentral-Europa med RH på 70-80% og omkring 150 regndager i året. Den store variasjonsbredden innen hver steintype kommer tydelig frem. En ser også at marmor kommer best ut, og at sandstein kan være et usikkert materiale i SO₂-forurenset atmosfære.

Det har ikke vært mulig å sette opp et generelt målbart kriterie for når byggverk har mistet sin kulturelle verdi. I figur 5 har en likevel gjort et forsøk på det, og det kan selvsagt ikke oppfattes som annet enn veiledende. En har her bygget på Benarie's hypotese at et monument er definitivt tapt når en har hatt et midlere tykkelsestap på 1 cm.

Det er å merke seg at ved avrenningsprøvetaking på stein i SO₂-holdig atmosfære kan mye SO₂ opptas i det overrislende vannet dersom en ikke har skjermet for lufttilførselen. Det gir noe mer både SO₄²⁻ og Ca²⁺ enn en ellers ville ha fått. En tror dette skyldes at SO₂ løser seg lettere i alkaliske enn nøytrale og sure løsninger (Martin, Barber, 1987).

Sulfitter vil lett oksideres til sulfater i løsning, spesielt i nærvær av NH₄⁺ eller spormetaller (Davies, 1974; Martin, Barber, 1978; Skiotis et al., 1981), karbon, sot (del Monte et al., 1981; Novakov, 1984) eller ozon (Marin, Barber, 1985). Påvisninger av løst sulfat kan således være vanskelig å bestemme opprinnelsen til. Det kan dreie seg om et primært SO₂-angrep direkte på steinen, men det kan også være av sekundær opprinnelse, f.eks. av reaksjon mellom SO₂ og allerede dannede bikarbonater eller rekrystallisert karbonat.

Dose Response Curves (of Equal Probability) for Stonework Exposed to SO₂



Figur 5: Variasjonsbredde og størrelsesorden på erosjonen av karbonatholdig stein. En har også tatt med den tid en antar steinen som monumentmateriale har kulturell verdi sett i forhold til SO₂-belastning (EDA & ERL, 1987).

5.4 KARBONDIOKSID

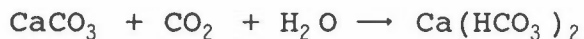
CO₂ har betydelig mindre effekt på steinmaterialer enn de forannevnte gasser.

Mettet med CO₂ vil vann ha pH = 5,6, hvilket tilsvarer en konsentrasjon av 0,013 m mol/l. Denne svake syren vil angripe kalsittholdige bergarter og danne hydrogenkarbonat HCO₃⁻, som er vel 100 ganger mer løselig i vann enn CO₃²⁻. Likevel er denne løselighet liten i forhold til f.eks. gips (CaSO₄ · 2aq) (Anda, 1989).

Over lang tid vil karbonsyren (CO₂ løst i vann) kunne gjøre skade på særlig enkelte kalkholdige sandsteinstyper (Amoroso, Fassina, 1983).

Det kan her nevnes at CO₂-innholdet i jordsmonn vanligvis ligger mellom 0,2-0,5% på grunn av biologisk aktivitet. Dette kan øke konsentrasjonen av CO₂ i vann til 0,2 m mol/l (Keller, 1978) og vil ha betydning for nedbrytingen av karbonatholdig stein i naturen.

Vannprøver fra St. Paul's Cathedral i London (Butlin et al., 1985) viser at totalt Ca-innhold etter overrisling av stein er mye høyere enn den tilsvarende økning i sulfat og nitrater. En mener dette kan skyldes reaksjonen

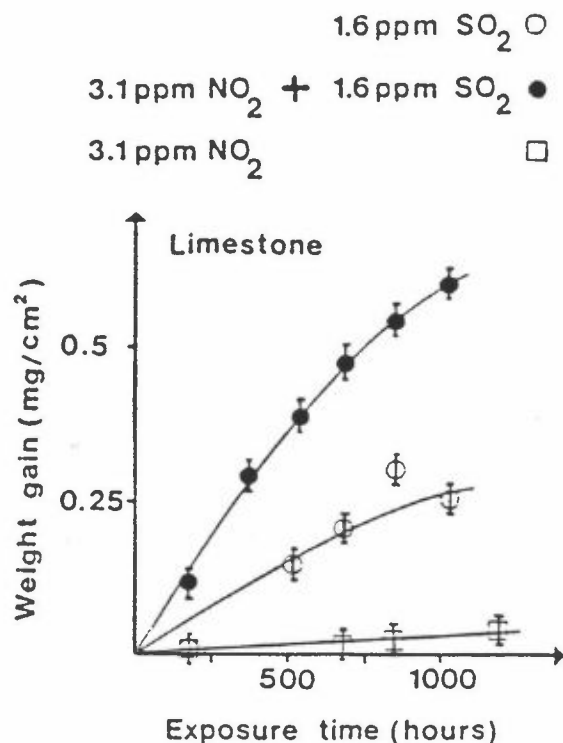


Ca(HCO₃)₂ er atskillig mer løselig enn CaCO₃ i pH-området 4-7.

5.5 NITROGENOKSIDER

En har for det meste bare funnet små mengder nitrater i karbonatholdige bergarter. Dette kan nok i en viss grad skyldes nitratenes store vannløselighet, men likevel regner en ikke med at nitrogenoksider gir opphav til syreangrep av samme format

som SO_2 . Derimot synes nitrogenoksidene, som tidligere nevnt, å spille en stor rolle som katalysator ved høye luftfuktigheter. Ifølge Johansson et al. (1986) økes oksidasjonshastigheten av SO_2 til SO_3 med en faktor 10. Nedenfor (figur 6) er vist eksempel på dette fra en byundersøkelse i Sverige.



Figur 6: Vektøkning som funksjon av tid for polert kalkstein ved 90% RH, og eksponert for gassene SO_2 , NO_2 og $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$, temperatur 22°C (Johansson et al., 1986).

Oksidasjon av nitrogenoksider gir salpetersyre som er sterkt etsende på karbonatholdig materiale. Nå ser det imidlertid ut som om det ikke dannes mye salpetersyre (ECE, 1986).

Nitrogenoksider er uheldig for materialer også på grunn av at de medvirker i dannelsen av den sterke fotokjemiske oksidanten ozon i nærvær av hydrokarboner og sollys. Disse fotokjemiske oksidantene deltar videre i til dels komplekse reaksjoner hvor det bl.a. dannes svovelsyre og salpetersyre.

5.6 HYDROGENKLORID

Hydrogenklorid har i naturen sine viktigste kilder i vulkanisme og gjennom reaksjonen mellom havsalt og svovelsyre:



Antropogene kilder har en først og fremst i industri og diverse forbrenningsanlegg.

HCl angriper kalsitt og danner mineralet antarktiscitt ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{aq}$) ved lav fuktighet.

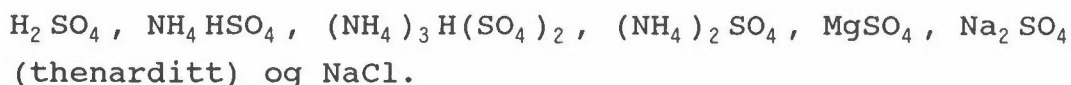
Kloridene anses å være svært skadelige for byggematerialer på grunn av stor løselighet og hygroskopisitet. De trenger inn i materialer og løser opp krystallstrukturen (Stambolov, 1976). Omvandling av salter til ulike hydrattilstander gir volumforandringer i omgivende mikromiljø med påfølgende trykkbelastninger som kan føre til at porestrukturen bryter sammen.

5.7 AEROSOLER OG STØV

Den største aerosolkilden er havet. Den antropogene tilførsel av aerosoler til atmosfæren utgjør ca. 20% av den totale mengden (Wayne, 1985).

Aerosoler spiller en stor rolle i nedbrytningsprosessene. En kan her nevne det svarte belegget som lett dannes på karbonat-holdig steinmateriale i forurensede områder, og som indikerer at en alvorlig nedbrytningsprosess kan være i gang. Støv vil foruten å gi nedsmussing også være aktivt i katalytiske og oksiderende prosesser på steinoverflater.

Følgende aerosoler anser en vil direkte påvirke og ødelegge bygningsmaterialer (Mangio, 1986):



Katalytisk virkning har sot og metalloksider av bl.a. Al, Cr, Fe, Pb og V og videre spor av metallene Fe, Cu og Mn.

5.8 SALTER

I tabell 6 vises en oversikt over salter som en finner dels på og dels i bygningsmaterialer (Arnold, 1983, Caner-Saltik, 1991, Tröger, 1979 og Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 1988-1989).

Salter i porøse bygningsmaterialer forekommer som vannløsninger eller krystallisert i porer og på overflaten. De har sterk relasjon til vannbevegelse (migrasjon) i materialene. Ved fordampning får en konsentrerte løsninger med mulighet for utfelling og krystallisasjon.

Salter kan skade bygningsmaterialer, dels pga. trykkdannelse ved omkrystallisasjonsprosesser, dels pga. kjemiske angrep på materialet og dels pga. fuktabsorbasjon som igjen kan føre uønsket biologisk aktivitet.

En kan heller ikke se bort fra den estetiske siden. Utfelte salter på bygningsflater gir ofte et skjemmende inntrykk av f.eks. en bygningsfasade.

Mange av de prosesser som foregår mellom saltene i bygningsmaterialet har sannsynligvis lite med forurensningsproblematikken å gjøre. Men forurensningsbidragene kompliserer forholdet, og en kan ikke tolke deres innflytelse på saltprosessene uten kjennskap til de naturlige prosesser.

En rekke forskere har arbeidet med saltvirkninger på materialer. Her skal nevnes: Pühringer, 1983, Arnold, 1984, Zehnder, 1984, Caner-Saltik, 1991.

Tabell 6: Egenskaper til ulike salter som en kan finne på og i bygningsmaterialer av stein og betong. Mineralnavnene har for det meste engelsk betegnelse. De oppgitte tall kan variere en god del i nøyaktighet. For både tetthet og brytningsindeks gjelder at de enkelte tall oftest representerer et intervall.

KJEMISK FORMEL	KRYS-VANN	DIV. MINERALNAVN	TETTHET	BRYTNINGSINDEKS α , β og γ , ω og ϵ	RH (%) LIKEVEKTER 0°C 25°C	VANNLØS. (kaldt) (g/100 ml)	DIVERSE
NH ₄ NO ₃		Ammonianitre	1,73	1,415-1,61-1,64	-	118,3 (0°C)	Sjelden, slik som salter av sulfitt, nitritt, acetat og format
KHCO ₃		Kalicinite	2,17	1,38-1,482-1,573	-	22,4	Alkalisk reaksjon
K ₂ CO ₃	2		2,04	1,38-1,43-1,57	43,1	112 (20°C)	÷ H ₂ O v/130°C
KCl		Sylvite	1,98	1,49	88,6	34,7	Kubisk
K ₂ Ca(SO ₄) ₂	1	Syngenite, Kaluszite	2,60	1,501-1,517-1,518	-	0,25	
K ₂ Mg(SO ₄) ₂	6	Picromerite, Schoenite	2,15	1,461-1,463-1,476	-	19,3 (0°C)	
KNO ₃		Salpeter, Nitrokallite, Nitre	2,11	1,335-1,505-1,506	96,3	13,3 (0°C)	Gir nesten ingen relieff i mikroskop
K ₃ Na (SO ₄) ₂		Glaserite, Aphthitalite	2,66-2,7	1,487-1,491,1,492-1,499	-	Løselig	
K ₂ SO ₄		Arcanite	2,66	1,494-1,495-1,497	98,8	12 (25°C)	
CaCO ₃		Kalsitt	2,7-2,95	1,658-1,486	-	0,0014 (25°C)	Ofte skorper med nåleformede XS vertikal på overflaten
CaCl ₂	6	Antarticite	1,71	1,417-1,393	41	279 (0°C)	-4H ₂ O v/30°C, 6H ₂ O v/200°C. Delikvescent
CaMg(CO ₃) ₂		Dolomitt	2,87	1,679-1,698,1,502-1,513	-	0,032 (18°C)	
Ca(NO ₃) ₂	4	Nitrokalsitt	1,9	1,465-1,498-1,504	59	266 (0°C)	Delikvescent
CaMg ₂ Cl ₆	12	Tachy(hy)drite	1,66	1,520-1,513	-	-	Delikvescent
CaSO ₄		Anhydritt	2,97	1,569-1,575-1,613	-	0,21 (30°C)	Oppgis andre data for kjemikalie CaSO ₄
CaSO ₄	0,5	Ba(s)anite, Plaster of Paris	2,35	1,558-1,586	-	0,3 (20°C)	Oppfører seg som gips i løsn. - 2H ₂ O v/163°C. Gir lange nåler ved saltsyre-avdampning.
CaSO ₄	2	Gips	2,35	1,521-1,523-1,53	-	0,24	Likner gips
Mg ₅ (OH)(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	4	Hydromagnesitt	2,16	1,52-1,53-1,545	-	0,04	
MgCO ₃		Magnesitt	2,96	1,70-1,719,1,509-1,527	-	0,0106	
MgCO ₃	3	Nesquehonite	1,85	1,495-1,503-1,527	-	0,179 (16°C)	
MgCl ₂	6	Bischofite	1,57	1,495-1,507-1,528	33,7	167	Delikvescent
Mg(NO ₃) ₂	6	Nitromagnesitt	1,64	1,34-1,506-1,506	60,4	125	Delikvescent
MgSO ₄	1	Kieserite	2,45	1,523-1,535-1,586	-	68,4 (100°C)	Likner epsomitt
MgSO ₄	6	Hexahydrite	1,75	1,426-1,453-1,456	-	71 (20°C)	- 6 H ₂ O v/50°C. Gjør gelatinøs rand rundt fordampningsområde.
MgSO ₄	7	Epsomite	1,68	1,433-1,455-1,461	86,9(10°C)	88,3	
MgSO ₄	12	Nahcolite	1,45	-	-	-	
NaHCO ₃		Trona	2,11	1,412-1,492-1,540	-	13 (0°C)	Alkalisk reaksjon
Na ₃ H(CO ₃) ₂	2	Thermonatrite	2,26	1,420-1,509-1,525	-	33	- H ₂ O v/100°C, Delikvescent, alk.reak.
Na ₂ CO ₃	7	Heptahydrite	1,51	-	-	16,9	- H ₂ O v/32°C, Efflorescent.
Na ₂ CO ₃	10	Natron	1,44	1,405-1,425-1,44	96,5(15°C)	21,5 (0°C)	- H ₂ O v/33,5°C. Alkalisk reaksjon.
NaCl		Halite, koksalt	2,17	1,544	75,5	35,7	Kubisk
Na ₂ Mg(SO ₄) ₂	4	Astracanite, Bloedite	2,33	1,485-1,487-1,488	-	92,1 (25°C)	Blir fint pulver dersom dehydrert fra mirabilite.
NaNO ₃		Nitronatrite, Sodanitre	2,26	1,587-1,336	78,6 (5°C)	74,3	- 10 H ₂ O v/100°C. Anormale interferensfarger.
Na ₃ (NO ₃)(SO ₄)	1	Darapskite	2,67	1,391-1,481-1,486	82 (20°C)	4,76 (0°C)	Reak.prod. mellom sement og sulfat.
Na ₂ SO ₄		Thenardite	2,67	1,468-1,473-1,483	95,2(15°C)	11 (0°C)	Alt. formel for thaumasitt: CaSiO ₃ ·CaCO ₃ ·CaSO ₄ ·15 H ₂ O
Na ₂ SO ₄	10	Mirabilite, Glauber's salt	1,46	1,394-1,396-1,398	82,8	4,76 (0°C)	
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₂	26	Ettringitt	1,88	-1,507-1,468	-	-	
Ca ₃ Si(OH) ₆ (CO ₃)(SO ₄)	12	Thaumasitt	1,88	-	-	-	

5.9 FELTPRØVING

En rekke metoder har blitt anvendt for å studere nedbrytingen av karbonatholdig stein (Baedeker et al., 1990). Her skal nevnes:

- a) Vurdering av endringer i kalksteinsterreng som funksjon av vannets hardhet og avrenningsvolum.
- b) Vekttapsmålinger av steinprøver.
- c) Tykkelsesmålinger av gravstøtter.
- d) Tykkelsestap av gravstøtter relativt til silikatinneslutninger.
- e) Direkte målinger av tykkelsestap ved hjelp av mikro-erosjon-meter.
- f) Kjemisk analyse av avrenningsvann fra bygningsflater, eventuelt materialprøver.

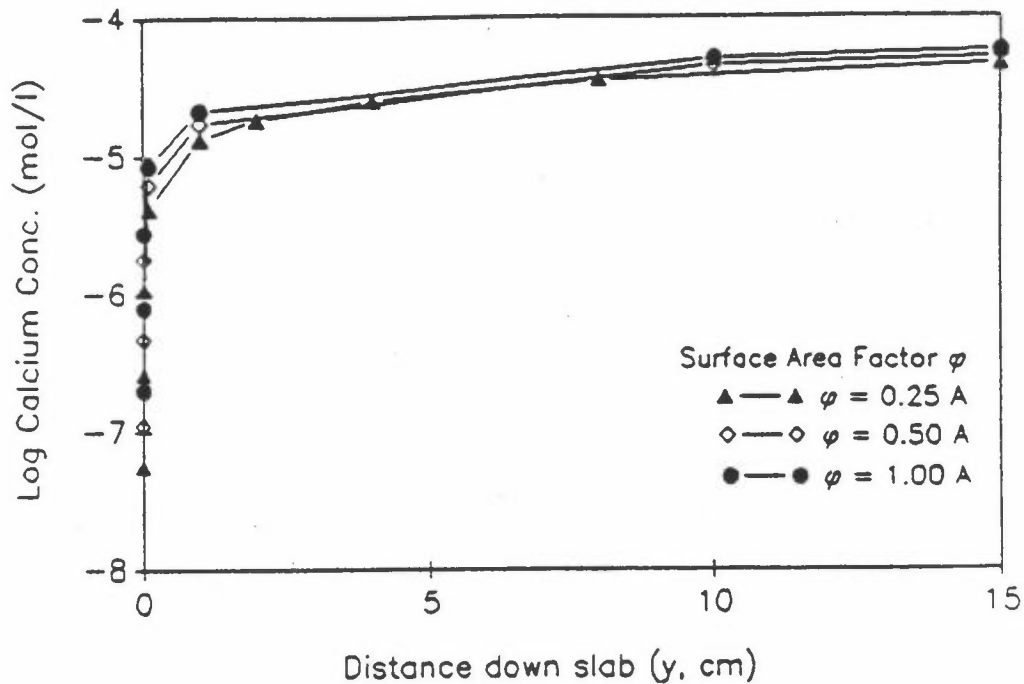
Det er snakk om store forskjeller i resultater alt etter hvilke metoder en bruker (Liefert, 1989).

Eksempelvis vil vekttapsmålinger (gravimetri) gjerne gi dobbelt så høye tykkelsesreduksjoner for marmor og tre ganger så høye for kalkstein enn ved bruk av kjemisk mengdebestemmelse av Ca i avrenningsvann.

Når det gjelder pkt. f) er det viktig å vurdere avrenningsvannets mengde pr. tidsenhet. Er den for stor, får man en fortykningseffekt som forvansker tolkningen av resultatene. Men er vanndråpenes kontakt med overflaten god, synes det som dråpenes oppholdstid på flaten bare har liten effekt på kalsiumkonsentrasjonen (figur 7). En får da f.eks. bare en liten heving av konsentrasjonen om en starter fuktingen av en testplate av marmor eller kalkstein noe høyere opp enn om en startet noe lavere på platen (Baedeker et al., 1990).

Figur 7 viser at overflateporøsiteten har liten betydning for Ca-konsentrasjonen i avrenningsvannet. Etter et meget lite antall cm tilbakelagt distanse har konsentrasjonen nådd et

tilnærmet konstant nivå. På grunn av porøsitetsforskjell kan denne distansen variere noe. Dette indikerer for øvrig karbonatsteinens høye bufferkapasitet.



Figur 7: Midlere Ca-konsentrasjoner i avrenningsvann som har tilbakelagt ulike distanser nedover prøvestykker av karbonatstein. Kurvene angir steiner med ulik overflateporøsitet (et lavt tall vil si høy porøsitet osv.) (Baedecker et al., 1990).

Ved å bestemme mengden Ca, H^+ , SO_4^{2-} og NO_3^- i avrenningsvann kan en beregne bidragene til Ca-løsningen fra tørravsetningen (SO_4^{2-} og NO_3^-), hydrogenionavsetningen (H^+ eller pH) og "rent" vann (som differanse, og som vil representere CO_3^{2-} og HCO_3^-) (Baedecker et al., 1990).

Ved avrenningsforsøk har en funnet at Ca-mengden blir høyere dess større hellingsvinkelen på prøven er. Men økes hellingen $>30^\circ$ oppnås bare liten effekt. Også ved høyere temperatur øker Ca-konsentrasjonen i avrenningsvannet.

Undersøkelse av Shelburne-marmor fra Vermont (USA) på teststasjonen nær Raleigh ga et tykkelsestap på $\sim 15 \mu\text{m}$ pr. år med årsnedbør på 1 000 mm i 80 regnværstilfeller med pH rundt 4 (Reddy, Youngdahl, 1987). Beregningene er basert både på vekttapsmålinger, avrenningsprøver hvor en har bestemt pH og derav hydrogenionebelastningen og en tredje metode hvor en målte overflatenes ruhet ved hjelp av laserholografi. Metodene ga tilnærmet samme resultat. En erfarte imidlertid faren ved pulvertap fra vekttapsprøvene.

Martin, Barber (1987) kom til at "fersk" kalkstein hadde større Ca-tap enn en gammel. En fikk gjerne en fallende pH, fra svakt alkalisk til svakt surt ved "normalt" sur nedbør (pH 4-4,5). En oppnår en ionisk balanse etter hvert. Summen av Ca og Mg som utløses fra kalkstein på grunn av regn vil balansere med summen av løste bikarbonationer fra atmosfærisk CO_2 pluss sulfationer fra atmosfærisk SO_2 pluss opprinnelig anioninnhold i nedbøren. En fant således at i landlege omgivelser med SO_2 -belastning på $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ var bidraget til kalksteinstapet følgende: bikarbonat 55%, anioner fra regn 24% og sulfat 21%. For St. Paul's-katedralen i London var de estimerte tall henholdsvis 47%, 16% og 37%. Tallene var i overensstemmelse med vekttapsmålingene.

Dersom midlere konsentrasjon av SO_2 er X ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) og avsetningshastigheten er angitt som A (mm s^{-1}), fåes deposisjonen angitt i $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ved uttrykket:

$$D = A \cdot X \cdot 86,4$$

For en aktiv steinflate synes 17 mm s^{-1} å være et rimelig tall for deposisjonshastighet av SO_2 (Martin, Barber, 1987). En må imidlertid være oppmerksom på at det er en rekke forhold som påvirker denne hastighet, særlig er fuktighet og vindforhold viktig i denne sammenheng. Det kan her nevnes at Lipfert (1989) i sine beregninger har brukt deposisjonshastighet for SO_2 på 3 mm s^{-1} . Han mener for øvrig at under relativt "rene" atmosfæreforhold vil vann være den mest destruktive faktor når det gjelder nedbrytning av kalkholdig stein. Steintap pr. m nedbør

synes følgelig å være rimelig i overensstemmelse med løselig-
heten ved pH 5,6, dvs. vann i likevekt med CO₂.

Tabell 7: Nedbørbasert gjennomsnittlig tykkelsestap av karbo-
natholdig stein (µm pr. m nedbør) (Lipfert, 1989).

Authors	Material	Data source	Orientation	Location	Average SO ₂	Loss m ⁻¹ rain
Reddy et al., 1985b	Vt. Marble Ind. limestone	Runoff	30° horiz.	East. U.S.	8-22	7.5 (diss. 6.4 only)
		Runoff	30° horiz.	East. U.S.	8-22	
Baer and Berman, 1983	Vt. marble tombstones	Recession (caliper meas.)	vert.	New York, Long Island	~300 low	14 8.5
Feddema and Meierding, 1987	Pa. marble tombstones	Recession (caliper meas.)	vert.	Philadelphia & vic.	~200 low	34 5
Sharp et al., 1982	Portland limestone	Recession	horiz.	London	~140	134
Butlin et al., 1985	Portland limestone	Runoff	horiz.	London	~140	80
Jaynes and Cooke, 1987	Monk's Park limestone	Weight loss	vert.	SE England	13-130	30
	Portland limestone	Weight loss	vert.	SE England	13-130	50
Luckat, 1981	Baumsberg sandstone	Weight loss	vert.	Germany	7-120	24
	Krensheim limestone	Weight loss	vert.	Germany	7-120	17
Honeyborne and Price, 1977	Portland limestone	Weight loss	(prism)	London	~140	50
		Weight loss	(prism)	rural U.K.	~ 30	17
Haynie, 1982/3	Ga. marble	Weight loss	30° horiz.	St. Louis	18-50	4-22
Smith and Atkinson, 1976	in situ limestone	Recession	horiz.	"temperate zone"	n/a	140
Winkler, 1973	Vt. marble limestone	Recession	horiz.(?)	South Bend, IN	n/a	34
		Recession	n/a	New York	n/a	29
Kupper and Pissart, 1974	Limestone	Calipers	vert.	Liege, Belgium	n/a	1.5-4.7
Roekens and van Grieken, 1989	"Sandy limestone" (60% CaCO ₃)	Runoff	vert.	Mechelen, Belgium	n/a	26.5 (diss.=11.3)
Weber, 1985	Porous limestone	Weight loss	vert.	Vienna	70	26.5
	Compact limestone	Weight loss	vert.	Vienna	70	20.1
	Marble	Weight loss	vert.	Vienna	70	18.0
	Quartz	Weight loss	vert.	Vienna	70	4.0
Meierding, 1981	Marble tombstones	Caliper	vert.	U.S. transect	low	top=18; mid=9

SO₂ in µg m⁻³; n/a = data not available.

Keuken et al. (1989) har foretatt tørravsetningsmålinger på et kirketårn i Schagen (Nederland). En fant tørravsetning ved å måle differanse mellom totalavsetning (fra oppfanget vann over rislet steinprøver) og våtavsetning oppfanget på tilsvarende måte som steinprøvene, men på plastprøver (i tabellene nedenfor angitt med Ref.). For å gi et bilde av de størrelsesordener det er snakk om gjengis resultater fra denne undersøkelsen i tabellene 8-11. I tabellene står C for siloxane-belagt stein. Siloxane (Silox-Seal) er et vannavstøtende impregneringsmiddel. NC betegner ikke-siloxane-belagt. Med Ground-Bulk menes summen av våt- og tørravsetning ved bakken.

Tabell 8: Totalavsetning (våt + tørr) på steinprøveplater oppsatt i kirketårn i Schagen (Keuken et al., 1989). Tallene er oppgitt i $\text{m Mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

Sample	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} Cor. d	Cl^-	Cl^- Cor. d	Weight ^b (kg/m^{-2})	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+} Cor. d	Ion. Bal. c
West NC	87	376	701	485	4474	503	190	3609	93	354	1234	1156	1.11
East NC	316	502	1035	755	5126	-6	246	4665	149	516	1136	1034	1.09
West C	54	95	184	123	1196	82	255	1012	28	116	268	246	1.12
East C	125	157	280	203	1465	58	222	1280	43	149	314	287	1.09
West Ref.	24	22	45	27	337	14	231	294	8	34	41	35	1.06
East Ref.	68	38	130	66	1251	81	285	1064	29	120	79	55	1.01
West-Bulk	30	14	27	15	214	-6	338	200	7	24	11	7	1.11
East-Bulk	38	12	28	17	179	-11	190	173	10	20	11	7	1.14
Ground-Bulk	23	18	21	13	138	3	464	123	5	15	10	7	1.05
Wet-Only	22	23	21	13	149	8	463	128	3	15	6	3	1.01

Tabell 9: Tørravsetning i m Mol m^{-2} , beregnet ved hjelp av tallene fra tabell 8.

Sample	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} Cor. d	Cl^-	Cl^- Cor. d
West NC	65	353	680	472	4324	495
East NC	294	480	1014	742	4977	-14
West C	32	72	163	110	1046	74
East C	103	135	259	190	1316	50
West Ref.	2	-0	24	14	188	5
East Ref.	45	16	109	53	1102	72
West-Bulk	8	-9	6	2	64	-14
East-Bulk	16	-11	7	4	30	-19
Ground-Bulk	1	-4	0	0	-11	-5

a For abbreviations, see text.

b Total weight of run-off samples.

c Ion balance equals the ratio of the sum of cations and anions.

d Sea-salt corrected values.

Tabell 10: Beregnede tørravsetninger av relevante ioner basert på konsentrasjoner i Petten (Nederland) og nedre og øvre avsetningshastigheter (Keuken et al., 1989).

	NH ₃	NH ₄ ⁺	HNO ₃	NO ₃ ⁻	SO ₂	SO ₄ ²⁻	HCl	Cl ⁻
Air concentrations ^a	3.2	3.2	0.4	3.7	15	4.6	1	3.6
Dep. Vel. (cm.s ⁻¹) ^b	1.5	0.2	2	0.2	2	0.2	2	0.2
Dry Dep. (mMol.m ⁻²) ^c	53	7	2	2	88	2	10	4
Dep. Vel. (cm.s ⁻¹) ^d	15	2	20	2	20	2	20	2
Dry Dep. (mMol.m ⁻²) ^e	531	67	24	22	882	18	103	38

^a Period average of daily measurements (24 h sampling time).

^b Dry deposition velocities based on lower limits.

^c Calculated dry deposition based on lower limits (time of exposure 31 weeks).

^d Dry deposition velocities based on higher limits.

^e Calculated dry deposition based on higher limits (time of exposure 31 weeks).

Tabell 11: NH₄⁺-, NO₃⁻-, SO₄²⁻- og Cl⁻-mengder i vannuttrekk fra steinprøver som funksjon av dybde (Keuken et al. 1989).

Type	Depth (mm)	NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	Cl ⁻ (mg.l ⁻¹)
West NC ^a	0	0.2	1.2	4.4	1.7
	10	0.2	0.7	2.8	1.2
	20	0.1	0.5	2.9	1.0
East NC ^a	0	0.1	0.8	3.8	0.8
	10	0.1	0.4	2.2	0.7
	20	0.1	0.4	2.4	0.7
West C ^a	0	0.1	0.6	2.4	0.7
	10	0.1	0.5	2.0	0.8
	20	0.1	0.6	1.8	0.7
East C ^a	0	0.1	0.6	2.1	1.3
	10	0.1	0.4	1.7	0.5
	20	0.1	0.5	1.8	0.6

^a Average of three stone samples; non-coated and coated carbonate stones exposed at the West and East side of the tower.

Keuken et al. (1989) fant at tørravsetningen utgjorde mer enn 80% av den totale antropogene avsetning. Sammenlignet med midlere sure avsetning på det lavere vegetasjonsdekke er tilsvarende avsetning på monumenter 10 ganger høyere, og dette forhold skyldes mest den store tørravsetningen. Nedbørens hovedeffekt er rensing av overflaten, og legger dermed forholdene til rette for øket tørravsetning.

Det er bekreftet ved hjelp av ^{15}N -tracer studier at ammonium nitrifiseres til salpetersyre av nitro-organismer, og som således øker erosjonen av monumenter (Keuken et al., 1989).

Del Monte et al. (1981) har undersøkt marmor fra en rekke byer i Italia. En så her en klar sammenheng mellom tykkelsen av det på utsiden dannede metamorfe lag og mengden karbonholdige partikler (fra oljefyring) som lå inne i dette lag. Carrara- og Greek-marmor manglet imidlertid dette metamorfe lag selv om de hadde mørke oljesotlag. Dette var dog unntak. En del konklusjoner fra denne undersøkelsen for øvrig var:

- Kalsitt og gips syntes å være "tilfeldig" fordelt i det metamorfe laget. Mikroskopi-studier viser at C-partiklene sitter i gipskrystallene.
- Kalsitt som befant seg på innsiden av det omdannede (metamorfe) lag er rekrystallisert kalsitt. Selv om dette også er et resultat av metamorfose er denne kalsitt ikke assosiert med C-partikler.
- Gipskrystaller synes å vokse rundt C-partikler.
- C-partiklene kan virke som katalysator til gipsdannelsen, da en ikke alltid finner tilstrekkelig andre sporstoffer (metaller) som kan forklare katalysen.
- Noen marmortyper har ytre lag på opptil 2 mm med rekrystallisert kalsitt og praktisk talt fritt for gips. Det ser ut som tilstedeværelsen av C-partikler gir en mer effektiv gipsdannelse på fuktige overflater.
- De C-partikler en ser i det metamorfe laget inneholder fremdeles svovel. Det kan derfor være vanskelig å avgjøre om det metamorfe laget primært er avhengig av C-partiklenes katalytiske egenskaper eller deres høye svovelinnhold eller kanskje begge deler. Linqvist et al. (1986) fant skadelige dannelser av thenarditt (Na_2SO_4). Det dannet pulver

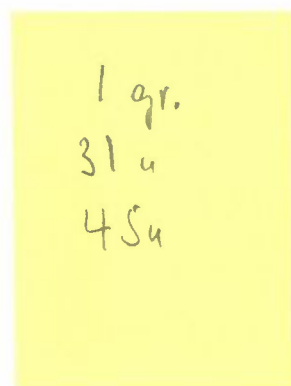
(efflorescent) på sandstein. En mener at det er marint natrium som er ført opp i atmosfæren og brakt ned igjen med nedbør.

Undersøkelser av mineralkornfjerning ved erosjon ble foretatt med marmor- og kalksteinsprøver på eksponeringsstasjoner nær New York (Baedeker et al., 1990). En fant at:

- Mineralkorntapet var positivt korrelert med regnmengde, men ikke med pH.
- Meget høy korrelasjon var det mellom mineralkorntapet og totalt sulfat i avrenningsvannet. En antok at dette skyldes tørravsetning av SO_2 mellom regnværene.

VEDLEGG

Ordliste



1 gr.
31 u
45 u

ACCESSORY	Her brukt som betegnelse for tilstedeværelse av mineraler i så liten mengde at den ikke er avgjørende for klassifiseringen av en bergart.
AKSELERATOR	Stoff som forkorter herdetiden til mørtel. Her finnes ikke så mange typer. Vanlig er CaCl_2 som dog ikke må brukes til puss p.g.a. vanntiltrekningen.
ANTARKTICITT	Mineral. Naturlig forekommende $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
AVBINDING	Den kjemiske reaksjonen mellom bindemiddel og vann.
BERAPNING	En sluttbehandlingsmetode for pusspåføring. Skjer ved at ett mørtellag påføres, men i to eller flere hurtig på hverandre følgende arbeidsrunder. Sjikttykkelse: 1,5-5 mm. En kan på denne måten få underlaget til å tre frem (restaureringsarbeid).
BOM	Partier på en overflate hvor pussene ikke har feste til underlaget.
BORNHOLMSK SEMENT	Sement fremstilt ved brenning av bornholmsk kalkstein tilsatt alunskifer. Et gulbrunt pulver ble det av dette, og oppblandet med finmalt jernstein fikk en den røde bornholmske sement.
BRENNING (av kalk)	Kalk fremstilles ved å varme opp kalkstein (brenning). Er kalksteinen for mye forurenset, eller er temperaturen ved fremstillingen for høy, kan en få såkalt overbrent eller endog dødbrent kalk. En får da problemer med leskingen. Kalken kan også underbrennes.

BRENT KALK	Ulesket kalk, dvs. CaO.
CA(L)LIPER	Klave- eller passerliknende apparat for måling av gjenstanders fysiske størrelser. F.eks. måling av en tømmerstokks volum.
DEIGKALK	Deigkalk er våtlesket kalk, eller bløtlagt, tørrlesket kalk som inneholder opp til 58 vektsprosent vann.
DELIKVESENS	Beskriver den egenskap et stoff (salt) har til å oppta så mye vann at stoffet selv går i løsning om omgivende luft er tilstrekkelig fuktig.
DOLOMITTISK KALK	Kalk som inneholder mer enn 5% MgO.
DØDBRENNING (av kalk)	Se brenning.
EDELPUSS	En sluttbehandlingsmetode for puss. Sementrik gjennomfarget puss hvor knuste mineraler benyttes. Sjikttykkelse: 6-8 mm.
EDELSLEMMING	Som edelpuss, men med vesentlig mindre tilslagsstørrelser. Pådras vanligvis med kost i to strøk.
EFFLORESCENS	Beskriver her noe forenklet den egenskap salter med krystallvann har til å gå over i pulverkonsistens når krystallvann avdampes. Dette skjer når omgivende luft er tilstrekkelig tørr, hvilket igjen avhenger av salttypen.
EPSOMITT	Mineral. Naturlig forekommende $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

EROSJON	Begrepet omfatter nedbrytningsprosessene i videste forstand (mekanisk (eng. corrasion), fysisk og kjemisk). Det engelske ordet "weathering" dekker også stort sett disse prosesser, selv om uttrykket kanskje mest brukes om nedbrytningen av fjell til jord.
FAJANSE	Tinn-glaserte leirvarer.
FINPUSS	Sluttpuss på grovstokket flate. Maks. kornstørrelse: ~ 1 mm. Sjikttykkelse: 1-2 mm.
FORBEHANDLING (PUSS)	Behandling forut for selve pusspåførelsen. Den skal bidra til fukttetting og regulere suget i underlaget. Sikre vedheft, underlag/puss. Eksempler på forbehandling er grunning, priming og seising.
FRESCO-TEKNIKK	Maling med vannfarge på våt murvegg.
GROVPUSS	(= HOVEDPUSS = GROVSTOKK) Gir underlaget beskyttelse (klimatisk og mekanisk). Oppretter underlaget. Gir overflatestruktur. Sjikttykkelse: 5-25 mm.
GROVSTOKK	Se grovpuss.
GRUNNING (PUSS)	Se forbehandling.
GULLEX	Se mursement.
HOVEDPUSS	Se grovpuss.
HYDRATKALK	Se kalk.

- HYDRAULISK KALK** En mellomting mellom kalk og sement. Fremstilling som Portland-sement, men oppvarming (~ 900°C) går ikke helt til sintring. Den brente stein behøver ikke males. Foruten kalsium- og magnesiumoksider inneholder den mer kiselsyre og glødede hydroksider enn 12% av tørrveksten. Herding skjer både som geldannelse (rask) og karbonatisering (treg). Forskjellen mellom KC-blandinger og hydraulisk kalk er ikke skarp.
- KAKKEL** Firkantet plate av brent leire.
- KALK** Ikke helt entydig betegnelse. Når den uleskede kalken (CaO) tilsettes avpasset vannmengde, vil den falle sammen til et tørt pulver under varmeutvikling, og en får samtidig dannet lesket kalk, Ca(OH)₂ (= hydrat-kalk).
- KALKBRUK** (= KALKMØRTEL)
Ulike typer:
Kalsittkalkbruk (= luftkalkbruk) som er vanlig kalkmørtel.
Dolomitt-kalkbruk hvor dolomitt er anvendt istedenfor kalk.
Hydraulisk kalkbruk.
Skiferkalkbruk (hydraulisk type, hvor en bruker alunskifer-aske).
- KC 21** En kalk-sement blanding som lages av 2 volumdeler tørrlesket kalk og 1 del sement (tilsvarer 50 vektsprosent av hver).
Murbruk fås f.eks. ved 1 del KC 21 og 4 volumdeler sand + vann til passende konsistens.

KOSTRAPPING	En sluttbehandlingsmetode hvor pussen kastes på med skje, og kostes ut i varierende tykkelser.
KRITT	Betyr egentlig jord fra Kreta. Er en løs, hvit til grå uherdet jordaktig kalkstein bestående av skall fra mikroorganismer i en matriks av finkrystallinsk kalsitt.
KULEKALK	Fåes dersom en under lesking av brent kalk tilsetter mer vann enn det som gir pulver (= våtlesking). Kan oppbevares i jorden. Vanlig kalkmørtel består av 1 del kulekalk (kalkdeig) + 3-5 deler sand + vann.
KVADER	Firkantet naturstein i murverk (se rustika).
LEIRGODS	Porøst materiale fremstilt av rød- eller gulbrent leire. Har ulike varianter som fajanse, kakkel, tegl, terrakotta (se disse).
LESKING	Tilsetning av vann til brent kalk slik at $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dannes. Bør skje ved 50-100°C. Det går tyngre å leske MgO enn CaO.
MAGNESITT	Mineral med kjemisk formel MgCO_3 .
MELKALK	Betegnelse på det tørre pulver [= $\text{Ca}(\text{OH})_2$] en får ved leskingen av CaO.
MERGEL	Kalkholdig leirjord med fra 25-75% kalsitt eller dolomitt.
MICRITE (eng.)	En halvt gjennomskinnelig krystallinsk masse av kjemisk utfelt kalsittslam. Krystallene er 1-4 μm i diameter.

MINERALITTPUSS	Dette er edelpuss med farget tilslag, vesentlig benyttet på betongunderlag. Sjikttykkelse: ~ 5 mm. Påføres med brett. Flaten flises så mineralkornene frilegges. Salt-syrevasking foretas etter noen dager.
MODOKOLL	Et plastifiserende middel (se denne).
MOLÉRT SEMENT	Sement som lages av molér (= lyst diatomeerholdig havsediment) og anvendes til støping i havvann.
MURBRUK	(= MØRTEL) Kalk + sand blandet med vann til konsistens egnet til umiddelbar anvendelse (se også KC 21).
MURSEMENT	Sement utviklet i USA i forbindelse med motorveiutbygging. Det er ekstra finmalt Portland-sement blandet med ca. 40% slemmekritt og luftporedannende stoffer. Gips kan også tilsettes. TYPE GULLEX: 1/3 sement + 2/3 kalkstein malt til dobbel kornstørrelse av sementen.
MØRTEL	Se murbruk.
PARKERS SEMENT	Se Roman sement.
PLASTIFISERENDE MIDDEL	Stoff som nedsetter overflatespenningen til en mørtel. Er også geldannende, og holder således tilbake vann og forsinker avdunstingen. Eksempel er modokoll.

PORTLAND SEMENT	Fremstiltes opprinnelig ved å blande 1 del blåleire og 2-3 deler kritt i en vannopp-slemming. Videre varmebehandling v/ca. 1500°C til sintring og deretter knusing. Liknet sandstein på øya Portland, derav navnet. Engelsk patent, Joseph Aspdin 1824. Det finnes idag flere typer sement som går under betegnelsen Portland sement. I prinsippet utgår en fra minst 2 råmaterialer, hvorav det ene består av CaCO ₃ og det andre av kvartsholdig jern- og aluminiumsilikat. Det første er kalkstein, kritt eller lignende, og det andre er sandholdig leire. Ved nedknusing etter sintring tilsettes noe gips. I sjeldnere tilfelle kan en finne kalsium som inneholder alle de nødvendige ingrediensene. I såfall blir det bare ett råstoff.
PRIMING	En forbehandlingsmetode før pusspåføring. Utføres hvor organisk baserte puss-, slemme- og malerprodukter skal benyttes.
PUKK	Knust steinmateriale. Kornstørrelse 9,5-70 mm. Ø <9,5 mm er sand, Ø >9,5 mm er stein.
RABBITZ PUSS	Netting blir festet til underlaget og puss trukket eller sprøytet utenpå uten heft til underlaget. Brukes mye til gjenmuring av åpninger o.l.
RALEIGH-EFFEKT	Betegnelsen på den effekt som beskytter varme overflater fra tørravsatt støv, pga. det trykk luftmolekylene (med høyere kinetisk energi) øver på den siden av støvpartiklene som vender mot den varme flaten.

- RETARDATOR** Stoff som skal forsinke herdeprosessen for murbruk. Det finnes et meget stort antall typer. Det kan nevnes at sukkertilsetning virker så sterkt retarderende på sementbruk at den aldri herder. Avfallsprodukter fra celluloseindustrien er mye brukt som retardatorer.
- ROMAN-SEMENT** (= PARKERS SEMENT)
Lages av silikatrik mergel (leire) og anvendes i vann. Må finmales for å kunne bli lesket.
- RUSTIKA**
1) Grovhogd kvaderstein (se kvader)
2) Murverk av slike kvadrer eller som etterligner dem i puss.
- SALTSPRENGNING** Forekommer f.eks. på tegl når vannløselige salter som inneholder Na^+ , SO_4^{2-} eller Cl^- ioner krystalliserer i ulike krystallvanns modifikasjoner. Gjentatte omkrystalliseringer kan etter hvert male steinen til pulver. Dersom SO_4^{2-} er problemet og en skal ha puss på tegl, kan en vaske med BaCl_2 . En ytterligere forbedring er å blande BaCl_2 i pussen. Sprengningseffekt fåes også ved volumendringer.
- SAND** Her korn <5 mm. Vulkansk- og slaggsand inneholder ustabil kislesyre som gir mørtel hydrauliske egenskaper. Bakkesand er egnet for kalkmørtel, strandsand til sementmørtel. Blandingen bakke- og strandsand er spesielt gunstig til kalkmørtel. Se ellers pukk og singel.
- SCAGLIOLA** En fresco-teknikk med kalk og gips som basis.

SEISING	En forbehandlingsmetode. Bestrykning av flater som er porøse og har løse partikler slik at de tettes og partiklene bindes. Flaten blir dermed egnet for maling.
SEMENT	Lages ved å brenne kalk og leire v/1450°C. En får da dannet et sinter, og klinkene males til sementpulver. Ved herding opptas vann og en får en gel av CaAl-silikat. Litt gips tilsettes for å regulere bindingstiden. Sementholdig bruk inneholder løselige salter, som kan skape problemer.
SINGEL	Tilsvareer pukk i kornstørrelse, men kornene er avrundet (småstein, grus). Korn 9,5-70 mm i Ø.
SKVETTPUSS	En sluttbehandlingsmetode. Her får pussens et ekstra påkast av tyntflytende mørtel med grove, jevnstore korn.
SLUTTBEHANDLING MED PUSS	Skal gi flaten farge og struktur og videre fuktbeskyttelse av puss og underlag. Skal hindre nedsmussing og lette renhold. Offer-sjikt-funksjon. Eks. er finpuss, edelpuss, mineralittpuss, edelslemming, kostrapping, skvettpuss, stenkpuss (se disse).
SPARITE (eng.)	Ren, grovkornet kalsitt-krystall.
STENGEMIDDEL	Et tilsetningsstoff som kan brukes i fersk mørtel og tørrmørtel for å utsette størknin-gen (avbindingen).
STENKPUSS	Sluttbehandlingsmetode. Pussen får her et ekstra påkast av tyntflytende mørtel fra et steinpussapparat.

STUCCO LUSTRO	En frescoteknikk med kalk og gips som basis.
STUKK	(av ital. "stucco"). Er en puss som brukes innvendig i kunstproduksjoner. Består av kalk + marmor (marmormelk, marmorinstukk). Erstatte en sand med marmor, får vi "falsk" stukkmateriale.
STØPESAND	Se sand.
TEGL	1) Leirgods (se denne) i byggemateriale. 2) Formvarer i tegl. Brenning skjer v/1050° C. Kvartsinnholdet er viktig for hvor raskt brenningen kan skje (volumforandring under nedkjøling).
TERRAKOTTA	Rødbrun uglassert brent leire.
THENARDITT	Mineral. Naturlig forekommende Na_2SO_4 . Kan foruten å være fargeløst, også være gulaktig, brunlig og rødlig i farge.
TILSLAGSMATERIALE (til mørtel)	Kornede materialer som ikke reagerer kjemisk med de øvrige materialer i mørtel, og som ikke deltar aktivt i mørtelens herdningsprosess.
TRASS	Porøs eller tett, som regel hvit-grålig farget bergart av vulkansk opprinnelse som vesentlig består av pimpestein med jevne bruddstykker av forskjellige mineraler.
VÅTLESKING	Se kulekalk.

DEL 2: KLIMASKAPSTESTER AV PUSS OG KALKSTEIN I SUR NEDBØR, OG KOMBINERT MED TILFØRSLER AV SO₂ OG NO₂

1 INNLEDNING

Prosjektet "Miljøvirkning på kulturhistoriske pussede overflater og karbonatholdig bygningsstein" startet våren 1988. Arbeidet er finansiert dels gjennom NAVF og dels gjennom instituttets egne midler.

Prosjektets innledningsfase er rapportert april 1989 (O. Anda, 1989). Den foreliggende rapport er en videreføring av prosjektet, og en har således benyttet det samme prøvematerialet som ble tillaget i innledningsfasen (puss- og kalksteinsprøver).

Også i dette arbeidet dreier det seg om grunnleggende studier for å oppnå nødvendige basiskunnskaper på området. Fremdeles gjenstår mye, og det er ønskelig å fortsette arbeidet, hvilket også ligger i prosjektets tekst som har en klar praktisk rettet slagside.

2 PRØVENE OG FORSØKSOPPLEGG

En har anvendt følgende mørtler ved forsøkene: K-100 (100% tørr kalk, Ca(OH)₂), C-100 (100% tørr Portland-ement), KC-50/50 og KC-35/65. Tallene angir vektprosent tørt bindemiddel. Ved til-laging av mørtel bruker en volumbegrepene (O. Anda, 1989).

En har også testet kalkstein fra Oslo-området (ortocerkalk), ubehandlet, slipt og polert overflate. Den slipte overflaten er behandlet med 80 mesh slipepapir.

Under forsøk med sur nedbør og SO₂ ble erosjonen målt ved kjemisk bestemming av Ca-innholdet i det vann som overrislet prøvene.

I de senere forsøk med kombinasjon av NO_2 og SO_2 ble også konsentrasjonene av SO_4^{2-} , NO_3^- og NO_2^- bestemt. Prøvestykkene som er anvendt er kvadratiske med sider 1 dm. Tykkelsen varierer noe mellom 1 cm og 2 cm. Under eksponering og prøvetaking er de plassert med helling ca. 45° . Stativet for festing av prøvene er endret noe fra tidligere forsøk (O. Anda, 1989). En har gjort festingen til stativet noe enklere. Noen prinsipiell forskjell er der ikke.

Oppsettingen gjør det mulig å sammenligne de ulike materialtypers reaksjoner på omgivende miljø. Det er imidlertid ikke tilstrekkelig utredet i hvilken grad og på hvilken måte måleresultatene kan danne basis for erosjonsberegninger på reelle byggflater. Dette krever forsøk på bygg og representerer naturlige oppgaver i en eventuell videreføring av prosjektet.

I alle klimaskapsforsøk har temperaturen vært 20°C og luftfuktigheten (når det ikke regner) 90% (RH). Regnvannet er laget av ionevekslet vann justert til ønsket pH ved hjelp av en blanding like deler kons. (96%) H_2SO_4 (p.a.) og kons. (65%) HNO_3 (p.a.). Ved gassdoseringene ble det, hvis ikke annet er nevnt, brukt pH 4 på regnvannet. Dette tilsvarer ca. $0,85 \mu\text{g SO}_4\text{-S}$ og $0,30 \mu\text{g NO}_3\text{-N}$ pr. ml regnvann, hvilket er normale S- og N-mengder i norsk bakgrunnsregnvann.

Gasskildene var permeasjonsrør for NO_2 og trykk-gassflaske med reduksjonsventil for SO_2 . For SO_2 hadde en kontinuerlig konsentrasjonskontroll i skapet. Men for NO_2 måtte en anvende manuell stikkprøvekontroll med bobleflaske. Dette forsinket arbeidet en god del, da en her måtte bruke prøve/feile-metoden når en skulle innstille ønsket NO_2 -nivå.

Alle klimaskapsforsøk med gasstilførsel ble avsluttet med et "regnvær" med varighet 20 min. Regnvannet ble dosert og forstøvet gjennom 5 dyser i skapets tak, og vannet som rislet over prøvene ble samlet opp i plastposer under hver enkelt prøve. Regndoseringen var ca. 8 000 ml eller ca. 8 mm pr. m^2 pr. 20 min. Tabell 1 viser gjennomsnittlig oppsamlet regnvannsmengde

pr. prøve pr. forsøk. I parentes er nevnt min.- og maks.-verdi. Særlig ekstreme verdier er utelatt.

Tabell 1: Oppfanget regnvannsmengde (ml) for de enkelte prøvetyper. Basis for tallmaterialet er tabell B2.

Prøvetype	Antall prøver midlet	Oppsamlet regn (min.-maks.)	Oppsamlet regn (ml) pr. dm ²
K-100	27	93 (53-135)	93
KC-50/50	36	105 (38-162)	105
KC-35/65	39	67 (16-140)	67
C-100	14	76 (30-110)	76
Kalkstein, ubehandlet	13	56 (35-80)	107
Kalkstein, slipt	14	56 (21-105)	179
Kalkstein, polert	13	49 (27-88)	162

Det er nærliggende å tro at den ru pussflaten holder tilbake mer vann enn kalksteinsflatene, og at dette for så vidt også antydes i tabell 1. En ser imidlertid at nedbørmengdens fordeling i skapet er svært "ujevn". Kolonnen helt til høyre i tabell 1 vil således gi mm. nedbør pr. prøve ved å dividere oppgitte tall med 10. En kan derfor ikke bruke tabellen til å rangere prøvenes vannabsorpsjon.

3 UNDERSØKELSER MED SURT REGN

Prøvene ble forhåndsbehandlet ved neddypping i destillert vann i 1/2 t. De våte prøvene ble så satt inn i klimaskap. Regnvær og prøvetaking ble straks satt i gang. En testet slik ved pH 5, 4 og 3 med samme forbehandling mellom hver gang. Tabellene 2 og 3 gir i konsentrat resultatene av henholdsvis puss- og kalksteinsprøvene. Basis for tallmaterialet er tabell B1.

I feltperioden på NILU's tak på Lillestrøm hadde en noen frostdøgn bare under forsøk 7(28.10.). Når det gjelder Sarpsborg stod prøvene ute sammenhengende i tre uker, fra 31.10. til 20.11.88. I denne perioden hadde en mange døgn med frost, og det falt totalt lite nedbør. Alt avrenningsvannet kom således i

midtre uke. Denne uke hadde temperaturer under null i ca. halvparten av tiden.

Pussprøvene

Tabell 2: Ca-tap angitt som $\mu\text{g/ml}$ overrislet vann (ref. tabell B1 og B2). Middelerverdier av antall angitt i parentes. Feltprøvene er fra tidsperioden 27.09.-28.10.88 (Lillestrøm) og 31.10.-20.11.88 (Borregaard).

Pusstype	$\mu\text{g Ca/ml}$ ved pH 5	$\mu\text{g Ca/ml}$ ved pH 4	$\mu\text{g Ca/ml}$ ved pH 3	Feltresultater ($\mu\text{g Ca/ml}$)	
				pH 4-4,7 Lillestrøm	pH ~ 3,45 Borregaard
K-100	5,7 (7)	8,0 (4)	22,7 (8)	17	58
KC-50/50	9,4 (12)	11,4 (6)	25,2 (2)	30	108
KC-35/65	9,7 (12)	9,2 (6)	23,8 (12)	33	58
C-100	4,6 (4)	6,0 (2)	16,9 (4)	9	26
Middelalderpuss*	5,6 (6)	5,5 (4)	13,2 (6)	25,4 (pH 4,05-4,3)	

* I midlet antall er trukket fra laveste og høyeste verdi pga. ekstremverdier.

Slutninger:

- Tabellen viser størrelsesorden på konsentrasjonen av kalsium i regnvann med pH 5, 4 og 3, overrislet pussprøver i 45° L. Den midlere overrislingslengde er 5 cm.
- Vi får generelt et mye høyere Ca-tap i felt enn det klimaskapstestene skulle tilsi. Det er nærliggende å tro at dette skyldes virkningen av ulike gasser og oksiderende og katalyserende forhold i uteluft.
Løsrivelse av korn fra testmaterialet vil lettere finne sted ved ute-eksponering. Dette kan også gi forhøyede Ca-verdier. Datagrunnlaget er for lite til å vurdere betydningen av frost.
- Det ble registrert liten effekt om pH i nedbøren faller fra 5 til 4. Under pH 4 får vi en kraftig løsning av pussen og ved pH 3 er den mer enn fordoblet.

- Ved pH 5 og 4 løser C-100 seg litt mindre enn K-100, men begge disse er mer motstandsdyktige enn KC-pussene. I felt er dette bildet enda tydeligere, unntatt for KC-35/65 hvor sementinnholdet tydelig vil dempe angrepet ved de forhold en har på Borregaard.
- Middelaldersk puss (fra Olavs kloster, Bispegården, Oslo) var vanskelig å reprodusere og ga ikke entydige svar, men ved pH 3 var løseligheten sterkt forhøyet.
- Det er en tendens til at KC-35/65 klarer seg noe bedre overfor sur nedbør enn KC-50/50.

Kalkstein (ortocerkalk fra Oslo)

Tabell 3: Ca-tap angitt som $\mu\text{g Ca/ml}$ overrislet vann (ref. tabell B1).

Ortocerkalk: Type overflate	$\mu\text{g Ca/ml}$ ved pH 5	$\mu\text{g Ca/ml}$ ved pH 4	$\mu\text{g Ca/ml}$ ved pH 3	Feltresultater Lillestrøm pH 4,05-4,30
Naturlig, ubehandlet	0,56 (5)	0,84 (3)	5,5 (5)	7,2
Slipt m/80 mesh	0,29 (6)	0,77 (3)	4,3 (6)	4,3
Polert	0,35 (5)	0,69 (2)	5,4 (5)	2,3

- Kalksteinen er atskillig mindre løselig i surt regn enn de testede pusstyper.
- Også for kalkstein er tallene for feltprøvene mye høyere enn for klimaskapsprøvene.
- Kalksteinen viser klart høyere oppløsning ved pH 4 enn pH 5. Ved pH 3 skjer en drastisk økning på samme måte som for puss.
- For feltprøvene har en registrert en øket oppløselighet med øket overflateruhet. Men siden antallet målinger er noe mangelfullt, er konklusjonen noe usikker.

- Slipt og polert stein er av samme bergartsstykket. En ser at ruhetsforskjeller ikke gir større mengde oppløst Ca.

4 UNDERSØKELSER I SO₂/NO₂-HOLDIG ATMOSFÆRE

Tabell 4 representerer et konsentrat av alle gassmålingene. Tallene er middelerverdier av antallet angitt i parentes (ref. tabellene B2 og B3). Noen få tall som synes helt urimelige, er holdt utenfor. Prøvene er forhåndspreparert ved henstand i vann (pH 4) i 1/2 t, og deretter plassert vannmettet i klimaskap. Etter 2 døgn eksponering ved omtrentlig romtemperatur og RH=90% ble prøvetaking foretatt ved overrisling av forstøvet vann med pH 4 (simulert regn).

Tabell 4: Midlet Ca-tap (µg/ml) ved overrisling av regn (pH 4) på puss og kalkstein, inkludert dosering av SO₂ og NO₂, samt i kombinasjon. Eksponeringstid var 2 døgn dersom ikke annet er nevnt.

Gassdosering µg/m ³	Materialer (antall)						
	K-100	KC-50/50	KC-35/65	C-100	Kalkstein ¹		
					Ubeh.	Slipt	Polert
0 (regn, pH 4) ⁴	8,0 (4)	11,4 (6)	9,2 (6)	6,0 ² (2)	0,84 (3)	0,77 (3)	0,69 (2)
SO ₂ : 114 ³	7,0 (2)	9,9 (3)	12,6 (2)	8,5 (1)	1,7 ¹ (4)	1,1 ¹ (5)	0,40 ¹ (6)
SO ₂ : 492 ⁵	7,8 (4)	11,4 (6)	28,3 ² (3)	13,1 (1)	2,3 (2)	0,70 (1)	0,40 (2)
NO ₂ : 95-100	8,0 (4)	7,6 (5)	12,6 (4)	4,3 (1)	0,71 (2)	0,53 (2)	0,49 (2)
NO ₂ : 480-580	6,8 (2)	9,2 (2)	11,9 (5)	6,3 (2)	0,74 ¹ (2)	0,64 ¹ (2)	0,31 ¹ (2)
SO ₂ /NO ₂ : 100/~50	10,4 (2)	12,6 (2)	13,0 (3)	7,7 (2)	1,4 (1)	0,66 (1)	0,49 (1)
SO ₂ /NO ₂ : 100/~100	13,3 (2)	21,7 (2)	13,7 (3)	18,6 ² (2)	1,3 (1)	0,68 (1)	0,57 (1)
SO ₂ /NO ₂ : 540/310	10,4 (2)	24,4 (1)	13,8 (3)	16,8 (2)	1,6 (1)	0,52 (1)	0,74 (1)
SO ₂ /NO ₂ : 500/409	22,8 (2)	30,9 (2)	17,0 (3)	23,9 ² (2)	1,9 (1)	1,4 (1)	0,85 (1)
SO ₂ /NO ₂ : 500/468	22,1 (2)	40,8 (2)	21,8 (3)	34,0 (2)	2,2 (1)	1,4 (1)	0,79 (1)
SO ₂ /NO ₂ : 500/888	23,4 (2)	35,7 (2)	31,7 (2)	23,1 (1)	2,7 (1)	0,72 (1)	0,85 (1)

1) Verdier som gjelder ulike eksponeringstider er her inkludert. Tydelige virkninger av eksponeringstidens varighet er her ikke observert.

2) Dårlige paralleller.

3) For kalkstein varierte de målte SO₂-konsentrasjonene mellom 106 og 125 µg/m³.

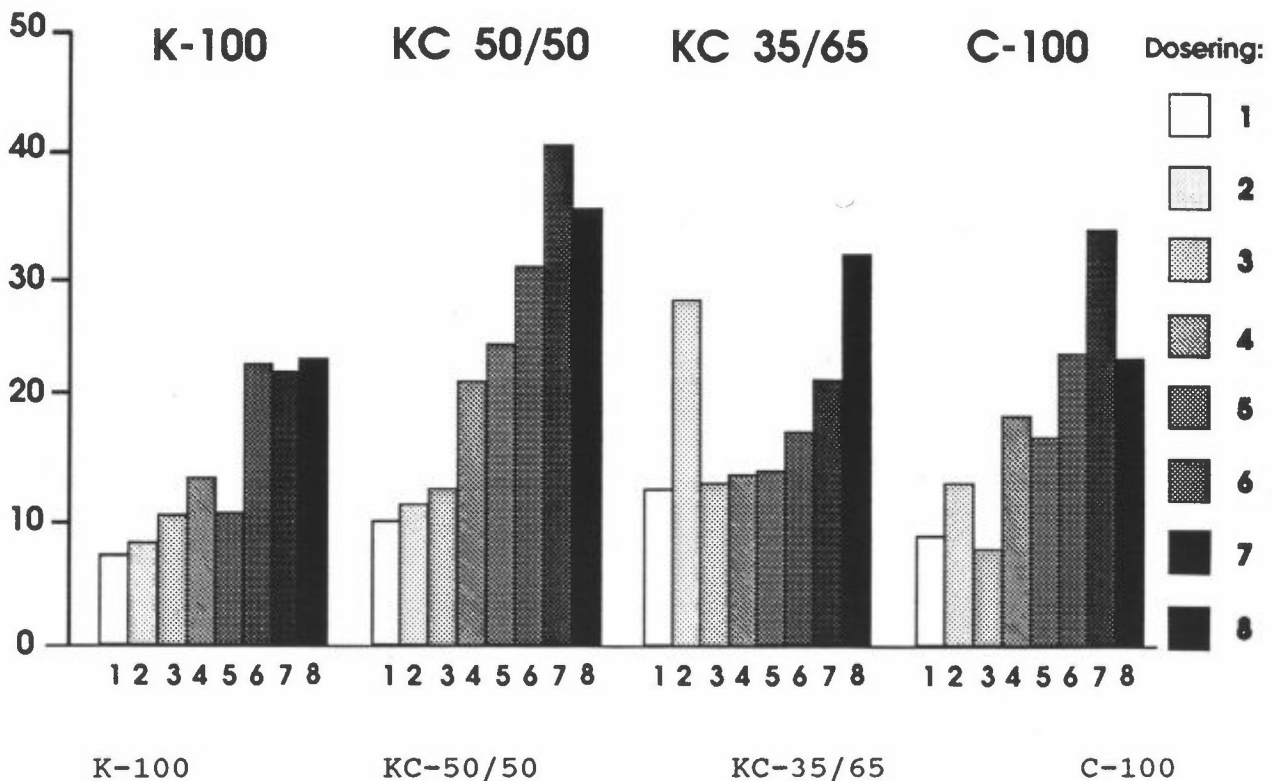
4) Ingen eksponeringstid utover regndoseringstidens varighet.

5) For kalkstein mellom 418-492 µg/m³.

Konklusjoner trukket hovedsakelig på grunnlag av tabell 4:

- En har under disse forsøk ikke sett noen virkning på Ca-tapet på pussene K-100 og KC-50/50 ved henstand i SO₂- (opp til 492 µg/m³) og NO₂- (opp til 580 µg/m³) kontaminert luft etterfulgt av regn (pH 4), sammenlignet med bare regn (pH 4).
- For puss med mye sement KC-35/65 og C-100 tyder forsøkene på en økning av lettere løselige Ca-salter ved opphold i SO₂-atmosfære, og effekten blir større ved høyere konsentrasjon. Tallmaterialet er imidlertid ikke godt nok til å tallfeste økningens størrelse.
- For KC-35/65 har en fått en liten økning i Ca-tap ved henstand i NO₂-kontaminert luft. Det har imidlertid ikke økt med økende NO₂-konsentrasjon. Generelt må en likevel si at for NO₂ har en gjennomgående ikke kunnet registrere noen effekt på Ca-avrenning etter påfølgende regn med pH 4, og hvor eksponeringstiden har vært opptil 3 døgn. Dette gjelder for både puss- og steinprøvene.
- Kombinerer en SO₂ og NO₂ får vi et noe økt Ca-tap i forhold til bare nedbør (pH 4) for alle pussene ved SO₂/NO₂-doserings på henholdsvis 100 µg/m³ og 50 µg/m³. Ved å øke NO₂-mengden til SO₂-nivået, fås en kraftig stigning i Ca-tap. Ved gassnivåer på 500 µg for hver av gassene kan det således dreie seg om en tredobling av Ca-tapet relativt til tapet ved bare nedbør (pH 4). Se for øvrig figur 1.
- Økt NO₂-nivå utover SO₂-nivået ga ikke større effekt, dvs. bildet ble uendret, bortsett for KC-35/65 hvor en fortsatt kunne registrere en kraftig økning.
- Totalt sett kan en si at de "rene" pussene er bedre enn kombinasjonspussene i de testene som er utført. C-100 synes å stå noe bedre mot surt regn enn K-100, men sistnevnte klarer seg vel så bra under påvirkning av SO₂ og NO₂. Det

Ca-tap av puss ved eksp. for ulike gasser/kombinasjoner



Horisontal linje = Ca-tap v/bare regn, pH 4.

1 Dosering SO_2 114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

2 Dosering SO_2 492 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3 Dosering SO_2/NO_2 100/~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

4 Dosering SO_2/NO_2 100/~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

5 Dosering SO_2/NO_2 540/310 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6 Dosering SO_2/NO_2 500/409 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

7 Dosering SO_2/NO_2 500/468 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

8 Dosering SO_2/NO_2 500/888 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figur 1: Ca-tap av puss ved eksponering for ulike gasser og kombinasjoner.

er vanskelig å skille KC-typene, men det kan se ut som KC-50/50 tåler bedre SO_2 mens KC-35/65 tåler best kombinasjonen SO_2/NO_2 (se figur 1).

- For kalkstein er prøveantallet ofte enda lavere enn for puss. Bare en prøve er faktisk det vanligst forekommende. Konklusjonene blir derfor usikre. Det generelle bilde er imidlertid at angrepet eller oppløseligheten av kalksteinen er atskillig mer beskjedent enn for puss. Eksponeringer med SO_2 og NO_2 hver for seg har gitt øket avrenningstap av Ca for ubehandlet kalksteinstype for bare SO_2 -økning. Ellers har det ofte vært slik at en har sett en tendens til

nedsatt effekt. Dette kan imidlertid være tilfældigheter eller usikkerheten i prøvetakingsmetoden. En har her for få målinger til å dra pålitelige slutninger.

- For kalkstein kan en observere øket Ca-tap i avrenningsvannet ved kombinasjonen SO_2/NO_2 . Økningen er imidlertid ikke dramatisk, og heller ikke like entydig. For SO_2 og NO_2 i omtrentlig like mengder kan det være snakk om en fordobling i noen tilfeller i forhold til eksponering i gassene hver for seg. En ser videre at øket ruhet har gitt øket Ca-tap.

Tabell B4b viser konsentrasjoner av SO_4^{2-} (oppgitt som $\mu\text{g S/ml}$), NO_3^- (som N) og NO_2^- i avrenningsvannet fra de enkelte prøvene. Regnvannsprøver (blindprøver) fra skapet er også tatt, og $\text{SO}_4\text{-S}$ varierer mellom 0,87 og 1,45 $\mu\text{g/ml}$ (middel 1,07 $\mu\text{g/ml}$), $\text{NO}_3\text{-N}$ varierer mellom 0,30 og 0,44 $\mu\text{g/ml}$ (middel 0,34). Når det gjaldt NO_2 -verdiene lå de stort sett under deteksjonsgrensen. "Ubrukt" regnvann hadde $\text{SO}_4\text{-S}$ -verdi på 0,86 $\mu\text{g/ml}$ og $\text{NO}_3\text{-N}$ 0,29 $\mu\text{g/ml}$.

Bemerkelsesverdig var de relativt høye nitrittverdiene for KC-50/50. Dette har vi ingen forklaring på.

For øvrig får vi så lite nitritt og nitrat i avrenningsvannet at en kan se bort fra det i denne sammenheng, og bare konstatere at det aller meste av Ca i avrenningsvannet er bundet som sulfat og sannsynligvis bikarbonat. En kunne videre ikke se at vannet inneholdt nevneverdig sulfitt.

Dersom alt Ca var bundet som sulfat, ville Ca/S være ca. 1,25 vektmessig.

Tabell 5 viser Ca:S for serien X-Å. En ser at Ca er overrepresentert i praktisk talt alle prøver, og til dels ganske mye. Der hvor angrepet har vært størst er forholdstallet nærmest det "teoretiske". Der hvor Ca-tapet er lite er gjerne Ca/S høyt.

Det betyr at en relativt stor del av Ca da ikke løses som sulfater, men sannsynligvis hovedsakelig som bikarbonat, litt karbonat og muligens som hydroksid fra rester av uherdet binde-middel.

Tabell 5: Ca/S i avrenningsvann fra de ulike prøvene.

	SO ₂ /NO ₂ (µg gass pr. m ³) ¹					
	100/~50 (80)	100/~100 (25)	540/310	500/409	500/468	500/888
K-100	5,55 (2)	2,75 (2)	4,3 (2)	1,9 (2)	1,75 (2)	1,80 (2)
KC-50/50	3,55 (2)	1,75 (2)	1,9 (1)	1,6 (2)	1,50 (2)	1,45 (2)
KC-35/65	2,20 (3)	2,10 (3)	2,3 (3)	1,8 (3)	1,60 (3)	1,50 (3)
C-100	2,35 (2)	1,40 (2)	1,5 (2)	1,5 (2)	1,35 (2)	1,40 (1)
Middel	3,40	2,00	2,50	1,70	1,55	1,54
Kalkstein, ubeh.	1,9	1,7	1,4	1,1	1,4	1,2
Kalkstein, slipt	2,6	1,9	2,1	1,1	1,5	1,3
Kalkstein, polert	3,3	2,3	2,1	1,0	1,8	1,3
Middel	2,6	2,0	1,9	1,1	1,6	1,3

1) SO₂-nivået er målt med en kontinuerlig gassmonitor, mens NO₂ er målt med bobleflaske umiddelbart før avslutning av hvert forsøk. NO₂-kilden er permeasjonsrør. I de to første tilfeller har en imidlertid valgt å holde seg til vektdifferanse av disse rør før og etter dosering. I parentes i kolonneoverskrift står målt konsentrasjon.

5 TESTING AV ULIKE FORHÅNDSPREPARERINGER

En har forsøkt å forhåndspreparere prøvene etter tre forskjellige prosedyrer:

1. Henstand 1/2 t i destillert vann. Deretter anvendt i vannmettet tilstand.
2. Henstand 1/2 t i vann (pH 4). Deretter anvendt i vannmettet tilstand.
3. Som 2, men anvendt i tørket tilstand.

Konklusjoner ut fra tabell 6 kan være noe vanskelig å trekke, men visse indikasjoner kan gis:

- For K-100 observeres ingen klar forskjell ved de ulike forbehandlingsprosedyrene.
- For KC-pussen er bildet noe mer uryddig. Ved bare nedbørdosering synes KC-35/65 å gi noe høyere verdier ved alternativ III, dvs. tørr prøve. Det samme gjelder C-100, slik at det kan ha sammenheng ved økende sementinnhold.
- For C-100 får en noe høyere Ca-tap ved bruk av tørr prøve. Særlig kraftig blir virkningen ved kun regndosering, pH 3.
- For middelaldersk puss og kalkstein gir de ulike prosedyrer for det meste små avvik. I noen tilfeller er resultatene lite entydige.
- Hovedkonklusjonen blir at det, men noen få unntak, ikke spiller stor rolle hvilken prosedyre en velger. Vi har stort sett valgt prosedyre nr. 2.

Tabell 6: Ulik forbehandling av prøvene. Prosedyre I, II og III, se for øvrig teksten. Tallene er hentet fra tabell B1 og B2. Tallene for de ulike prøvematerialer representerer Ca-tap pr. ml overrislet vann. I parentes følger antall paralleller.

MATERIALE	I		II		III		II		III		II		III							
K-100	5,7	(4)	23,8	(4)	6,0	(1)	21,1	(2)	5,6	(2)	22,3	(2)	7,9	(2)	7,5	(2)	7,8	(2)	7,7	(2)
KC-50/50	10,3	(6)	27,5	(6)	6,4	(3)	22,8	(3)	10,6	(3)	23,1	(3)	11,7	(3)	12,2	(3)	11,1	(3)	12,1	(3)
KC-35/65	8,7	(6)	24,2	(6)	7,4	(3)	18,9	(3)	13,8	(3)	27,9	(3)	13,6	(3)	13,8	(3)	28,3	(3)	16,0	(3)
C-100	3,8	(2)	13,9	(2)	4,8	(1)	15,0	(1)	6,1	(1)	24,6	(1)	9,2	(1)	11,9	(1)	13,1	(1)	15,6	(1)
Middelalderpuss	6,3	(4)	14,4	(4)	4,8	(1)	13,6	(1)	5,8	(1)	14,0	(1)	11,0	(1)	7,5	(1)	12,9	(1)	7,5	(1)
Kalkstein, ubehandlet	0,46	(3)	3,8	(3)	0,71	(1)	23,5*(1)		0,73	(1)	4,5	(1)	1,8	(1)	1,02	(1)	2,7	(1)	1,39	(1)
Kalkstein, slipt	0,33	(4)	3,7	(3)	0,24	(1)	3,7	(1)	0,20	(1)	4,0	(1)	0,6	(1)	1,05	(1)	0,7	(1)	0,76	(1)
Kalkstein, polert	0,52	(4)	3,6	(2)	0,18	(1)	5,6	(1)	3,53*(1)		3,5	(1)	0,5	(1)	0,75	(1)	0,3	(1)	0,74	(1)
BETINGELSER I SKAP:																				
pH "regn" →	5		3		5		3		5		3		4		4		4		4	
SO ₂ (µg/m ³) →	0		0		0		0		0		0		418		444		492		444	
Eksponert antall døgn →	0		0		0		0		0		0		1		1		2		2	
Referanse (serie) →	A og B				K og L				M og N				I		0		J		P	

* Det er overveiende sannsynlig at disse tall ikke er representative.

6 EKSPONERINGSTIDENS VARIGHET

Det er gjort noen få undersøkelser for å se hvilken virkning forlengelse av eksponeringstiden har på Ca-tapet ved gassdose-ring.

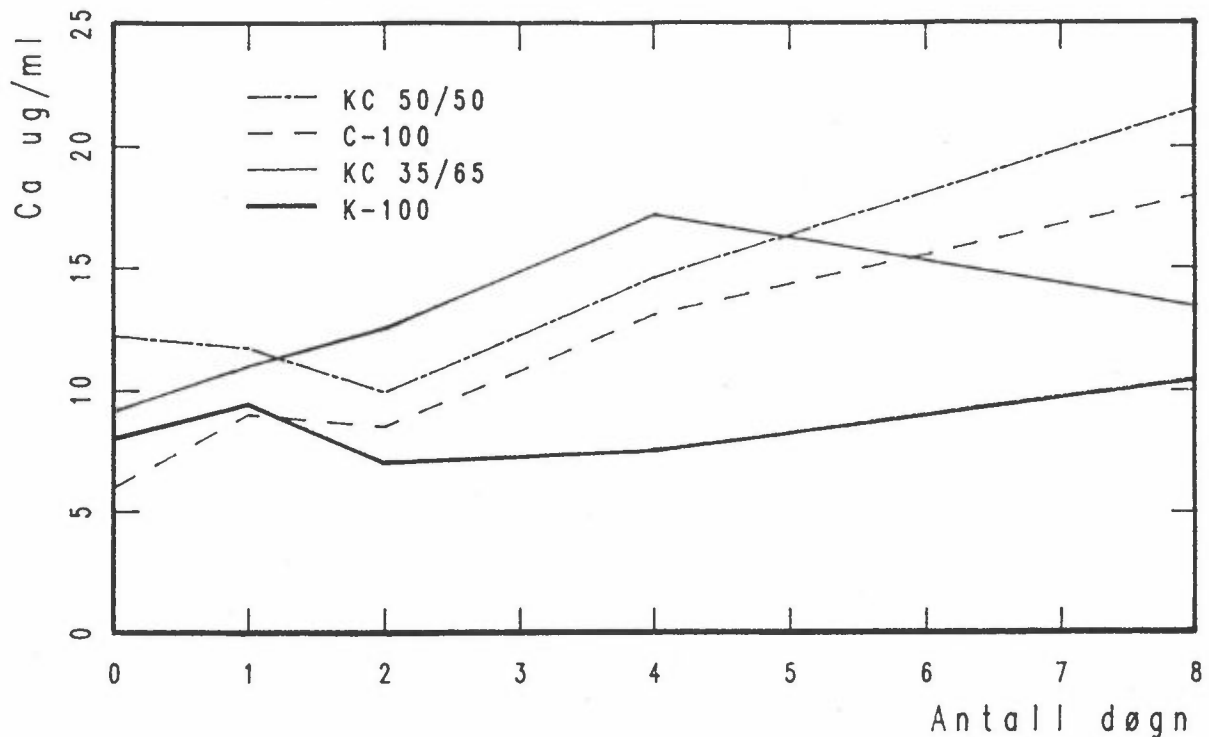
Tabell 7 er en forenklet utgave av tabellene B2 og B3.

Tabell 7: Gjennomsnittlig Ca-tap ($\mu\text{g}/\text{ml}$) for puss og kalkstein ved ulike eksponeringstider i klimaskap (SO_2 -dose-ring). I parentes følger antallet prøver som er midlet.

Ant. eksp. døgn	$\mu\text{g SO}_2$ pr. m^3	Ca-kons. ($\mu\text{g}/\text{ml}$) i overrislingsvannet								Serie	Mrk.
		K-100	KC-50/50	KC-35/65	C-100	Middel-aldersk puss	Kalkstein				
							ubeh.	slipt	polert		
1	113	9,4 (6)	11,7 (8)	11,0 (8)	9,0 (3)	11,2 (2)	1,5 (3)	0,8 (2)	0,3 (3)	E,F,a	Vanlig for- behandling, dvs. 1/2 t i vann pH 4
2	114	7,0 (2)	9,9 (3)	12,6 (2)	8,5 (1)	7,2 (1)	2,4 (1)	10,6 ?	0,3 (1)	G	
4	125	7,5 (2)	14,6 (2)	17,2 (2)	13,1 (1)	24,0 ?	3,3 (1)	0,4 (1)	0,3 (1)	H	
8	106	10,3 (2)	21,7 (2)	13,4 (3)	18,0 (2)	-	1,5 (1)	1,0 (1)	0,8 (1)	b	
1	418	7,9 (2)	11,7 (3)	13,6 (3)	9,2 (1)	11,0 (1)	1,8 (1)	0,6 (1)	0,5 (1)	I	Prøvene er vannmettet ved start
2	492	7,8 (2)	11,1 (3)	28,3 (3)	13,1 (1)	12,9 (1)	2,7 (1)	0,7 (1)	0,3 (1)	J	
1	444	7,5 (2)	12,2 (3)	13,8*(3)	11,9 (1)	7,5 (1)	1,0 (1)	1,1 (1)	0,8 (1)	O	Forbehand- ling som ovenfor, men anvendt i tørr til- stand ved start
2	444	7,7 (2)	12,1 (3)	16,0*(3)	15,6 (1)	7,5 (1)	1,4 (1)	0,8 (1)	0,7 (1)	P	

* Dårlige paralleller.

Funksjonen mellom Ca-konsentrasjonen (gjennomsnittsverdier) og antall døgn eksponering (SO_2) er også vist grafisk i figur 2. Det må bemerkes at spredningen i tallene fra forsøk til forsøk ofte var stor. Figuren gjelder puss. En liknende undersøkelse er foretatt med NO_2 -gass. Ut fra figur 2 ser en at spredningen på tallene til dels er så stor at en vanskelig kan dra så mange sikre slutninger. I store trekk vil en imidlertid kunne gi en del indikasjoner.



Figur 2: Konsentrasjonsendringer av Ca i overrislingsvannet som funksjon av eksponeringstiden av SO_2 . Ca-konsentrasjon ved regn (pH 4) uten SO_2 -dosering er avsatt for X=0.

- Det ser ut som SO_2 gir liten virkning på Ca-løseligheten av K-100 og kanskje også KC-50/50 i regnvann med pH 4. Dette gjelder for eksponering i opptil 4 døgn med påfølgende regnvær i 20 min. I figur 2 er vist ved SO_2 -konsentrasjon på i overkant av $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Men det samme synes å gjelde ved $\sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Selv etter 8 døgn er virkningen på avrenningsvannets Ca-innhold ubetydelig for K-100.
- For C-100 og KC-50/50 har vi fått ca. en fordobling av Ca-tapet ved eksponering fra 1 til 8 døgn.
- For KC-35/65 er resultatene vanskelige å tyde. Opptil 4 døgn hadde en et jevnt stigende Ca-tap, men så faller tapet etter 8 døgns eksponering (figur 2).
- Eksponering i SO_2 -holdig atmosfære med forskjellig varighet synes ikke å gi entydige resultater for den testede

kalkstein når det gjelder Ca-tap i overrislet vann (pH 4). Virkningen synes imidlertid ikke å være stor.

- Forsøk med NO₂-gass istedenfor SO₂ tyder på at det ikke skjer noen tydelig endring i Ca-avrenningen ved eksponeringsforlengning fra 1 til 2 døgn (se tabell B3).

7 REPRODUSERINGSFORSØK

Det ble kjørt forsøk i klimaskap med prøver av K-100 som var tillaget på tre forskjellige tidspunkter, og lagret på ulike måter.

Tabell 8 viser hvilke prøver som ble brukt, og hvilke resultater en oppnådde etter 2 døgn med SO₂-nivå på 500 µg/m³ og med avsluttende regnvær (pH 4). Det oppsamlede regnværet ble analysert på Ca.

Tabell 8: Reproduseringsforsøk med K-100 hvor prøvene er laget på forskjellige tider og hvor lagringsbetingelsene har vært forskjellige.

Prøvebeskrivelse	Dato for tillaging	Ca-tap i µg/ml	Middelverdi
Referanse*	21.04.88	12,6	12,6
Referanse	21.04.88	12,6	
Lagret inne	21.04.88	10,1	13,8
Lagret inne	21.04.88	17,4	
Eksponert ute ca. 1 år	21.04.88	10,1	14,2
Eksponert ute ca. 1 år	21.04.88	18,3	
Lagret inne	08.10.88	11,5	13,9
Lagret inne	08.10.88	16,3	
Eksponert ute ca. 1 år	08.10.88	16,2	15,2
Eksponert ute ca. 1 år	08.10.88	14,1	
Lagret inne	25.10.88	40,1?	20,6
Lagret inne	25.10.88	20,6	
Eksponert ute ca. 1 år	25.10.88	16,1	16,7
Eksponert ute ca. 1 år	25.10.88	17,2	

* Referanseprøvene er de prøvene som har vært benyttet under hele prosjektet.

Sammenlignet med tidligere kjøring er Ca-tapsnivået høyere denne gang. En har ingen plausibel forklaring på dette.

En kan ikke trekke sikre slutninger av dette ene forsøket, men enkelte indikasjoner kan en få.

De ikke-anvendte prøvene viser et gjennomgående høyere Ca-tap enn referansene. Det kan dreie seg om størrelsesorden 30%. Dette kan muligens komme av at referanseprøvene har vært utsatt for vann med pH 3 og kombinasjonene SO_2/NO_2 som kan ha ført til en kraftigere utvasking av utløsbart Ca.

Dette kan også være en viktig grunn til at de "ferske" prøvene viser mindre overensstemmende paralleller. For øvrig synes det ikke å være noen vesentlig forskjell om prøvene har vært lagret inne eller eksponert ute. Et lite spørsmålstegn må en imidlertid sette ved prøvene laget 25.10.88 som viser forhøyede verdier. Årsakene kan være manglende herding. Tillagingsmetoden kan også være en forklaring. Denne "prøvegenerasjon" ble ikke laget i former, men i store flak som ble skåret i biter på 10x10 cm. Etter eksponering ute har imidlertid disse prøvene vist omtrent samme Ca-tapsnivå som de andre prøvene.

8 FOREKSPONERING

En rekke pussprøver med ulik tillagningsdato er eksponert på NILUs tak. Prøvene ble satt ut 6.6.1989. Etter ca. 1 1/2 år ble det ved besiktning konstatert at prøvene i mange tilfeller var svært medtatt. Prøvene var alle skråstilt, og det var et gjennomgående trekk at øvre kant ble sterkest angrepet. Angrepene ga seg uttrykk i oppsmuldring. Oppsmuldringen syntes å øke med kalkinnholdet.

Den siste K-100 tillagningen ble utført uten at prøvene ble pakket godt ned i separate former, men skåret opp fra et stort flak. Dette ga prøver av ulik pakningsgrad, og det var tydelig

at prøver med dårligst pakningsgrad var nesten fullstendig oppsmuldret under foreksponeeringen.

Dette viser med all tydelighet hvor viktig den rent håndverksmessige siden av arbeidet er for kvalitet, og det viser også hvor viktig det er å standardisere prøvetillagning.

Forsøk med kalkstein har vist at det ikke nødvendigvis er noen sammenheng mellom overflatens ruhet og avrenningsvannets innhold av Ca i ikke-forurenset luft. I tabell 8 ser en at K-100-prøvene tillaget 25.10.88 og forekspontert ikke entydig gir høyere Ca-avrenning. Dette kan bety at en har samme forhold her som for kalkstein. I så fall vil en måtte kunne trekke den konklusjon at Ca-mengden i avrenningsvann fra pussprøver ikke forteller oss noe om pussens egentlige kvalitative tilstand, dvs. hvordan det totale miljøet har virket på den. Dette behøver ikke bety at analyse av Ca i avrenningsvannet er uten viktighet, men at det er nødvendig med en supplerende parameter, kanskje flere.

9 FREMTIDIGE ARBEIDSOPPGAVER

En har mange ubesvarte spørsmål igjen i tilknytning til erosjon av puss, selv om en nå har fått et godt kunnskapsgrunnlag som en kan bygge videre på.

Nedenfor følger faktorer vi vet for lite om, og som det ville være viktig å undersøke nærmere.

- Finne parametere som beskriver nedbrytningen bedre enn bare Ca-tapsmålinger.
- Nedbørtypens betydning for svekkelse av pussen, eksempelvis slagregn, yr, sludd mm.
- Løselighet av puss som funksjon av dens alder.

- Betydningen av relativ fuktighet for tørravsetningen på pussflater.
- Utvikling av bedre prøvetakingsutstyr for overrislingsvann, standardprosedyre.
- Utvikling av klimaskaptester for puss. (Hvordan skal prøvene se ut. Belastningsprogrammet).
- Katalyseprosesser på pussoverflaten. (Oksidasjon av SO₂ i nærvær av sot, ozon, mm.).
- Saltforekomster på overflaten. (Identifikasjonsmetoder, dannelse, tilførsel og vandring).
- Betydningen av fryse/smelte-syklus. (Fysisk svekkelse, sårbarhet overfor forurensninger). Også i kombinasjon med forurensningsbelastninger.
- Undersøkelse av underlag og belegningsmidler (impregneringsmidler, maling) med henblikk på økning av pussens "levetid". Dette er alene et meget stort arbeidsfelt.

VEDLEGG

Tabeller.

Tabell B1¹: pH-forsøk i tidsperioden 30.05.-07.06.1989.
 "Regntid": 10 min. Prøvene mettet med destillert vann ved innsetting. Bestemt Ca-tap.

MATERIALE	Serie A						Serie B					
	pH 5		pH 4		pH 3		pH 5		pH 4		pH 3	
	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml
1) K-100	71	4,90	64	6,80	68	22,70	73	4,60	68	7,50	66	24,50
2) K-100	54	6,10	56	7,80	49	25,20	58	7,30	53	9,80	48	22,60
3) KC-50/50	54	10,00	53	10,80	51	27,70	59	7,70	74	9,70	58	27,20
4) KC-50/50	32	11,50	34	15,50	31	29,90	42	12,30	42	15,50	37	30,80
5) KC-50/50	67	10,20	3,5	7,50	59	25,90	68	10,10	68	9,60	50	23,70
6) KC-35/65	55	7,90	58	6,80	75	22,90	86	5,00	75	6,70	69	19,60
7) KC-35/65	31	9,00	16	9,80	8	28,90	36	11,40	31	12,30	31	21,40
8) KC-35/65	49	8,30	50	9,40	42	27,80	43	10,50	45	10,00	48	24,80
9) C-100	40	3,69	58	3,77	52	13,70	51	3,88	43	8,20	42	14,10
10) Middeltalderpuss*	12	6,80	13	6,50	11	16,00	15	5,00	16	4,50	16	23,30
11) Stein**, ubeh.	47	0,36	45	1,06	45	11,50	30	2,72	29	6,50	26	4,40
12) Stein**, slipt	23	0,33	27	0,76	26	7,30	17	0,34	21	8,90	18	4,30
13) Stein**, polert	24	0,2	24	0,63	26	10,90	17	0,33	15	0,74	17	3,61

MATERIALE	Serie C						Serie D					
	pH 5		pH 4		pH 3		pH 5		pH 4		pH 3	
	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml
1) K-100												
2) K-100												
3) KC-50/50												
4) KC-50/50												
5) KC-50/50												
6) KC-35/65												
7) KC-35/65												
8) KC-35/65												
9) C-100												
10) Middeltalderpuss*	18	4,10	17	15,30	16	9,30	18	9,20	16	3,52	15	9,00
11) Stein**, ubeh.	27	0,58	19	0,80	20	3,89	16	0,43	20	0,66	19	3,08
12) Stein**, slipt	15	0,35	12	0,89	14	3,54	20	0,30	14	0,66	16	3,24
13) Stein**, polert	14	0,60	9	19,70	10	3,60	12	0,43	11	16,10	10	21,60

* Middeltalderpussen er fra Bispegården i Oslo. Prøvenes lengder i dreneringsretning er 8,5 cm.

** Kalkstein, ortocer. Prøvenes lengder i dreneringslinjen er henholdsvis 7,5, 8,2 og 8,2 cm.

1) Prøvenes nummerering er ikke nødvendigvis den samme for parallellene fra serie til serie.

Tabell B2: SO₂-doseringsforsøk i klimaskap i tiden 11.09.-09.10.1989¹. Seriene avsluttes med "regn" i 20 min. Ca-konsentrasjonen i avrenningsvannet (Ca-tapet) er bestemt.

	Serie E		Serie F		Serie a ¹		Serie G		Serie H		Serie b ¹		Serie I		Serie J	
	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml
Dosering SO ₂ (µg/m ³) :	112		122		106		114		125		106		418		492	
Doseringstid (ant. døgn):	1		1		1		2		4		8		1		2	
pH på "regn" :	4		4		4		4		4		4		4		4	
MATERIALE	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml
1) K-100	134	6,2	110	11,3	115	8,5	83	7,5	84	7,0	135	11,2	125	8,1	99	7,6
2) K-100	93	7,4	105	13,5	90	9,6	82	6,4	53	8,0	91	9,3	100	7,7	93	7,9
3) KC-50/50	135	8,5	162	15,0	47	13,7	115	8,3	130	16,0	38	20,2	53	11,0	158	8,5
4) KC-50/50	98	11,5	90	14,8	55	11,8	79	9,2	50	13,2	13	23,1	84	12,7	72	12,1
5) KC-50/50	115	8,4	100	10,1	-	-	25	12,2	0	-	-	-	99	11,4	145	12,6
6) KC-35/65	51	10,2	110	9,4	58	14,9	102	11,6	95	17,9	102	11,8	110	12,4	49	29,2
7) KC-35/65	103	9,2	110	9,2	87	11,1	75	13,6	72	16,5	48	16,4	69	12,5	38	18,7
8) KC-35/65	0	-	35	13,0	45	11,1	42	26,6	19	28,0	115	12,1	89	15,8	55	37,0
9) C-100	95	9,3	81	7,0	81	10,8	83	8,5	40	13,1	5	19,0	75	9,2	89	13,1
9+) ³											46	17,0				
10) Middeldalderpuss	5	12,5	18	9,7	-	-	32	7,2	14	24,0	-	-	25	11,0	27	12,9
11) Kalkstein, ubeh.	130	1,3	80	2,0	53	1,10	66	2,4	35	3,3	49	1,5	66	1,8	59	2,7
12) Kalkstein, slipt	71	0,4	100	1,1	21	2,80	85	10,6	105	0,4	36	1,0	55	0,6	51	0,7
13) Kalkstein, polert	140	0,2	88	0,3	38	0,50	80	0,3	52	0,3	44	0,8	60	0,5	47	0,3

1) Prøveseriene a) og b) er utført i tidsrommet 6.-18. september 1990.

2) Forbehandlingen av disse prøvene har vært henstand i vann med pH 4 i 1/2 t. Deretter tørket før eksponering. Standard i forsøkene før serie M har vært den samme, men uten tørking. Undersøkelser har imidlertid vist at prøvene vil tørke i alle fall etter 24 t ved 90% RH som er fuktigheten i skapet.

3) 9+ representerer en ekstra parallellprøve.

Tabell B2, forts.

	Serie K		Serie L		Serie M ²		Serie N ²		Serie O ²		Serie P ²	
	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml
Dosering SO ₂ (µg/m ³) :	0	0	0	0	0	0	0	0	444	444	444	444
Doseringstid (ant. døgn):	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2
pH på "regn" :	5	5	3	3	5	5	3	3	4	4	4	4
MATERIALE												
1) K-100	93	6,0	100	22,0	70	6,2	81	22,2	75	7,9	105	10,3
2) K-100	0	-	62	20,2	78	5,0	70	22,4	81	7,0	98	5,0
3) KC-50/50	140	5,9	120	21,8	120	10,7	96	24,7	92	10,0	105	14,0
4) KC-50/50	135	6,4	130	20,7	105	9,6	64	21,6	105	15,1	120	11,0
5) KC-50/50	145	7,0	130	25,8	92	11,5	130	22,9	125	11,5	220	11,2
6) KC-35/65	37	6,9	24	16,8	78	11,0	54	32,4	42	12,6	125	14,9
7) KC-35/65	130	7,0	140	20,4	21	13,7	62	24,8	54	12,9	215	9,9
8) KC-35/65	36	8,4	16	19,4	10	16,7	53	26,5	44	15,8	26	23,1
9) C-100 9+) ³	110	4,8	30	15,0	96	6,1	44	24,6	93	11,9	95	15,6
10) Middeldalderpuss	34	4,8	35	13,6	43	5,8	30	14,0	24	7,5	53	7,5
11) Kalkstein, ubeh.	56	0,71	52	23,5	54	0,73	52	4,5	52	1,02	61	1,39
12) Kalkstein, slipt	44	0,24	39	3,65	50	0,20	40	3,97	35	1,05	47	0,76
13) Kalkstein, polert	50	0,18	36	5,6	30	3,53	27	3,50	38	0,75	48	0,74

1) Prøveseriene a) og b) er utført i tidsrommet 6.-18. september 1990.

2) Forbehandlingen av disse prøvene har vært henstand i vann med pH 4 i 1/2 t. Deretter tørket for eksponering. Standard i forsøkene for serie M har vært den samme, men uten tørking. Undersøkelser har imidlertid vist at prøvene vil tørke i alle fall etter 24 t ved 90% RH som er fuktigheten i skapet.

3) 9+ representerer en ekstra parallellprøve.

Tabell B3: NO₂-doseringsforsøk i klimaskap i tiden 31.11.-22.12.1989. Seriene avsluttes med "regn" (pH 4) i 20 min. (90% RH). Forbeholdet 1/2 t i vann (pH 4). Vannmettet ved start. Ca-konsentrasjonen i avrenningsvannet er bestemt.

	Serie Q		Serie R		Serie S		Serie T		Serie U		Serie V		Serie W	
	(120)-85		(120)-90		-95		~100		-670		-480		-580	
Dosering NO ₂ (µg/m ³) :	1		1		2		2		3		1		2	
Doseringstid (ant. døgn):	1		1		2		2		3		1		2	
MATERIALE	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml	"Regn" ml	Ca µg/ml
1) K-100	56	9,0	60	8,5	70	7,7	56	7,6	24	9,5	81	6,3	78	6,9
2) K-100	87	8,2	59	8,5	59	8,4	64	8,1	-	-	80	7,3	82	6,7
3) KC-50/50	56	11,6	75	9,5	94	8,5	125	7,1	100	10,7	96	8,5	76	9,3
4) KC-50/50	76	10,3	142	6,8	48	9,6	120	6,7	95	8,5	96	7,9	78	10,0
5) KC-50/50	125	7,2	115	6,7	130	6,3	-	-	-	-	-	-	-	-
6) KC-35/65	96	8,3	70	9,5	29	17,8	30	12,6	85	9,0	78	12,0	71	10,2
7) KC-35/65	26	12,1	210	6,0	115	10,4	280	3,85	77	8,8	69	8,2	34	13,4
8) KC-35/65	96	9,4	50	13,8	34	32,2	50	9,6	65	18,0	-	-	49	15,7
9) C-100	96	6,0	20	5,3	13	31,7	0	-	64	6,0	120	7,2	120	7,9
5) C-100							120	4,3	10	30,0	44	8,3	140	4,7
11) Kalkstein, ubeh.	54	0,70	71	0,61	76	0,74	67	0,67	75	0,78	68	0,56	44	0,92
12) Kalkstein, slipt	26	0,68	29	0,58	29	0,55	20	0,50	20	0,75	20	0,76	21	0,51
13) Kalkstein, polert	26	0,53	27	0,46	28	0,55	26	0,43	32	0,46	22	0,30	25	0,31

Tabell B4a: Gassdosering hvor SO_2 og NO_2 er kombinert. Utført i tiden 25.07.-15.08.1989. Seriene avsluttes med regn (pH 4) i 20 min. 90% RH i klimaskapet. Forbehandling: 1/2 t i vann (pH 4). Vannmettet ved start. Eksponeringstid: 2 døgn. Ca-konsentrasjoner i avrenningsvannet er bestemt.

MATERIALE	Serie X		Serie Y		Serie Z		Serie Æ		Serie Ø		Serie Å	
	"Regn" ml	Ca $\mu\text{g/ml}$	"Regn" ml	Ca $\mu\text{g/ml}$	"Regn" ml	Ca $\mu\text{g/ml}$	"Regn" ml	Ca $\mu\text{g/ml}$	"Regn" ml	Ca $\mu\text{g/ml}$	"Regn" ml	Ca $\mu\text{g/ml}$
1) K-100	47	10,2	63	11,5	59	26,8	68	13,0	20	23,7	45	21,2
2) K-100	39	10,6	30	9,3	42	20,0	56	13,5	45	20,4	37	24,3
3) KC-50/50	42	12,2	0	-	24	35,9	34	22,8	27	42,8	27	33,3
4) KC-50/50	71	13,0	30	24,4	37	35,4	44	20,6	48	38,8	57	28,4
5) KC-35/65	99	10,5	63	11,7	35	30,0	58	16,1	58	27,2	61	19,9
6) KC-35/65	42	16,7	23	16,9	26	33,3	33	12,3	32	20,6	26	15,6
7) KC-35/65	38	11,7	42	12,7	105	15,3	68	12,8	95	17,6	82	15,6
8) C-100	91	8,3	100	17,3	0	-	100	14,6	94	30,1	84	30,5
9) C-100	82	7,1	58	16,2	110	23,1	54	22,5	68	37,9	31	17,3
10) Kalkstein, ubeh.	52	1,4	51	1,6	48	2,72	66	1,3	61	2,23	63	1,94
11) Kalkstein, slipt	43	0,66	37	0,52	58	0,72	50	0,68	46	1,39	20	1,39
12) Kalkstein, polert	34	0,49	45	0,74	38	0,85	44	0,57	44	0,79	49	0,85
Dosering SO_2 ($\mu\text{g/m}^3$)	100		540		500		100		500		500	
Dosering NO_2 ($\mu\text{g/m}^3$)	~ 50		310		888		~100		468		409	

Tabell B4b: Mengde svovel og nitrogen i avrenningsvann fra prøvene i tabell B4a. Ionekonsentrasjonene er regnet ut i $\mu\text{g/ml}$.

MATERIALE	Serie X			Serie Y			Serie Z			Serie E			Serie Ø			Serie Å		
	SO ₄ ⁻ (S)	NO ₃ ⁻ (N)	NO ₂ ⁻ (NO ₂)	SO ₄ ⁻ (S)	NO ₃ ⁻ (N)	NO ₂ ⁻ (NO ₂)	SO ₄ ⁻ (S)	NO ₃ ⁻ (N)	NO ₂ ⁻ (NO ₂)	SO ₄ ⁻ (S)	NO ₃ ⁻ (N)	NO ₂ ⁻ (NO ₂)	SO ₄ ⁻ (S)	NO ₃ ⁻ (N)	NO ₂ ⁻ (NO ₂)	SO ₄ ⁻ (S)	NO ₃ ⁻ (N)	NO ₂ ⁻ (NO ₂)
1) K-100	3,0	0,44	0,59	4,7	0,46	0,26	18,0	0,47	0,46	6,7	0,41	0,41	14,1	0,43	0,48	12,0	0,53	0,39
2) K-100	2,5	0,47	0,41	2,5	0,41	0,26	11,1	0,53	0,91	5,0	0,50	0,74	12,6	0,42	0,44	13,5	0,67	0,88
3) KC-50/50	4,0	0,51	1,3	-	-	-	25,2	0,52	4,2	13,2	0,62	2,1	29,5	0,68	3,0	22,0	0,75	2,0
4) KC-50/50	4,9	0,60	2,0	13,9	0,80	4,2	25,9	0,70	3,4	13,0	0,58	1,4	27,3	0,64	2,1	18,7	0,75	2,1
5) KC-35/65	5,3	0,45	0,37	5,8	0,47	0,63	23,0	0,57	1,1	8,5	0,48	0,55	19,2	0,50	0,70	12,3	0,58	-
6) KC-35/65	10,6	0,47	0,70	9,9	0,66	0,60	25,2	0,56	1,7	5,9	0,42	0,64	13,4	0,49	1,2	8,6	0,54	-
7) KC-35/65	5,6	0,46	0,66	5,6	0,46	0,46	9,6	0,47	1,0	8,0	0,39	0,28	11,6	0,44	0,53	9,8	0,58	0,41
8) C-100	4,8	0,35	0,50	12,8	0,43	0,42	-	-	-	11,1	0,41	0,51	24,4	0,46	0,74	23,3	0,65	0,72
9) C-100	3,6	0,29	0,46	11,0	0,49	0,53	17,9	0,43	0,88	17,0	0,45	0,81	28,8	0,52	0,85	11,4	0,62	0,55
10) Kalkstein, ubeh.	1,6	0,36	<0,01	2,0	0,38	0,06	3,1	0,46	0,16	1,6	0,39	0,04	2,5	0,43	0,07	2,6	0,55	0,05
11) Kalkstein, slipt	1,1	0,30	<0,01	1,1	0,32	<0,01	1,4	0,34	0,05	1,2	0,32	<0,01	1,8	0,35	0,04	2,1	0,52	0,03
12) Kalkstein, polert	1,0	0,29	<0,01	1,2	0,34	<0,01	1,5	0,37	0,06	1,1	0,34	<0,01	1,3	0,35	0,03	1,7	0,50	<0,01
Dosering SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	100			540			500			100			500			500		
Dosering NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	~ 50			310			888			-100			468			409		

REFERANSER

- Amorose, G.G. and Fassina, V. (1983) Stone Decay and Conservation. N.Y., Elsevier (Materials Sci. Monographs, 11).
- Anda, O. (1989) Nedbrytning av puss og kalkstein sett i forhold til klima og luftforurensninger (Innledende forsøk). Lillestrøm (NILU OR 22/89).
- Arnold, A. (1984): Determination of mineral salts from monuments, Studies in Conservation, 29, 129-138.
- Arnold, A. und Zehnder, K. (1984): Enaporite und Verwitterung an Bauwerken. Eclogae geologicae helvetiae, 77 (no. 2), 287-300.
- Baedecker, P.A., Edney, E.D., Moran, P.J., Simpson, T.C., and Williams, R.S. (1990): Effects of acidic deposition on materials. State-of-science/Technology. Washington D.C. (National acid precipitation assessment program. Report 19).
- Bernardi, A., Camuffo, D., Del Monte, M., Sabbioni, C., Vioncenzi, S. and Zappia, G. (1985) Weathering of Bronze and Stone Monuments as a Result of both Atmospheric Pollution and Precipitation. I: "The Effects of Air Pollution on Historic Buildings and Monuments". Commission of the European Communities Meeting in Padua. Brussels. (EEC D-G XII/ENV/3/86).
- Broch, T. (1848) Lærebok i bygningskunsten. I. bind. Bygnings-technologien. Christiania.
- Butlin, R.N., Cooke, R.U., Jaynes, S.M. and Sharpe, A.S. (1985) Research on limestone decay in the U.K. I: Vth Int. Congress on Deterioration and Conservation of stone. Lausanne, Switzerland, 25-28 Sept. 1985, pp. 537-546.
- Byggnadsstyrelsen (1984) Kalkputs 2. Historia och teknik - redovisning av kunskaper och forskningsbehov.
- Caner-Saltik, E.N. (1991) Damage to Brickwork by Salt Crystallization. I: NATO-CCMS Pilot Study "Conservation of Historic Brick Structures". Proceedings of the 4th Expert Meeting. Amersfoort, 25-27 Oct. 1990, Berlin, Umweltbundesamt.

CDA & ERL (1987) Cost and benefits of alternative acid rain. Control Strategies. Topic paper IV: Materials XI/415/87 (revised version, April 1987).

Cheng, R.J. and Castillo, R. (1984) A study of marble deterioration at City Hall, Schenestady, New York. J. Air Poll. Contr. Ass., 34, 15-19.

Cooper, T.P. (1989) The Effects of Air Pollution on Historic Buildings and Monuments. Dublin, Commission of the European Communities (EUR No. 11626).

CRC (1988): Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, CRC Press.

Davies, T.D. (1974) Determination of the local removal of sulphur dioxide by precipitation. Geneva, WMO (WMO 368) pp. 567-578.

Del Monte, M., Sabbioni, C. and Vittori, O. (1981) Airborne carbon particles and marble deterioration. Atmos. Environ., 15, 645-652.

ECE (1986) Atmospheric corrosion of materials, including historic and cultural monuments, caused by sulphur and nitrogen compounds and other air pollutants. Draft report by the secretariat.

Fassina, V. (1986) Environmental pollution in relation to deterioration of stone. I: Int. Symp. Air Pollution and Conservation, Rome 15.-17.10.1986.

Feenstra, J.F. (1984) Cultural Property and Air Pollution. Damage to Monuments, Art-objects, Archives and Buildings due to Air Pollution. Hague, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment.

Garland, J.A. (1978) Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. Atmos. Environ., 12, 349-362.

Grennfelt, P. og Schjoldager, J. (1984) Photochemical oxidants in the troposphere: A mounting menace. Ambio, 13, (2), 61-67.

- Grim, W.D. (1983) Natural Stones and Their Deterioration in Facades and Monuments in Munich. I: Proceedings of the International Conference: "Materials Science and Restoration", Munich (September).
- Gütcho, M. (1980): Cement and Mortar Technology and additions. Noyes.
- Haneef, S.J., Dickinson, C., Johnson, J.B., Thompson, G.E. and Wood, G.C. (1990) Progress Report on Development of Laboratory based Testing and Simulation of Dry and Wet Deposition of Pollutants and their Interaction with Building Stone. European Cultural Heritage, 4 (3), 9-16.
- Honeybourne, D.B. and Price, C.A. (1980) Decay Mechanisms in Porous Limestones, Part 1 and 2. SPAB. News, 2, 1-5, 23, 31.
- Husar, R., Patterson, D. and Baer, N. (1985). Deterioration of Marble: A retrospective analysis of tombstone measurements in the New York City area. Research Triangle Park, NC. U.S. Environmental Protection Agency. (E.P.A./600/3-85/018).
- Johansson, L.-G., Lindqvist, O. and Mangio, R. (1986) Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO₂ and NO₂. I: Int. Sym. Air Pollution and Conservation, Rome 15.-17.10.86.
- Keller, W.C. (1978). Progress and Problems in Rock Weathering Related to Stone Decay. I: Decay and Preservation of Stone. E.M. Winkler, ed. , Boulder, CO., Geological Soc. of Am. (Engineering Geology Case Histories, Number 11). pp. 37-46.
- Keuken, M.F., Bakker, F.P., Möls, J.J., Broersen, B. and Slania, J. (1989) Atmospheric deposition and conversion of ammonium to nitric acid on a historic building: A pilot study. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38, 47-62.
- Kucera, V. (1986) Korrosion på byggnadsmaterial. Byggnadskultur, no. 3, 7-12.
- Lindqvist, O., Mangio, R.E., Olsson, L.E. and Rosvall, J. (1986) A case study on the deterioration of stone. I: The Cathedral Well (Domkyrkobrunnen). Göteborg.
- Lindqvist, O. och Rosvall, J. (1986) Air pollution and conservation. Om bevarandet av vårt kulturarv. Byggnadskultur, no. 3, 18-23.

- Lipfert, F.W. (1989) Dry Deposition Velocity as an Indicator for SO₂ Damage to Materials. J. Air Poll. Contr. Ass., 39, 446-452.
- Lipfert, F.W. (1989) Atmospheric damage to calcareous stones: Comparison and reconciliation of recent experimental findings. Atmos. Environ., 23, 415-429.
- Livingston, R.A. and Baer, N.S. (1984) Stone Damage Measured at Historic Buildings and Monuments. I: 77th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. Proceedings. Pittsb., PA.
- Luckat, S. (1981) Quantitative Untersuchung des Einflusses von Störung von Naturalstein. Staub-Reinhalung der Luft, 41, 440-442.
- Mangio, R. (1986) En litteratursammanfatning av luftföroreningars inverkan på byggnadsmaterial i Visby, Gotland: En bedömning av situationen. Göteborgs universitet och Chalmers Tekniska Högskola.
- Martin, A. and Barber, F.R. (1978) Some observations of acidity and sulphur in rainwater from rural sites in Central England and Wales. Atmos. Environ., 12, 1481-1487.
- Martin, A. and Barber, F.R. (1987) Measurements of materials lost from limestone specimens to rain. Central Electricity Generating Board (OED/STM/87/00003/N).
- Masters, L.W. and Wolfe, W.C. (1974) The use of weather and climatological data in evaluating the durability of building components and materials. Wash. D.C. (National Bureau of Standards. TN 838).
- Mursentret (1989) Fasadeutbedring. Reparasjon og vedlikehold av pussete og støpte fasader. Oslo (Anvisning nr. 01, Murkatalogen).
- Novakov, T. (1984) The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry. Sci. Total Environ, 36, 1-10.
- Pühringer, J. (1983): Saltvittring. Saltvandring och saltnedbrytning - en hypotes. Stockholm, Statens råd för byggnadsforskning. (Byggforskningsrådet. Rapport R22).

- Reddy, M.M. (1985) Limestone and Marble Dissolution by Acid Rain. I: Degradation of Materials due to Acid Rain, 20th State of the Art Symposium, American Chemical Society, Virginia.
- Reddy, M.M. and Youngdahl, C.A. (1987) Acid rain and weathering damage to carbonate building stone. Materials Performance, 26, no. 7, 33-36.
- Skiotis, D., Paradellis, T. and Katselis, V. (1981) A survey of catalysts for the oxidation of SO₂ in dusts settled on marble monuments. Clean Air, 15, 13-16.
- Stambolov, T. (1976) The corrosive action of salts. Lithoclastia, 1, 3-8.
- Tröger, W.E. (1979) Optical determination of rock-forming minerals. Part 1 Determinative tables. Stuttgart, E. Schweizerbartische Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).
- Ursin, G.F. (1829). Om kalken og sammes anvendelse. Magazin for Kunstnere og Haandværkere, No. 146 og 147, ss. 193-219.
- Von Jessen, C., Larsen, N.-H., Pihler, M. and Schirinig, U. (19??) Byhuset. Byggeskik i köbstaden. Gyldendal.
- Wayne, R.P. (1985) Chemistry of Atmospheres. Oxford, Clarendon Press.

