

# **Salzschäden an Kulturgütern**

## **Stand des Wissens und Forschungsdefizite**

Ergebnisse des DBU Workshops im Februar 2008  
in Osnabrück

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger



## **Impressum**

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger

Gestaltung: Ri-Con/ Research in Conservation  
Richard-Wagner Straße 9  
30177 Hannover

Umschlagsfoto: Hans-Jürgen Schwarz

Diese Broschüre wurde hergestellt mit Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Rahmen des Förderprojektes Az.: 25937-45

Hannover, September 2009

ISBN 978-3-00-028965-1

# 1 Salze und Salzschäden an Bauwerken

Gabriele Grassegger\*, Hans-Jürgen Schwarz\*\*

\* Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (MPA Stuttgart, Otto-Graf-Institut) Pfaffenwaldring 4, 70569 Stuttgart, jetzt Professur für Baustoffkunde und Bauchemie, Hochschule für Technik/ Stuttgart, Schellingstraße 24, 70174 Stuttgart

\*\* Ri-Con/Research in Conservation, Richard-Wagner-Straße 9, 30177 Hannover

## 1.1 Einleitung

Das Vorkommen und die Verteilung von Salzen an Bauwerken sind wesentlich bei der Beurteilung von Schadensbildern und den dazugehörigen analytischen Arbeiten. Die maßgeblichen Forschungsarbeiten und Ergebnisse aus den Bereichen Denkmalpflege und Forschung im Denkmalschutz von Restauratoren, Bauingenieuren und Naturwissenschaftlern (Geologen, Mineralogen, Chemikern, Physikern etc.) zu diesem Themenkomplex werden hier in einem knappen Überblick zusammengefasst. Dabei zeigt das breite Spektrum der involvierten Fachleute die Interdisziplinarität der Problematik und die weite Streuung des Wissens.

Die nachfolgenden Aspekte werden schwerpunktmäßig behandelt:

- Welche Salze werden beobachtet?
- Wie sind die Salzmischungen zusammengesetzt?
- Wo treten sie auf?
- Erfassung der Salze und Salzschäden
- Wann sind Salze schädlich?

## 1.2 Salzbildende Ionen und Salze am Bauwerk

Als ein guter Indikator, wie ein Problem technisch gesehen und in der Praxis gehandhabt wird, sind die Merkblätter und Normen in dem Bereich anzusehen. Es existieren zwei WTA-Merkblätter, die sich mit der Salzbehandlung auseinandersetzen.

- WTA-MERKBLATT 3-13 01/D „Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen“ (2002)

- WTA MERKBLATT 2-10-06/D „Opferputz“ (2006), hier werden Salzausblühungen und –Belastungen durch Salze behandelt, indem die Salze gezielt in den Opferputz einwandern sollen.



**Abbildung 1: Typische Salzausblühungen auf dem Madonnen-Epitaph im Innenbereich der Bartholomäus-Kirche, Markgröningen (Foto: G. Grassegger, MPA). Das Schilfsandsteinepitaph sitzt unisoliert in der Zone der aufsteigenden Feuchte und wird von Ausblühungen zersetzt, die mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnten:**

- Weiche, feine Nadeln vom Schulterbereich mit sehr hohen Gehalten an Nitronatrit und Nitrokalit neben Spuren von Gips.
- Die harte, weiße Salzkruste unten im Bereich der Gewandfalten verkittet fast die ganze Oberfläche aus zersetztem Schilfsandstein. Sie besteht ca. zur Hälfte aus Gips und dem sehr gefährlichen Hexahydrat
- Die harte Schicht aus Ausblühungen unter der abgedrückten Inschrift rechts am unteren Rahmen setzt sich überwiegend aus Aphtitalit mit etwas Nitronatrit zusammen.

Ein Zitat aus dem WTA-MERKBLATT „Kompressenentsalzung, 2002“ sei an dieser Stelle angeführt:

„Die meisten Ausblühungen an Oberflächen und im Porenraum bestehen überwiegend aus sogenannten „bauschädlichen Salzen“. Bauschädliche Salze sind leichtlösliche, ionare meist anorganische Verbindungen, die in porösen Baustoffen durch mechanische Belastungen im Materialgefüge und/ oder chemische Wirkung zu Schäden führen. (Sie können ungelöst als Salzausblühungen vorliegen oder bereits, durch die Anwesenheit von Wasser, vollständig oder teilweise gelöst sein). Eine allgemeine Angabe bauschädlicher Mindestsalzgehalte kann wegen der Vielfalt der Einflüsse des Baustoffgefüges und der zahlreichen möglichen Salzkombinationen nicht gegeben werden. Dennoch lassen sich aus Praxiserfahrungen und Experimenten Größenordnungen für die Anionengehalte ableiten, ab denen mit einer Gefährdung gerechnet werden kann.“

Wie hier deutlich wird, werden aus Gründen der Praktikabilität, Kostenersparnis für Untersuchungsfälle und auf Grund der zahlreichen Fälle, in denen nur Anionen untersucht wurden, in den Merkblättern immer noch nur die kritischen Anionengehalte aufgeführt. Wie in vielen Studien und praxisnahen Untersuchungen festgestellt wurde, ist es jedoch in der Regel nicht ausreichend, nur die Anionen zu kennen, sondern es ist unerlässlich, Anionen und Kationengehalte bzw. die Salze selbst zu bestimmen (ARNOLD und ZEHNDER, 1990; ZIER, 2002; STEIGER et al., 1998), um

- die Gesamtbelastung/ Gefährdung einschätzen zu können,
- potentielle Salzkristallisationen vorhersagen zu können und
- mögliche Quellen zu identifizieren.

Aus der Tatsache, dass der weitaus größte Teil der bauschädlichen Salze sich aus den Ionen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  zusammensetzt, jedoch in der Standardanalytik meist alle Ionen bis auf Carbonat bestimmt werden, wird schon ersichtlich, dass durch die Standardanalytik von Anionen und Kationen ein wichtiger Teil der Salze nicht erfasst wird. Ersetzt werden kann teilweise die Carbonatbestimmung durch eine Phasenanalytik (durch Röntgenbeugung oder mikroskopisch).

Im Rahmen von Analysenvorgaben für Salzschaeden und der Diskussion der Bewertung der Analysen macht auch BLÄUER-BÖHM (2005) darauf aufmerksam, dass Carbonat-haltige Salze meist analytisch nicht gefunden werden, auch wenn sie in größerer Menge vorliegen, da in den gängigen Analysenverfahren zur Untersuchung auf Salze nicht auf Carbonat untersucht wird. Sie kommt darüber hinaus zu einer ähnlichen Abfolge der Häufigkeit von Anionen und Kationen wie die anderen Autoren und verweist darauf, dass in Einzelfällen auch Li-, P-, Al-, Cu-

haltige Salze gefunden werden können, wenn entsprechende Quellen oder Behandlungen vorliegen.

Von großem Interesse sind die bei höheren Konzentrationen und die beim Erreichen der Fällungsbedingungen tatsächlich gebildeten Salzausblühungen. Wird die Zusammensetzung der Restlösungen und Kristallisate mit einbezogen, geben sie uns einen guten Hinweis auf die ursprüngliche Zusammensetzung der Salzmischungen. Da oft bevorzugt ausgeblühte Salze an Oberflächen - und hier die besonders augenfälligen Ausblühungen - untersucht werden, gilt es, dies bei analytischen Untersuchungen und der nachfolgenden Interpretation zu berücksichtigen. Einen guten Überblick der real gefundenen Salze geben die nachfolgenden Tabellen 1-5 (nach ARNOLD, 1981; BLÄUER-BÖHM, 1996; WTA SCHRIFTENREIHE HEFT 1, 1992; GRASSEGER, 1992).

Die unterschiedliche Verbreitung der Salze ist auf jeweils andere Substrate und abweichende Porenlösungen zurückzuführen. Die von ARNOLD untersuchten Objekte bestehen überwiegend aus Gesteinen, Mörteln und Wandmaleroberflächen im Bereich der Schweiz. ARNOLD (1981) findet verschiedene alkalische Karbonate und führt sie auf die Reaktion mit modernen, alkalischen Baustoffen zurück.

**Tabelle 1: Carbonate**

Name	Formal	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/l] 20°C	Deliqueszenzfeuchte [%RH]
Nesquehonit	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,79 (16°C)	
Lansfordit	MgCO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,76	
Hydromagnesit	Mg <sub>5</sub> [OH(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,40	
Natrit	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	210	
Natron	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	215,2	88,2 (25°C), 97,9 (20°C), 96,5 (15°C)
Thermonatrit	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	330	71 (35°C)
Nahcolit	NaHCO <sub>3</sub>	96	
Trona	Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	130 (0°C)	
Gaylussit	Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O		
Pottasche	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1120	43,2 (25°C)
Kaliumcarbonatdihydrat	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1470	43,2 (20°C)
Kalicinit	KHCO <sub>3</sub>	333	
Paraaluminohydrocalcit	CaAl <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ·6 H <sub>2</sub> O		

**Tabelle 2: Sulfate und sulfathaltige Doppelsalze**

Name	Chemische Formel	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/l] 20°C	Deliqueszenzfeuchte [%RH]
Gips	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,41	
Bassanit	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3	
Epsomit	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	710	91,3% (20°C), 90,3 (25°C) 89,2% (30°C)
Hexahydrat	MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	660	
Pentahydrat	MgSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O		
Starkeyit	MgSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O		
Kieserit	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	684 (100°C)	
Darapskit	Na <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O		
Humberstonit	K <sub>3</sub> Na <sub>7</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O		
Mirabilit (Glaubersalz)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	900	95,6 (20°C), 93,6 (25°C)*
Thenardit	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	162	86,9 (25°C)*
Aphtitalit (Glaserit)	K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
Arcanit	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110	97,6 (20°C)
Glauberit	Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
Hydroglauberit	Na <sub>10</sub> Ca <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> ·6 H <sub>2</sub> O		
Eugsterit	Na <sub>4</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		
Astrakanit (Bloedit)	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		
Schönit (Pikromerit)	K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	250	
Boussingaultit	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	159 (0°C)	
Syngenit	K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,5	
Gorgeyit	K <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O		
Burkeit	Na <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> ,SO <sub>4</sub> )		
Ettringit	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26 H <sub>2</sub> O		
Thaumasit	Ca <sub>3</sub> Si(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> ) ·12H <sub>2</sub> O		

\* nach STEIGER und ASMUSSEN, 2008

**Tabelle 3: Chloride**

Name	Chemische Formel	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/l] 20°C	Deliqueszenzfeuchte [%RH]
Bischofit	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1670	32,8 (25°C), 33,5 (10°C)
Antarcticit	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5360	29,3 (25°C), 33,3 (20°C), 44,3 (0°C)
Halit	NaCl	358	75,3 (25°C), 75,7 (10°C)
Silvin	KCl	344	84,3 (25°C), 86,8 (10°C)
Tachyhydrit	CaMg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O		
Fluorit	CaF <sub>2</sub>	0.016 (18°C)	
Salmiak	NH <sub>4</sub> Cl	374	

**Tabelle 4: Nitrate**

Name	Chemische Formel	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/l] 20°C	Deliqueszenzfeuchte [%RH]
Nitrocalcit	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2660	50,5 (25°C), 53,6 (20°C), 56,5 (10°C)
Nitromagnesit	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	420	51,4 (30°C), 54,4 (20°C), 57,4 (10°C)
Nitronatrit	NaNO <sub>3</sub>	880	74,3 (25°C), 75,4 (20°C), 77,5 (10°C)
Nitrokalit, Niter	KNO <sub>3</sub>	315	93,6 (25°C), 94,6 (20°C)
Nitrammit	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1277	61,8 (25°C) 65 (20°C)

**Tabelle 5: Weitere Salze**

Name	Chemische Formel	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/l] 20°C	Deliqueszenzfeuchte [%RH]
Biphosamit	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	227 (0°C)	
Whewellit	Ca(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) · H <sub>2</sub> O	0,007	
Weddelit	Ca(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) · 2H <sub>2</sub> O		
Formicaite	Ca(HCOO) <sub>2</sub>	162 (0°C)	
Dashkovaite	Mg(HCOO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	140 (0°C)	
Calciumacetat	Ca(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	374 (0°C)	
Calclacit	Ca(CH <sub>3</sub> COO)Cl·5H <sub>2</sub> O		
Thecotrichit	Ca <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cl(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O		

Salze treten in unterschiedlicher Konzentration und Verteilung in Abhängigkeit von der Exposition (innen, außen), des Untergrundes, der Nähe zum Meer (verstärkt NaCl) und anderen Faktoren auf. ALLMANN und KRAUS (2003) haben die Häufigkeit verschiedener Salze während eines Untersuchungszeitraumes von zwölf Jahren zusammengestellt. Ihre in Tab. 6 dargestellten Daten geben gutes Bild über eine regionale Verteilung der Salzphasen. ALLMANN und KRAUS kommen zu der Schlussfolgerung, dass Sulfate und besonders Na-Sulfate mengenmäßig bei weitem dominieren. Die zweithäufigste Gruppe sind Nitrate.

Als typische Milieus, in denen die Salze an Bauwerken auftreten, werden genannt:

- Bei Sulfaten ist es substratabhängig, welche Salze auftreten, wobei das Kation aus dem Untergrund stammt und der  $\text{SO}_4$ -Anteil durch saure Immissionen geliefert wird.
- Nitrate stammen überwiegend aus Dünger und Gülle, am häufigsten ist Nitrokalit, dann folgt Nitronatrit.
- Carbonate treten auf carbonatischen Untergründen oder in Zusammenhang mit der Verarbeitung von zementhaltigen Bindemitteln auf.



**Abbildung 2: Schleierartige, weiße, stark haftende Überzüge auf zementgebundenem Kunststein auf einem Friedhof. Sie bestehen aus Calcit, Trona und Thermonatrit und stellen Auslaugungen der Zementmatrix durch Regenwasser dar. (Foto: G. Grassegger, MPA)**

**Tabelle 6: Quantitative Bewertung von 240 Salzen in 12 Jahren von Mauerwerken (aus ALLMANN und KRAUS, 2003), sortiert nach der Häufigkeit**

Salzmineral	Chemische Formel	Häufigkeit
Arcanit	$K_2SO_4$	1
Bloedit	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1
Boussingaultite	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1
Hydroglauberit	$Na_{10}Ca_3(SO_4)_8 \cdot 6H_2O$	1
Pentahydrat	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	1
Starkeyit	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	1
Gaylussit	$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	1
Hydromagnesit	$Mg_5(OH)(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1
Natrit	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	1
Paraalumohydrocalcit	$CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$	1
-	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	1
Sylvin	KCl	1
Biphosamit	$NH_4H_2PO_4$	1
Eugsterit	$Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	2
Mirabilit	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	2
Picomerit	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	2
Vaterit	$CaCO_3$	2
Burkeit	$Na_4(SO_4)(CO_3,SO_4)$	2
Humberstonit	$K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	3
Darapskit	$Na_3(NO_3)(SO_4) \cdot H_2O$	4
Hydrotalkit	$Mg_6Al_2((OH)_{16},CO_3) \cdot 4H_2O$	5
Thermonatrit	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	6
Syngenit	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	8
Nitronatrit	$NaNO_3$	11
Halit	NaCl	12
Trona	$Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	20
Aphtitalit	$K_3Na(SO_4)_2$	21
Epsomit	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	21
Hexahydrat	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	29
Nitrokalit	$KNO_3$	33
Thenardit	$Na_2SO_4$	95
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	118

## Gipskristallisation auf Baustoffoberflächen durch Immissionen

Das Phänomen, dass durch Immissionen relativ große Mengen von Gips auf Baustoffoberflächen deponiert bzw. zum Teil auch neu gebildet werden, wurde umfangreich untersucht und ist allgemein anerkannt (z.B. NEUMANN et al., 1993). Die Gipskrusten gehen häufig mit starken Verschwärzungen einher, da sie Immissionspartikel verbacken bzw. durch ihre hohe Adsorptionsfähigkeit oder „Mikrokapillarität aufsaugen“. Hierzu gibt es zahlreiche Arbeiten (z.B. NEUMANN, 1994), die folgende Aussagen belegen:

- Gips schädigt manchmal kaum, sondern liegt nur auf.
- In anderen Fällen sitzt er hinter Schalen, die er scheinbar abdrückt oder hinterwandert
- Besonders anfällig sind Carbonatgesteine, deren Oberflächen zum Teil durch Gips ersetzt werden, d.h. es haben tief reichende Vergipsungen statt gefunden. Mineralogisch gesehen handelt es sich um Verdrängungen von Calcit nach Gips.

In einigen Fällen von stark vergipsten Carbonatoberflächen wurden bereits Konservierungsverfahren entwickelt, die den Gips mit erhalten, da sonst die Oberflächen verloren gehen würden (z.B. Dom Halberstadt). Dies zeigt, dass Gips in manchen Situationen als weniger kritisch einzuschätzen ist.

### 1.3 Salzverteilung, Salzanreicherungen

ARNOLD (1981, 1985) und ARNOLD et al. (1989) stellen an zahlreichen Beispielen eine Abfolge der Salzkristallisation bei Mauerwerk mit aufsteigender Feuchtigkeit fest, wie in Abb. 3 gezeigt. Entsprechend der Löslichkeit der vorhandenen Salzsyste-me, des Adsorptionsverhaltens und anderer Faktoren bei der kapillaren Wanderung (auch Diffusion findet statt) entwickeln sich mit der Zeit bei einer Salz-mischung im Mauerwerk Fällungssequenzen. Diese „Fraktionierung“ wird am Mauerwerk abgebildet. So wird meist beobachtet, dass die am leichtesten löslichen Chloride gemeinsam mit den gut löslichen Nitraten die oberste Front bilden und somit am weitesten wandern. In der obersten Zone kommt es meist zu keiner Fällung mehr, da diese Salze so gut löslich sind, dass nur bei starker Trockenheit die Fällungsgrenzen baupraktisch erreicht werden. Umgekehrt treten die schlechter löslichen Sulfate und Carbonate mit höheren Deliqueszenzfeuchten deshalb bevorzugt in den unteren Zonen der aufsteigenden Feuchte auf.

Diese Verteilung der Salze führt zu den von ARNOLD und ZEHNDER (1984) dargestellten Schadenszonen, die an vielen Objekten beobachtet werden können.

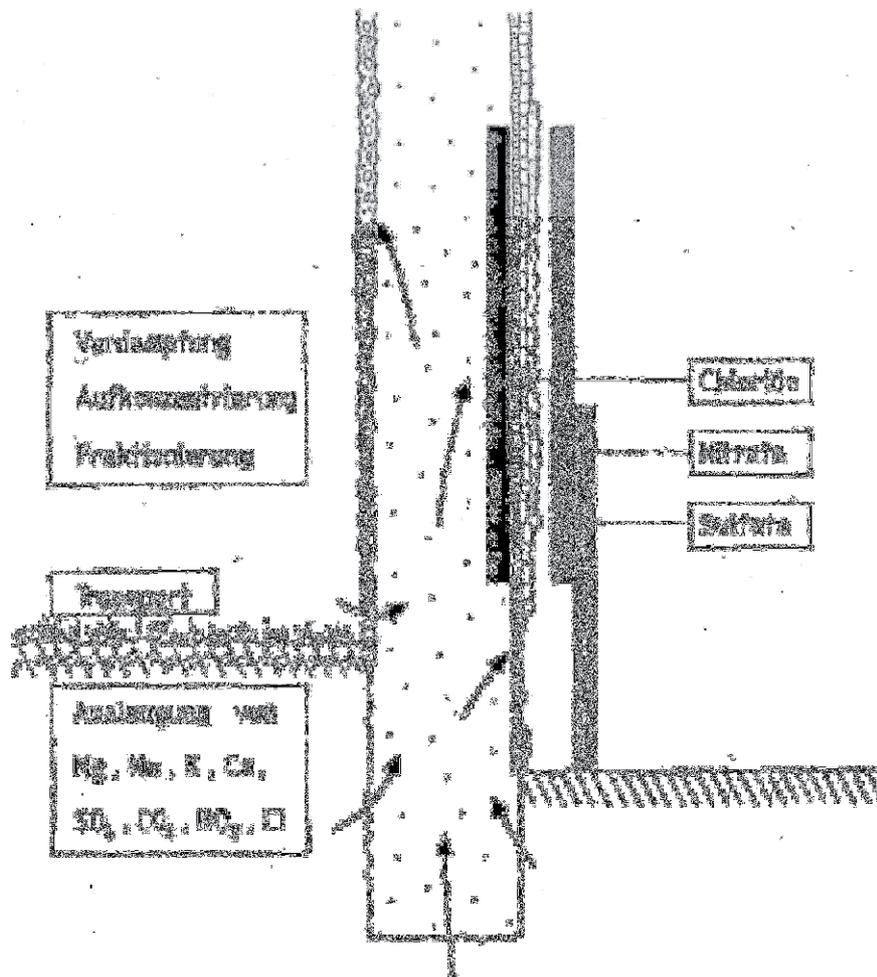


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Ursprung, Transport, Zonierung und Ausfällung von Salzen in verschiedenen Fraktionen am Beispiel des Sockels der Klosterkirche Münstair/Schweiz, rechts Innenraum, links Außenbereich (Zeichnung aus ARNOLD, ZEHNDER und KÜNG, 1989)

#### 1.4 Erfassungen der Salzschäden an Bauwerken.

Salzschäden kartieren FITZNER und KOWNATZKI (1991) als eigenständige Schadensform, die an Bauwerken bevorzugt in Sockelbereichen auftreten oder als Reaktion auf starke Wasserbeeinflussung mit Trocknungsphasen zu beobachten sind. Ein weiterer sehr häufiger Fall sind Wassereinträge und Feuchteschäden an Bauwerken, die fast als Regelfall Salzausblühungen im Rauminnen nach der Trocknung zeigen. Hieraus ergeben sich in Einzelfällen Salz-Kartierungen, bei denen nicht nur das Schadensbild, sondern explizit die Schadenssituation als Ganzes erfasst und kartiert werden, z.B. ETTL (2002) am Salemer Münster. Diese Kartierungen helfen somit bei der Untersuchung neuer Objekte, vorhandene Salzschäden den möglichen Quellen und Ursachen zuzuordnen.

In PETZET (1996) zeigen zahlreiche Beispiele von Wandmalereien mit Salzausblühungen und Vergipsungen, dass die Salzbildung eine der größten Gefahren für Wandmalereien darstellt und häufig zu umfangreichen Verlusten der Malschichten führt. Hierzu gibt es zahlreiche weitere Objektuntersuchungen, die ähnliche Befunde zeigen (z.B. GRÜNER, 1996).

Befunde von GRIMM (1984, 2005) im Rahmen von Untersuchungen auf Friedhöfen zeigen, dass bei Salzschäden - auch bei kleinen Objekten wie Grabsteinen - eine starke Abhängigkeit von der Exposition durch Luftschadstoffe und der Himmelsrichtung bestehen. Besonders betroffen sind meist die feuchten, aufsteigenden Zonen am Sockel der Grabsteine.

Die Messungen von WEISS und GRIMM (1990) und WEISS (1992) konnten auf die große Rolle der teilfeuchten Zustände und von unterschiedlichen Salzbelastungen in Poren bei der Schadensdynamik hinweisen. Diese führen zu Gefügespannungen durch lokal unterschiedliche Expansionen und Kontraktionen, was den Schadensprozess beschleunigt.

Die Erfassung der Salzschäden ist eine Vorbedingung für die gezielte Probenahme für weitergehende Untersuchungen.

## **1.5 Wann sind Salze am Bauwerk schädlich?**

Das WTA MERKBLATT 3-13-01/D „Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen“ (2003) legt auf Grund von zahlreichen Daten und baupraktischen Erfahrungen die in Tabelle 7 aufgeführten ungefähren Grenzen als Richtwerte für eine Behandlungsbedürftigkeit vor. Diese richtet sich in erster Linie nach der bisher gängigen Baupraxis und wird als vorbereitende Maßnahme zum Sanierungsablauf angesehen.

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, werden bei Sulfaten höhere Werte toleriert, wobei es gerade bei den Sulfaten für die Einschätzung der Gefährdung wesentlich ist, ob es sich um Gips oder um Magnesium- oder Natriumsulfate handelt. Aus diesem Grund sind diese Grenzwerte alleine ohne zusätzliche Informationen der vorliegenden Phasen wenig aussagekräftig. Es bleibt dem Fachmann überlassen, aus den Gegebenheiten vor Ort und einer geeigneten Salzanalyse die Schädlichkeit eines vorliegenden Salzsystems einzuschätzen.

**Tabelle 7: Einstufung der Schwere von Salzbelastungen (WTA MERKBLATT 3-13-01/D „Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen“ (2003) und GRASSEGER (2003))**

a)

Nitrat- und Chlorid-Gehalte (Einzelwerte)	
< 0,01 Masse-%	unbelastet
0,01 - 0,1 Masse-%	gering bis mäßig belastet
0,1 - 0,5 Masse-%	mäßig bis stark belastet
> 0,5 Masse-%	sehr stark belastet

b)

Bei <b>Sulfatgehalten</b> können i.d.R. etwas höhere Grenzen toleriert werden, da die Baustoffe selbst Sulfate enthalten können.	
< 0,05 Masse-%	unbelastet
0,05 – 0,5 Masse-%	gering bis mäßig belastet
0,5 - 1,0 Masse-%	mäßig bis stark belastet
> 1,0 Masse-%	sehr stark belastet

## 1.6 Defizite des Kenntnisstandes und der Forschung

Bei der Auswertung der Literatur und praktischen Untersuchungen werden folgende Defizite identifiziert:

Die publizierten Fallstudien betreffen meist bereits vorliegende Schäden, häufig mit erkennbaren Ausblühungen, die gezielt zu Sanierungszwecken untersucht wurden. Salzschnäden in einem Frühstadium, bevor der eigentliche Schaden aufgetreten ist und somit ihre Entwicklungsverläufe, werden selten untersucht. Deshalb sind auch Entwicklungsgeschwindigkeiten, besonders unter realen Bedingungen, häufig nicht bekannt.

Es fehlen oft die sogenannten Null-Proben und Hintergrundvergleichswerte, die zeigen sollten:

- Welche Mengen an Salzen der Baustoff ohne Schadensbild an Hintergrundwerten besitzt bzw. was er selbst „natürlicherweise“ an löslichen Anteilen mitbringt,
- Welche Mengen an Salzen er binden oder absorbieren kann, ohne dass Schäden auftreten.

Systematische Zusammenstellungen der zahlreichen Fallstudien fehlen, aus denen Erkenntnisse im obigen Sinne gezogen werden können.

Aussagen und Abstufungen darüber, wie gefährlich und schadensträchtig welches Salz ist, fehlen oft. D.h. eine Risikoabschätzung, die nach erfolgten Analysen

mögliche wäre, ist z.T. nur schlecht möglich. Dies betrifft die Reaktionen von Einzelsalzen wie auch die von Salzgemischen, bei denen oft nicht bekannt ist, wie die Kristallisation im Gefüge wirklich stattfindet, ob Zwischenphasen auftreten, welchen Einfluss die in der Realität auftretenden Parameter wie T, RH, Luftgeschwindigkeit, Porengröße, Porenoberfläche, deren chemische Zusammensetzung etc. haben.

Dies betrifft besonders die Sprengkraft und das Zerstörungspotential von einzelnen Salzen:

- Können bestimmte Verbindungen u.U. einfach mechanisch entfernt werden und sind eher unbedenklich?
- Sind bestimmte Untergründe besonders sensibel und müssen Salze dort viel kritischer gesehen werden?

Von anderen spannungsinduzierenden Prozessen im Bauwesen weiß man, dass sie sich z.T. gegenseitig kompensieren oder intern abgebaut werden. Derartige mikromechanische Überlegungen fehlen bei den bisherigen Modellen der Schadensmechanismen.

Bezüglich der immissionsbedingten Gipskrusten stellt sich die Frage, ob diese nicht durch den viel geringeren  $\text{SO}_2$ -Eintrag in feuchten Situationen natürlich wieder weggelöst werden bzw. gelöst werden und in poröse Untergründe als eine Art sekundäre Kontamination einwandern können.

Es fehlen alle Techniken, die möglicherweise die Salzaufnahme hemmen können, nachdem sich die Hydrophobierung in vielen Fällen selbst als problematisch erwiesen hat.

Obwohl sich in den letzten Jahren immer mehr die Analyse von Kationen und Anionen durchgesetzt hat, besteht bei der Interpretation der Ergebnisse noch ein erheblicher Nachholbedarf. Dies beruht einerseits darauf, dass z.B. Carbonat in der Regel nicht bestimmt wird und auch das Interpretationshilfsmittel der Modellierung von Salzgemischen noch weit davon entfernt ist, bei vielen Salzsystemen die Wirklichkeit abzubilden (vgl. Kapitel Modellierung).

## 1.7 Literatur, Referenzen

- ALLMANN R., KRAUS K. (2003): Salze in Historischem Mauerwerk, *Ber. Dt. Min. Gesell., Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 15, 1, 5-6.
- ARNOLD A., KÜNG A. (1985): Crystallisation and habits of salt efflorescences on walls. Part I: Methods of investigation and habits. - In: 5th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne, 25-27.9.1985, 255-267.
- ARNOLD A., ZEHNDER K. (1984): Evaporite und Verwitterung an Bauwerken, *Eclogae geol. Helv.*, 77, 2, 287-300
- ARNOLD A. (1981): Salzminerale in Mauerwerken. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 61, 147-166
- ARNOLD A. (1981): Salzsysteme in Mauerwerken. - In: Oel H. (Hrsg.), Sitzung des Arbeitskreises "Naturwissenschaftliche Forschung an Kunstgütern aus Stein", 20-47, Dortmund.
- ARNOLD A. (1985): Moderne alkalische Baustoffe und die Probleme bei der Konservierung von Baudenkmalern. - In: "Natursteinkonservierung", Int. Koll. , 21.-22.5.1984 in München, Arbeitsheft 33, Bayr. Landesamt f. Denkmalpflege, 152-161.
- ARNOLD A., ZEHNDER K., KÜNG A. (1989): Verwitterung und Erhaltung von Wandmalereien (Salzverwitterung-Raumklima-Konservierung). - In: Schweizer, Villinger (Eds.): Methoden zur Erhaltung von Kulturgüter, 63-70; Bern Stuttgart, Verlag Haupt.
- ARNOLD A., ZEHNDER K. (1990): Salt weathering on monuments. - In: Advanced workshop analytical methodologies for the investigation of damaged stones, 14-21 September 1990, Pavia
- BLÄUER-BÖHM C. (1996): Praktische Hinweise zur Vorgehensweise bei der Untersuchung und Beurteilung von salzbelasteten Baudenkmalern. - In: Petzet M. (Hrsg.), Salzschäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Band 78, 39 - 52
- BLÄUER-BÖHM C. (2005): Quantitative Salt Analysis in Conservation of Buildings. *Restoration of Buildings and Monuments - Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege*, 11, 6, 409-418
- ETTL H. (2002): Generelle Zustands- und Schadensaufnahme an den Fassaden. - In: Das Salemer Münster, Befunddokumentation und Bestandssicherung an Fassaden und Dachwerk, Hrsg. Landesdenkmalamt Baden –Württemberg, Arbeitsheft 11, S. 75-86.
- FITZNER B., KOWNATZKI R. (1991): Klassifizierung der Verwitterungsformen und Kartierung von Natursteinbauwerken. - In: Sneathlage, R. (Hrsg.): Jahresberichte Steinzerfall - Steinkonservierung, 1 - 1989, 1-13, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

- GRASSEGGER G. (1992): „Die Ergebnisse des Steinkonservierungsprogramms in Baden-Württemberg“, interne Studie für das Landesamt für Denkmalpflege B.-W. und das WM, Ergebnisdarstellung des Steinkonservierungsprogramms B.-W., unveröffentlichter Bericht.
- GRASSEGGER G., (2003): Neues Merkblatt: WTA-Merkblatt 3-13-01/D „Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und andern porösen Baustoffen mittels Kompressen“. - In: Leitner H., Laue S. und Siedel H. (Hrsg.): Mauersalze und Architekturoberflächen, S. 154-157, Hochschule für Bildende Künste (HfBK), Dresden, Klingenberg Buchkunst Leipzig.
- GRIMM W.-D. (1984): Zur Verwitterung von Natursteinen insbesondere bayrischer Provenienz. *Geologica Bavaria*, 86, Oberflächennahe Mineralische Rohstoffe von Bayern, 507-550.
- GRIMM W.-D. (2005): Historische Friedhöfe als Untersuchungsobjekte zur Verwendung, Verwitterung und Restaurierung von Denkmalgesteinen. *Z. dt. Ges. Geowiss.*, 156/1, S. 103-128.
- GRÜNER F. (1996): Alteration of wall paintings affected by soluble salts. *Otto Graf Journal*, Vol. 7 (1996), FMPA/Stuttgart (Hrsg), 145 - 161.
- LEITNER H., LAUE S., SIEDEL H. (Hrsg.) (2003) : Mauersalze und Architekturoberflächen, Hochschule für Bildende Künste (HfBK), Dresden, Klingenberg Buchkunst Leipzig.
- NEUMANN H.-H., STEIGER M., WASSMANN A., DANNECKER W. (1993): Aufbau und Ausbildung schwarzer Gipskrusten und damit zusammenhängender Gefügeschäden von Naturwerksteinen am Beispiel des Leineschlösses (Hannover). - In: Snethlage, R. (Hrsg.): Jahresberichte Steinzerfall – Steinkonservierung, 3 -1991, 151 - 167, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- NEUMANN H.-H. (1994): Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner, schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängende Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein. Dissertation Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg. - In: W. Dannecker (Hg.), Schriftenreihe Angewandte Analytik 24, Inst. f. Anorg. u. Angew. Chem. Univ. Hamburg
- STEIGER M., NEUMANN H.-H., GRODTEN T., WITTENBURG C., DANNECKER W. (1998): Salze in Natursteinmauerwerk – Probenahme, Messung und Interpretation. - In: Handbuch Naturwissenschaft und Denkmalpflege: Natursteinkonservierung II (Snethlage R., ed.). Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 61–91.
- STEIGER M., ASMUSSEN S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and the generation of stress. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4291–4306
- WEISS G., GRIMM W.-D. (1990): Rasterelektronenmikroskopische Detektion von Eis in Sandsteinen mit Hilfe der Kryopräparation. - In: Grimm W. - D. (1990):

- Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. Bayr. Landesamt für Denkmalpflege, Arbeitsheft Nr. 50, München, 95 - 104.
- WEISS G. (1992): Die Eis- und Salzkristallisation im Porenraum von Sandsteinen und ihre Auswirkung auf das Gefüge unter besonderer Berücksichtigung gesteinspezifischer Parameter. *Münchner Geowiss. Abh.*, Reihe B, Heft 9, 118 S. (und Diss. FB Geologie, LMU München), Verlag Friedrich Pfeil.
- WTA MERKBLATT 3-13-01/D(2003): Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen, Deutsche Fassung. Stand 04.02.2003. Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V. -WTA-, Referat 3 Natursteinrestaurierung (Hrsg.), Fraunhofer IRB Verlag
- WTA-MERKBLATT 2-10/06/D (2006),: Opferputz, Deutsche Fassung März 2006. Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V. -WTA-, Referat 2 Oberflächentechnologie, (Hrsg.), Fraunhofer IRB Verlag
- WTA-SCHRIFTENREIHE, HEFT 1(1992): Die Rolle von Salzen bei der Verwitterung von mineralischen Baustoffen. Zusammengestellt unter der Leitung von E.W. Nägele.