

Salze im historischen Natursteinmauerwerk

IFS - Tagung 2002

Bericht Nr. 14 - 2002



INSTITUT FÜR
STEINKONSERVIERUNG

IFS



Von den Autoren/innen und dem IFS autorisierte e-Publikation

Mainz, 29.05.2012

Institut für Steinkonservierung e. V.

www.ifs-mainz.de
info@ifs-mainz.de



Salze im historischen Natursteinmauerwerk

Aktuelles zu Herkunft, Schadenswirkung und Restaurierungsmaßnahmen

IFS-Tagung 2002

Bericht Nr. 14 - 2002

Steffen Laue

Verwitterung von Naturstein durch lösliche Salze an wechselfeuchter Luft

1 Einleitung

Die Kristallisation von löslichen Salzen bei sich ändernden Klimabedingungen trägt an vielen Gebäuden zur Schädigung von Natursteinen bei und wurde bereits in vielen Publikationen beschrieben (u.a. ARNOLD, 1992 oder ZEHNDER, 2002).

Salzionen werden in wässrigen Lösungen innerhalb des Porensystem eines Gesteins transportiert. Wo das Wasser verdunstet, konzentrieren sich die Lösungen mit den in ihnen gelösten Salzionen auf, die Ionen können nicht mit dem Wasser verdampfen. Wird die Sättigung der Lösung bzgl. einer Salzart erreicht, kristallisiert dieses. In der Regel vermehrt sich die Salzmenge am selben Ort durch Aufkonzentrierung und weiterer Ausfällung. Das kristallisierte Salz reagiert anschließend auf die sich ändernden Umgebungsbedingungen. Diese Einflüsse aus der Umgebung sind z.B. aufsteigende Feuchtigkeit, die gegebenenfalls neue Salzionen transportieren kann, oder die Feuchtigkeit der Luft, die zu Auflösungsprozessen von Salzen bzw. bei Trockenheit zur Kristallisation neuer Salze aus der Mauerwerkslösung führen kann.

Um die in einem Gestein ablaufenden Verwitterungsprozesse verstehen zu können, sollte also stets das miteinander kommunizierende System "poröses Gestein - Salzlösung - kristallisiertes Salz - Klima" (Abb.1) betrachtet werden. Dieses System befindet sich aufgrund der sich ständig ändernden Umgebungsbedingungen immer in einem Ungleichgewicht, das aber stets bestrebt ist, ein Gleichgewicht herzustellen, d.h. die herrschenden Konzentrationsunterschiede zwischen dem porösen Baumaterial und Umgebung auszugleichen (z.B. Wasseraufnahme und -abgabe, Temperaturunterschiede).

Sind die Parameter dieses Systems hinreichend bekannt, kann anschließend konservatorisch eingegriffen und können geeignete Maßnahmen für die nachhaltige Pflege des zu schützenden Steins eingeleitet werden.

In dieser Arbeit werden zunächst die Parameter, die bei der Salzverwitterung eine Rolle spielen, genannt, bevor anschließend anhand von Fallbeispielen verschiedene Salzverwitterungsprozesse erläutert werden.

2 Das System "poröser Stein - Salzlösung - kristallisiertes Salz - Klima"

2.1 Poröser Stein

Anzahl, Größe und Anordnung von Poren in einem Gestein sind für den Transport einer Salzlösung verantwortlich. Die dabei herrschenden Kräfte sind überwie-

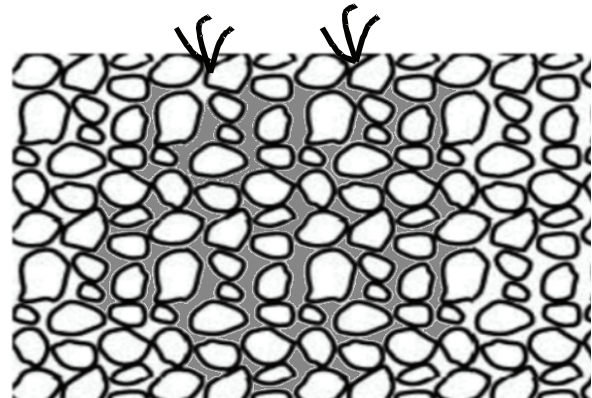


Abb.1: Systems „Poröser Baustoff - wässrige Lösung - kristallisiertes Salz - Klima“ (schematische Darstellung)

gend Kapillarkräfte. Die Anordnung der Poren wird durch das Gefüge eines Bausteins beschrieben (u.a. FITZNER & BASTEN, 1992 oder MIRWALD, 1997).

Die Analyse des Porengefüges sowie Messungen zur Wasseraufnahme und -abgabe eines Bausteins ermöglichen es, die Wassertransportprozesse abzuschätzen. Durchlichtmikroskopie an zweifarbig imprägnierten Dünnschliffen gibt zusätzlich Aufschluss darüber, welche Poren an den Wassertransportprozessen und damit auch an den Ionen transportprozessen teilnehmen (HAMMECKER, 1993 oder LAUE, 1997).

Die Porensysteme der einzelnen Baugesteine sind verschieden und transportieren daher die Feuchtigkeit mit den gelösten Salzionen ganz unterschiedlich. Während beispielsweise viele Sandsteine Wasser gut kapillar transportieren können, besitzen magmatische Gesteine häufig kaum Poren, die kapillar aktiv sind.

Wasser transportierende Natursteine nehmen Salzlösungen auf und transportieren sie. Bei Übersättigung der Salzlösung kristallisieren Salzminerale im Porenraum. Wenn Salze in einem porösen Stein kristallisieren, geschieht dies dort, wo das Wasser mit den gelösten Ionen verdunstet.

Bei kaum Wasser transportierenden Bausteinen (z.B. viele Magmatite, dichte Kalksteine oder Marmore) können Salzionen in gelöster Form nicht oder nur in geringem Maß in den unverwitterten Stein eindringen. In der Regel finden bei diesen Gesteinstypen Salzverwitterungsprozesse im Oberflächenbereich des Steins statt. Erst bei fortgeschrittener Verwitterung (z.B. thermisch induzierter Spannungen im Gefüge) wird bei diesen

Steinen ein Porensystem geschaffen, dass es Salzlösungen ermöglicht, tiefer kapillar in den Stein einzudringen und dort Verwitterungsprozesse auszulösen.

Das Porensystem eines Bausteins ist also ein wichtiger Parameter für die Aufnahme und den Transport von Salzlösungen.

2.2 Salzlösung

Salzionen sind in Wasser gelöst und werden mit der Lösung transportiert. In porösen Bausteinen werden Salzlösungen überwiegend durch Kapillarkräfte transportiert. Die Salzlösungen bestehen in der Regel aus den Anionen SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} sowie aus den Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und NH_4^+ (ARNOLD & ZEHNDER, 1990). Es handelt sich jeweils um Ionengemische, in denen die einzelnen Ionenspezies unterschiedlich stark angereichert sein können. Welche Ionen in welchen Konzentrationen vorliegen, hängt u.a. von der Quelle der Salzionen, den Wassertransportmechanismen, den Lösungs- und Aufkonzentrierungsprozessen sowie von den bereits stattgefundenen Kristallisationsereignissen ab.

In aufkonzentrierten Salzlösungen beeinflussen sich die verschiedenen Ionen durch Wechselwirkungskräfte gegenseitig, was veränderte Kristallisations- und Lösungseigenschaften von Ionengemischen gegenüber reinen Salzsystemen zur Folge hat. (u.a. STEIGER et al., 1998).

2.3 Kristallisiertes Salz

Es gibt ca. 50 verschiedene Mauerwerkssalze, die sich hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften unterscheiden, die in Tabellenwerken (z.B. Handbook of Chemistry and Physics, 1999 oder GMELIN, 1928) oder speziellen Publikationen (ARNOLD & ZEHNDER, 1990 oder BLÄUER BÖHM, 1994) nachgeschlagen werden können. In Tabelle 1 wird eine Auswahl von häufig an Bauwerken kristallisierenden Salzen dargestellt.

Welche Salze kristallisieren, hängt vom Salzionenangebot in der Lösung und von den thermodynamischen Bedingungen (u.a. Temperatur und Wasserdampfpartialdruck) ab. Wichtige Eigenschaften für das Kristallisations- und Auflösungsverhalten sind die Löslichkeit und die Hygroskopizität der Salze.

Die Löslichkeit eines Salzes gibt die maximale Menge des Salzes an, die in einer wässrigen Lösung gelöst werden kann, oder umgekehrt betrachtet, wie hoch die Konzentration an Ionen in der Lösung sein muss, damit das Salz kristallisieren kann. Die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der Salze haben zur Folge, dass Salzionen in porösen Steinen, die Wasser kapillar transportieren können, auch unterschiedlich weit transportiert werden. ARNOLD & ZEHNDER (1990) haben die vertikale Verteilung von Salzanreicherungen in einer Wand in Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit beschrieben. Bei

vertikal aufsteigender Feuchte kristallisieren schwer lösliche Salze zuerst (es werden nicht so viele Ionen benötigt, um die Sättigung der Lösung zu erreichen) und reichern sich in den unteren Bereichen einer Wand an, während leichter lösliche Salze mit der Mauerfeuchte höher kapillar wandern können, da u.a. mehr Ionen für ihre Kristallisation benötigt werden.

Als Hygroskopizität bezeichnet man die Fähigkeit von Salzen, Feuchtigkeit aus der Luft an sich zu ziehen. In der Folge fängt das Salz an zu verklumpen bis es schließlich zerfließt. Das hygroskopische Verhalten beruht auf dem Prinzip der Dampfdruckerniedrigung über Salzlösungen. Ein spezifisches Maß für die Hygroskopizität ist die Gleichgewichtsfeuchte eines Salzes. Sie ist diejenige Luftfeuchte, die sich über der gesättigten Salzlösung einstellen würde und ist – wie die Löslichkeit – temperaturabhängig.

Tabelle 1: Eine Auswahl von häufig an Bauwerken kristallisierenden Salzen mit ihren Löslichkeiten und Gleichgewichtsfeuchten, Daten aus ARNOLD & ZEHNDER (1990) und Handbook of Chemistry and Physics (1999) und der jeweils dort zitierten Literatur, k.A. = keine Angaben in der Literatur, P* = Phasenübergang zu Mirabilit (aus STEIGER & DANNECKER, 1998)

Mineralogischer Name	Chemische Formel	Löslichkeit in g/100ml [T in °C]	Gleichgewichtsfeuchte in % [T in °C]
Calcit	CaCO_3	0,001 [20]	ca. 100
Natrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21,5 [0]	96,5 [15]
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,24 [20]	ca. 99
Hexahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30,3 [20]	k.A.
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	71,0 [20]	86,9 [10]
Thenardit	Na_2SO_4	16,1 [20]	bei ca. 71% P* [15]
Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	11,0 [0]	95,2 [15]
Antarticit	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	536 [20]	33,7 [10]
Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	167 [0]	33,3 [15]
Halit	NaCl	35,7 [0]	75,6 [15]
Sylvin	KCl	23,8 [20]	85,9 [15]
Nitrocalcit	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	266 [0]	54,0 [15]
Nitromagnesit	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125 [0]	55,9 [15]
Nitronatrit	NaNO_3	92,1 [25]	76,5 [15]
Nitrokalit	KNO_3	13,3 [0] 31,6 [20]	95,4 [15]

Beispielsweise löst sich Halit (Natriumchlorid) bei einer Temperatur von 15°C bereits bei einer relativen Luftfeuchte von 75,6% auf, während Sylvin (Kaliumchlorid) erst bei einer relativen Luftfeuchte von 85,9% zerfließen würde (siehe Tabelle 1). Werden die in diesem Beispiel genannten relativen Luftfeuchten aber unterschritten,

würde Sylvin (KCl) unterhalb von 85,9% und Halit (NaCl) unterhalb von 75,6% wieder kristallisieren. Die Gleichgewichtsfeuchte von Halit ist niedriger als die von Sylvin: Halit hat stärkere hygroskopische Eigenschaften als Sylvin.

In der Regel handelt es sich bei Mauerwerkslösungen aber nicht um Salzlösungen mit nur einem Ionenpaar, sondern um Salzionengemische (Kapitel 2.2), was die Vorgänge der Kristallisation und des SichwiederauflöSENS wesentlich verkompliziert. Diese Beobachtungen wurden an verschiedenen Gebäuden gemacht (siehe z.B. ARNOLD & ZEHNDER, 1990, oder Kapitel 4.2). Das Verhalten von Salzionengemischen kann auch thermodynamisch berechnet werden (z.B. STEIGER & DANNECKER, 1995).

Einige Salze können in verschiedenen Hydratstufen auskristallisieren, d.h. Salzionenpaare können unterschiedlich viele H₂O-Moleküle in ihr Kristallgitter einbauen, Beispiele sind Natriumsulfate und Natriumkarbonate. In welcher Hydratstufe sie kristallisieren, hängt von den thermodynamischen Bedingungen des betrachteten Systems ab (am Gebäude sind es u.a. die Klimabedingungen). Natriumsulfate können z.B. als

Thenardit [Na₂SO₄] oder Mirabilit [Na₂SO₄·10H₂O] kristallisieren (siehe auch STEIGER & DANNECKER, 1998). Ein Beispiel für die Kristallisation von Natrium-

sulfaten wird in Kapitel 4.4 vorgestellt. Ein weiteres Beispiel für die Kristallisation von Hydratsalzen ist das System der Magnesiumsulfate Hexahydrat [MgSO₄·6H₂O] und Epsomit [MgSO₄·7H₂O] (SIEDEL, 1997).

2.4 Klima

Aus den oben genannten Wechselwirkungen des miteinander kommunizierenden Systems wird der besondere Einfluss des Faktors Klima deutlich. Während im Laborversuch die Dampfphase über einer Salzlösung von der Zusammensetzung der Lösung bestimmt wird, stehen an Gebäuden relativ kleine Mengen von Salzlösungen in Kontakt mit großen, praktisch unbegrenzten Mengen an Wasserdampf in der Luft. Also spielt die Dampfphase (Luftfeuchtigkeit) - und dadurch auch die Temperatur an Gebäuden - eine entscheidende Rolle und hat Einfluss auf die Ionenkonzentration in der Mauerwerkslösung bzw. auf das kristallisierte Salz.

Grundlagen zu Klimamessungen in historischen Gebäuden werden beispielsweise bei KÜNZEL & HOLZ (1991) vermittelt. Die für ein Gebäude in Bezug zur Salzverwitterung wichtigen Klimaparameter, ihre Erfassung und Auswertung, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Klimaparameter	Ermittlung	Aussagen
Lufttemperatur	Messgeräte: - Thermometer - Thermohygrograph - elektronische Messsysteme und Datenspeicherung	Temperaturschwankungen beeinflussen: - relative Luftfeuchte - Thermisches Dehnen und Schrumpfen Temperatur hat Einfluss auf die: - Gleichgewichtsfeuchte der Salzlösung - Löslichkeit der Salze
Relative Luftfeuchtigkeit	Messgeräte: - Hygrometer - Psychrometer - Thermohygrograph - Elektronische Messsysteme und Datenspeicherung	Schwankungen der relativen Luftfeuchte bewirken: - Auflösen von (hygroskopischen) Salzen (Bildung von Feuchtigkeit → eventuell weitere Lösungsprozesse) - Kristallisation von Salz - Quellen und Schrumpfen bestimmter Baumaterialien
Oberflächentemperatur	Messgeräte: - Temperaturfühler - Infrarot-Thermometer - elektronische Messsysteme und Datenspeicherung	- Oberflächentemperaturverteilung verschiedener Materialien - Ist Lufttemperatur > Oberflächentemperatur findet Kondensation an entsprechender Stelle statt - Bestimmung des kältesten Punktes eines Gebäudes → dort zuerst Kondensation
Absolute Feuchte (Wassergehalt der Luft)	- Berechnung aus Lufttemperatur und Luftfeuchte	In Korrelation mit dem Außenklima ist festzustellen: - Wann findet Feuchteausaustausch mit dem Außenklima statt - Gibt es zusätzlichen Wassereintrag? (z.B. Grundfeuchte)
Taupunkttemperatur	- Berechnung aus Oberflächen-temperatur, Luftfeuchte und Wasserdampf-sättigungsdruck	Unterschreitung der Taupunkttemperatur führt zur Kondenswasserbildung
Grenzwertfeuchte im Oberflächenbereich	- Berechnung aus Lufttemperatur, Oberflächen-temperatur und Luftfeuchte	- Hypothetischer Wert der relativen Luftfeuchte an der Steinoberfläche: → Abschätzen der relativen Luftfeuchte in den Bereichen, wo die Salzverwitterungsprozesse stattfinden In Korrelation mit der Luftfeuchtigkeit: - Feststellen, wann sorptive Wasseraufnahme oder abgabe des Steins stattfindet

Tabelle 2:
Klimaparameter und ihr Einfluss auf salzbelastete Natursteine

3 Untersuchungsmethode zur Erfassung des Kristallisationsverhaltens von Salzen bei wechselnden Klimabedingungen

Mit der zerstörungsfreien Methode „Monitoring von Referenzflächen in Kombination mit Klimamessungen“ lässt sich an einem z.B. mit Naturstein ausgestatteten Gebäude die zum Schadensbild beitragende Wechselwirkung von Salz und Klima ermitteln.

Zunächst ist eine Schadensdokumentation zusammen mit einer Salzkartierung zu erstellen. Diese Dokumentation gibt u.a. Hinweise zur Probenahme.

Sind Salzausblühungen an dem Objekt erkennbar, können diese entnommen und mittels Mikroskopie, Mikrochemie (BLÄUER BÖHM, 1994) oder Röntgendiffraktometrie identifiziert werden. Dadurch ist bekannt, welches auskristallisierende Salz zu dem Schaden an dem Werkstein geführt hat. Eine Probenahme ist aber immer nur eine Momentaufnahme. Das Ergebnis gibt keinen Aufschluss darüber, ob das kristallisierte Salz ein aktuell zur Schädigung beitragendes Salz ist oder ob es eventuell aus einem nicht mehr aktiven Schadensprozess resultiert. Mittels sogenannter Referenzflächen (Beobachtungsfelder) ist es möglich, die Veränderungen der kristallisierenden Salze (Umwandlungen, Neukristallisationen), den aktiven Schadensprozess zu ermitteln. Dazu legt man zu jeder kristallisierten Salzart eine Referenzfläche an, die – eventuell zuvor von Ausblühungssalzen gereinigt - regelmäßig bzgl. Neukristallisationen untersucht werden. In Kombination mit Klimamessungen (siehe Tabelle 2) kann so festgestellt werden, zu welchem Zeitpunkt innerhalb eines Jahres welche Salze unter welchen Klimabedingungen den Schaden auslösen.

Auch wenn keine ausgeblühten Salze an den Schadenszonen sichtbar sind, ist es sinnvoll Referenzflächen anzulegen und diese zu beobachten. Abhängig von dem Ionengehalt der Mauerwerkslösung und von den Umgebungsbedingungen können nämlich zu einem bestimmten Zeitpunkt Salzkristalle auskristallisieren und bestimmt werden.

Sind keine Ausblühungssalze sichtbar und erlaubt die Objektsituation die Entnahme von z.B. Bohrmehl, können in einem wässrigen Auszug der Probe quantitativ die Ionen bestimmt werden. Auch dieses Messergebnis ist lediglich eine Momentaufnahme und aussagekräftig nur für eine bestimmte Stelle des Steins. Es liefert uns aber zusätzlich Informationen über Umfang und Qualität der Belastung des Mauerwerks mit Salzionen. Möglicherweise ist aufgrund der Analyseergebnisse ersichtlich, welche Salzsysteme an der beprobten Stelle kristallisieren könnten. Werden quantitative Salzanalysen in Höhen- und Tiefenprofilen einer Wand erstellt, können Aussagen über die qualitative und quantitative Salzionenverteilung getroffen werden.

Je mehr über die Salzart, -verteilung und -konzentration an bzw. in einem Stein und das Porensystem des Steins bekannt ist, desto besser sind Schadensprozesse nach-

vollziehbar und umso konkreter können die Konservierungsvorschläge für eine nachhaltige Pflege des Steins ausfallen.

Die theoretischen Betrachtungen sollen nun anhand einiger Fallbeispiele näher erläutert werden.

4 Fallbeispiele

4.1 Kristallisation schwerlöslicher Salze an wechselfeuchter Luft

Beispiel: Kristallisation von Gips [$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$] am Brandenburger Tor in Berlin

Das Brandenburger Tor wurde 1789-1791 aus verschiedenen Elbsandsteintypen erbaut. Während bei den Restaurierungen um ca. 1900 schlesische Sandsteine verwendet worden sind, wurde der Wiederaufbau nach dem Zweiten Weltkrieg wieder mit Elbsandsteinen ausgeführt (DAMASHUN & JEKOSCH, 1990). Das Tor ist nach der Wiedervereinigung 1990 gereinigt worden.

Auf der Oberfläche einiger Elbsandsteine der Varietät Cotta waren im Sommer 2000 längliche, teilweise flammenartige, dunkle Bereiche zu beobachten (Abb.2).

Zur Klärung der Genese dieser Verwitterungsphänomene, wurden an 3 verschiedenen Stellen des Bauwerks Bohrkern im Grenzbereich zwischen verfärbten und unverfärbten Bereichen gezogen. Diese Proben wurden mittels Durchlichtmikroskopie von Dünnschliffen und Rasterelektronenmikroskopie im Hinblick auf die Existenz einer Kruste im Oberflächenbereich, auf die Porenstruktur sowie auf die kristallisierten Salze untersucht. Mit der Quecksilberporosimetrie wurde zusätzlich der Porenraum analysiert (ALTENBERGER et al., 2001).

Im Dünnschliff ist eine dunkle Kruste kaum zu erkennen, an einigen Stellen wird lediglich ein dünner schwarzer Film im μm -Bereich sichtbar.

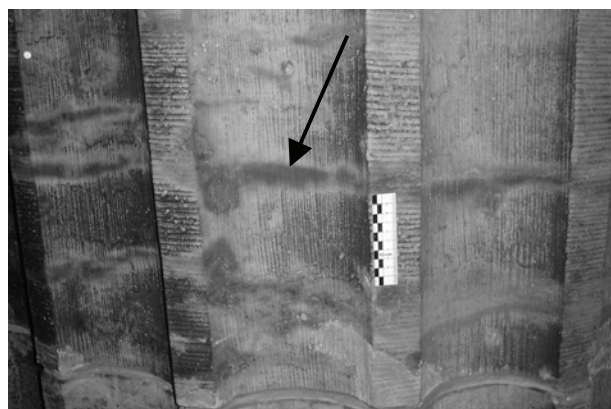


Abb.2: Brandenburger Tor, Westseite, Säule 5, Januar 2001: längliche dunkle Bereiche auf einer bestimmten Varietät des Cottaer Sandsteins

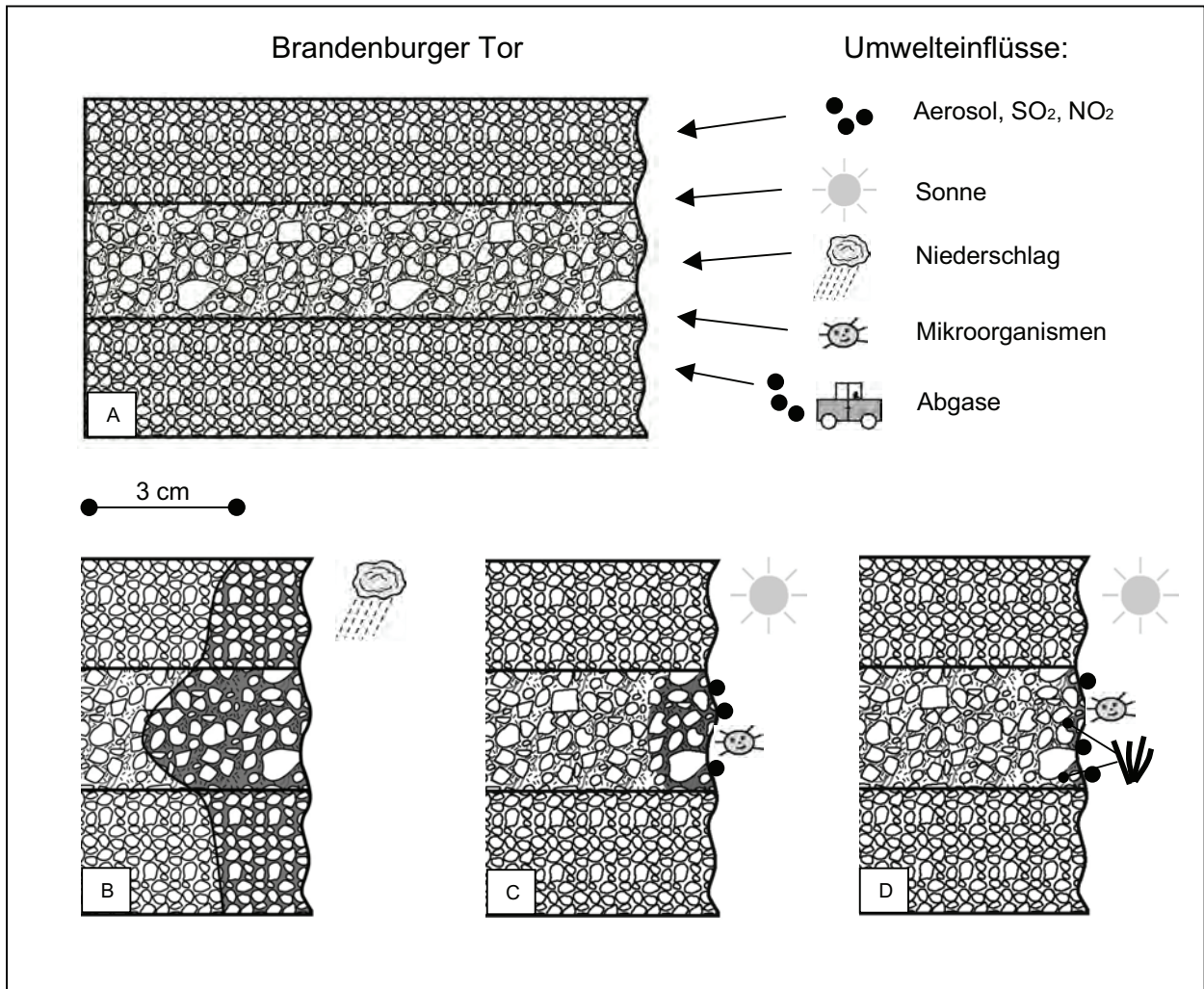


Abb.3: Verwitterungssituation für die untersuchte Varietät des Cottaer Sandsteins am Brandenburger Tor (schematische Darstellung), Erläuterungen siehe Text

Das Porensystem und die Porenfüllung unterhalb der Verfärbungen unterscheiden sich deutlich von denen in den Bereichen, in denen keine dunklen Verfärbungen auf der Oberfläche erkennbar sind. Das bedeutet, dass diese Varietät des Cottaer Sandsteins primär durch verschiedene Gesteinslagen mit unterschiedlichen Mineralgehalten ausgestattet ist.

Die Kornlagen hinter der unverfärbten Oberfläche des Werksteins bestehen aus gut sortierten Quarz-Kornlagen ohne Tonminerale und Fe-Verbindungen. Die Analyse des Porenraums in den hinteren Bereichen des Kerns mit der Quecksilberporosimetrie ergab ein Porenvolumen von 21,6 Vol.%.

Die Bereiche hinter den dunklen Verfärbungen dagegen sind durch schlecht sortierte Kornlagen aus überwiegend Quarz mit einem relativ hohen Anteil an feinkörnigen Tonmineralen und Eisenoxiden bzw. Eisenhydroxiden gekennzeichnet. Als lösliches Salz hat schwerlöslicher Gips [CaSO₄ · 2H₂O] den Porenraum oberflächennah sekundär verdichtet. Der Porenanteil ohne sekundäre Gipskristalle ist in diesen Minerallagen mit 19,8 Vol.% etwas geringer als in den Lagen mit einer unverfärbten Oberfläche. Um dies zu ermitteln wurde der hintere Teil eines Bohrkerns mit der Quecksilberporosimetrie ge-

messen, auf diese Weise ging die sekundäre Verfüllung der vorderen Bereiche nicht in die Messergebnisse mit ein. Darüber hinaus konnte mit der Quecksilberporosimetrie nachgewiesen werden, dass die oberflächlich dunkel verfärbten Kornlagen einen höheren Anteil an kleineren Eingangsporen besitzen. Dies lässt auf ein höheres Feinporensystem in dem verfärbten gegenüber dem unverfärbten Bereich schließen und bestätigt damit die Untersuchungsergebnisse der Dünnschliffmikroskopie.

Im Rasterelektronenmikroskop zeigt sich, dass der dunkle Bereich des Sandsteins zusätzlich durch Flugaschepartikel und mikrobiologische Besiedlungen (Pilzhypphen und Sporen) gekennzeichnet ist.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die beobachteten lagenartigen Verfärbungen der Werksteinoberfläche mit dem Gefüge des Bausteins in Zusammenhang stehen. Verwitterungssituation und Umweltbelastung des untersuchten Werksteins am Brandenburger Tor sind in Abb.3A schematisch dargestellt.

Die unterschiedlichen Kornlagen des Sandsteins repräsentieren verschiedene Schüttungen mit unterschiedlicher Mineralzusammensetzungen in einem flachmarinen Ablagerungsmilieu während der Sedimentation des

Lockergesteins. Bei der Diagenese (Verfestigung des Gesteins) kam es in bestimmten Kornlagen des Gesteins zu Tonmineralneubildungen (VOIGT, 1995), dadurch hat sich in diesen Lagen ein feines Netz an Poren ausgebildet.

Ein feinporiges Gefüge hat bestimmte Eigenschaften, die eine Vielzahl von Stoffwechselreaktionen begünstigen können. U.a. ist eine größere Oberfläche vorhanden, an der Kapillar-, Adhäsions- und Absorptionskräfte wirken und Fällungsreaktionen stattfinden können. Solche Reaktionen haben möglicherweise syn- oder post-diagenetisch zur Anlagerung von Eisenverbindungen im Feinporennetz geführt, die heute einzelne Kornlagen ocker-rostbraun aussehen lassen.

Das Feinporennetz ist – z.B. bei Niederschlägen – für den Wasserhaushalt eines Bausteins von entscheidender Bedeutung. Hier finden bei entsprechender Porenraumgeometrie (Größe und Anordnung der Poren zueinander) bevorzugt kapillare Transportprozesse statt (Abb. 3B). Beim Austrocknen des Gesteins sind die feinporigen Bereiche diejenigen, in denen das Wasser zuletzt verdunstet (Abb. 3C). In diesen Bereichen existieren durch Tonminerale und Eisenhydroxide große Mineraloberflächen, die Wassermoleküle z.B. adhäsiv binden können. Mit der Feuchtigkeit bleiben aber auch die im Wasser gelösten Salzionen in diesen Bereichen in Lösung bis ihre Sättigungsgrenze erreicht ist, und es zur Kristallisation kommen kann (Abb. 3D).

Die beobachteten Gipskristalle in den Feinporen des Cottaer Sandsteins nahe der Oberfläche sind ein Beispiel für diesen Prozess. In diesem Fall ist schwerlöslicher Gips das kristallisierte Salz. Als Salzionenquellen kommen im Falle des Brandenburger Tor Baumaterialien und Atmosphäre in Frage. Die Löslichkeit von Gips ist gering (siehe Tabelle 1). Dies bedeutet, dass für eine Übersättigung der Lösung mit Gips die Konzentration an Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen lediglich ca. 0,2 g/100ml betragen muss. Andererseits löst sich der bereits kristallisierte Gips nur schwer wieder auf (es wird über einen längeren Zeitraum hinweg ein hoher Wassereintrag benötigt), was zur Folge hat, dass sich Gips an wechselfeuchter Luft allmählich in den Poren anreichert und sie verdichtet.

Darüber hinaus begünstigt die hohe Feuchtigkeit im Feinporennetz die Adhäsion von Aerosol und die Lebensbedingungen für Mikroorganismen, die unter dem Rasterelektronenmikroskop identifiziert worden sind.

Die Bildung von schwarzen Verfärbungen auf bestimmten Bausteinen des Cottaer Sandsteins des Brandenburger Tors ist also primär durch das Feinporensystem des Baugesteins angelegt. Zur Verfüllung von Poren in Oberflächenbereichen des Bausteins durch schwerlöslichen Gips und zur Ausbildung der oberflächlichen Verfärbungen trägt also eine Kombination von mehreren Prozessen bei, die hier noch einmal zusammengefasst werden:

- beim Verdunsten der Bausteinefeuchtigkeit nach Niederschlägen ist eine erhöhte Feuchtigkeit in den feinporigen Bereichen des Werksteins festzustellen.

- an der feuchten und feinporigen Oberfläche findet bevorzugt Adhäsion von Luftinhaltsstoffen wie Staub, Flugaschen, Ruß und organischen Verbindungen statt (Abb. 3C, beim Brandenburger Tor kann von einem erhöhten Anteil an Kraftfahrzeuggasen bzw. Abrieb von Reifen, Brems- und Straßenbelägen ausgegangen werden).

- Immission von Schadstoffen, erhöhte Feuchtigkeit und große Oberfläche des Feinporensystems führen zu Stoffwechsel-, Lösungs-, Aufkonzentrierungs- und Fällungsreaktionen, die u.a. zur Ausbildung und Anreicherung von Gips in den Poren geführt haben (Abb. 3D).

- Feuchte Feinporensysteme bilden außerdem einen geeigneten Lebensraum für Mikroorganismen.

Generell kristallisiert Gips, wie bereits erwähnt, aufgrund seiner Löslichkeitseigenschaft und seiner hohen Gleichgewichtsfeuchte an Bauwerken relativ schnell und wird nur dann wieder gelöst, wenn größere Wassermengen zur Verfügung stehen. Das führt dazu, dass Gips als Ausblühungssalz häufig zu finden ist. Indem es sich allmählich aufkonzentriert, stellt es einen wesentlichen Schadensfaktor bei der Salzverwitterung von Natursteinen dar.

4.2 Kristallisation hygroskopischer Salze an wechselfeuchter Luft

Beispiel Krypta St. Maria im Kapitol, Köln

St. Maria im Kapitol wurde um die Mitte des 11.Jh. errichtet. Unter dem Chor befindet sich die Krypta, deren Mauern noch aus romanischen Bausteinen bestehen und deren Gewölbe noch Fragmente romanischer Wandmalereien enthalten. Mitte der 1990er Jahre wurde die Krypta im Rahmen des BMBF-Forschungsprojekts „Erhaltung historischer Wandmalereien“ an der Fachhochschule Köln ausführlich untersucht (u.a. BLÄUER BÖHM, 1996, HÄFNER, 1996 oder LAUE, 1997). Es sind extreme Salzschiäden sowohl an Naturbausteinen, als auch an verputzten Wänden zu beobachten. Die wichtigsten Ereignisse für die Schadensentwicklung in der Krypta sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Krypta St. Maria im Kapitol, Daten zur Bau- und Nutzungsgeschichte

Zeit	Ereignis
1065	Kirchweihe
1838 bis 1853	Nutzung als Salzlager
1945	Zerstörung im 2. Weltkrieg
1950	Beginn des Wiederaufbaus
1969	Einbau einer Fußbodenheizung
seit 1987	Luftheizung durch Fernwärme

Um die Gründe für die aktuelle Schadenssituation zu ermitteln, war es notwendig, die Geschichte der Krypta im Hinblick auf Schadensquellen (z.B. Salzlager) zu untersuchen und eine genaue Analyse der heute am Objekt stattfindenden Schadensprozesse durchzuführen.

Mit der in Kapitel 3 beschriebenen Methode des ‚Monitoring von Referenzflächen in Kombination mit Klimamessungen‘ wurde die Krypta untersucht. Zunächst wurden repräsentative Ausblühungsproben entnommen und analysiert: Halit (NaCl) und Nitronatrit (NaNO₃) sind die in der Krypta am häufigsten kristallisierenden Salze. Untergeordnet kristallisieren an einigen Stellen auch Thenardit [Na₂SO₄], Mirabilit [Na₂SO₄·10H₂O], Trona [Na₃H(CO₃)₂·2H₂O], Epsomit [MgSO₄·7H₂O] und Gips [CaSO₄·2H₂O]. Das Kristallisationsverhalten der Salze wurde an Referenzflächen in Kombination mit Klimamessungen über einen Zeitraum von 3 Jahren untersucht.

Verantwortlich für das Klima in der Krypta ist eine instationäre, automatische Luftheizung: Wird eine Grundtemperatur von ca. 10°C unterschritten, sorgt die Heizung für die Regelung der Raumtemperatur, zu Nutzungszeiten ist dafür eine Temperatur von ca. 15°C ausschlaggebend. Etwa im Oktober eines jeden Jahres schaltet sich die Heizung automatisch ein. Bei Überschreiten dieser Temperatur schaltet sich die Heizung wieder aus. Das ist der Fall, sobald die Grund- bzw. Nutzungstemperatur durch Aufheizen wieder erreicht wird, bzw. im Frühjahr, wenn die Außentemperaturen generell ansteigen.

Das Raumklima der Krypta ist in Abb.4 dargestellt. Die Temperatur in der Krypta schwankt zwischen ca. 11°C im Winter und bis zu 20 °C im Sommer. Die relative Luftfeuchte variiert zwischen 30% und 80%, hohe relative Luftfeuchten oberhalb 65% konnten von Juni bis einschließlich September registriert werden. In Abb.4 ist zusätzlich der Kristallisationszeitraum der beiden Salze Halit und Nitronatrit dargestellt.

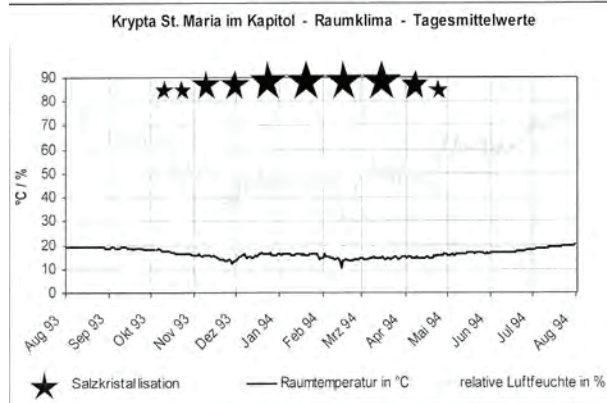


Abb.4: Krypta St. Maria im Kapitol, Raumklima und die Zeiten der Salzkristallisation von Halit und Nitronatrit von August 1993 bis August 1994

Die Untersuchung zur Wechselwirkung zwischen der Kristallisation der Salze und dem Raumklima hat ergeben, dass in der Krypta der Hauptschaden an denjenigen Wänden und Säulen entsteht, an denen die Salze Halit (NaCl) und Nitronatrit (NaNO₃) vorkommen. Der Grund dafür ist die hygroskopische Eigenschaft dieser beiden Salze. Bei einer relativen Luftfeuchte von über 75% während der Sommermonate haben sich Halit und Nitronatrit aufgelöst, die Salzionen befinden sich an oder

in den Wänden in Lösung. Innerhalb des Luftfeuchtebereichs von ca. 65% - 75% beginnen Halit und Nitronatrit zu kristallisieren bzw. sich aufzulösen. Unterhalb von ca. 65% relativer Luftfeuchte wurde nur das Kristallisieren der beiden Salze beobachtet. Es besteht also eine Abhängigkeit zwischen dem Kristallisieren aus der Mauerwerkslösung bzw. dem Sichwiederauflösen der Salzphasen und der relativen Luftfeuchte: Wann immer sie unterhalb von ca. 75% schwankt, muss mit Auflösungs- und Kristallisationsprozessen der Salze Halit und Nitronatrit gerechnet werden. Die relative Luftfeuchte in der Krypta lag in den Wintermonaten überwiegend unterhalb und im Sommer oberhalb von 65%, so dass vor allem diese jahreszeitlichen Schwankungen für die Schäden in der Krypta verantwortlich gemacht werden können.

Abb. 5A und 5B zeigen eine Stelle aus dem Fußbodenbereich der Krypta: im Sommer und im Winter. Der verbaute Naturstein ist hier Drachenfels Trachyt. Obwohl diese Stelle sich am Fußboden ca. 1,5 m unterhalb der Geländeoberkante des Außenniveaus befindet, handelt es sich bei dem Feuchtefleck nicht um aufsteigende Grundfeuchte, sondern um hygroskopische Feuchte.



Abb.5: Krypta St. Maria im Kapitol, Bereich Fußboden / Wand
A: August 1994, hygroskopische Feuchte auf der Oberfläche des Drachenfels Trachyts;
B: November 1993, trocken;

Ein Maß für die Hygroskopizität eines Salzes ist – wie in Kapitel 2 bereits erwähnt – seine Gleichgewichtsfeuchte. Entsprechend Tabelle 1 haben Halit und Nitronatrit eine

Gleichgewichtsfeuchte von ca. 76% bei 15°C (durchschnittlicher Temperaturbereich in der Krypta). Laut diesen Angaben sollten sie sich also unterhalb von 76% aufgelöst haben und oberhalb dieses Wertes kristallisieren. Tatsächlich haben die Beobachtungen und Messungen in der Krypta aber gezeigt, dass das Auflösen und Rekristallisieren dieser Salze bereits bei einer relativen Raumluftfeuchte zwischen 65% und 75% erfolgt. Dies hat zwei Gründe:

1. Die Gleichgewichtsfeuchte der jeweils kristallisierenden Salze hängt von der Ionenzusammensetzung in der Mauerwerkslösung ab. Die Wechselwirkung der Ionen untereinander führt in der Regel zu einer Gleichgewichtsfeuchteerniedrigung, was STEIGER & DANNECKER (1995) auch thermodynamisch berechnet haben. Das bedeutet, dass es bereits unterhalb der Gleichgewichtsfeuchte der reinen Salze zu Auflösungen bzw. Kristallisationen kommt – das Maß der Gleichgewichtsfeuchte, ist von der jeweiligen Ionenzusammensetzung der Salzlösung abhängig.

2. Im Wandoberflächenbereich, wo das Monitoring durchgeführt wurde, ist die Temperatur im Sommer immer etwas niedriger, d.h., dass die relative Luftfeuchtigkeit (die sogenannte Grenzwertfeuchte) hier höher ist als die Raumluftfeuchte. Die tatsächlich herrschende Luftfeuchtigkeit im Wandoberflächenbereich ist also höher als die gemessene Raumluftfeuchte und damit näher an dem theoretischen Wert der Gleichgewichtsfeuchte der reinen Salze.

Die Ursache für die Erniedrigung der relativen Raumluftfeuchte und damit für die zyklische Salzverwitterung liegt im Beheizen der Krypta während der Wintermonate. Würde nicht geheizt werden, würde auch die Gleichgewichtsfeuchte für die in der Mauerwerkslösung enthaltenen Salze möglicherweise nicht unterschritten werden, die Salzionen blieben in Lösung und würden somit nicht mehr an der jahresperiodischen Verwitterung teilnehmen.

4.3 Temperaturabhängige Kristallisation von Salzen

Beispiel Chor St. Johannes, Neustadt/W. – Mußbach

Die spätgotische Kirche St. Johannes zu Mußbach wurde 1370 erbaut und zu Beginn des 18. Jh. in einen katholischen und einen protestantischen Bereich geteilt. Eine Mauer im Chorbogen trennt den katholischen Chor von dem protestantischen Kirchenschiff. Während das alte Kirchenschiff auch heute noch den Protestanten als Gotteshaus dient, erhielt die katholische Gemeinde 1959 einen Kirchenneubau. Seit dieser Zeit ist der alte Chor von St. Johannes ungenutzt. Ende der sechziger Jahre wurden im Chor gotische und auch jüngere Wandmalereien freigelegt, die seitdem der Verwitterung ausgesetzt sind. Dieses Bauwerk wurde mit der gleichen Methode im Rahmen des o.g. Forschungsprojekts untersucht.

Eines der Schadensbilder sind zyklisch auftretende Salzausblühungen von Nitrokalit (KNO_3) bis in 1,50 m

Höhe im Ostteil des Chores. Diese periodischen Ausblühungen wurden über einen Zeitraum von 3 Jahren beobachtet. Es konnte dabei jeweils im Winter - einmal im November und teilweise ein zweites Mal ungefähr im Februar - ein neuer Salzrasen an verschiedenen Referenzstellen kartiert werden. Das Klima im Chor von St. Johannes spiegelt gedämpft das Außenklima wieder (Abb.6). Die relativen Luftfeuchten schwanken während des ganzen Jahres, die Lufttemperatur beträgt im Sommer teilweise über 20°C, im Winter werden Werte unterhalb des Gefrierpunktes erreicht.

Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Ausblühungen und den unterschiedlichen relativen Luftfeuchten ermittelt werden. Auffallend war aber, dass die Kristallisationsphasen immer mit einem Lufttemperaturabfall des Außenklimas, der kurze Zeit später auch im Chor stattfand, einhergehen. Beispielsweise fiel die Außentemperatur Anfang Februar 1993 innerhalb weniger Tage von +8°C auf -5°C und die Innentemperatur im gleichen Zeitraum von 7°C auf 2°C. Während desselben Zeitraums pendelte die relative Außenfeuchte zwischen 80% und 90% und die relative Innenfeuchte zwischen 60% und 75% (Abb.6).

Bei der Interpretation der Klimadaten in Zusammenhang mit der Beobachtung der Ausblühungsphasen müssen auch die Löslichkeitseigenschaften von Nitrokalit (KNO_3) berücksichtigt werden: Nitrokalit ist ein Salz, dessen Löslichkeit sehr temperaturabhängig ist (siehe Abb.7): So lösen sich nach STEPHEN & STEPHEN (1963) bei z.B. 20°C 24 Gew.-% KNO_3 in einer wässrigen Lösung, während bei 0°C nur 11,7% Gew.-% KNO_3 gelöst werden, also über die Hälfte weniger. Je niedriger also die Temperatur des Systems KNO_3 - H_2O , desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit der Übersättigung einer KNO_3 -reichen Lösung und somit des Ausblühens von Nitrokalit.

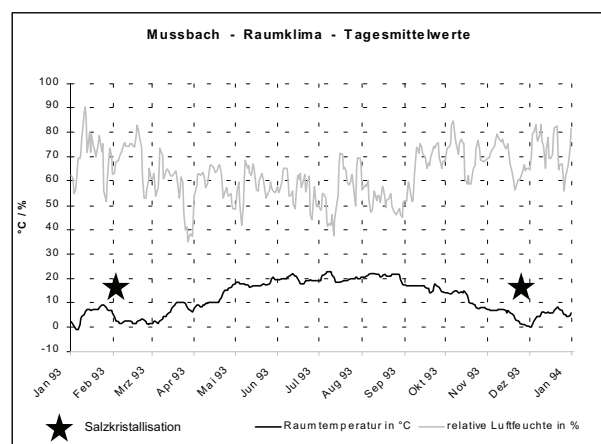


Abb.6: Chor St. Johannes, Raumklima und die Zeiten der Salzkristallisation von Nitrokalit von Januar 1993 bis Januar 1994

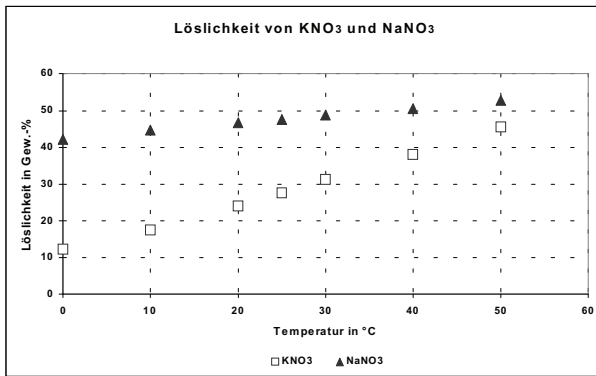


Abb.7: Löslichkeit von Nitronatrium und Nitrokalium in Abhängigkeit von der Temperatur, Daten aus STEPHEN & STEPHEN (1963)

Diese Erkenntnis, die im Chor durchgeführten Messungen und Beobachtungen führen zu folgendem Modell für die zyklischen Kaliumnitrat- ausblühungen in Mußbach:

In den Sommermonaten bildet sich aufgrund der Temperatur- und Feuchtebedingungen eine KNO₃-haltige Lösung in den Porenräumen im unteren Sockelbereich des Chores. Unterhalb von 10°C sorgen fallende Temperaturen aufgrund der Reduzierung der Löslichkeit von Kaliumnitrat für eine Übersättigung der KNO₃-haltige Lösung, sodass Nitrokalium in Form von Whiskern und Flämen ausblüht. Mit der Temperaturerniedrigung während der Kristallisationsphasen war jedes Mal auch ein leichter Rückgang der relativen Feuchtigkeit um ca. 10-20% zu verzeichnen, sodass wahrscheinlich beide Klimafaktoren - Absenkung der Temperatur und erniedrigte relative Luftfeuchte - dazu beigetragen haben werden, dass die Mauerwerkslösung an Kaliumnitrat-Ionen übersättigt wurde.

Die Ausblühungsphase dauert so lange an, bis die Übersättigung an Ionen in der Lösung aufgehoben ist. Eine mögliche Erklärung für das Ende der Kristallisationsphasen ist die jeweils gemessene Temperaturerhöhung im Raum. Durch die Temperaturerhöhung wird die Sättigungsgrenze von KNO₃ in der Mauerwerkslösung erheblich heraufgesetzt und damit unterschritten, was zur Beendigung der Ausblühungsphase führt.

Eine andere mögliche Erklärung für die Beendigung der Kristallisationsphase ist ein Feuchtenachschub aus dem Grundfeuchtebereich, der die Salzlösung verdünnt und damit zu einem Ende des Kristallwachstums führen würde.

4.4 Kristallisation von Salzen in mehreren Hydratstufen

Beispiel Grottenaal im Neuen Palais, Potsdam

Der Grottenaal befindet sich im Erdgeschoss des Neuen Palais im Schlosspark Sanssouci und wurde zwischen 1765-1769 errichtet. Er ist an Wänden, Decke und Fußboden mit einer Vielzahl unterschiedlicher Bau- und Dekorationsmaterialien, wie z.B. Mineralen, Gesteinen, Fossilien, Conchilien und Stuckarbeiten, ausge-

stattet und stellt in dieser Form eine einzigartige geowissenschaftliche Sammlung dar. Die Ausstattungstücke sind in einen Gipsmörtel in die Wände und Decken eingebettet.

An den Ausstattungstücken ist eine Vielzahl von Schäden festzustellen. Die stärksten Schäden finden sich in den Fensterbereichen zum Park hin, generell nimmt die Schadensintensität in Richtung Schlossinneres ab.

Sondierende Untersuchungen haben ergeben, dass bei den Verwitterungsprozessen im Grottenaal Salzkristallisationen eine große Rolle spielen (LAUE, 1998). Salzminerale kristallisieren auf und in unmittelbarer Nähe der Wandoberflächen, was zur Zerstörung der Baumaterialien führt.

Als Untersuchungsmethode zur Ermittlung der Schadensprozesse wurde wiederum die bereits beschriebene Methode 'Monitoring von Referenzflächen in Kombination mit Klimamessungen' gewählt. Es war nicht möglich, im Grottenaal Proben für quantitative Salzanalysen zu nehmen.

In den Ausblühungsproben konnten die beiden Natriumsulfate Thenardit [Na₂SO₄] und Mirabilit [Na₂SO₄·10H₂O] nachgewiesen werden. In wenigen Proben konnte auch Gips analysiert werden, der aber auch vom Grottenaalstammort stammen könnte, also nicht neu kristallisiert sein muss.

Die Quellen der Na⁺-Salzionen sind wahrscheinlich alkalische Baumaterialien (Portlandzemente), die zu verschiedenen Zeiten zur Stabilisierung des Bauwerks eingebracht worden sind. Diese Baustoffe enthalten Alkalien (u.a. Na⁺), die zu Alkalikarbonaten reagieren. Diese gehen bei geeigneten Feuchtebedingungen mit anderen autochthonen Salzen, z.B. mit den SO₄²⁻-Ionen des Grottenaalstammorts Gips, Reaktionen ein und wandeln sich in leichtlöslichere Salze - wie z.B. Natriumsulfate - um (ARNOLD, 1985).

Abb.8 zeigt die Tagesmittelwerte der Lufttemperatur und der relativen Luftfeuchte im Grottenaal von Januar 1998 bis Januar 1999. Die Klimakurve ist typisch für einen unbeheizten Raum: Das Innenklima spiegelt ein gedämpftes Außenklima wider. Die Temperatur pendelt zwischen 5°C und 20°C, die relativen Luftfeuchten variieren überwiegend zwischen 40% und 75%, nur während einer längeren trockenen Kälteperiode im Dezember sank die relative Luftfeuchte auf Werte um 30%.

Klimamessungen in Kombination mit der Beobachtung der Referenzflächen ergaben, dass über das ganze Jahr hinweg Salzkristallisationen der beiden Natriumsulfate stattfinden.

Das hat folgende Gründe: Im Oberflächenbereich der Wände verdunstet Wasser - aufgestiegene Feuchte und an den Außenwänden dazu eingedrungenes Oberflächenwasser - aus den mit Ionen angereicherten Mauerwerkslösungen. Beim Verdunsten konzentriert sich die Salzlösung auf, und es kommt zur Kristallisation von Mirabilit.

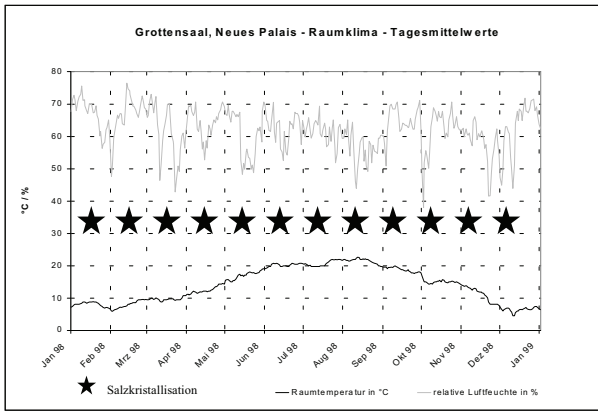


Abb.8: Grottsaal, Neues Palais, Raumklima und die Zeiten der Salzkristallisation von Nitrokalit von Januar 1998 bis Januar 1999

Abb.9 zeigt das Verhalten des Systems Wasser – Natriumsulfat. Dargestellt ist auf der Abzisse die Temperatur und auf der Ordinate die relative Luftfeuchtigkeit. Die Grafik verdeutlicht, dass das Verhalten der wässrigen Lösung und der Salze sowohl temperaturabhängig als auch luftfeuchteabhängig ist. Wenn z.B. bei 20°C eine Mauerwerkslösung verdunstet, wird Mirabilit die erste Phase sein, die kristallisiert. Thenardit würde oberhalb von ca. 33°C als erste Phase ausgeschieden.

Ein Fallbeispiel: Die Temperatur im Grottsaal beträgt konstant 20°C, und es herrscht eine hohe relative Luftfeuchte von 85%, wir befinden uns also in Abb.9 in Punkt X, das kristallisierte Salz ist Mirabilit. Sinkt nun die relative Luftfeuchte, bewegen wir uns entlang der gestrichelten Linie XY in Richtung Punkt Y. Wir erreichen den Punkt Y bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 76%. Genau an diesem Punkt sind die beiden Salze Mirabilit und Thenardit im Gleichgewicht, das heißt, beide Salze können genau unter diesen Bedingungen (Temperatur 20°C, relative Luftfeuchte 76%) nebeneinander existieren. Unterhalb dieser relativen Luftfeuchte, z.B. entlang der grauen Strecke YZ, existiert nur das Salzmineral Thenardit.

Während also bei einer Temperatur von 20°C unterhalb von 76% das Mineral Thenardit ausblüht, kristallisiert oberhalb von 76% das Mineral Mirabilit.

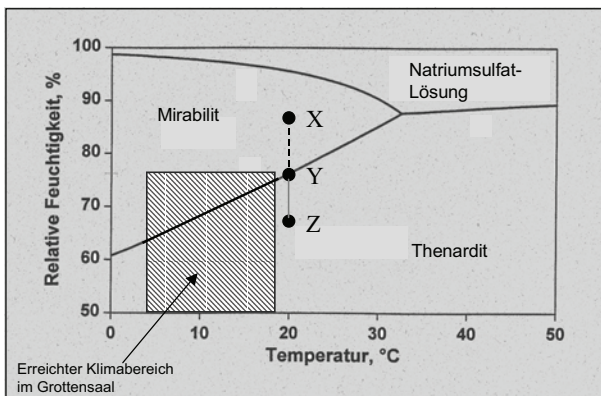


Abb.9: Phasendiagramm Natriumsulfatlösung - Thenardit - Mirabilit in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte (verändert nach STEIGER & DANNECKER, 1998), Erläuterung siehe Text

Der Umwandlungsprozess von Thenardit zu Mirabilit geht mit einer Volumenvergrößerung einher, die z.B. von PRICE & BRIMBLECOMBE (1994) mit 314% angegeben wird. Jedes Mal, wenn die kritische relative Luftfeuchtigkeit, die zur Kristallisation der jeweils anderen Phase führt, über- oder unterschritten wird, kommt es zu Umkristallisationsprozessen, die der eigentliche Motor für die Zerstörung sind. Da sich sowohl die Temperatur, als auch die relative Luftfeuchtigkeit im Grottsaal ständig ändern (siehe Abb.8 und 9), werden die kritischen Klimabereiche sehr oft überschritten, dementsprechend zahlreich sind die Schäden.

In Abb.9 ist darüber hinaus der im Grottsaal erreichte Klimabereich eingetragen. Es ist erkennbar, dass die Phasengrenze Thenardit/Mirabilit durch den im Grottsaal erreichten Klimabereich verläuft, was nochmals deutlich macht, dass die Umkristallisationsprozesse von Thenardit und Mirabilit im Grottsaal über das ganze Jahr hinweg stattfinden.

Folgender Ablauf der Schadensprozesse konnte für den Grottsaal ermittelt werden: Durch Grundfeuchte und durch Oberflächenwasser (Spritzwasser) erfolgt ein Feuchteeintrag ins Mauerwerk. Beim Verdunsten der Mauerwerkslösung konzentriert sich die Salzlösung auf, und es kommt - bei den ermittelten Temperaturbereichen im Grottsaal - zur Kristallisation von Mirabilit. Bei trockenem Klima - zwischen ca. 60% und 75% relativer Luftfeuchte, je nach Temperatur - findet eine Dehydratisierung von Mirabilit $[Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O]$ zu Thenardit $[Na_2SO_4]$ statt. Mirabilit ist bei diesen Feuchteverhältnissen nicht mehr stabil, es verliert sein Kristallwasser, Thenardit kristallisiert. Beim erneuten Anstieg der Luftfeuchte findet die Hydratation von Thenardit zu Mirabilit statt. Dieser Kristallisationsprozess geht mit einer Volumenzunahme einher. Bei diesen Hydrations- und Dehydrationsprozessen findet wahrscheinlich ein Zusammenbruch des einen Kristallsystems statt, rasch danach erfolgt die jeweilige Kristallisation der anderen Hydratstufe.

Dieser Effekt, Hydratation und Dehydratation, führt zum stetigen Umkristallisieren der Salze. Aus der damit einhergehenden Volumenzunahme bzw. -abnahme, resultieren die beschriebenen Schäden.

Die Zerstörungsprozesse im Grottsaal werden demnach durch zyklische Kristallisationsprozesse hervorgerufen. Unter bestimmten Temperatur- und Luftfeuchteverhältnissen führen Hydrations- und Dehydrationsereignisse bzw. Auflösungs- und Rekristallisationsprozesse zur Verwitterung des Grottierungsmaterials.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ein komplexes Zusammenspiel von Porensystem – Salzlösung – Salz – Klima ist für Salzverwitterungsprozesse an Natursteinen verantwortlich.

Diese Prozesse sind abhängig

- vom Gefüge des Gesteins, es definiert das Wasseraufnahmevermögen, die Qualität und Quantität des Wassertransports, die Wasserabgabe und damit auch die Lokalität der Salzkristallisation;
- von der Feuchtequelle (Art, Ort und Intensität)
- von den gelösten Salzionen und ihrer Konzentration in der Mauerwerkslösung;
- von den Eigenschaften des kristallisierten Salzes (u.a. Löslichkeit und Gleichgewichtsfeuchte);
- von dem an einem Bauteil wirkenden Mikroklima (Temperatur, relative Feuchte).

In der Regel ist nicht die einmalige Kristallisation von Salzen der Hauptschadensfaktor bei der Zerstörung von Naturstein, sondern das wiederholte Lösen, Rekrystallisieren, Umkristallisieren und Aufkonzentrieren von Salzen. Dabei spielen die individuellen Eigenschaften der Salze, wie z.B. Löslichkeit oder Hygroskopizität eine wichtige Rolle.

Zur Behebung der Schadensursache ist die Ermittlung der Salzquellen dringend erforderlich. Geeignete Untersuchungsmethoden, u.a. 'Monitoring von Referenzflächen in Kombination mit Klimamessungen' ermöglichen es, die ablaufenden Schadensmechanismen nachzuvollziehen.

Durch Salze hervorgerufene Schäden gehören zum Erscheinungsbild vieler Bauwerke. Die beschriebenen Fallbeispiele belegen die Komplexität der sie verursachenden Prozesse. Intensives Studium der Bauwerke und ihrer Geschichte bildet zusammen mit naturwissenschaftlichen – möglichst zerstörungsarmen – Untersuchungsmethoden die Voraussetzung für das Verständnis der Schadensabläufe. Auf dieser Grundlage ist es möglich, geeignete Konservierungsvorschläge im Hinblick auf präventive und nachhaltige Pflege historischer Bausubstanz aus Stein zu entwickeln.

6. Literatur

- ALTENBERGER, U., LAUE, S. & OBERHÄNSLI, R. (2001): Mineralogisch – petrographische Untersuchungen am Brandenburger Tor in Berlin. Unveröffentl. Untersuchungsbericht, Universität Potsdam, Institut für Geowissenschaften, 24 S.
- ARNOLD, A. (1985): Moderne alkalische Baustoffe und die Probleme bei der Konservierung.- Arbeitsh. 31, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, 152-162.
- ARNOLD, A. (1992): Salze: Lästige weiße Ausblühungen oder Hauptschadensursache.- In: Jahresberichte Steinzerfall – Steinkonservierung 1990, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1-9.
- ARNOLD, A. & ZEHNDER, K. (1990): Salt weathering on monuments.- In: Advanced workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones, Pavia (Italy), 14.-21. September 1990.
- BLÄUER BÖHM, C. (1994): Salzuntersuchungen an Baudenkmalern.- Kunsttechn. u. Konservierung, Jg. 8/94, H. 1, 85-103.
- BLÄUER BÖHM, C. (1996): Bericht Laboranalysen zu Proben aus St.Maria im Kapitol, Köln, Apso-diole B.- unveröffentl. Abschlußbericht des Forschungsprojekts „Erhaltung historischer Wandmalereien“, Fachhochschule Köln, 34 S.
- DAMASHUN, F. & JEKOSCH, U. (1990): Petrographische Untersuchungen an Gesteinen des Brandenburger Tores.- Untersuchungsbericht, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum am Fachbereich Museum für Naturkunde der Humboldt-Universität Berlin, 32 Seiten.
- FITZNER, B. & BASTEN, D. (1994): Gesteinsporosität - Klassifizierung, meßtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz.- Jahresberichte Steinzerfall - Steinkonservierung 1992, Verlag Ernst & Sohn Berlin, 19-32.
- GMELIN (1928): Gmelins Handb. der Anorganischen Chemie.- Natrium, System-Nr. 21, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 8, 758-769.
- HÄFNER, K. (1996): Untersuchungsabschlussbericht St.Maria im Kapitol.- unveröffentl. Abschlußbericht des Forschungsprojekts „Erhaltung historischer Wandmalereien“, Fachhochschule Köln, 60 S.
- HAMMECKER, C. (1993): Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en oeuvre.- Dissertation de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 254 S.
- Handbook of Chemistry and Physics (1999): 79th Edition, Ed.: LIDE, D.R., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.
- KÜNZEL, H. & HOLZ, D. (1991): Bauphysikalische Untersuchungen in unbeheizten und beheizten Gebäuden alter Bauart.- IBP-Bericht FB-32/1991, IRB-Verlag, 1-88.
- LAUE, S. (1997): Einfluß des Porenraums und des Raumklimas auf die Verwitterung von Steinen durch lösliche Salze.- Dissertation, FB Geowissenschaften, Universität Mainz, Tectum Verlag Marburg, 170 Seiten.
- LAUE, S. (1998): Der Grottensaal im Neuen Palais – Voruntersuchungen für ein Restaurierungskonzept.- Kurzberichte der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege vom 23. - 25. September 1998 in Würzburg, 57-58.
- LAUE, S. (2000): Klimaeinfluß auf die Zerstörung von Baudenkmalen durch lösliche Salze am Beispiel des Grottensaals im Neuen Palais.- Brandenburgische Umwelt Berichte (BUB), 8, 191-196.

- MIRWALD, P.W. (1997): Physikalische Eigenschaften der Gesteine.- In: Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege, Hrsg.: Berufsbildungswerk des Steinmetz- und Bildhauerhandwerks e.V., Ebner Verlag, Ulm, 283-308.
- PRICE, C. & BRIMBLECOMBE, P. (1994): Preventing salt damage in porous materials.- Prepr. Contr. Ottawa Congr., Preventive Conservation-practice, theory and research, Ed. Ashok Roy & Perry Smith, IIC, London, 90-93.
- SIEDEL, H. (1997): Behandlung substanzschädigender Salze im Naturstein. - In: Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege.- Handbuch für den Steinmetzen und Steinbildhauer, Architekten und Denkmalpfleger. Ebner Verlag Ulm. 3.Auflage, 694–701.
- STEIGER, M. & DANNECKER, W. (1995): Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen.- Jahresberichte "Steinzerfall-Steinkonservierung" 1993, Verlag Ernst & Sohn Berlin, 115-128.
- STEIGER, M. & DANNECKER, W. (1998): Die Bedingungen für die Kristallisation verschiedener Salzhydrate am Beispiel Thenardit/Mirabilit.- In: Jahresberichte "Steinzerfall-Steinkonservierung, Band 6, 1994-1996", Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 123-133.
- STEIGER, M., NEUMANN, H.H., GRODTEN, T., WITTENBURG, C. & DANNECKER, W. (1998): Salze in Natursteinmauerwerk – Probenahme, Messung und Interpretation.- In: Denkmalpflege und Naturwissenschaft – Natursteinkonservierung II.- Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 61-91
- STEPHEN, H. & STEPHEN, T. (1963): Solubilities of inorganic and organic compounds.- Pergamon Press, Oxford, S. 116 u. S.180.
- VOIGT, T. (1995): Faziesentwicklung und Ablagerungssequenzen am Rand eines Epikontinentalmeeres – Die Sedimentationsgeschichte der Sächsischen Kreide.- Dissertation an der TU Bergakademie Freiberg, 130 S.
- ZEHNDER, K. (2002): Beobachtung von Salzverwitterungsprozessen am Objekt.- Beitrag zur Tagung „Mauersalze und Architekturoberfläche“, 29.1.-3.2.2002 in Dresden, in Druck.
- Andreas Arnold, Christine Bläuer Böhm, Klaus Häfner, Daniel Jeannette, Uwe Kalisch, Roland Oberhänsli, Stephan Pfefferkorn, Michael Steiger und Konrad Zehnder.

Danksagung

Für die gute Zusammenarbeit an den untersuchten Bauwerken bedanke ich mich sehr herzlich den Eigentümern, Denkmalpflegern, Restauratoren und Kollegen der Naturwissenschaften.

Für kritische und anregende Diskussionsbeiträge zu den Untersuchungsergebnissen an den hier vorgestellten Denkmälern danke ich sehr herzlich Uwe Altenberger,