The background of the cover is a detailed photograph of the facade of a Gothic cathedral, likely the Westwerk of a large church. The image shows multiple levels of pointed arches, intricate tracery, and statues. The lighting is somewhat dim, highlighting the architectural details. At the bottom, a few small figures of people are visible, providing a sense of scale.

Verbundforschungsprojekt Steinerfall und Steinkonservierung

Denkmalpflege und Naturwissenschaft
Natursteinkonservierung II

Fraunhofer IRB Verlag

Ein Förderprojekt des Bundesministeriums
für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie

Salze in Natursteinmauerwerk - Probenahme, Messung und Interpretation

M. STEIGER, H.-H. NEUMANN, T. GRODTEN, C. WITTENBURG und W. DANNECKER
Abteilung Angewandte Analytik
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

Suchbegriffe:

Salze, Salzverwitterung, Salzanalytik,
Probenahme, Salzkristallisation,
Feuchtigkeit, thermodynamisches
Gleichgewichtsmodell

keywords:

salts, salt damage, salt analysis,
sampling, crystallisation, moisture,
chemical equilibrium model

Zusammenfassung

Es werden die grundsätzlichen Vorgehensweisen bei der Untersuchung der Salzbelastung historischer Natursteinbauwerke diskutiert. Das Zusammenwirken verschiedener Quellen und Transportprozesse von Salzen wird erläutert, und aus den sich hieraus ergebenden charakteristischen Verteilungen von Salzen werden die Anforderungen an eine problemorientierte Probenahme-strategie festgelegt.

Ein vollständiges analytisches Verfahren von der Probenahme über geeignete Probenvorbereitungsschritte, der Festlegung der zu bestimmenden Komponenten und Möglichkeiten zur Qualitätssicherung wird vorgestellt und anhand von Fallbeispielen erläutert. Die Notwendigkeit, Salze am Bauwerk als ein dynamisches System zu betrachten, in dem ständig Phasenumwandlungen stattfinden, und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Analytik von Salzen werden ausführlich diskutiert. Insbesondere wird auf die Grenzen der Phasenanalytik von Salzen in Baustoffen hingewiesen.

Anhand eines Fallbeispiels wird die Interpretation von Salzmessungen ausführlich demonstriert. Die Auswertung der am Kloster Birkenfeld durchgeführten Untersuchung eines Vertikalprofils belegt aufgrund der charakteristischen Salzverteilungen, daß aufsteigende Feuchtigkeit und der Eintrag von Luftschadstoffen (SO_2) als Hauptquellen der hohen Versalzung des Bauwerks anzusehen sind. Unter Verwendung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells werden die hygroskopischen Eigenschaften der Salzgemische und ihr Kristallisationsverhalten in verschiedenen Höhen untersucht. Die Berechnungen belegen, daß Schäden sowohl aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Salzgemische durch Feuchtwechsel und damit verbundene Quell-/Schwindvorgänge als auch aufgrund der über einen weiten Luftfeuchtebereich auftretenden Kristallisationszyklen verursacht werden.

Das verwendete Modell erweist sich als sehr gut geeignet, das Verhalten von Salzgemischen in historischen Bauwerken vorherzusagen und Salz-messungen effizient auszuwerten.

Abstract

The principles of investigating salts in historic stonework are discussed. Contributions from different sources, e.g. atmospheric deposition and rising moisture from the ground, and transport in pore solutions followed by enrichment due to evaporation of water are characteristic features of complex salt systems evolving in historic monu-

ments over long periods of time. The different processes are resulting in characteristic distributions of salts. Thus, investigations have to be carefully planned and sampling needs to be done systematically.

A complete analytical procedure, including sampling techniques, sample preparation, the choice of the components to be analysed and criteria for the data evaluation are presented and discussed together with practical examples. The need to treat salts in historic stonework as complex dynamic systems being subject to continuous phase transformations such as hydration/dehydration, crystallisation/dissolution and the formation of double compounds is discussed in detail.

Results of a case study are presented as a practical example. At Kloster Birkenfeld contributions from two different sources, deposition of SO_2 and rising humidity from the ground have led to characteristic distributions of the salts in the wall. Using a chemical equilibrium model the hygroscopic and crystallisation properties of the salt mixtures at different heights have been evaluated. According to the model calculations cyclic dissolution and crystallisation have to be expected within a wide range of relative humidity. In addition, the hygroscopic salt mixture is also responsible for large variations of the water content of the stone material leading to additional stress due to swelling and shrinking. The chemical model proved to be extremely useful for an efficient evaluation of the analytical data and for the understanding of the behaviour of the salt mixtures of varying concentration and composition.

1 Einleitung

Durch verschiedene, über sehr lange Zeiträume ablaufende Prozesse werden im Porensystem von Natursteinen historischer Bauwerke Fremdstoffe angereichert. In der Regel handelt es sich um die Sulfate, Nitrate, Chloride und Carbonate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, chemisch also um Salze. Es steht außer Frage, daß Salze als ein wesentlicher Verursacher von Schäden an Natursteinen zu betrachten sind und deshalb bei der Schadensdiagnose und bei der Entwicklung geeig-

netter Sanierungskonzepte nie außer acht gelassen werden können. Selbstverständlich ist die Salzverwitterung aber immer nur ein Aspekt bei der Schadensdiagnose und muß immer in Zusammenhang mit anderen Einflüssen diskutiert und bewertet werden.

Als Schadensursachen bei der Salzverwitterung sind sowohl die Kristallisation eines oder mehrerer Salze aus einer Porenlösung als auch die Hydratation, d.h. die Änderung der Hydratstufe eines Salzes unter Wasseraufnahme, zu berücksichtigen. Es besteht allerdings heute immer noch keine Klarheit darüber, auf welche Weise sich der im Porensystem wirksame Druck aufbaut; Ungeachtet dieser Unklarheiten bezüglich des zugrundeliegenden Mechanismus belegen jedoch die Erfahrungen sowohl am Bauwerk als auch aus unzähligen Laborexperimenten die zerstörerische Wirkung von Salzkristallisation bzw. Hydratation in porösen Baustoffen.

Für die Herkunft von Salzen im Mauerwerk kommen verschiedene Quellen in Betracht. Neben einer Grundbelastung des Gesteins, die allerdings selten zu problematischen Salzanreicherungen führt, kommen als Quellen insbesondere der Eintrag von Schadstoffen aus der Atmosphäre, die kapillar aufsteigende Grundfeuchtigkeit und die Verwendung ungeeigneter Materialien bei früheren Sanierungsmaßnahmen, also beispielsweise die Verwendung von Wasserglas oder Zement mit hohem Anteil löslicher Alkalien (sog. „alkalische Baustoffe“), in Betracht. Die unterschiedlichen Salzquellen lassen also bereits charakteristische Salzverteilungen in einem Mauerwerk erwarten. Der Eintrag von Luftschadstoffen führt primär zu einer hohen Salzanreicherung an der Mauerwerksoberfläche, während sich die Wirkung der kapillar aufsteigenden Feuchtigkeit als Salzquelle naturgemäß auf wenige Meter oberhalb des Bodenniveaus beschränkt. Werden Salze durch Baustoffe eingetragen, können selbstverständlich vollkommen unterschiedliche räumliche Verteilungen vorliegen. Beispielsweise führt die Verwendung ungeeigneter Mörtel zum Eintrag von Alkalisalzen in das Gestein über die Fugen.

Darüber hinaus unterliegen Salze aufgrund ihrer mehr oder weniger guten Wasserlöslichkeit in ausgeprägter Weise Transportprozessen im Mauerwerk, die zu ihrer Verfrachtung über größere Entfernungen führen können. Salzanreicherungen finden sich also nicht notwendigerweise am Ort der Quelle, sondern dort, wo das Transportmedium Wasser das Mauerwerk durch Verdunstung wieder verläßt.

ARNOLD und ZEHNDER (1989) haben für den Fall des Eintrages von Salzen mit der kapillar aus dem Erdreich aufgenommenen Feuchtigkeit diese Wechselwirkung von Transport und Anreicherung durch Verdunstung in einem qualitativen Modell zusammengefaßt, das heute bei der Interpretation der am Bauwerk beobachteten Phänomene erfolgreich eingesetzt wird. Entscheidend für die Ausbildung charakteristischer Vertikalverteilungen von Salzanreicherungen ist dabei die Tatsache, daß sich die Wasserlöslichkeit verschiedener Salze stark unterscheidet und somit ihre Kristallisation bei der Verdunstung nicht gleichzeitig erfolgt. Die resultierende, fraktionierte Kristallisation führt zu einer charakteristischen vertikalen Zonierung der Salzverteilungen im Einflußbereich der aufsteigenden Feuchtigkeit.

Diese Modellvorstellungen des kombinierten Transports bei gleichzeitiger Salzkristallisation beschränken sich nicht auf den speziellen Fall der Grundfeuchtezone, sondern können auch auf andere Verhältnisse übertragen werden. Neben der Grundfeuchte kommt vor allem dem Regenwasser an jedem Bauwerk als Transportmedium für Salze eine besondere Bedeutung zu.

Die Schlagregenbelastung einer Natursteinfassade führt zunächst durch kapillare Wasseraufnahme zu einer horizontalen Verfrachtung der an der Mauerwerksoberfläche angereicherten, wasserlöslichen Produkte der Deposition von Luftschadstoffen in das Mauerwerksinnere. Bei ausreichender Regenintensität bzw. einem geringen Wasseraufnahmekoeffizienten des Gesteins werden lösliche Substanzen durch Oberflächenablaufwasser in tieferliegende Fassadenbereiche verfrachtet.

Eine ausführlichere Diskussion der durch Beregnung ausgelösten Transportprozesse findet sich in STEIGER und DANNECKER (1994).

Unmittelbar nach Ende eines Regenerignisses beginnt die Trocknungsphase, wobei sich die im Porenwasser gelösten Salze erneut anreichern. Zonen hoher Salzanreicherung fallen also mit dem Verdunstungshorizont des Wassers zusammen, der aber nur in der Anfangsphase des Trocknungsprozesses an der Gesteinsoberfläche liegt (KRISCHER und KAST, 1992, KRAUS, 1985). Im Verlauf der weiteren Trocknung zieht sich der Verdunstungshorizont in das Gesteinsinnere zurück, so daß sich bei Beregnungs-/Trocknungszyklen je nach Gesteinseigenschaften Zonen hoher Feuchte bis zu mehreren Zentimetern unterhalb der Gesteinsoberfläche ausbilden (WENDLER, 1991).

Im Verlauf der Trocknung kristallisieren also die schlechter löslichen Salze zuerst aus, während sich die am besten löslichen Salze mit dem Wasser in tiefere Bereiche zurückziehen können. Analog zu der von ARNOLD und ZEHNDER (1989) beschriebenen Ausbildung einer vertikalen Zonierung resultieren hieraus ausgeprägte Salztiefenprofile. In Abhängigkeit von Exposition (Schlagregenbelastung) und gesteinspezifischen Eigenschaften (Wasseraufnahme- und Trocknungsverhalten) wurde auch die Ausbildung ausgeprägter dreidimensionaler Verteilungen von Salzen in einer Fassade beobachtet (STEIGER et al., 1992).

Abgesehen von ihrer Bedeutung für den Transport von Salzen sind Beregnungs-/Trocknungszyklen aufgrund der immer wieder stattfindenden Salzkristallisation im Porenraum natürlich auch als schadensauslösender Prozeß zu verstehen. Je nach Gesteinsvarietät kann sich hierbei die durch Salzkristallisation verursachte Gefügebelastung auch den durch hygrisches Quellen verursachten mechanischen Spannungen überlagern und vermag diese zu verstärken (WENDLER und RÜCKERT-THÜMLING, 1992).

Haben sich Salze erst einmal nennenswert angereichert, so beeinflussen sie unabh•ngig von anderen, direkten

Feuchtigkeitsquellen, also vor allem Regen und aufsteigende Feuchtigkeit, den Wasserhaushalt eines Mauerwerks aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften. Jedes Salz nimmt oberhalb einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit, der sogenannten Deliqueszenzfeuchte, Wasser aus der Umgebungsluft auf und geht in Lösung. Sinkt umgekehrt die relative Luftfeuchtigkeit wieder unter den Wert der Deliqueszenzfeuchtigkeit ab, so wird das Wasser wieder abgegeben und das Salz kristallisiert aus. Letzterer Vorgang ist der eigentliche schadensauslösende Prozeß.

Die Deliqueszenzfeuchten der typischerweise an historischen Bauwerken anzutreffenden Salze decken einen weiten Bereich von relativen Luftfechtigkeiten ab. Haben sich Salze in einem Mauerwerk angereichert, kann dies bei Überschreitung der Deliqueszenzfeuchten zu einer sehr hohen Durchfeuchtung (bis zur Sättigung) führen, ohne daß zusätzliche Feuchtequellen vorhanden sind. Salze mit extrem niedrigen Deliqueszenzfeuchten (z.B. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 27,5 %) kristallisieren schließlich bei den üblichen klimatischen Verhältnissen praktisch nie aus und verhindern demnach auch die vollständige Trocknung eines Mauerwerks, was von KÜNZEL (1991) als Trocknungsblockade bezeichnet wurde.

In historischen Bauwerken findet man allerdings fast nie reine Salze vor, sondern in der Regel hat man es mit mehr oder weniger komplexen Gemischen zu tun. Bei Salzgemischen liegen erheblich kompliziertere Verhältnisse vor. Schadensauslösende Kristallisationsprozesse treten nicht mehr alleine bei einer kritischen relativen Luftfeuchtigkeit auf, sondern innerhalb eines Bereiches der relativen Luftfeuchtigkeit (PRICE und BRIMBLECOMBE, 1994, STEIGER, 1994, STEIGER und DANNECKER, 1995). Innerhalb dieses Luftfeuchtebereiches unterliegen bereits einfache Salzgemische kontinuierlichen Phasenumwandlungen, wie in den zitierten Arbeiten gezeigt werden konnte. Diesen Phasenumwandlungen durch Kristallisation und Wiederauflösung, Hydratation und Dehydratation sowie der Bildung von Doppelsalzen kommt für die Schadensdynamik der Salzverwitterung größte Bedeutung zu

(STEIGER und DANNECKER, 1996). Leider wurde in der Vergangenheit dem Verhalten von Salzgemischen bei der systematischen Untersuchung der Salzverwitterung durch Simulationsversuche im Labor viel zu wenig Beachtung geschenkt.

Die unterschiedlichen Prozesse, also der Eintrag von Salzen aus verschiedenen Quellen, ihr Transport in gelöster Form sowie ihre Kristallisation führen letztlich in ihrem Zusammenwirken über längere Zeiträume, wie sie an historischen Bauwerken üblich sind, zu charakteristischen Verteilungen von Salzen im Mauerwerk. Untersuchungen zur Salzbelastung eines Bauwerkes müssen demnach systematisch erfolgen. Sie müssen sorgfältig geplant werden und erfordern den Einsatz geeigneter Probenahme- und Analysetechniken. In den vergangenen Jahren wurden am hiesigen Institut an einer Vielzahl verschiedener Natursteindenkmäler Salzuntersuchungen durchgeführt. In diesem Beitrag soll eine Übersicht über einige typische Ergebnisse unter besonderer Berücksichtigung der Quellen und des dynamischen Verhaltens von Salzsystemen gegeben werden. Aber auch die wesentlichen Aspekte der Probenahme- und Meßtechnik sind zu diskutieren.

2 Planung, Vorbereitung und Probenentnahme

Zerstörungsfreie Methoden zur quantitativen Salzmessung in Baustoffen sind nicht verfügbar. Die Messung von Salzen in historischem Mauerwerk erfordert daher immer eine Probenentnahme und bedeutet somit zunächst einen Eingriff in das zu untersuchende Denkmal, der mit der Entnahme von Originalsubstanz verbunden ist. Oberstes Gebot bei der Planung und Durchführung von Untersuchungen zur Salzbelastung muß also sein, diesen Eingriff so gering wie möglich zu halten und trotzdem die gewünschten Aussagen durch eine zielgerichtete Probenahme und Analytik zu liefern. Dies setzt eine sorgfältige Vorbereitung der Untersuchung voraus.

Jede Probenentnahme verlangt vor allem eine eindeutige Fragestellung, die

durch eine Salzmessung beantwortet werden soll und an der sich auch die analytische Vorgehensweise zu orientieren hat. Häufig steht bei Untersuchungen am Bauwerk zunächst die Schadensdiagnose im Vordergrund, in deren Verlauf die Frage nach den Schadensursachen zu beantworten ist. Es stellt sich also beispielsweise die Frage, ob Salze als (Mit-)Verursacher der beobachteten Schäden in Frage kommen. Besteht der Verdacht, daß Salze eine wesentliche Rolle bei der Schädigung des Mauerwerks spielen, so ergibt sich weiterhin die Frage nach der Herkunft der Salze und nach ihrer Verteilung im Mauerwerk. Von Bedeutung ist dann vor allem eine Bewertung der Schadensdynamik. Zu klären ist also, in welchem Umfang es zu gefügebelaastenden Kristallisations- oder Hydratationszyklen in Abhängigkeit von den klimatischen Verhältnissen kommt.

Die genaue Kenntnis der klimatischen Bedingungen, die den Schadensprozeß entweder beschleunigen oder aber verhindern können, ist besonders in Innenräumen wichtig, da hier prinzipiell die Möglichkeit besteht, das Raumklima in der gewünschten Weise zu beeinflussen. Eine in der Praxis häufig auftretende Fragestellung ergibt sich in diesem Zusammenhang immer dann, wenn ein Denkmal einer neuen Nutzung zugeführt werden soll. Es ist dann erforderlich, das Verhalten der im Mauerwerk vorhandenen Salze bei einer mit der Umnutzung verbundenen Veränderung des Raumklimas, z.B. durch Installation einer Heizung, zu prognostizieren und eventuelle negative Einflüsse rechtzeitig vorherzusehen.

Im Außenbereich ist neben der hygrokopischen Wechselwirkung der Salze mit dem Umgebungsklima auch der Transport von flüssigem Wasser in Form von Niederschlägen, Dach- und Oberflächenablaufwasser zu berücksichtigen, da jeder Durchfeuchtungs-/Trocknungszyklus ebenfalls Kristallisations- oder Hydratationsvorgänge auslösen kann. Ganz andere Fragestellungen ergeben sich an Außenfassaden dann, wenn die Einwirkung von Luftschadstoffen zur Ausbildung von Krusten, Verschmutzungen oder anderen Oberflächenveränderungen geführt

haben. Häufig handelt es sich hierbei um Anreicherungen mäßig wasserlöslicher Salze (vor allem Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bei denen neben den beschriebenen Kristallisationsprozessen auch andere Schadensmechanismen zu diskutieren sind (vgl. NEUMANN et al., 1993a, NEUMANN, 1994). Es ergibt sich die Frage nach dem Schadenspotential, das von solchen Schadstoffanreicherungen ausgeht, um beispielsweise die Notwendigkeit einer Reinigungsmaßnahme zur Entfernung einer Gipskruste beurteilen zu können.

Auch andere Maßnahmen an einem Mauerwerk bedürfen in der Regel einer sorgfältigen Voruntersuchung einschließlich begleitender Messungen und einer Nachkontrolle. Eine Entsalzungsmaßnahme sollte beispielsweise niemals ohne sorgfältige Messungen der Salzverteilung vor und zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Maßnahme durchgeführt werden. Auch vor Konservierungsmaßnahmen sind Salzmessungen erforderlich, um die Beeinträchtigung der Schutzstoffaufnahme oder eine Behinderung der Schutzstoffwirksamkeit durch Salzanreicherungen im Porenraum abschätzen zu können.

Wegen der komplexen Zusammenhänge, vor allem aufgrund der Tatsache, daß Salze nie gleichmäßig verteilt sind, sondern immer charakteristische Verteilungen mit Anreicherungs zonen aufweisen, können die beispielhaft aufgeführten Fragestellungen nur dann beantwortet werden, wenn eine Salzuntersuchung sorgfältig geplant wird. Hierzu gehört neben einer Anamnese, also einer umfassenden Dokumentation des Denkmals, seiner Architektur, der verwendeten Baumaterialien sowie seiner Nutzungs- und Restaurierungsgeschichte auch eine problemangepaßte Schadens- und Zustandskartierung.

BLÄUER BÖHM (1994) weist zurecht darauf hin, daß es bei der Kartierung wünschenswert ist, neben einer reinen Dokumentation von Schadensphänomenen, also Verwitterungsformen, auch Schadensprozesse zu berücksichtigen. Beispiele entsprechender Salzkartierungen unter Einbeziehung

der klimatischen Verhältnisse in Innenräumen finden sich in ARNOLD und ZEHNDER (1991). Die dort dargestellte Dokumentation des zyklischen Auftretens von Salzausblühungen über längere Zeiträume belegt eindrucksvoll die entscheidende Rolle des Umgebungsklimas für die Schadensdynamik bei der Salzkristallisation. Solche Voruntersuchungen können für die Planung der eigentlichen Probenahme wertvolle Hinweise liefern, die nicht nur die Interpretation von Salzmessungen erleichtern, sondern auch zur Minimierung der erforderlichen Probenzahl einen Beitrag leisten.

Bei der Ausarbeitung eines geeigneten Probenahmeplans für eine Salzuntersuchung ist also eine sorgfältige Dokumentation sowohl der Bauwerksanamnese als auch der vorhandenen Schäden sehr hilfreich, um eine systematische Untersuchung sicherzustellen und unnötige Probenahmen zu verhindern. Ziel muß es sein, mit minimalem Probenaufwand die für die Beantwortung der Fragestellungen zur Salzproblematik erforderlichen Untersuchungen durchzuführen.

Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß Salze charakteristische Verteilungen im Mauerwerk aufweisen und sich ausgeprägte Anreicherungs-zonen finden. Dadurch ergeben sich teilweise starke Gradienten der Salzgehalte. Dies muß bereits bei der Erstellung des Beprobungsplans berücksichtigt werden. Bei großen Natursteinbauwerken ist es unmöglich, eine gesamte Fassade mit der erforderlichen Beprobungsdichte zu untersuchen. Es würde ein viel zu umfangreiches Untersuchungsprogramm ergeben, was einen nicht zu rechtfertigenden, zerstörenden Eingriff in die Originalsubstanz bedeuten würde. Vollkommen ungeeignet ist es aber, die Probenahmepunkte statistisch über die Gesamtfassade zu verteilen. Auch die Angabe der Ergebnisse in Form von Mittelwert und Standardabweichung ermöglicht keine repräsentativen Aussagen. Dies gilt ebenfalls für andere Parameter, die im Verlauf der Schadensdiagnose an einem Bauwerk meßtechnisch ermittelt werden, also bauphysikalische, biologische und andere Materialeigenschaften. Ein solches Vor-

gehen wird den Verhältnissen am Bauwerk nicht gerecht. Stattdessen müssen repräsentative Teilbereiche der Fassade spezifiziert und untersucht werden. Hier hat sich die in der Vergangenheit im Rahmen der BMBF-geförderten Vorhaben entwickelte Untersuchungssystematik bewährt. Neben umfassenden Anamneseberichten und Schadensdokumentationen vor einer Probenentnahme sieht diese Vorgehensweise immer auch gemeinsame Vorabbegehungen durch Vertreter verschiedener Fachdisziplinen sowie der für ein Bauwerk verantwortlichen Denkmalpfleger und Restauratoren vor. Auch die bei solchen orientierenden Voruntersuchungen inzwischen routinemäßig eingesetzten Labormobile (vgl. BLASCHKE und JULING, 1992) können durch Einsatz mikroskopischer Techniken bereits im Vorweg anhand begrenzter Probenentnahmen Hinweise für eine nachfolgende systematische Salzuntersuchung liefern. Relativ aufwendige mikroskopische Verfahren können unter Umständen auch durch chemische (BLÄUER BÖHM, 1994) und biologische (WARSCHEID, 1990) Voruntersuchungen ergänzt werden und bei der Festlegung von Untersuchungsbereichen hilfreich sein.

Im nächsten Schritt hat dann die Probenahme auf Grundlage eines sorgfältig ausgearbeiteten und dokumentierten Beprobungsplans zu erfolgen. Für die eigentliche Probenahme werden in der Literatur verschiedene Vorgehensweisen beschrieben. Manche Autoren beschränken sich auf die Beprobung von Ausblühungen, d.h. der makroskopisch an der Gesteinsoberfläche sichtbaren, kristallinen Salze (Effloreszenzen). Hieraus ergibt sich der prinzipielle Vorteil, daß nur ein minimaler Eingriff in die Originalsubstanz erforderlich ist.

Aber auch die Nachteile dieser Vorgehensweise liegen auf der Hand. Je nach den klimatischen Verhältnissen bei der Probenahme können Salze entweder in Form von Ausblühungen vorliegen, sie würden also bei der Probenahme erfaßt, oder sie liegen in Form wäßriger Porenlösungen vor und sind einer Beprobung nicht zugänglich. Die analytische Untersuchung von Salzausblühungen an der Oberfläche ist deshalb immer dann sinnvoll, wenn sie in

ein umfangreiches Untersuchungsprogramm einschließlich einer Kartierung der Ausblühungen und der Erfassung der klimatischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum eingebunden ist. Es ist dann möglich, das Auftreten von Ausblühungen mit den klimatischen Verhältnissen zu korrelieren und somit die Schadensdynamik zu dokumentieren (ARNOLD und ZEHNDER, 1991).

Darüber hinaus erlaubt eine auf die sichtbaren Ausblühungen beschränkte Beprobung an der Gesteinsoberfläche naturgemäß keine Aussagen über die im Untergrund vorhandene Salzbelastung, die, wie bereits erwähnt wurde, auch bei Abwesenheit von makroskopisch sichtbaren Ausblühungen erheblich sein kann. Liegen aber Salzausblühungen vor, so wird dadurch eigentlich immer die Notwendigkeit angezeigt, auch in der Tiefe zu beproben, um das ganze Ausmaß der Versalzung zu charakterisieren und die Tiefenprofile zu ermitteln.

Zur Entnahme von Probenmaterial für die Messung von Tiefenprofilen eignen sich in erster Linie Kernbohrungen, da es in der Regel problemlos möglich ist, bei der weiteren Aufarbeitung Proben aus definierten Tiefenintervallen zu untersuchen. Da es sich bei den zu analysierenden Salzen hauptsächlich um wasserlösliche Substanzen handelt, kommt selbstverständlich nur ein Trockenbohrverfahren in Betracht. Im Rahmen der BMBF-geförderten Arbeiten an historischen Bauwerken hat sich das von DAHMEN (1991) vorgestellte Trockenbohrverfahren bewährt, wobei üblicherweise Bohrkronen mit einem Außendurchmesser von 22 mm verwendet werden.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß für die reine Salzanalytik auch kleinere Kerndurchmesser vollkommen ausreichend wären, da der übliche Probenbedarf für die analytischen Untersuchungen mit ca. 50 - 500 mg außerordentlich gering ist. Ist es also erforderlich, auf kleinere Bohrlochquerschnitte auszuweichen, um die Materialschädigung zu minimieren oder um beispielsweise eine dünne Mörtelfuge selektiv zu beproben, ist dies ohne weiteres möglich. Bei sehr kleinen Durch-

messern ist es aber praktikabler, die Bohrung als Spiralbohrung durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde eine entsprechende Probenahmevorrichtung entwickelt, die an eine handelsübliche Bohrmaschine angeflanscht werden kann und das Auffangen des Bohrmehls aus verschiedenen Tiefenintervallen mit geringen Verlusten ermöglicht. Die Wahl des kleinsten Bohrdurchmessers ist vor allem durch die gewünschte Tiefenauflösung der Profilmessung gegeben. Bei Bohrungen von ca. 6-8 mm Durchmesser kann eine Auflösung von 5 mm problemlos realisiert werden.

Durch eine geeignete weitere Aufarbeitung kann mit Bohrkernen eine höhere Auflösung erzielt werden, was in bestimmten Fällen zur Erfassung starker Gradienten auch erforderlich ist. Es hat sich gezeigt, daß es sinnvoll ist, bis in eine Tiefe von mehreren Zentimetern die Messung mit möglichst hoher Auflösung durchzuführen. Dabei hat sich das in Abbildung 1 dargestellte Aufarbeitungsschema für Bohrkern in der Praxis bewährt.

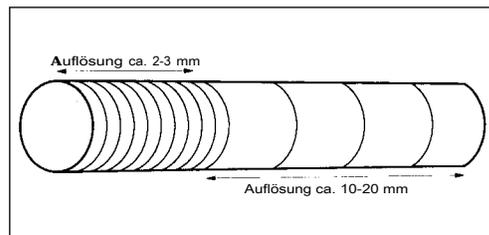
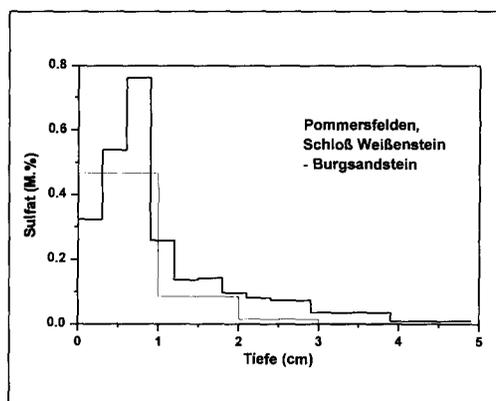


Abbildung 1:
Sägeschema für die
Untersuchung von
Bohrkernen.

Bohrkerne aus Naturstein werden im oberflächennahen Bereich bis in eine Tiefe von ca. 3 Zentimetern in möglichst dünne Scheiben trocken zersägt, so daß eine Auflösung von ca. 2 - 3 mm gewährleistet ist (einschließlich Schnittverlust). Im tieferliegenden Bereich ab ca. 3 cm Tiefe werden die Kerne in Segmente von ca. 10 - 20 mm Stärke zersägt, was erfahrungsgemäß ausreichend ist, um den Profilverlauf in größeren Tiefen zu ermitteln.

Wie stark sich die gewählte Auflösung auf das Analysenergebnis auswirken kann und wie wichtig eine möglichst hohe Auflösung im oberflächennahen Bereich ist, geht aus Abbildung 2 hervor. Es sind die Ergebnisse einer Profilmessung an einem Bohrkern (50 mm

Abbildung 2:
Vergleich von Sulfattiefenprofilen in zwei Bohrkernhälften, die mit unterschiedlicher Auflösung gesägt wurden.



Durchmesser) aus Burgsandstein dargestellt, der am Marstall von Schloß Weißenstein in Pommersfelden entnommen wurde. Bei der Aufarbeitung wurde der Bohrkern zunächst in zwei Längshälften zersägt.

Die eine Kernhälfte wurde dann in Segmente von 1 cm Stärke zersägt, während bei der zweiten Bohrkernhälfte im oberflächennahen Bereich bis 3 cm Tiefe eine feinere Auflösung (3 mm-Scheiben) gewählt wurde. Die beiden auf diese Weise ermittelten Sulfattiefenprofile weichen erheblich voneinander ab. Das Sulfatmaximum in einer Tiefe von ca. 0,8 cm, von dem ein erhebliches Schalenbildungspotential ausgeht, kann nur bei entsprechend hoher Auflösung der Profilmessung detektiert werden.

Abgesehen von Tiefenprofilmessungen ergibt sich häufig am Bauwerk die Notwendigkeit, Oberflächenproben zu untersuchen, um beispielsweise eindeutig oberflächliche Verwitterungsphänomene, wie die Ausbildung von Gipskrusten, Verschmutzungen oder schwarzen Schichten (vgl. NEUMANN, 1994) zu untersuchen. Es hat sich gezeigt, daß die mechanische Entnahme von Oberflächenproben (Abmeißeln, Kratzen) unbefriedigend ist, da aufgrund unterschiedlicher Verwitterungszustände und Gesteins härten eine definierte Beprobungstiefe nicht zu realisieren ist.

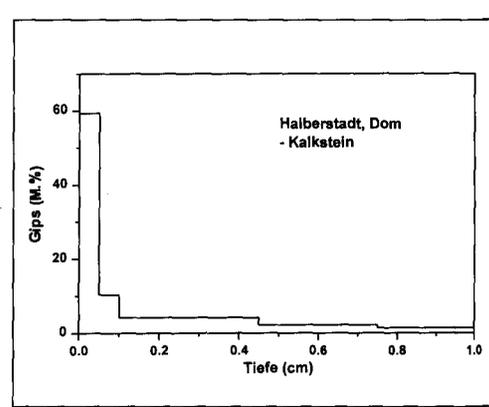
Mikroskopische Untersuchungen an Gipskrusten zeigen aber, daß gerade im Bereich der Gesteinsoberfläche extrem starke Gradienten der Sulfatbelastung vorliegen (vgl. NEUMANN et al., 1993a), so daß die Beprobungstiefe den Meßwert natürlich besonders stark beeinflusst. Eine Verbesserung der Probe-

nahmeteknik bei der Gewinnung von Oberflächenproben ist deshalb unbedingt erforderlich.

Prinzipiell sind Fräsen zu diesem Zweck besser geeignet als manuelle, mechanische Entnahmen (GUIDOBALDI und SANTARIGA, 1976, GIRARDET und FELIX, 1981). Bei dem von uns verwendeten Probenahmeverfahren wird ein handelsübliches Bohrfräsggerät verwendet, für das ein einfacher Auffangbehälter konzipiert wurde, in dem das anfallende Gesteinspulver aufgefangend wird (NEUMANN, 1994). Gegenüber anderen Fräsverfahren liegt der Vorteil: des Gerätes in seiner Flexibilität. In Laborversuchen an Ausbaugesteinen wurde die Beprobungstiefe beim Fräsen in Abhängigkeit von der Gesteinsfestigkeit zu ca. 50 - 300 µm ermittelt. Durch eine weitere Modifikation ist es inzwischen möglich, auch definierte Beprobungstiefen, beispielsweise 500 µm, am Gerät einzustellen.

In Abbildung 3 ist die Problematik der Gradienten in der Nähe der Gesteinsoberfläche veranschaulicht. Dargestellt sind die Sulfatgehalte einer Untersuchung am Halberstädter Dom im Profil bis in eine Tiefe von 1 cm. Zur Messung dieses Profils wurden zunächst unter Verwendung der beschriebenen Probenahmeteknik zwei Fräsproben mit einer Beprobungstiefe von jeweils 500 µm an der Oberfläche des Kalksteins entnommen. Anschließend wurde mit dem von DAHMEN (1991) beschriebenen Trockenbohrverfahren ein Bohrkern (Durchmesser 22 mm) entnommen, der in Scheiben von ca. 0,35 mm Stärke (einschließlich Schnittverlust) segmentiert wurde. Die Analyse erfolgte mit den im folgenden Abschnitt vorgestellten Verfahren.

Abbildung 3:
Sulfattiefenprofil in einem Kalkstein des Halberstädter Doms; durch Einsatz der Fräsprobenahmeteknik konnte im Bereich der Verwitterungsoberfläche die Auflösung verbessert werden.



Das dargestellte Tiefenprofil belegt den extremen Gradienten im oberflächennahen Bereich mit einem maximalen Meßwert von 31,9 M. % Sulfat in der ersten, 0,5 mm starken Schicht. Dieser Wert läßt sich auf einen Gipsgehalt von immerhin 57,2 M. % umrechnen. Bei dem beprobten Quader handelt es sich um einen Kalkstein, dessen wesentliche Verwitterungsform makroskopisch auf Grundlage der Vorschläge von FITZNER und KOWNATZKI (1991a) sowie NEUMANN (1994) als Kruste klassifiziert wurde. Selbst unter Verwendung der Frästechnik war es jedoch nicht möglich, die fest auf dem Gestein anhaftende Kruste (vgl. Klassifikation von NEUMANN, 1994) aufgrund ihrer geringen Stärke von weniger als 0,5 mm selektiv zu beproben. Somit gibt auch der angegebene Gipsgehalt von 57,2 M. % immer noch nicht die wahren Verhältnisse in der Kruste wieder.

Wäre die Beprobung hingegen unter Verwendung einer herkömmlichen Probenahmetechnik als Oberflächenprobe entnommen worden (Annahme: 3mm Stärke), so wäre eine Sulfatbelastung von 7,7 M. % entsprechend einer Gipsbelastung von 14,4 M. % ermittelt worden. Dieses Beispiel belegt, wie wichtig auch die Ausführung der problemorientierten Probenahme bei der Bewertung der Salzbelastung eines Bauwerks ist.

Abschließend ist festzuhalten, daß je nach den verwendeten Analysemethoden bereits bei der Probenahme besondere Verfahren zum Einsatz kommen müssen. Die sich aus den vorgesehenen analytischen Techniken ergebenden Besonderheiten werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

3 Analyse von Salzen

Es wurde bereits eingangs erwähnt, daß in der Regel Salzgemische an historischen Bauwerken als Sulfate, Nitrate, Chloride und Karbonate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium vorliegen. Für die Analytik dieser Salze stehen heute eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung, die jeweils ihre eigenen Stärken und Schwächen aufweisen.

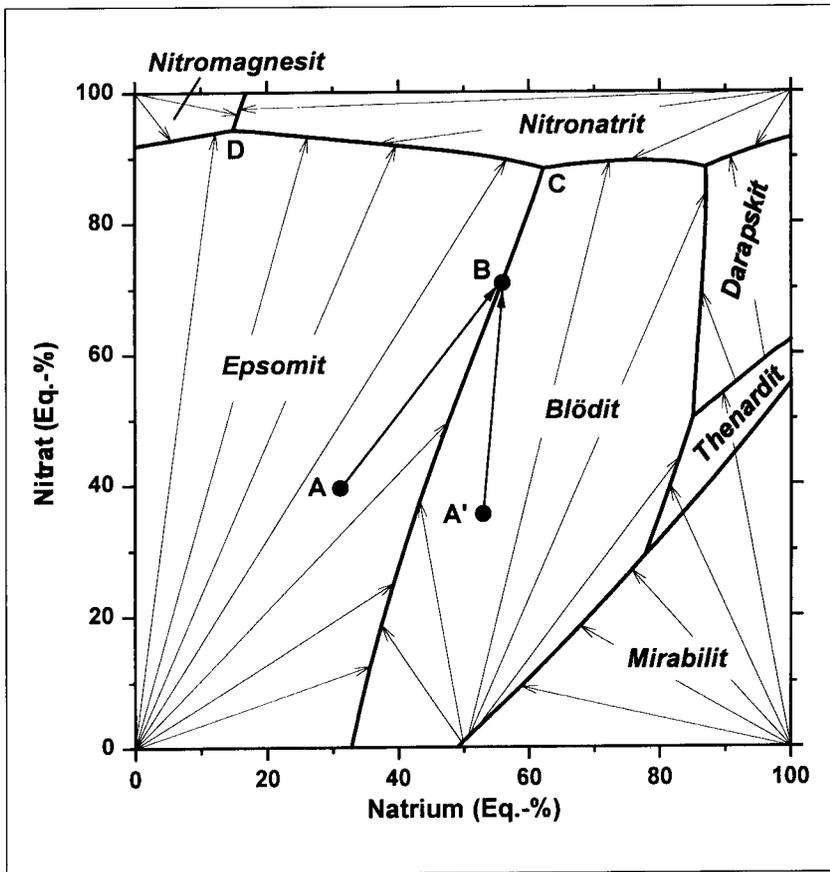
Die Auswahl der Meßmethoden kann nur anhand der zu bearbeitenden Fragestellung erfolgen, wobei natürlich im Einzelfall auch die Verfügbarkeit der erforderlichen Meßtechnik eine Rolle spielen mag. Der Diskussion einzelner Meßverfahren seien jedoch einige grundsätzliche Überlegungen vorangestellt.

3.1 Salzsyste

Bei der Diskussion mit Vertretern anderer Fachdisziplinen sowie Denkmalpflegern und Restauratoren wird man als Salzanalytiker immer wieder mit der Frage konfrontiert, welche Salze in einer Probe vorliegen. Erwartet wird eine Aussage über das Vorliegen bestimmter Salzphasen, also beispielsweise Epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) oder Nitratrit ($NaNO_3$). Nun sind die weitaus meisten Salzanalysen, die an historischen Bauwerken durchgeführt werden, keine Phasenanalysen, sondern es werden in der Regel die Konzentrationen der in einer Probe enthaltenen Kationen und Anionen gemessen.

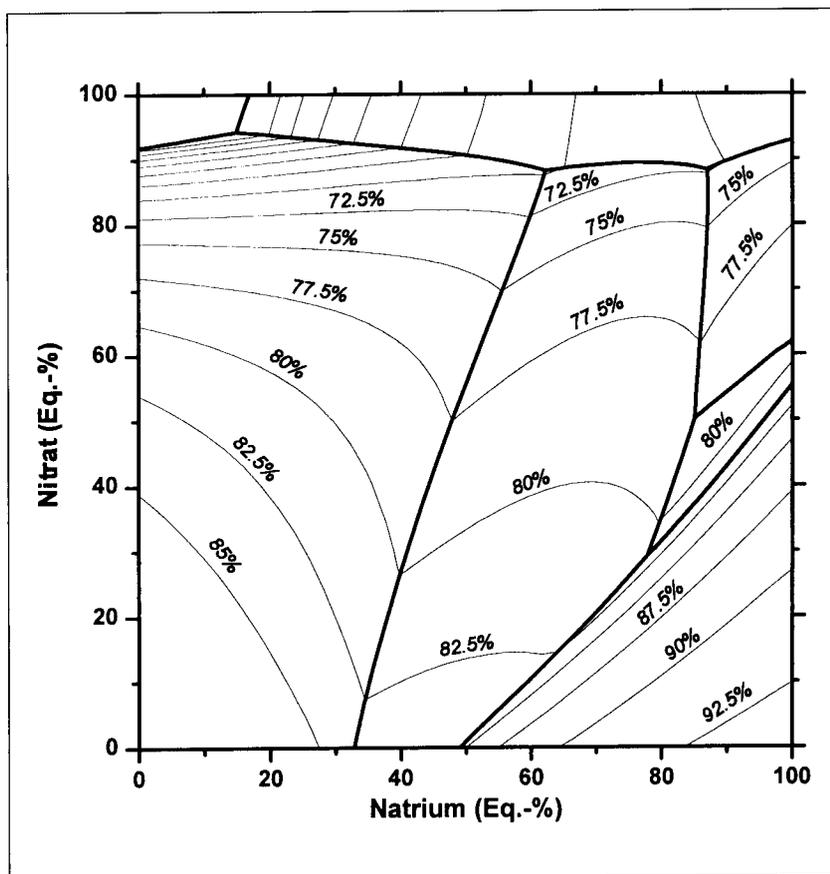
Beantwortet man also die Frage nach den im Mauerwerk vorhandenen Salzen mit der Angabe der Konzentrationen der einzelnen Ionen - im Fall der oben genannten Salze also Magnesium, Natrium, Sulfat und Nitrat, so wird häufig hinterfragt, ob denn nicht eine Phasenanalyse sinnvoller gewesen wäre. Und nicht selten wird geäußert, nur Phasenanalysen seien geeignet, die Verhältnisse in einem Mauerwerk wiederzugeben. Vergessen wird dabei allerdings, daß Salze im Mauerwerk weder als eine reine Phase vorliegen, noch die Bildung einer bestimmten Salzphase ein irreversibler Prozeß ist. Es ist umgekehrt erst die ständige Phasenumwandlung in Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen (Temperatur und Feuchte, Beregnung), welche Gemische der oben aufgeführten Ionen in einem Mauerwerk zum Problem werden läßt.

Salzgemische in Mauerwerken sind also als dynamische Systeme zu betrachten. Bei der Untersuchung der Salzbelastung eines historischen Bauwerkes ist deshalb nicht notwendigerweise die



Identifizierung einer ganz bestimmten Salzphase, die ohnehin nur unter ganz bestimmten Bedingungen vorliegen kann, von Interesse, sondern eine möglichst vollständige analytische Charakterisierung des im Mauerwerk vorhandenen Salzsystems, also aller Ionen, die an den Phasengleichgewichten im Porenraum beteiligt sind.

Die Bewertung der Messungen hinsichtlich des schädigenden Verhaltens eines solchen Salzsystems erfordert dann die genaue Kenntnis der möglichen Phasenumwandlungen und der klimatischen Bedingungen, unter denen es zu schädigenden Kristallisationsprozessen kommt. In jüngster Zeit wurden hierbei große Fortschritte durch die Verwendung thermodynamischer Modelle erzielt, die erstmals von PRICE und BRIMBLECOMBE (1994) und STEIGER (1994) sowie STEIGER und DANNECKER (1995) zur Beschreibung des Verhaltens bauschädlicher Salze eingesetzt wurden.



Zur Veranschaulichung der Dynamik von Salzgemischen und der sich für die Analytik solcher Systeme ergebenden Konsequenzen sollen unter Verwendung des in den genannten Arbeiten bereits vorgestellten thermodynamischen Modells die möglichen Phasenumwandlungen von wässrigen Lösungen, welche die Ionen Natrium, Magnesium, Sulfat und Nitrat enthalten, bei 25°C vorgestellt werden. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen für dieses reziproke Salzsystem sind in Abbildung 4 zusammengefasst.

Für die Darstellung der Löslichkeitsdiagramme wurde eine sogenannte Jänecke-Projektion gewählt, bei der als Abszisse der prozentuale Anteil des Natriumions an der gesamten molaren Kationenequivalentkonzentration und als Ordinate der prozentuale Anteil des Nitrations an den molaren Anionenequivalenten aufgetragen ist. Um zu den Equivalentkonzentrationen zu gelangen, müssen bei den zweifach geladenen Ionen (Magnesium und Sulfat) die molaren Konzentrationen verdoppelt werden. In einem solchen Dia-

gramm ist es möglich, jede denkbare Mischung dieser vier Ionen als Punkt darzustellen. Lediglich die im System vorhandene Wassermenge ist in der Darstellung nicht enthalten.

Von den ternären Randsystemen, also allen in diesem System möglichen Mischungen von zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion, wurde das System Natriumsulfat/Magnesiumsulfat/Wasser bereits in STEIGER und DANNECKER (1995) sowie das System Natriumsulfat/Natriumnitrat/Wasser in STEIGER und DANNECKER (1996) vorgestellt.

Durch die Linien im Innensystem in Abbildung 4a werden jeweils die Stabilitätsfelder der einzelnen, bei der Temperatur von 25°C auftretenden Salzphasen abgegrenzt. Es läßt sich also aus dem Diagramm entnehmen, welches Salz aus einem bestimmten Gemisch der vier Ionen als erstes auskristallisiert, wenn Wasser verdunstet. Die Linien selbst beschreiben die Mischungsverhältnisse in Lösungen, die bezüglich zweier Phasen gesättigt sind. Bei dem betrachteten System können je nach Zusammensetzung insgesamt sieben verschiedene Phasen auskristallisieren. Es handelt sich um die beiden reinen Nitrate Nitronatrit (NaNO_3) und Nitromagnesit ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Andere Hydrate des Magnesiumnitrats sind zwar bekannt, spielen aber bei der hier betrachteten Temperatur keine Rolle. Im Fall der Sulfate ist hingegen bekannt, daß sie verschiedene Hydrate bilden (vgl. STEIGER und DANNECKER, 1996). Auch in dem hier betrachteten System kann je nach Zusammensetzung der Mischung entweder Thenardit (Na_2SO_4) oder Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kristallisieren.

Auch von Magnesiumsulfat sind verschiedene Hydrate bekannt, deren wichtigste Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sind. Letzterer tritt im hier betrachteten System als stabiler Bodenkörper auf, während die Entwässerung zu Kieserit bei 25 °C nicht erfolgt. Allerdings liegt der Umwandlungspunkt zu Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in unmittelbarer Nähe von 25°C (SCHRÖDER, 1929), so daß in dem hier betrachteten System auch Hexahydrat stabil ist. Es handelt sich allerdings um ein sehr kleines Feld, das

sich im Innensystem zwischen das Epsomit- und das Nitromagnesit-Feld einschneidet und im Randsystem Magnesiumnitrat/Magnesiumsulfat/Wasser nicht auftritt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde es hier bei der Diskussion des reziproken Systems nicht weiter berücksichtigt.

Zusätzlich zu den bisher genannten fünf Salzen treten auch die beiden Doppelsalze Darapskit ($\text{Na}_3\text{NO}_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Blödit bzw. Astrakanit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) auf. Obwohl es sich hier also um ein überschaubares System handelt, das sich aus nur vier verschiedenen Ionen und sieben verschiedenen Phasen zusammensetzt, weist es doch alle wesentlichen Eigenschaften einschließlich der Bildung von Doppelsalzen und Änderungen der Hydratstufen auf, die auch für komplexere Systeme charakteristisch sind. Zur Veranschaulichung des Verhaltens komplexer Salzgemische ist es also bestens geeignet.

Gemäß der Gibbs'schen Phasenregel können in dem betrachteten reziproken Gemisch maximal drei verschiedene feste Phasen im Gleichgewicht mit einer wäßrigen Lösung koexistieren. Die Schnittpunkte der Zweisalzlinien geben die Zusammensetzungen der Lösungen an, die bezüglich dreier Salze gesättigt sind (isotherme invariante Punkte). Bei der Betrachtung von Abbildung 4 fällt auf, daß es in dem System keine Mischung gibt, bei der Nitromagnesit und eines der beiden Natriumsulfate als kristalline Phasen nebeneinander vorliegen können, wohingegen Nitronatrit und Epsomit nebeneinander stabil sind. Man bezeichnet deshalb Natriumnitrat und Magnesiumsulfat als das stabile Salzpaar in diesem reziproken System.

Ebenfalls in Abbildung 4a sind die Kristallisationsbahnen des Systems dargestellt. Sie geben innerhalb der Stabilitätsfelder der einzelnen Salzphasen an, wie sich die Zusammensetzung der Lösung verändert, wenn eine feste Phase auskristallisiert. Aus einer Porenlösung der Zusammensetzung A würde beispielsweise als erstes Salz Epsomit auskristallisieren. Im weiteren Verlauf

Abbildung 4:
Löslichkeiten im System $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ in der jänecke-Projektion bei 25°C: a. Kristallisationsbahnen, b. relative Luftfeuchten über den gesättigten Lösungen.

der Kristallisation, also bei weiterer Verdunstung von Wasser, würde am Punkt B die Lösung zusätzlich auch bezüglich Blödit gesättigt sein.

Eine weitere Absenkung der relativen Luftfeuchtigkeit führt zur Kristallisation beider Salze, bis die verbleibende Lösung die Zusammensetzung C aufweist. Sie ist nun auch bezüglich Nitronatrit gesättigt. Jetzt führt die weitere Trocknung zu einer Phasenumwandlung. Bereits ausgeschiedener Blödit löst sich vollständig auf, stattdessen kristallisiert Nitronatrit, bis nach weiterer Verdunstung und Kristallisation von Epsomit und Nitronatrit am Punkt D erneut ein invarianter Punkt erreicht wird. Die verbleibende Lösung ist nun auch bezüglich Nitromagnesit gesättigt.

Eine Lösung dieser Zusammensetzung steht mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 49,9 % im Gleichgewicht. Es handelt sich bei dem hier betrachteten System um die niedrigste relative Luftfeuchtigkeit, bei der noch eine Salzlösung vorliegen kann. Jede weitere Absenkung der Luftfeuchtigkeit führt zur vollständigen Trocknung. Als feste Phasen liegen dann Epsomit, Nitronatrit und Nitromagnesit vor. In Abbildung 4b sind Isolinien der relativen Luftfeuchtigkeit, mit denen die jeweils gesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehen, dargestellt. Es ist auf einfache Weise möglich, die kritischen relativen Luftfeuchtigkeiten auch für andere Mischungsverhältnisse zu interpolieren, bei denen Kristallisation und Phasenumwandlungen stattfinden.

Analog kann auch das Verhalten einer Lösung der Zusammensetzung A' mit Hilfe von Abbildung 4 nachvollzogen werden. Anstelle von Epsomit kristallisiert in diesem Fall zuerst Blödit aus. Im Verlauf der Kristallisation wird ebenfalls eine Lösung der Zusammensetzung B erreicht. Bei weiterer Trocknung wird zusätzlich Epsomit ausgeschieden, bis analog zum ersten Beispiel bei einer relativen Feuchte von 69,6 % die bezüglich dreier Salze gesättigte Lösung C erreicht wird. In diesem Fall handelt es sich allerdings um den Trocknungspunkt des Systems. Als feste Phasen nach der Trocknung liegen Epsomit, Blödit und Nitronatrit vor. Anhand der Darstellungen in

Abbildung 4 ist es ohne weiteres möglich, auch für andere Mischungszusammensetzungen, z.B. unter Beteiligung der Natriumsulfate, entsprechende Kristallisationssequenzen abzuleiten.

Berücksichtigt man die dargestellten Zusammenhänge, so werden die Grenzen der oft geforderten Phasenanalytik von Salzen in Baustoffen sofort klar. Günstigstenfalls, nämlich dann, wenn es gelingt, die Probe nach der Entnahme am Bauwerk so zu konditionieren und zu lagern, daß bis zur Messung; im Labor keinerlei Phasenumwandlungen stattfinden, erhält man ein „richtiges“ Ergebnis. Die dann detektierten Phasen stellen allerdings lediglich eine Momentaufnahme dar, die nur für die zum Zeitpunkt der Probenentnahme herrschenden klimatischen Bedingungen Aussagekraft besitzen. Die zu diesem Zeitpunkt nicht kristallin, sondern in Lösung vorliegenden Komponenten des Salzsystems werden durch die Analyse aber nicht erfaßt.

Weitaus häufiger dürfte in der Praxis der Fall auftreten, daß Phasenanalysen nach unkontrollierter Lagerung durchgeführt werden, so daß die dann detektierten Phasen unter Umständen nicht mehr mit denen zum Zeitpunkt der Probenentnahme identisch sind. Können keine kontrollierten Lagerungsbedingungen für die Proben gewährleistet werden, so ist mindestens zu fordern, daß die Proben vollständig getrocknet werden, um die Resultate der Phasenanalyse einem definierten Zustand zuordnen zu können. Beim Trocknen von Proben ist allerdings zu beachten, daß Phasendiagramme, wie das in Abbildung 4 beispielhaft dargestellte, stark von der Temperatur abhängig sind, so daß Phasenumwandlungen auch durch Temperaturänderungen ausgelöst werden können.

Es stellt sich also grundsätzlich die Frage, ob es sinnvoll ist, in Materialproben Phasen zu identifizieren, da solche Messungen über die Dynamik des Systems und damit auch über die Schadensdynamik keine Aussagen liefern können. Trotz dieser kritischen Anmerkungen muß diese Frage bejaht werden. Auch die Phasenanalytik besitzt Vorteile und kann bei der Interpretation von Salzmessungen an einem Bau-

werk wichtige zusätzliche Hinweise liefern. Ein Beispiel ist die bereits erwähnte Kartierung von Salzausblühungen in Abhängigkeit von den klimatischen Verhältnissen (ARNOLD und ZEHNDER 1991), bei der phasenanalytische Untersuchungen zur Aufklärung der Dynamik von Salzschäden eingesetzt wurden. Entscheidend ist, daß die verschiedenen analytischen Methoden gezielt eingesetzt und vom Anwender die richtigen Schlußfolgerungen gezogen werden. Insbesondere muß man von der Vorstellung Abstand nehmen, Salzsysteme in Baustoffen seien Mischungen einzelner Phasen, bei denen sich die einzelnen Komponenten wie die reinen Komponenten verhalten. Salzgemische im Mauerwerk sind immer komplexe dynamische Systeme.

3.2 Analytische Methoden

Die klassische Methode zur Identifizierung von Salzen ist die Lichtmikroskopie. Vor der Einführung der Röntgendiffraktometrie war sie die wichtigste Methode zur Phasenanalyse. Sie hat in den vergangenen Jahren vor allem durch viele Arbeiten von ARNOLD (u.a. ARNOLD und ZEHNDER, 1989, 1991) im Bereich der Salzanalytik historischer Denkmäler breite Anwendung gefunden. Der gleiche Autor stellte auch ein kombiniertes Analysenverfahren vor, bei dem die Lichtmikroskopie in Kombination mit mikrochemischen Techniken erfolgreich zur Detektion von Salzausblühungen eingesetzt wird (ARNOLD, 1984). Eine sehr gute Zusammenfassung lichtmikroskopischer und mikrochemischer Analysengänge findet sich auch in der kürzlich erschienenen Arbeit von BLÄUER BÖHM (1994). Es ist deshalb nicht erforderlich, diese Techniken an dieser Stelle im Detail vorzustellen.

Neben ihrer Bedeutung zum qualitativen Nachweis von Salzen und anderen Mineralphasen sind mikroskopische Techniken natürlich vor allem für Untersuchungen des Mikrogefüges von verwitterten Gesteinsproben und bei der Aufklärung von Schadensmechanismen unverzichtbar. Dabei kann neben der Lichtmikroskopie vor allem auch die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt werden (BLASCHKE und

JULING, 1992). ZEHNDER und ARNOLD (1989) haben beispielsweise unter Verwendung mikroskopischer Techniken systematisch die bei der Salzkristallisation auftretenden Kristallformen untersucht und ein qualitatives Modell für den Schadensverlauf bei der Kristallisation von Salzen in porösen Baustoffen formuliert.

Den kombinierten Einsatz mikroskopischer und chemisch-analytischer Methoden zur Untersuchung verwitterungsbedingter Gefügeveränderungen insbesondere durch Gips haben wir bereits ausführlich in NEUMANN et al. (1993a), NEUMANN (1994) und STEIGER et al. (1994) beschrieben, weshalb auf eine weitere Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird.

Die zur Phasenanalyse von Salzen am häufigsten eingesetzte Methode ist die Röntgendiffraktometrie. Sie ist für den qualitativen Nachweis der meisten an historischen Bauwerken anzutreffenden Salzphasen gut geeignet. Wie bei allen Phasenanalysen ist allerdings sicherzustellen, daß bei der Probenlagerung und während der Messung keine Phasenumwandlungen eintreten, die das Ergebnis verfälschen.

Ein wesentlicher Nachteil der Methode ist ihre geringe Nachweisstärke. Die meisten Phasen können erst bei Gehalten von mehreren M. % zuverlässig nachgewiesen werden. Bereits deutlich niedrigere Konzentrationen können jedoch schadensrelevant sein, so daß der Einsatz der Methode oft auf die Untersuchung von Salzausblühungen beschränkt bleibt. Dort stellt sie jedoch eine Alternative zu den bereits erwähnten lichtmikroskopischen und mikrochemischen Techniken dar. Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften von Salzgemischen im Mauerwerk scheint dieses auch der bevorzugte Einsatzbereich für eine direkte Phasenanalyse zu sein. Darüber hinaus sind quantitative, über die Identifizierung der vorliegenden Phasen hinausgehende Messungen mit der Röntgendiffraktometrie sehr aufwendig und werden deshalb in der Praxis kaum durchgeführt.

Die weitaus am häufigsten verwendeten Methoden zur quantitativen Salzanalytik basieren auf einer Messung

der einzelnen Ionen des Salzgemisches in wäßrigen Auszügen. Die Analyseergebnisse werden normalerweise als Gehalte „löslicher Salze“ angegeben. Hieraus ergibt sich gleichzeitig das Problem dieser analytischen Vorgehensweise. Der Begriff „lösliche Salze“ ist nämlich nicht eindeutig zu definieren und hängt selbstverständlich von dem verwendeten Elutionsverfahren ab.

Die von verschiedenen Labors verwendeten Elutionsmethoden weichen hinsichtlich der Versuchsbedingungen (Einwaagen, Elutionsvolumen, Temperatur, Dauer etc.) teilweise stark voneinander ab. Da keine bewährten Standardverfahren existieren, ist zu fordern, daß bei der Präsentation von Ergebnissen immer auch das analytische Verfahren angegeben wird. Ein umfassender Vergleich verschiedener Verfahren ist nicht das Ziel dieses Beitrages, weshalb im folgenden lediglich anhand der Vorstellung des bei uns verwendeten Verfahrens einige typische Probleme diskutiert werden sollen.

Jedes Mineral weist gegenüber Wasser eine bestimmte Löslichkeit auf, so daß neben den häufig leichtlöslichen Fremdstoffen, also Ablagerungen im Porenraum, die durch Mineralneubildungen oder externe Quellen verursacht sind, immer auch Gesteinsminerale selbst in gewissem Umfang in Lösung gehen. Viele der bauschädlichen Salze weisen so gute Wasserlöslichkeiten auf, daß sie auch unter milden Elutionsbedingungen leicht extrahiert werden können. Dies trifft auf nahezu alle Nitrate und Chloride sowie auf die meisten Sulfate einschließlich der möglichen Doppelsalze zu, die in Baustoffen anzutreffen sind.

Häufig führen Verwitterungsprozesse aber auch zur Bildung ausgesprochen schwerlöslicher Phasen. Beispiele sind die Calciumoxalate Whewellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Weddellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), die mehrfach als Oxalatkrusten auf Kalkstein und Marmor in Italien nachgewiesen wurden (DEL MONTE und SABBIONI, 1987). Häufig sind sie Folge einer bereits vorindustriellen Besiedelung der Gesteinsoberfläche mit Flechten (DEL MONTE et al., 1987). Ein weiteres Beispiel für die

Neubildung eines schwerlöslichen Minerals ist Flußspat (CaF_2), das beispielsweise als Folge einer Reinigungsmaßnahme mit Flußsäure (HF) gebildet werden kann. Sowohl die Calciumoxalate als auch die Calciumfluoride sind nicht besser wasserlöslich als beispielsweise Calcit (CaCO_3). Ihre Messung erfordert deshalb entsprechend modifizierte Elutionsbedingungen, unter denen dann auch entsprechend größere Mengen Calcit in Lösung gehen können.

Eine Zwischenstellung zwischen diesen schwerlöslichen Mineralen und den klassischen hygroscopischen Salzen in Baustoffen (also vor allem Chloride und Nitrate) nimmt das Calciumsulfat ein, das am Bauwerk normalerweise als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vorliegt. Wie im folgenden noch gezeigt wird, ist Gips an fast allen Natursteinbauwerken, die von uns untersucht wurden, das mengenmäßig bedeutendste Salz. Ziel eines Elutionsverfahrens muß es also sein, die vollständige Erfassung von Gips sicherzustellen. Aufgrund seiner mäßigen Löslichkeit von etwa 2,4 g/L erfordert dies aber schon einige Sorgfalt bei der Wahl der Elutionsbedingungen, d.h. vor allem dem Verhältnis von Probeneinwaage zu Elutionsvolumen.

Unter Vernachlässigung der durch Wechselwirkungen mit anderen Lösungskomponenten verursachten Abhängigkeit der Gipslöslichkeit von der Zusammensetzung eines Salzgemisches kann aus der Löslichkeit von 2,4 g/L leicht für ein gegebenes Verhältnis Einwaage/Elutionsvolumen die Massenkonzentration von Calciumsulfat im Baustoff berechnet werden, ab der die resultierende Elutionslösung bezüglich Gips gesättigt ist. Bei dem von uns routinemäßig eingesetzten Elutionsverfahren (500 mg Einwaage, 25 mL bidest. Wasser) ist dies bei Calciumsulfat-Gehalten ab ca. 12 M. % der Fall. Dieser Wert wird in realen Proben sehr häufig überschritten, wie bereits das in Abbildung 1 dargestellte Beispiel des Halberstädter Doms belegt.

Würde also bei der Untersuchung solcher Proben an den routinemäßigen Elutionsbedingungen festgehalten, so würde zwangsläufig eine zu kleine Gipsbelastung ermittelt. In unserem

Labor werden deshalb alle Proben, bei denen die Elutionslösungen an Gips gesättigt sind, solange mit geringerer Einwaage erneut eluiert, bis sich das gesamte in der Lösung vorhandene Calciumsulfat vollständig gelöst hat.

Diese Vorgehensweise ist leider keineswegs selbstverständlich, wie ein im Rahmen des BMBF-Forschungsverbundes durchgeführter Ringversuch bestätigt hat. Von den vier teilnehmenden Instituten haben lediglich zwei Labors den hohen Calciumsulfatgehalt einer Krustenprobe korrekt analysiert, während die beiden übrigen Labors offensichtlich mit ihrem Elutionsverfahren an die Sättigungsgrenze von Gips gelangt sind, woraus erhebliche Minderbefunde resultierten.

Der Begriff „wasserlösliche Salze“ kann also in zweierlei Hinsicht mißverständlich sein. Zum einen ist der Übergang zwischen den Löslichkeiten der im Gestein vorhandenen Minerale und den durch externe Quellen und Mineralneubildungen gebildeten Phasen fließend. Zum anderen kann sich der Begriff der Wasserlöslichkeit immer nur auf das gewählte Elutionsverfahren beziehen. Dies sei anhand eines einfachen Rechenbeispiels zur Löslichkeit von Gips veranschaulicht.

Legt man einen recht geringen Sulfatgehalt im Porenraum eines Gesteins von 1 M. % zugrunde, so entspricht dies ca. 1,8 M. % Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Unter Vernachlässigung der Dichteunterschiede zwischen Gips und den Gesteinsmineralen läßt sich hieraus bei einer angenommenen Gesamtporosität von 20 % bereits ein Porenfüllungsgrad von 10 Vol. % berechnen. Basierend auf der Löslichkeit von Gips ergibt sich dann weiterhin, daß selbst bei vollständiger Wassersättigung des Porenraums weniger als ein Prozent der insgesamt vorhandenen Gipsmenge als Porenlösung vorliegt. Das Verhältnis von Salzmenge zu verfügbarer Wassermenge, das bei der Elution von Gesteinsmehl im Labor frei variiert werden kann, ist also das entscheidende Kriterium für die Löslichkeit und damit auch für die Mobilisierung eines Salzes. Dieses ist im realen Baustoff immer sehr viel kleiner als bei typischen Elutionsverfahren für analytische Zwecke.

Besonders mißverständlich werden die Aussagen auch dann, wenn die Interpretation der Meßwerte nicht auf Grundlage der umgerechneten Massenanteile (z.B. in mg/kg oder M. %), sondern in den gemessenen Konzentrationseinheiten (z.B. mg/L) erfolgt. Hiervon sind vor allem pH-Wertbestimmungen betroffen, da der pH-Wert eine Meßgröße ist, die auf der Konzentration in der Elutionslösung basiert. Der Meßwert hängt deshalb von den gewählten Elutionsbedingungen ab. Der auf diese Weise ermittelte pH-Wert hat nichts mit dem realen pH-Wert einer Porenlösung zu tun, für den man sich aber häufig gerade interessiert, z.B. im Zusammenhang mit den Eigenschaften einer Porenlösung bezüglich der Schadstoffaufnahme aus der Atmosphäre oder den Bedingungen für das Wachstum von Mikroorganismen. Interessiert man sich für die tatsächlichen Verhältnisse in einer Porenlösung, so müssen diese Lösungen direkt beprobt werden, wie dies beispielsweise von KRAUS (1985) beschrieben wurde.

Es ist in diesem Zusammenhang sinnvoll, ein weiteres Problem bei der Analytik von Gesteinsproben anzusprechen, das in der Vergangenheit Anlaß zu Mißverständnissen gegeben hat. Häufig werden pH-Werte nach einem in der Bodenanalytik verbreiteten Verfahren bestimmt, bei dem nicht mit Wasser eluiert wird, sondern mit einer Kaliumchlorid-Lösung. Bei diesem Verfahren werden auch austauschbare Protonen mit erfaßt, so daß andere pH-Werte resultieren als bei der Elution mit reinem Wasser. Selbstverständlich hängt auch hier die Wahl der Methode von der analytischen Fragestellung ab. Bei der Interpretation der Meßwerte ist aber das gewählte Elutionsverfahren zu berücksichtigen.

Diese gilt insbesondere dann, wenn aus diesen Eluatens auch andere Ionen bestimmt werden. Beispielsweise verwenden WOLTERS et al. (1988) das erwähnte Elutionsverfahren mit einer Kaliumchlorid-Lösung auch zur Bestimmung von Ammonium (NH_4^+). Die Autoren interessieren sich im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über Ammonium-oxidierende Bakterien für das gesamte im Gestein vorhandene, also auch das austauschbare Ammo-

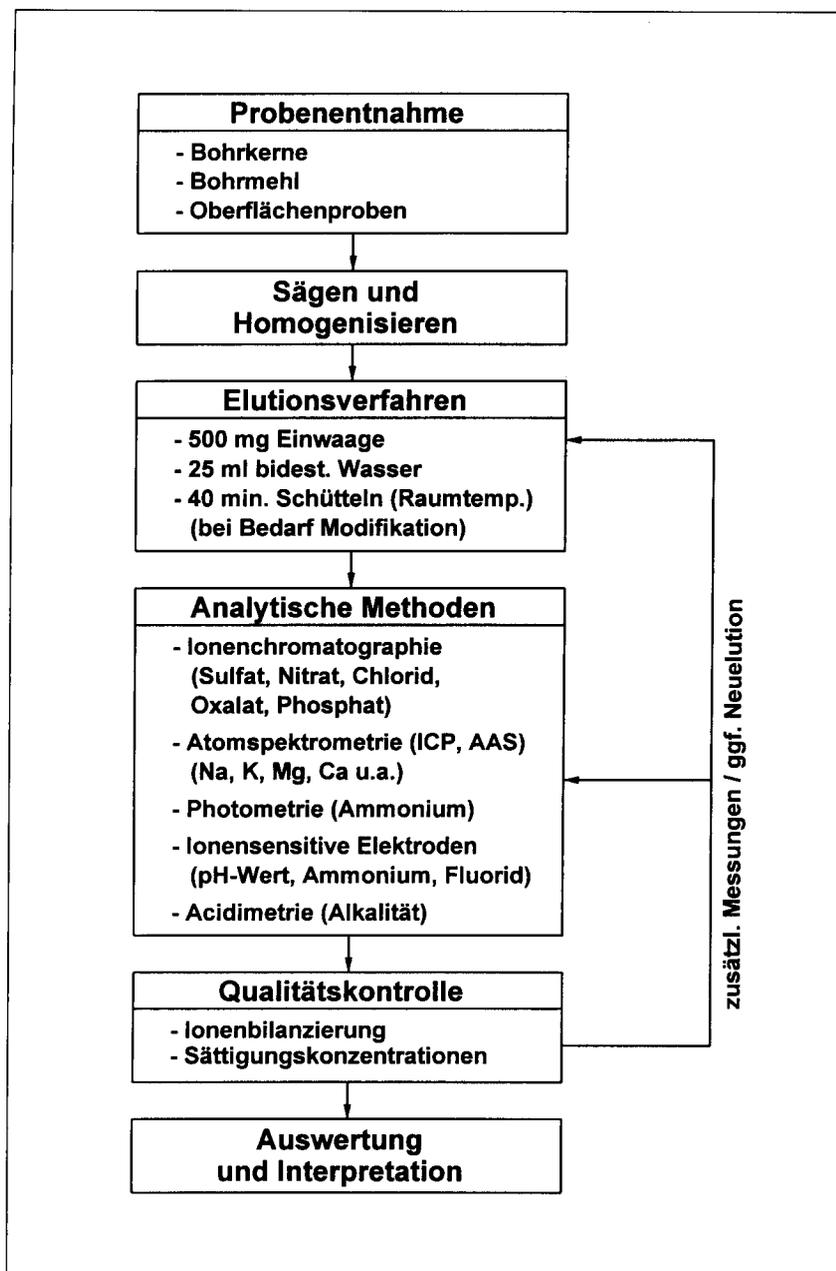


Abbildung 5:
Analysenschema für die Analyse von Salzen in historischen Baustoffen.

nium. Auch hier gilt, daß dieses für eine spezielle Fragestellung optimierte Verfahren natürlich andere, in diesem Fall höhere Ammoniummeßwerte liefern muß als die Elution mit reinem Wasser. Die Unterschiede zwischen beiden Verfahren haben sich besonders bei Natursteinen mit hohem Tonmineralgehalt, die also hohe Austauschkapazitäten besitzen (vgl. WENDLER und SNETHLAGE, 1988), als groß erwiesen.

Neben den genannten Einflüssen bei der Elution von Gesteinsproben ist auch die Elutionstemperatur eine wichtige Einflußgröße, da die Löslichkeiten der verschiedenen Mineralphasen teilweise ausgeprägte Temperaturabhän-

gigkeiten aufweisen. Tatsächlich arbeiten einige Arbeitsgruppen bei höheren Temperaturen. Hinsichtlich der oben diskutierten Probleme ergibt sich hieraus aber kein grundlegender Vorteil, wohingegen der deutlich höhere apparative Aufwand aber als gravierender Nachteil anzusehen ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Elution von Salzen aus porösen Materialien ist in der Inhomogenität sowohl der Materialien selbst als auch der Salzverteilung im Porengewebe zu sehen. Gesteinsproben müssen deshalb vor der Durchführung der wäßrigen Elution in geeigneter Weise homogenisiert werden. Zu diesem Zweck werden in unserem Labor alle Proben zunächst bis zu einer Korngröße < 120 µm gemahlen.

In Vorversuchen mit Mehrfachelutionen wurde bestätigt, daß die so erzielte Homogenisierung ausreichend ist. Die dann als feines Pulver vorliegenden Proben beeinflussen auch die Elutionskinetik positiv. Es hat sich gezeigt, daß für die vollständige Erfassung der unter den gewählten Bedingungen löslichen Inhaltsstoffe Elutionszeiten von 40 min bei Raumtemperatur in einem Laborschüttler ausreichend sind.

In Abbildung 5 ist das von uns verwendete Analysenschema schematisch zusammengefaßt. Für die Messung der E Ionen in den Elutionslösungen stehen eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung, die hier nicht im Detail vorgestellt werden sollen. Die wichtigsten Ionen können durch kombinierten Einsatz der Anionenchromatographie und atomspektrometrischer Verfahren (vorzugsweise Atomemissionsspektrometrie mit Anregung im induktiv gekoppelten Plasma, ICP-AES) zuverlässig bestimmt werden.

Neben Sulfat, Nitrat und Chlorid, den wichtigsten Anionen in historischen Baustoffen, werden bei den Routinemessungen unter Verwendung der Ionenchromatographie auch Oxalat und Phosphat mitbestimmt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Calciumsalze dieser Ionen ist jedoch davon auszugehen, daß sie mit dem beschriebenen Elutionsverfahren nicht vollständig in Lösung gehen. Die Meßwerte geben

also lediglich einen Hinweis darauf, ob in einer Probe möglicherweise auch Oxalat oder Phosphat vorliegen können, was durch ein entsprechend modifiziertes Elutionsverfahren zu prüfen wäre. Hohe Oxalat- bzw. Phosphatkonzentrationen in den Eluaten bei Abwesenheit entsprechender Calciumkonzentrationen würden hingegen Hinweise auf das Vorliegen der Ionen in gut wasserlöslicher Form geben. Nach unseren Erfahrungen sind jedoch die Gehalte der beiden Ionen im Vergleich zu Sulfat, Nitrat und Chlorid fast immer vernachlässigbar.

Unter Verwendung der ICP-AES ist es problemlos möglich, eine Vielzahl von Kationen routinemäßig zu bestimmen, was sich gelegentlich als großer Vorteil erweist, wie anhand eines Beispiels noch gezeigt werden wird. In der Regel ist jedoch die Messung von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium ausreichend. Gelegentlich werden auch signifikante Beiträge von Ammonium (NH_4^+) festgestellt, das als Hauptbestandteil der im Regenwasser gelösten Inhaltsstoffe von Bedeutung ist. Aus diesem Grund werden auch die Ammoniumkonzentrationen in den Eluaten routinemäßig bestimmt, wobei in der Regel ein photometrisches Verfahren eingesetzt wird.

Abschließend ist festzuhalten, daß für die Richtigkeit der erzielten Ergebnisse weniger die verwendete instrumentelle Methode ausschlaggebend ist, als vielmehr ihre Handhabung (z.B. Kalibration). Zur Qualitätssicherung werden deshalb in regelmäßigen Abständen an Proben bekannten Gehaltes Wiederholungsmessungen durchgeführt, wobei sowohl die Elution als auch die analytische Bestimmung der Ionen einbezogen wird. Auf diese Weise ist es möglich, auch die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen. Es ergeben sich relative Standardabweichungen der Meßwerte von $< 4\%$.

An der überwiegenden Zahl der von uns bisher untersuchten Proben hat sich gezeigt, daß mit den Anionen Sulfat, Nitrat und Chlorid sowie den Kationen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Ammonium nahezu die gesamten „wasserlöslichen Bestandteile“ in verwitterten Natursteinproben erfaßt

sind. Ein wichtiges erstes Bewertungskriterium für eine quantitative Salzmesung ist die Aufstellung der Kationen-Anionen-Bilanz der gemessenen Ionen. Zu diesem Zweck werden die gemessenen Massenkonzentrationen der verschiedenen Ionen unter Berücksichtigung der Atom- bzw. Molmassen und der Ionenladungen in molare Äquivalentkonzentrationen umgerechnet. Beispielsweise wird eine Kationenkonzentration durch die Atommasse des betreffenden Elementes dividiert und mit seiner Ladung multipliziert, um die Äquivalentkonzentration zu erhalten. Als Einheit für diese Größe ergibt sich bezogen auf den trockenen Baustoff also mEq/kg . Eine erste Plausibilitätsprüfung des Analyseergebnisses erfolgt dann durch Gegenüberstellung der Summe der Kationen- und Anionenequivalente.

Ein Beispiel für eine solche Bilanzierung findet sich in Abbildung 6. Die dargestellten Meßwerte wurden in Bohrkernproben ermittelt, die aus der Nordfassade des Klosters Birkenfeld entnommen wurden. Bei der Bilanzierung wurden auf der Kationenseite Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Ammonium sowie auf der Anionenseite Sulfat, Nitrat und Chlorid berücksichtigt. Zum Vergleich ist in die Darstellung auch die Gerade eingezeichnet, die bei vollständig ausgeglichener Bilanz zu erwarten wäre. Es zeigt sich, daß die Bilanz nicht vollständig ausgeglichen ist. Im Mittel beträgt die Summe der Anionenequivalente 95 % der Kationenequivalente.

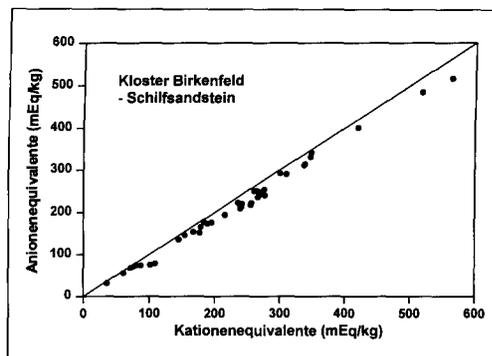


Abbildung 6: Kationen-/Anionen-Bilanzierung in Schilfsandsteinproben vom Kloster Birkenfeld (Neustadt a. d. Aisch).

Die dargestellte Kationen-/Anionen-Bilanzierung kann als typisch für entsprechende Auswertungen von Messungen in Natursteinmauerwerk betrachtet werden.

Üblicherweise wird bei Berücksichtigung der oben genannten drei Anionen und fünf Kationen eine annähernd ausgeglichene Ionenbilanz erzielt. In der Regel wird, wie in dem dargestellten Beispiel, ein zwar geringer, aber signifikanter Kationenüberschuß festgestellt. Das wichtigste, bei der Bilanzierung bisher unberücksichtigte Anion ist Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat, für das bei der Untersuchung von Baustoffen natürlich vielfältige Quellen zu nennen sind. Es kommen vor allem Calcit (CaCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) aus dem Naturstein oder den Mörteln in Frage. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit dieser Minerale ist in diesen Fällen die Konzentration an Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat in den Elutionslösungen klein, weshalb die Ionenbilanz nur bei sehr kleinen Salzgehalten beeinträchtigt wird. Naturgemäß sind hiervon besonders Kalksteine, Kalksandsteine und Mörtel betroffen. Werden in solchen Fällen die Messungen durch Karbonatmessungen ergänzt, so kann normalerweise die Ionenbilanz im Rahmen des analytischen Gesamtfehlers problemlos ausgeglichen werden.

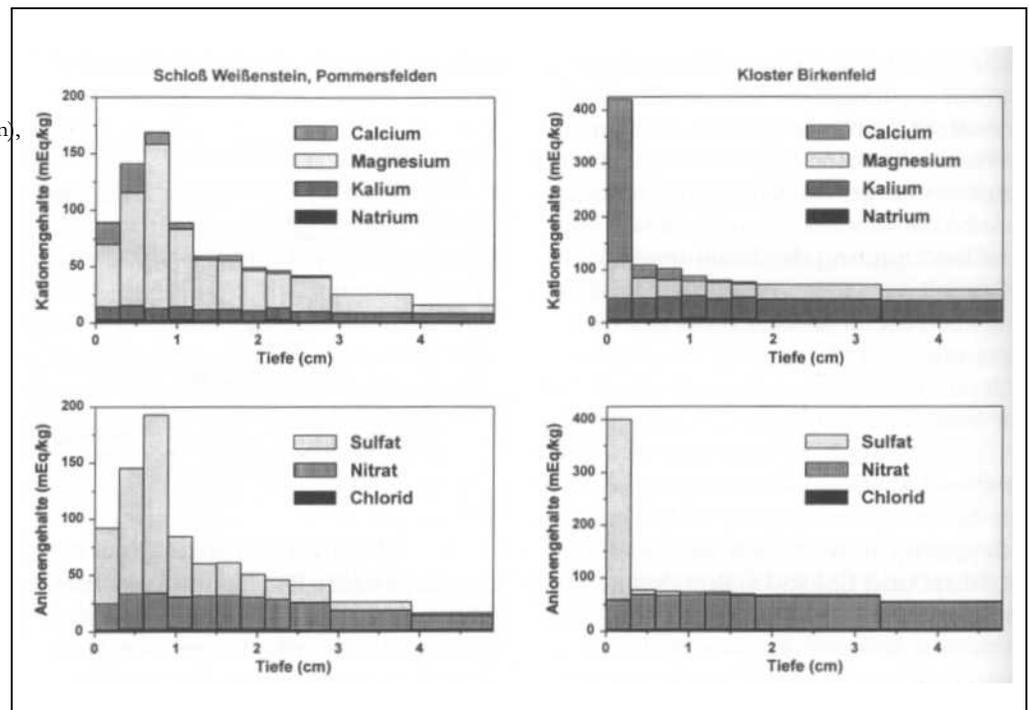
In unserem Labor wird zur Karbonatmessung in den Elutionslösungen eine acidimetrische Titration mit Salzsäure bis pH 4,3 durchgeführt. Zur Neutralisation der Säure kann dabei prinzipiell

jedes Ion beitragen, das mit einer starken Säure reagiert, abgesehen von freien OH-Ionen, also auch die Anionen schwacher Säuren. Hierzu gehören bei der Untersuchung von Baustoffen in erster Linie Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) und Karbonat (CO_3^{2-}). Daneben können aber auch andere Ionen, z.B. die Anionen schwacher organischer Säuren zur Neutralisation der Salzsäure beitragen. Es ist deshalb üblich, die acidimetrisch bestimmte Säurekapazität als Alkalität zu bezeichnen. Werden außer Karbonat und Hydrogenkarbonat andere Anionen schwacher Säuren vernachlässigt, so gilt für die Alkalität, wenn alle Größen in Konzentrationseinheiten (z.B. mol/L) ausgedrückt werden:

$$[\text{ALK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Prinzipiell kann anhand der Titrationskurve zwar zwischen Hydrogenkarbonat und Karbonat unterschieden werden, in der Praxis ergeben sich jedoch Probleme, weshalb üblicherweise die Alkalität als Meßergebnis angegeben und auf eine Bestimmung des Karbonat-/Hydrogenkarbonatverhältnisses verzichtet wird. Die Bestimmung der Alkalität wird allerdings nicht routinemäßig durchgeführt, da der Analysenaufwand beträchtlich erhöht wird. Erst wenn die Auswertung der Ionenbilanzen ein deutliches Anionendefizit an-

Abbildung 7:
Tiefenprofile der Kationen- und Anionenequivalente:
a. Buntsandstein (Schloß Weissenstein, Pommersfelden),
b. Schilfsandstein (Kloster Birkenfeld).



zeigt, das auf hohe Karbonatgehalte schließen läßt, werden zusätzliche Messungen des pH-Wertes der Eluate und der Alkalität durchgeführt.

Die pH-Messungen dienen dem Ziel, eventuelle Einflüsse alkalischer Bestandteile (OH-Ionen) auf die Ionenbilanzierung zu erfassen. Rechnerisch ist dies erst bei sehr hohen pH-Werten (> 9 - 10) der Eluate der Fall, die aber in der Praxis nur bei der Untersuchung von Putzen und Mörteln auftreten können. Da auch das Hydrogenkarbonat-/Karbonat-Gleichgewicht eng an den pH-Wert gekoppelt ist, ist der pH-Wert auch für die Interpretation der Alkalitätsmessungen von Bedeutung. Während bei pH-Werten zwischen ca. 6 und 9,5 nahezu ausschließlich Hydrogenkarbonat vorliegt, findet sich bei pH-Werten oberhalb ca. 11 fast ausschließlich Karbonat.

Bei der Interpretation der Messungen ist vor allem wichtig, welche Kationen im Eluat nachgewiesen werden. Niedrige pH-Werte und Calcium als Gegenion sind typisch für das Vorliegen von Calcit in der Probe, während Calcium als Gegenion bei sehr hohen pH-Werten (> 11 - 12) Hinweise auf Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) liefert. Natrium oder Kalium als Gegenionen lassen den Einsatz der bereits eingangs erwähnten alkalischen Baustoffe vermuten (vgl. ARNOLD, 1985). Wasserglas oder Zement setzen häufig Alkalihydroxide frei, die sich durch Aufnahme von Kohlendioxid (CO_2) und Schwefeldioxid (SO_2) aus der Luft in die entsprechenden Karbonate und Sulfate umwandeln. Sowohl Natriumkarbonat als auch Kaliumkarbonat sind sehr gut wasserlöslich und können als reine Salze oder im Gemisch mit anderen hygroskopischen Salzen vielfältigen Kristallisationsprozessen und Phasenumwandlungsreaktionen unterliegen.

Auch bei der Interpretation von Salzmessungen ist die Betrachtung der Equivalentgehalte anstelle der Massenkonzentrationen sehr hilfreich. In Abbildung 7 sind zwei Beispiele von Tiefenprofilmessungen an Bohrkernen zweier Natursteinbauwerke dargestellt. Die Equivalentgehalte, dargestellt als Kationen- und Anionenprofile, liefern einen schnellen Überblick über die

Kationen-/Anionen-Bilanz (Vergleich der Gesamthöhe der Balken), den relativen Beitrag der einzelnen Ionen und den Verlauf des Salztiefenprofils einschließlich der Tiefenauflösung der Messungen (Balkenbreiten).

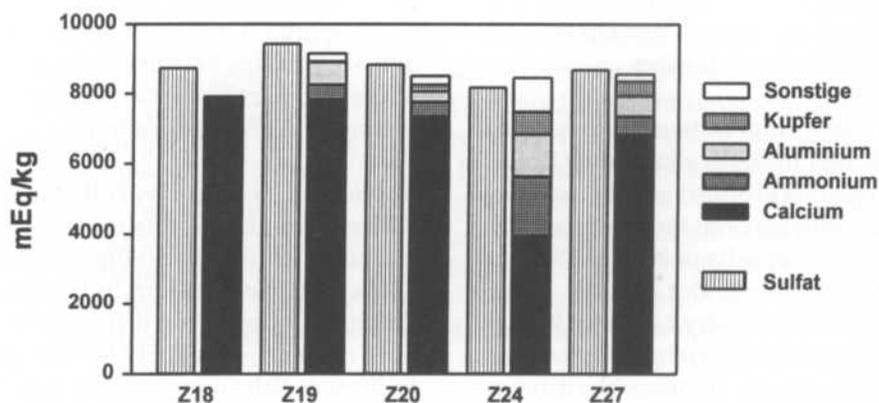
Abbildung 7a zeigt das vollständige Tiefenprofil der bereits in Abbildung 2 als Sulfatprofil dargestellten Probe, die am Schloß Weißenstein in Pommersfelden entnommen wurde. Die Darstellung der Equivalentgehalte belegt, daß in diesem Fall Gips nur eine untergeordnete Bedeutung besitzt. Hauptsächliches Gegenion für die Sulfatanreicherung in ca. 0,8 cm Tiefe (vgl. Abb. 2) ist Magnesium. Außerdem liegen auch signifikante Mengen an Nitrat und Kalium vor, die im Gegensatz zu den Sulfat- und Magnesiumkonzentrationen einen deutlich schwächer ausgeprägten Gradienten aufweisen. Sowohl die Natrium- als auch die Chloridkonzentration ist im Vergleich zu den übrigen Ionen zu vernachlässigen.

In Abbildung 7b ist das Tiefenprofil einer am Kloster Birkenfeld entnommenen Bohrkernprobe dargestellt. Auffallend sind vor allem die hohen Nitratkonzentrationen, die nahezu keinen Gradienten aufweisen. Die hauptsächlichen Gegenionen sind Kalium und Magnesium. Lediglich an der Gesteinsoberfläche ist eine Anreicherung von Gips erkennbar. In beiden Fällen ist die Ionenbilanz nahezu ausgeglichen, so daß davon auszugehen ist, daß alle relevanten Ionen erfaßt wurden.

In der Praxis kommt es sehr selten vor, daß auch unter Berücksichtigung von Karbonat signifikante Defizite bei den Zonenbilanzen auftreten. Ist dies in der Routineanalytik der Fall, wird generell eine Neuelution der Probe durchgeführt, um analytische Ausreißer auszuschließen. Läßt sich das Defizit der Ionenbilanz reproduzieren, so sind zusätzliche Messungen erforderlich. Bei Kationendefiziten bewährt sich hier der Einsatz der ICP-AES als Multielementanalysemethode, da sich die Messung der Konzentrationen weiterer Kationen ohne Probleme durchführen läßt.

Ein Beispiel für die Notwendigkeit zusätzlicher Messungen ist in Abbildung 8 dargestellt. Es handelt sich um

Abbildung 8:
Gehalte wasserlöslicher Salze
in Krusten des Zwickauer
Doms.



Oberflächenproben von Gipskrusten, die am Zwickauer Dom entnommen wurden. Die meisten der untersuchten Proben erwiesen sich als typische Gipskrusten. Die löslichen Komponenten bestanden nahezu ausschließlich aus CaSO_4 , das in Massenkonzentrationen bezogen auf die Einwaage von circa 60 M. % vorlag. Ein Beispiel ist Probe Z18 in Abbildung 8.

In einigen der Proben, die zunächst routinemäßig untersucht wurden, ergaben sich jedoch bei der Auswertung ungewöhnliche Kationendefizite, die weitere Untersuchungen erforderlich machten. Durch Einsatz der Röntgen-diffraktometrie und der Lichtmikroskopie konnte Tschermit ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen werden (NEUMANN et al., 1993b, NEUMANN, 1994). Auch in den Elutionslösungen wurde schließlich Aluminium nachgewiesen, womit allerdings immer noch keine ausgeglichene Ionenbilanz erzielt werden konnte. Erst durch Untersuchung weiterer Kationen konnte das Defizit aufgeklärt werden, wobei Kupfer als das fehlende Kation identifiziert wurde (vgl. Abb. 8, Proben Z19, Z20, Z24, Z27). Auch Kupfer bildet mit Ammonium ein Doppelsalz ($(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$), das allerdings röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnte.

Verglichen mit reinen Gipskrusten ist für die vorgestellten Fälle aber eine abweichende Schadensdynamik zu vermuten. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit von Gips treten Salzkristallisationszyklen in typischen Gips-

krusten praktisch nicht auf, so daß andere Effekte für die schädigende Wirkung von Gips verantwortlich sind, die ausführlich in der Arbeit von NEUMANN (1994) diskutiert werden. Demgegenüber ist in den zuletzt genannten Fällen mit Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von den Temperatur- und Luftfeuchteverhältnissen zu rechnen.

Deposition aus der Atmosphäre dürfte die wichtigste Quelle der Ammonium- und Sulfatanreicherungen sein. Ammoniumsulfat ist ein Hauptbestandteil sowohl des atmosphärischen Aerosols als auch des Regenwassers. Beide Ionen können sich auch durch Deposition ihrer gasförmigen Vorläuferverbindungen Ammoniak (NH_3) und Schwefeldioxid (SO_2) im Gestein anreichern. Weiterhin stellt sich die Frage nach der Herkunft des löslichen Aluminiums. Da die am Zwickauer Dom verbauten Gesteine keine nennenswerten Mengen an Mineralen enthalten, die als Aluminiumquellen in Betracht kommen, ist ebenfalls eine externe Quelle zu vermuten. Hierfür dürften in erster Linie die in der Vergangenheit an dem Bauwerk großflächig durchgeführten Imprägnierungen mit Fluaten in Betracht kommen. Fluatate sind Hexafluorosilicate, die u.a. auch in Form des löslichen Aluminiumsalzes bei Fluatierungen zur Anwendung kommen. Auch bei Untersuchungen am Erfurter Dom konnten wir in Krustenproben Tschermit nachweisen (STEIGER et al., 1994). Es ist also zu vermuten, daß es sich nicht nur um Einzelfälle handelt. Durch gezielte analytische Untersuchungen ist

möglicherweise ein Weg aufgezeigt, frühere Schutzstoffapplikationen nachzuweisen. Hierzu sind allerdings noch weitere systematische Untersuchungen erforderlich.

Es wurde bereits auf die Problematik schwerlöslicher Fremdstoffanreicherungen in Naturstein hingewiesen. In der Regel ist davon auszugehen, daß Oxalat, Phosphat und Fluorid durch das gewählte Elutionsverfahren nicht vollständig erfaßt werden. Sind aufgrund der vorgegebenen Fragestellung quantitative Meßwerte von Interesse, so muß das Elutionsverfahren entsprechend modifiziert werden. In Zusammenhang mit der Überprüfung einer Reinigungsmaßnahme unter Verwendung von Flußsäure am Leineschloß in Hannover war es beispielsweise erforderlich, Fluorid in Proben aus dem gereinigten Musterbereich quantitativ zu bestimmen. Durch Modifikation des Elutionsverfahrens unter Zusatz eines Ionenaustauschers war es möglich, auch Fluorid in Form des schwerlöslichen Calciumfluorids zu erfassen und die, allerdings nur in geringen Konzentrationen vorhandenen Rückstände der Reinigungsmaßnahme quantitativ zu bestimmen (vgl. VISSER, 1992). Das gleiche Elutionsverfahren wurde auch eingesetzt, um zu prüfen, wie sich die an einem Bauwerk in Brasilien vorliegenden erhöhten Fluorwasserstoffemissionen aus einer nahegelegenen industriellen Quelle auf den als Baustein verwendeten Quarzit auswirken (vgl. WITTENBURG et al., 1994).

In ähnlicher Weise können auch Elutionsverfahren für die Erfassung von Oxalat und anderen organischen Säuren bzw. Säureanionen optimiert werden. Verglichen mit den anorganischen Anionen liegen allerdings erheblich weniger systematische Untersuchungen über die Gehalte organischer Ionen in Baustoffen vor. DANNECKER und SELKE (1989) haben ein ionenchromatographisches Verfahren vorgestellt, das den Vorteil besitzt, daß wichtige organische Ionen, wie Oxalat, Acetat, Formiat, gleichzeitig mit den anorganischen Anionen in einem Analysenschritt bestimmt werden können. MANGELS (1990) hat ein Verfahren zur Bestimmung organischer Anionen unter Einsatz der Hochlei-

stungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC) vorgestellt und mehrere organische Anionen in Gesteinsproben bestimmt, die ebenfalls mit dem oben beschriebenen Verfahren untersucht wurden. SCHRÖDER (1991) beschreibt ein gaschromatographisches Verfahren, das nicht nur für die Bestimmung hochpolarer, kurzkettiger Säuren, sondern auch für die Untersuchung von Alkanen, Fettalkoholen und Fettsäuren in Gesteinsproben eingesetzt werden kann. Die verschiedenen atmosphärischen und biogenen Quellen dieser Substanzklassen werden ausführlich diskutiert.

Für die im Rahmen dieses Beitrages interessierende Salzproblematik sind vor allem die polaren Carbonsäuren und ihre Salze von Interesse, wobei auf die Rolle von Oxalat bereits hingewiesen wurde. ZEHNDER und ARNOLD (1984) haben über Ausblühungen von Calcium- und Magnesiumformiat berichtet, die sie auf eine Reinigungsmaßnahme unter Verwendung von Ameisensäure zurückführen. Auch MANGELS (1990) konnte bei seinen Untersuchungen an verschiedenen Bauwerken Formiat, allerdings nur in geringen Konzentrationen nachweisen. Demgegenüber fand er in einigen der von ihm untersuchten Proben bemerkenswert hohe Konzentrationen an Acetat und Propionat sowie in einigen Fällen auch Säureanionen, die vermutlich biogenen Ursprungs sind. In der überwiegenden Mehrzahl der Proben waren jedoch die Gehalte gegenüber den anorganischen Salzen vernachlässigbar.

Abschließend ist festzuhalten, daß mit der beschriebenen analytischen Verfahrensweise ein breites Spektrum von Untersuchungsmethoden zur Verfügung steht, mit dem die in der Praxis anfallenden meßtechnischen Aufgabenstellungen zur Bestimmung der Salzbelastung von Natursteinbauwerken gelöst werden können.

4 Auswertung von Salzmessungen

Im letzten Teil dieses Beitrages sollen anhand eines ausgewählten Beispiels die Ergebnisse einer umfassenden Salzuntersuchung an einem historischen Natursteinbauwerk vorgestellt werden.

Dabei soll insbesondere die Interpretation von Salzmessungen im Sinne der eingangs diskutierten Prozesse im Vordergrund stehen, also der Quellen für Salzbelastungen, des Transport- und Anreicherungsverhaltens in einem Mauerwerk und der resultierenden Schadensdynamik.

Bereits bei der Diskussion von Kationen-/Anionen-Bilanzen wurden beispielhaft Ergebnisse von Untersuchungen am Kloster Birkenfeld (Neustadt/Aisch) vorgestellt. Das Bauwerk ist bereits seit vielen Jahren Gegenstand von Untersuchungen im Rahmen der BMBF-geförderten Projekte (LEISEN und SNETHLAGE, 1991). An der Südfassade wurde neben umfangreichen Untersuchungen zur Schadensdiagnose auch eine Schadenskartierung durchgeführt (FITZNER und KOWNATZKI, 1991a). Starke Schäden wurden vor allem an den feuchtebelasteten Stützpfeilern und in dem mit Feuchte und Salzen belasteten Sockelbereich festgestellt.

In einer späteren Projektphase wurden auch die Nordfassade, der Westgiebel sowie die Innenräume der Gruftkirche in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Da auch an der Nordfassade mit einer erhöhten Salzbelastung im Sockelbereich zu rechnen war, wurden fünf Bohrkern in einem Vertikalprofil in Höhen zwischen 0,65 m und 5,2 m über dem Bodenniveau an der Außenfassade entnommen. Eine vollständige Darstellung der Ergebnisse dieser Messungen findet sich im zugehörigen Untersuchungsbericht (STEIGER, 1992). An dieser Stelle seien lediglich die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt und einige neuere Aspekte zur Interpretation der gefundenen Salzverteilungen vorgestellt.

Die Kerne wurden mit dem bereits erwähnten Trockenbohrverfahren (DAHMEN, 1991, Außendurchmesser: 22 mm) bis in eine Tiefe von 10 cm gewonnen. Die Kationen-/Anionenbilanzierung aller Proben aus den fünf Bohrkernen wurde bereits in Abbildung 6 dargestellt. Das Tiefenprofil des Bohrkerns in 0,65 m Höhe ist in Abbildung 7b enthalten. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Ionenbilanz nahezu ausgeglichen. Hohe Gehalte wurden vor

allem für Kalium, Magnesium und Nitrat sowie in Teilbereichen auch für Sulfat festgestellt.

Im nächsten Schritt wurden aus den analytischen Meßdaten zweidimensionale Salzverteilungen als Linien gleicher Zonenkonzentrationen ermittelt. Die Ergebnisse sind beispielhaft in Abbildung 9 für verschiedene Ionen dargestellt. Die Verteilungen von Kalium, Magnesium und Nitrat weisen ausgeprägte vertikale Gradienten mit maximalen Konzentrationen in Höhen von ca. 3 m auf. Demgegenüber sind die Gradienten dieser Ionen in das Gesteinsinnere nur schwach ausgeprägt. Umgekehrt weist Sulfat, besonders im unteren Bereich starke Horizontalgradienten und nur einen mäßigen Vertikalgradienten auf.

Die beschriebene Salzverteilung läßt sich im Sinne der eingangs diskutierte Prozesse zur Herkunft von Salzen und ihres Transportverhaltens als Überlagerung zweier Effekte interpretieren. Die vertikalen Gradienten der Kalium-, Magnesium- und Nitratverteilung sind Folge von Salzeintrag durch aufsteigende Feuchte, aus der die starke Anreicherung der Salze in 3 m Höhe resultiert. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Gebäude in der Vergangenheit über einen längeren Zeit als Viehstall genutzt wurde (LEISEN und SNETHLAGE, 1991), sind auch die enorm hohen Nitratkonzentrationen plausibel. Über die Exkremente der Tiere gelangen große Mengen an Stickstoffverbindungen in das Erdreich, die dort durch biologische Prozesse teilweise in Nitrat umgewandelt werden und mit der kapillar aus dem Erdreich aufgenommenen Feuchte in das Mauerwerk gelangen.

Gemäß den von ARNOLD und ZEHN- DER (1989) entwickelten Modellvorstellungen kommt es durch die Verdunstung des Wassers zu einer Salzanreicherung im Porenwasser, bis bei Überschreiten der Salzlöslichkeit die Kristallisation einsetzt. Handelt es sich um ein Salzgemisch, so kristallisieren zuerst, d.h. in geringerer Höhe, die schlechter löslichen Salze, während die besser löslichen Salze weiter nach oben transportiert werden können. Entsprechend der anhand von Abbil-

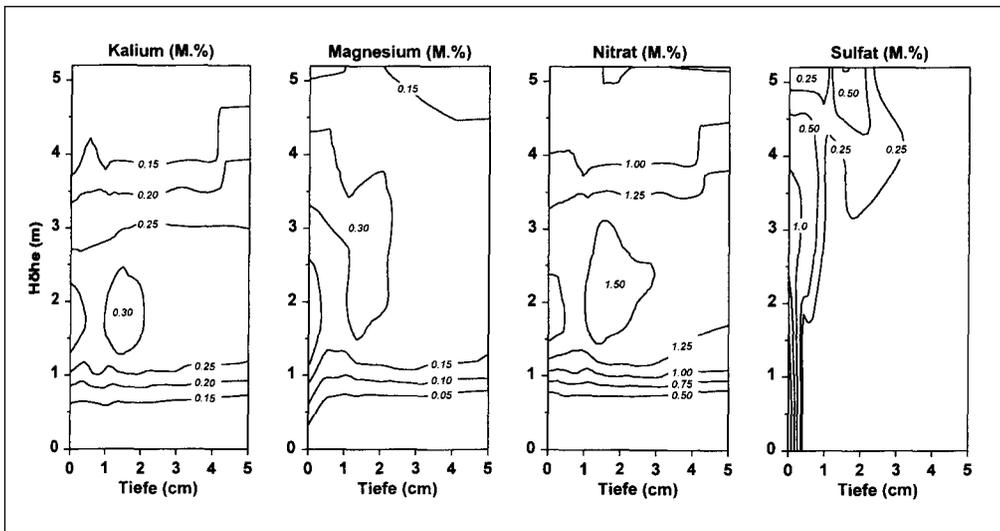


Abbildung 9:
Zweidimensionale Salzverteilungen im Grundfeuchtebereich (Nordfassade von Kloster Birkenfeld, Neustadt a. d. Aisch).

dung 4 beispielhaft diskutierten Kristallisationssequenzen resultieren also charakteristische Vertikalprofile.

Die in Abbildung 9 dargestellten Verteilungen von Kalium, Magnesium und Nitrat passen hervorragend in dieses Bild. Anhand der Nitratverteilung läßt sich die Höhe des Maximums der Salzbelastung zu ca. 2 - 3 m lokalisieren. Dort werden Nitratgehalte im Mauerwerk von immerhin ca. 1,5 M. % gefunden. Dieser Bereich dürfte gleichzeitig die kapillare Steighöhe des im Mauerwerk aufsteigenden Wassers markieren. Obwohl die Kalium- und Magnesiumverteilungen einen prinzipiell ähnlichen Verlauf zeigen, bestehen doch Unterschiede hinsichtlich ihrer Vertikalverteilung.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 10 das Vertikalprofil des K/Mg-Verhältnisses der Equivalentkonzentrationen

dargestellt. Zur Berechnung wurden jeweils bei beiden Elementen die bis in eine Tiefe von 3 cm integrierten Gehalte herangezogen. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich im Bereich des steilen Vertikalgradienten zwischen den beiden untersten Beprobungspunkten, also dort wo die Anreicherungszone beginnt (vgl. Abb. 9), auch das K/Mg-Verhältnis stark ändert. Die relative Abnahme der Kaliumequivalente im Vergleich zu den Magnesiumequivalenten läßt sich als Fraktionierung im Sinne des Modells von ARNOLD und ZEHNDER (1989) verstehen.

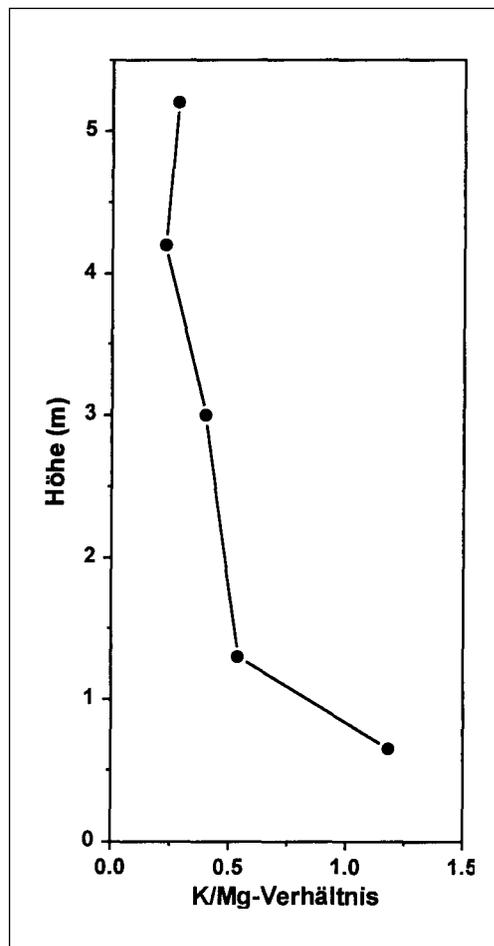
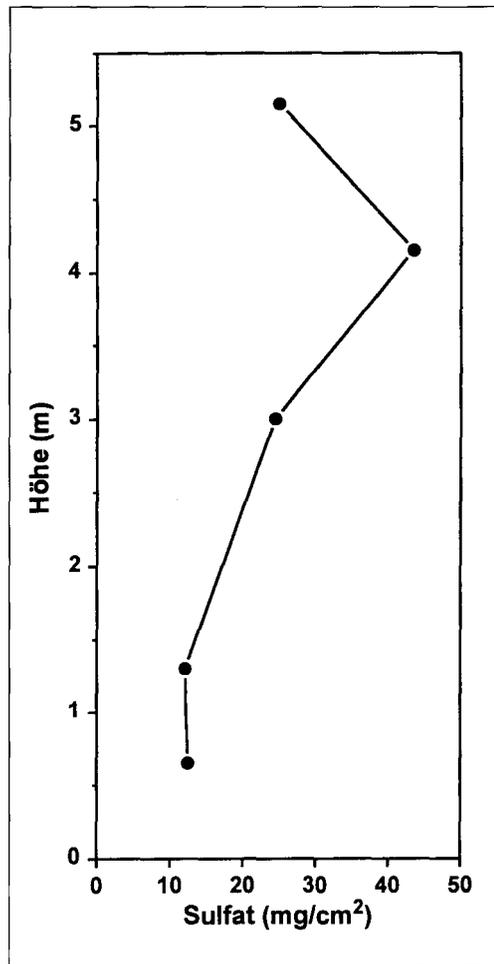


Abbildung 10:
Vertikalprofil des K/Mg-Verhältnisses (Nordfassade von Kloster Birkenfeld, Neustadt a. d. Aisch).

Von den Nitrat-, Kalium- und Magnesiumverteilungen weicht die Sulfatverteilung im Sockelbereich der Nordfassade v, llig ab. Die maximalen Sulfatgehalte mit Spitzenwerten um 1,5 M. wurden in den beiden unteren Bohrkernen unmittelbar an der Gesteinsoberfläche gemessen. Mit zunehmder Höhe verlagert sich das Sulfatmaximum

Abbildung 11:
Vertikalprofil der integralen
Sulfatbelastung bis 10 cm
Tiefe (Nordfassade von
Kloster Birkenfeld, Neustadt
a. d. Aisch).



zunehmend in das Gesteinsinnere (bis ca. 2 cm Tiefe in 5 m Höhe). Der Horizontalgradient ist in größerer Höhe weniger ausgeprägt; gleichzeitig betragen die Maximalwerte hier nur circa 0,5M.%.

Auf den ersten Blick scheint sich auch die Sulfat-Vertikalverteilung in das Bild der fraktionierten Anreicherung beim Transport mit aufsteigender Feuchtigkeit einzufügen, wenn man die beobachteten Maximalwerte zugrundelegt, die im unteren Bereich am höchsten sind. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Sulfate, insbesondere Gips, schlechter löslich sind als die Nitrate, wäre dies plausibel. Betrachtet man jedoch die integrale Sulfatbelastung (bis 10 cm Tiefe), so zeigt sich, daß die Sulfatgehalte mit der Höhe zunehmen (Abb. 11).

Die integralen Sulfatgehalte sind, verglichen mit anderen Bauwerken, als nicht erhöht anzusehen, was dafür spricht, daß auch in der Nordfassade des Klosters Birkenfeld, wie an fast allen

Außenfassaden aus Naturstein (vgl. STEIGER et al., 1994, WITTENBURG et al., 1996, dieser Band), die dominierende Sulfatquelle die Deposition von Schwefeldioxid (SO₂) aus der Atmosphäre ist. Auch unter Berücksichtigung der relativ geringen SO₂-Belastung in Birkenfeld (vgl. STOFFREGEN, 1991) lassen sich die gemessenen Sulfatgehalte ohne weiteres mittels typischer Depositionsgeschwindigkeiten von SO₂ auf Schilfsandstein plausibel erklären, wie eine Modellrechnung in STEIGER (1992) belegt (vgl. WITTENBURG, 1994, WITTENBURG et al., 1993). In zwei zu Vergleichszwecken aus dem Innenraum der Gruftkirche in der gleichen Wand entnommenen Bohrkern wurden integrale Sulfatgehalte (bis 10 cm Tiefe) von lediglich 1,8 mg/cm² in einem Schilfsandsteinquader in 2,9 Höhe bzw. 3,3 mg/cm² in einem Quader aus Blasensandstein in einer Höhe von 0,5 m ermittelt. Diese Werte sind um etwa eine Größenordnung kleiner als die in Abbildung 11 dargestellten Werte der Außenseite. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß die Sulfatanreicherungen in den Oberflächen der Außenfassade vor allem durch atmosphärischen Eintrag bedingt sind.

Die unterschiedlichen Eindringtiefen des Sulfats in Abhängigkeit von der Höhe sind ebenfalls plausibel. Wie bereits anhand der Vertikalverteilungen von Nitrat, Kalium und Magnesium festgestellt wurde, reicht die Zone der kapillar aufsteigenden Feuchtigkeit bis in eine Höhe von 2-3 m. Es ist anzunehmen, daß der Porenraum in den darunterliegenden Zonen nahezu wassergesättigt ist. Direkt auftreffender Schlagregen oder aus höheren Fassadenbereichen ablaufendes Regenwasser können deshalb in diesem Bereich nicht kapillar aufgenommen werden.

Die kapillare Wasseraufnahme ist aber der wichtigste Transportprozeß für die an der Gesteinsoberfläche angereicherten Reaktionsprodukte der Deposition von Luftschadstoffen in die Tiefe (STEIGER und DANNECKER, 1994). Die Sättigung des Schilfsandsteins in der Grundfeuchtezone unterbindet diesen Transportprozeß sehr effektiv. Auch das Eindringen des Sulfats durch Diffusion im Porenwasser ist aus zwei Gründen stark behindert. Zum einen

liegt aufgrund der Verdunstung des Porenwassers an der Oberfläche und gleichzeitigem Nachschub aus dem Untergrund ein gerichteter Transport von Wasser zur Gesteinsoberfläche vor. Zum anderen ergibt die Auswertung der Salzmessungen, daß das Sulfat hauptsächlich in der Form von Gips an der Oberfläche angereichert ist. Es wurde bereits oben erwähnt, daß nur ein sehr kleiner Anteil des im Porenraum vorliegenden Gipses in Lösung gehen kann. Aus diesem Grund ist auch der Transport in das Gesteinsinnere limitiert, da sich der für die Diffusion erforderliche starke Konzentrationsgradient nicht ausbilden kann.

In ihrem Zusammenwirken führen die beschriebenen Prozesse dazu, daß in der unteren, wassergesättigten Zone das Sulfat überwiegend in Form von Gips unmittelbar an der Gesteinsoberfläche angereichert wird. Oberhalb der Grundfeuchtezone ist hingegen der Abtransport der oberflächlichen Sulfatanreicherungen durch eindringendes Wasser nicht behindert, was zu den beobachteten, deutlich größeren Eindringtiefen des Sulfats im oberen Bereich führt. Beregnungs-/Trocknungszyklen sorgen dann in diesem Bereich für die bei Schilfsandsteinen typische Ausbildung von Tiefenprofilen mit einem Sulfatmaximum in ca. 2 cm Tiefe (vgl. STEIGER et al., 1993, WENDLER, 1991).

Es ist bekannt, daß Schilfsandsteine sowohl gegenüber hygrischen Belastungen aufgrund der Quellfähigkeit der enthaltenen Tonminerale als auch gegenüber Salzbelastung ausgesprochen empfindlich sind und nur eine geringe Verwitterungsresistenz aufweisen (FITZNER und KOWNATZKI, 1991b). Darüberhinaus beeinflussen im Porenraum vorhandene Salze die Quelleigenschaften der Tonminerale (SNETHLAGE, 1991), was sowohl im Falle hygroscopischer Salze als auch durch Gips zu einer Verstärkung der mechanischen Spannungen im Gefüge führen kann (WENDLER und RÜCKERT-THÜMLING, 1992).

Die im Einflußbereich der Grundfeuchtezone am Kloster Birkenfeld gefundene Salzbelastung ist aus diesem Grund als sehr bedenklich einzustufen.

Es bestehen kaum Zweifel, daß die Versalzung wesentliche Ursache für die im unteren Bereich des Bauwerks zu beobachtenden starken Schäden des Sandsteins sind.

Zur Beurteilung der Schadensdynamik ist es wichtig, Anhaltspunkte für die Häufigkeit des Auftretens von Kristallisationsvorgängen und Feuchtwechseln zu haben. Es wurden aus diesem Grund Rechnungen unter Verwendung des bereits erwähnten thermodynamischen Modells durchgeführt. Um das vorhandene, recht komplexe Salzsyst. rechnerisch besser handhaben zu können, wurden einige Vereinfachungen vorgenommen.

Zunächst wurde Gips als mäßig lösliches Salz, das weder einen nennenswerten Einfluß auf die Kristallisations- noch auf die hygroscopischen Eigenschaften hat, bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Trotzdem sind die in Teilbereichen gefundenen, teilweise recht hohen Gipsgehalte natürlich schadensrelevant, indem sie die durch hygrische Prozesse und Salzkristallisation verursachten Gefügebela. verstärken können. Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit finden jedoch kaum Wechselwirkungen mit den übrigen in den Porenlösungen in hoher Konzentration vorliegenden Ionen statt, so daß Gips für die thermodynamischen Berechnungen vernachlässigt werden kann.

Weiterhin wurde davon ausgegangen, daß die gesamte Sulfatmenge im Mauerwerk in Form von Gips vorliegt, was im unteren Bereich zutrifft. Im oberen Bereich liegt jedoch ein geringfügiger Sulfatüberschuß vor, so daß davon auszugehen ist, daß hier auch ein geringer Prozentsatz der Sulfate nicht als Gips vorliegt. Verglichen mit der Nitratkonzentration ist ihr Anteil jedoch nicht erheblich. Schließlich wurden die besonders im unteren Bereich geringen Natrium- und Chloridgehalte vernachlässigt.

In die Berechnungen wurde somit lediglich das ternäre System Kalium, Magnesium, Nitrat und Wasser einbezogen, was aber unter Berücksichtigung der ermittelten Kationen-/Anionen-Bilanzen eine ausreichend gute Näherung

Abbildung 12:
Luftfeuchtigkeitsbereich, in dem Lösungs-/Kristallisations-Prozesse auftreten (Nordfassade von Kloster Birkenfeld, Neustadt a. d. Aisch).

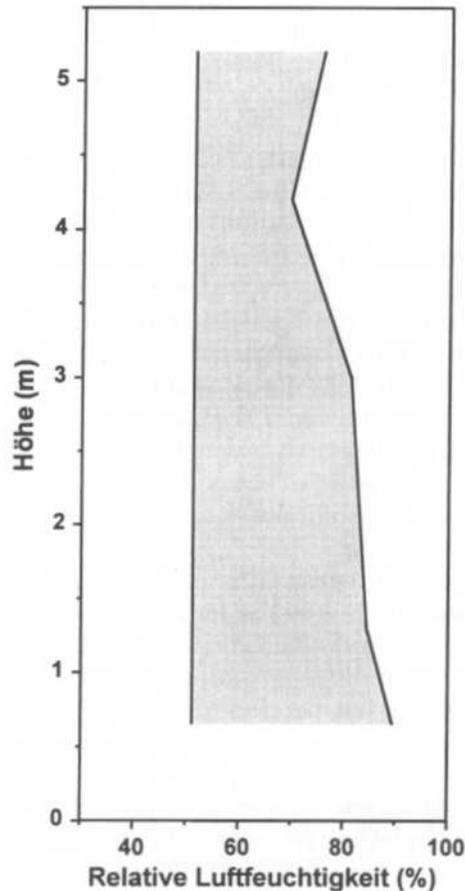
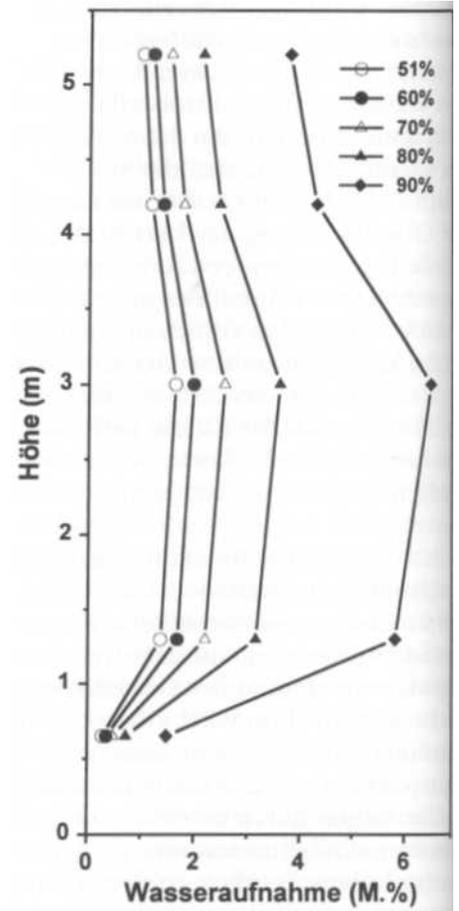


Abbildung 13:
Vertikalprofile der hygroskopischen Wasseraufnahmen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (Nordfassade von Kloster Birkenfeld, Neustadt a. d. Aisch).



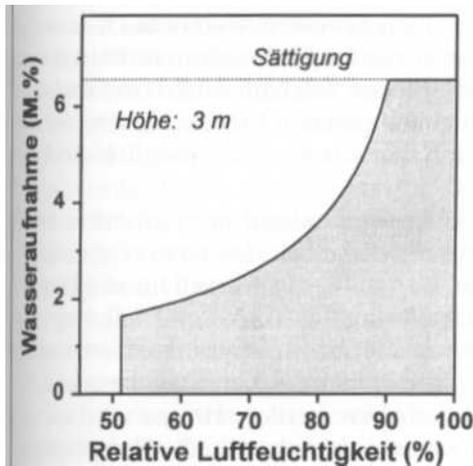
darstellt, um die wesentlichen Eigenschaften des vorliegenden Salzgemisches zu beschreiben. Für die Auswertung wurden jeweils gewichtete Mittelwerte jedes Bohrprofils bis in eine Tiefe von 3 cm zugrundegelegt. Alle Berechnungen gelten für eine Temperatur von 25 °C.

In Abbildung 12 ist der Luftfeuchtigkeitsbereich für die fünf Höhen dargestellt, innerhalb dessen Kristallisationsprozesse auftreten können. Der Trocknungspunkt des Systems liegt in allen Fällen bei 51,2 % relativer Feuchte. Unterhalb dieser Feuchtigkeit liegen die Salze kristallin vor. Die zweite Kurve beschreibt diejenigen relativen Luftfeuchtigkeiten, oberhalb deren die Salze vollständig in Lösung vorliegen. Diese Werte sind vom K/Mg-Verhältnis abhängig und variieren deshalb im Gegensatz zu den Trocknungspunkten mit der Höhe.

Der schraffierte Bereich zwischen den beiden Kurven gibt also den Bereich

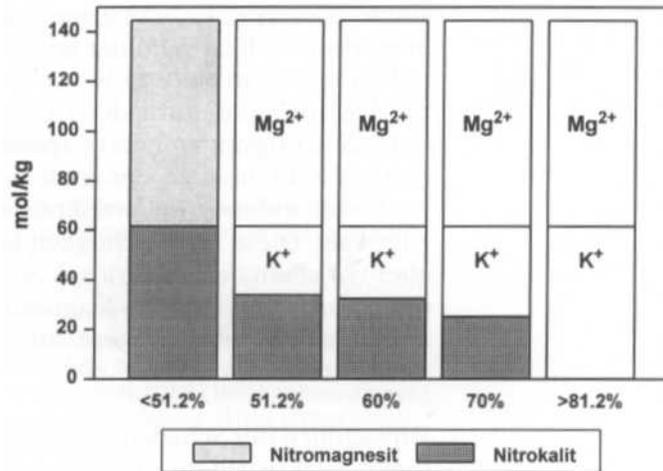
der relativen Luftfeuchtigkeit wieder, in dem es bei Feuchteschwankungen zu Lösungs- und Kristallisationsprozessen kommt. Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß in allen Höhen solche Phasenübergänge im Bereich der Schwankungen typischer Außenluftfeuchtigkeiten zu erwarten sind. Es finden also kontinuierlich Wasseraufnahme oder Wasserabgabe statt.

In Abbildung 13 ist der Anteil der hygroskopischen Wasseraufnahme, der durch die im Porenraum vorhandenen Salze verursacht wird, bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten dargestellt. Maxima der hygroskopischen Feuchte liegen im Bereich der Salzanreicherungszone in 2 - 3 m Höhe. Bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit wird in dieser Zone alleine aufgrund der Hygroskopizität der Salze der Sättigungswert für die freiwillige Wasseraufnahme unter Wasserlagerung erreicht, der bei Schilfsandsteinen bei ca. 6-6,5M.% liegt (LEISEN und SNETHLAGE, 1991, GRIMM, 1990). Bei 60% relativer



Luftfeuchtigkeit beträgt die hygroskopische Wasseraufnahme in diesem Höhenbereich lediglich ca. 1,5 M. %. Durch Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit in diesem Bereich können also erhebliche Feuchtewechsel verursacht werden. Bei den dargestellten Wasseraufnahmen wurde ausschließlich der Einfluß von Salzgehalt und Zusammensetzung berücksichtigt, nicht aber die Sorptionseigenschaften des Schilfsandsteins. Es besteht jedoch qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit den von LEISEN und SNETHLAGE (1991) vorgestellten Messungen der hygroskopischen Wasseraufnahmen an Bohrkernen aus der Südfassade. In Abbildung 14 ist weiterhin eine Isotherme der Wasseraufnahme für den Bereich maximaler Feuchte-/Salz-Belastung in 3 m Höhe dargestellt. Diese Wasseraufnahmen können mit typischen Sorptionsisothermen für Schilfsandsteine verglichen werden (vgl. z.B. MENG und SCHIESSL, 1992). Es zeigt sich, daß bei hoher Versalzung, wie im hier betrachteten Fall, die Hygroskopizität der Salze der bestimmende Faktor für die Wasseraufnahme eines Gesteins ist.

Kristallisationszyklen treten wie bereits erwähnt in genau dem Luftfeuchtebereich auf, in dem Schwankungen der Außenluftfeuchtigkeit zu erwarten sind. Aufgrund der vorgefundenen Mischungsverhältnisse kristallisiert immer Nitrokalit (KNO_3) als erstes Salz. Für das hier betrachtete vereinfachte System ist die Salzkristallisation bei Unterschreiten des Trocknungspunktes



bei 51,2 % relativer Feuchte mit der Kristallisation von Nitromagnesit ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) abgeschlossen. Im unteren Bereich bis ca. 3 m Höhe ist das Salzsystem hierdurch ausreichend genau beschrieben. Im oberen Bereich ist zusätzlich zu Nitrokalit bei niedrigeren Feuchtigkeiten auch mit der Kristallisation, allerdings vergleichsweise geringer Mengen von Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Halit (NaCl) zu rechnen.

Zur Veranschaulichung der Dynamik der Salzkristallisation sind ebenfalls für den Bereich der Anreicherungszone (Höhe: 3 m) die Verteilung der Ionen auf feste Phasen und Porenlösungen in Abbildung 15 veranschaulicht. In diesem Bereich stellen die für die Berechnungen verwendeten Vereinfachungen eine ausgezeichnete Näherung dar, so daß die dargestellten Verteilungen repräsentativ für die im Porensystem ablaufenden Phasenumwandlungen sind.

Oberhalb einer relativen Luftfeuchtigkeit von 81,2 % sind alle Salze in Lösung; der Feuchtegehalt der Probe beträgt 3,8 M. %. Bei Unterschreitung dieses ersten kritischen Wertes beginnt Nitrokalit zu kristallisieren. Bei weiterer Absenkung der relativen Luftfeuchtigkeit auf 70 % sind 40 % der gesamten vorhandenen Kaliummenge in Form von Nitrokalit auskristallisiert. Weitere Absenkung der Luftfeuchtigkeit führt zwar kontinuierlich zur Ausscheidung von Nitrokalit, jedoch nimmt die kristallin vorliegende Kaliummenge zwischen

Abbildung 14: < Hygroskopische Wasseraufnahme in einer Höhe von 3 m in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit (Nordfassade von Kloster Birkenfeld, Neustadt a. d. Aisch).

Abbildung 15: Verteilung der Salze auf kristalline Phasen und Porenlösungen für verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten in einer Höhe von 3 m (Nordfassade von Kloster Birkenfeld, Neustadt a. d. Aisch).

70 % und 51,2 % relativer Feuchte nur langsam zu. Bei 51,2 % Feuchte liegen immerhin noch ca. 40 % der gesamten Kaliummenge in gelöster Form vor. Erst bei der Unterschreitung der Trocknungsfeuchtigkeit kommt es sprunghaft zur Kristallisation des restlichen, noch vorhandenen Kaliumnitrats als Nitrokalit. Diese Luftfeuchtigkeit ist aber vor allem deshalb kritisch, weil das gesamte vorhandene Magnesium auf einmal als Nitromagnesit zur Kristallisation kommt.

Hinsichtlich der Schadensdynamik durch Salzkristallisation läßt sich also zusammenfassen, daß Feuchteschwankungen um den Trocknungswert von 51,2 % als besonders gefügebelaastend anzusehen sind. Unter normalen klimatischen Verhältnissen sind solche Übergänge nicht so häufig zu erwarten. Schwankungen im Luftfeuchtebereich zwischen dem Trocknungspunkt und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit führen dagegen kontinuierlich zur Kristallisation und Wiederauflösung von Nitrokalit. Zwar treten solche Feuchteschwankungen sehr häufig auf, dafür ist in diesem Fall die zur Kristallisation kommende Salzmenge deutlich kleiner als bei Unterschreitung des Trocknungspunktes.

Es ist aber darauf hinzuweisen, daß alle Schadensmechanismen, also die beschriebenen Kristallisationszyklen, das hygrische Quellen und die durch Gipsanreicherungen in einigen Bereichen zusätzlich verursachten Gefügebelaastungen, zusammenwirken. Es scheint somit außer Frage zu stehen, daß das Zusammenwirken der verschiedenen Prozesse unter maßgeblicher Beteiligung der im Gefüge vorhandenen Salze für die starken Schäden der Natursteine im Sockelbereich des Bauwerks verantwortlich sind.

5 **Schlußfolgerungen**

Die vorgestellten Ergebnisse zur Salzbelastung der Nordfassade des Klosters Birkenfeld zeigen, daß eine sorgfältig geplante Untersuchung auch bei begrenzter Probenzahl einen wichtigen Beitrag zur Schadensdiagnose leisten kann. Unter Verwendung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells

ist es möglich, Salzmessungen sehr effizient auszuwerten, so daß auch Aussagen zum Kristallisationsverhalten von komplexen Salzgemischen und ihrer hygroskopischen Eigenschaften, also zur Schadensdynamik, möglich sind.

Ziel unserer zukünftigen Arbeiten wird es sein, dieses Modell weiterzuentwickeln, so daß es universell für die Beschreibung des Verhaltens beliebig komplizierter Salzsysteine einsetzbar ist, die in historischen Mauerwerken angetroffen werden. Hierzu wird es auch erforderlich sein, die Temperatur als weiteren wichtigen Parameter einzu beziehen, da die thermodynamischen Eigenschaften einiger Salze stark von der Temperatur abhängig sind. STEIGER und DANNECKER (1996) haben beispielsweise die Temperaturabhängigkeit der Thenardit/ Mirabilit-Umwandlung in Gegenwart von Natriumchlorid diskutiert. Die Ausdehnung des Modells auch auf tiefe Temperaturen bietet den weiteren wesentlichen Vorteil, daß auch die Kristallisation von Wasser, also die Gefrierpunkte in Abhängigkeit von der Salzbelastung, der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit ermittelt werden können.

Das ausführlich vorgestellte Beispiel des Klosters Birkenfeld belegt aber, daß das Modell bereits in seiner jetzigen Form für die Auswertung von Salzmessungen in historischen Gebäuden sehr hilfreich ist. Es hat sich einmal mehr gezeigt, daß die Verwendung der Deliqueszenzfeuchte reiner Salze zur Interpretation ihres Verhaltens im Gemisch ungeeignet sind. Hätte man diese Werte zur Interpretation des vorgefundenen Salzgemisches herangezogen, so hätte man davon ausgehen müssen, daß Kaliumnitrat aufgrund seiner hohen Deliqueszenzfeuchte von 92,6 % kaum Kristallisationszyklen durchläuft und nahezu immer kristallin vorliegt. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen aber, daß gerade Kaliumnitrat kontinuierlich Lösungs- und Kristallisationsvorgängen bei relativen Luftfeuchtigkeiten deutlich unterhalb seiner Deliqueszenzfeuchte unterliegt.

Darüber hinaus können aus den vorgestellten Ergebnissen über das veränderte Kristallisationsverhalten in Salzgemischen auch Konsequenzen für künftige

tige Laboruntersuchungen zur Simulation der Salzverwitterung gezogen werden. Es hat sich gezeigt, daß Salzgemische oberhalb des Trocknungspunkt in einem weiten Luftfeuchtigkeitsbereich kontinuierlich Phasenumwandlungen unterliegen, auch wenn die Luftfeuchtigkeit nur wenig schwankt. Allerdings kristallisieren bei diesem Vorgang immer nur relativ kleine Salz-mengen aus. Die Relevanz dieser Vorgänge im Vergleich zur Kristallisation bei Unterschreitung des Trocknungspunktes zu bewerten, ist außerordentlich schwierig. Leider wurden in der Vergangenheit fast alle Laborversuche zur Salzverwitterung mit reinen Salzen durchgeführt. Es ist zu vermuten, daß die Ergebnisse solcher Salzverwitterungsversuche auf das Verhalten von Salzgemischen nicht übertragen werden können. In diesem Bereich liegen also ebenso noch Defizite vor wie bei der Aufklärung des eigentlichen Mechanismus der Salzverwitterung.

Abschließend ist festzuhalten, daß eine so detaillierte Auswertung von Salz-messungen nur möglich ist, wenn bereits die Probenahme sorgfältig geplant und auf die zu beantwortenden Fragestellungen abgestimmt ist. Weiterhin muß man immer wieder die Bedeutung einer sorgfältigen analytischen Bearbeitung hervorheben, die bereits bei der Probenaufarbeitung beginnt, sich über die Auswahl der geeigneten analytischen Methoden und ihre korrekten Handhabung fortsetzt und auch geeignete Vorkehrungen zur Qualitätskontrolle der Meßwerte umfassen muß.

Jede Diskussion um zerstörungsarme Beprobungen oder eine Minimierung des Probenbedarfs ist vergebens, wenn die Interpretierbarkeit darunter leidet, daß Messungen fehlerbehaftet oder unvollständig sind. Allzu oft findet man immer noch Salz-messungen, bei denen beispielsweise nur die Anionen analysiert werden. In solchen Fällen ist in der Regel auch die zerstörungsärmste Probenahme überflüssig gewesen.

Danksagung:

Die Autoren danken Dr. Christine Bläuer Böhm für die kritische Durch-

sicht des Manuskriptes und hilfreiche Anmerkungen.

Literatur

- ARNOLD A. (1984): Determination of mineral salts from monuments. *Studies in Conservation* 29, 129 - 138.
- ARNOLD A. (1985): Moderne alkalische Baustoffe und die Probleme bei der Konservierung von Denkmälern. *Bayer Landesamt für Denkmalpflege, München*, Arbeitsheft 31, S. 152-162.
- ARNOLD A., K. ZEHNDER (1989): Salt weathering on monuments. In: Zezza F. (Hrsg.): *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Proceedings of the 1st international symposium*. Bari, S. 31-58.
- ARNOLD A., K. ZEHNDER (1991): Monitoring wall paintings affected by soluble salts. In: Lather S. (Hrsg.): *The conservation of wall paintings*. S. 103-135. The Getty Conservation Institute.
- BLAUER BÖHM C. (1994): Salzuntersuchungen an Baudenkmalern. *Z. Kunsttechnol. Konservierung* 8, 87 -103.
- BLASCHKE R., H. JULING (1992): Ein Jahr Analytische Baustoffmikroskopie vor Ort (Hilfestellung für Diagnose und Therapie). In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 2 - 1990*. S. 295-315. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- DAHMEN W. (1991): Probenahme für wissenschaftliche Untersuchungen an historischen Bauwerken. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 1 - 1989*. S. 301- 304. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- DANNECKER W., K. SELKE (1989): Simultanbestimmung organischer und anorganischer Anionen aus verwitterten Natursteinoberflächen mittels Gradienten-Ionen-Chromatographie. *Fres. Z. Anal. Chem.* 335,966-970.
- DEL MONTE M., C. SABBIONI (1987): A study of the patina called „Scialbatura“ on imperial Roman marbles. *Studies in Conservation* 32, 114-121.
- DEL MONTE M., C. SABBIONI, G. ZAPPÀ (1987): The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *Sci. Total Environ.* 67, 17-39.
- FITZNER B., R. KOWNATZKI (1991a): Klassifizierung der Verwitterungsformen und Kartierung von Natursteinbauwerken. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 1 - 1989*. S. 1-13. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- FITZNER B., R. KOWNATZKI (1991b): Porositäts-eigenschaften und Verwitterungsverhalten von sedimentären Naturwerksteinen. *Bauphysik* 13, 111-119.
- GIRARDET F., C. FELIX (1981): Accumulation des composés soufrés dans une mur en molasse abrite de la pluie a l'église St.-Francois - Lausanne - Suisse. In: Rossi-Manaresi R. (Hrsg.): *The conservation of stone II Preprints of the contributions to the international symposium, Bologna, October 27-30, 1981*. S. 91-105. Centro per la Conservazione delle Sculture all'aperto, Bologna.

- GRIMM W.-D. (1990): Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. *Arbeitsheft 50 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege* (Hrsg.: Petzet M.), Lipp-Verlag, München.
- GUIDOBALDI F., G. SANTARIGA (1976): Weathered stone: Proposals for the standardization of surface sample taking and analysis. In: Rossi-Manaresi R. (Hrsg.): *The conservation of stone I. Proceedings of the international symposium, Bologna, June 19-21, 1975. S. 777-789*. Centro per la Conservazione delle Sculture all'aperto, Bologna.
- KRAUS K. (1985): Experimente zur immissionsbedingten Verwitterung der Naturbausteine des Kölner Doms im Vergleich zu deren Verhalten am Bauwerk. Dissertation, Universität Köln.
- KRISCHER O., W. KAST (1992): Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- KÜNZEL H. (1991): Trocknungsblockade durch Mauerversalzung. *Bautenschutz Bausanierung* 14 (4), S. [63]- [66].
- LEISEN H., R. SNETHLAGE (1991): Beispiel einer Musterkonservierung am Kloster Birkenfeld. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 1 - 1989. S. 291-299*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- MANGELS J. (1990): Quantifizierung bio-, geo- und anthropogener Carboxylationen in Werksteinen, deren Ablaufwässern und in Gesamtdositionen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- MENG B., P. SCHIESSL (1992): Wechselseitige Beziehungen zwischen Parametern des Porenraums und des Feuchtetransports bei Sandstein. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 2 - 1990. S. 227-236*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- NEUMANN H.-H. (1994): Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein. In: Dannecker W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 24*. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.
- NEUMANN H.-H., M. STEIGER, A. WASSMANN, W. DANNECKER (1993a): Aufbau und Ausbildung schwarzer Gipskrusten und damit zusammenhängender Gefügeschäden von Naturwerksteinen am Beispiel des Leineschlusses (Hannover). In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 3 - 1991. S. 151-167*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- NEUMANN H.-H., B. KLAUE, W. DANNECKER (1993b): Gipskrusten auf Kohlesandstein- und Elbsandsteinquadern des Zwickauer Doms. *Ber Dt. Min. Ges., Beih. Europ. J Mineral.* 5 (1), 63.
- PRICE C.A., P. BRIMBLECOMBE (1994): Preventing salt damage in porous materials. In: *Preventive conservation: practice, theory and research*. S. 90-93. International Institute for Conservation, London.
- SCHRÖDER B. (1991): Organische Spurenstoffe in Immissionen sowie in Gesteinsproben historischer Natursteinbauten. In: Dannecker W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 14*. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.
- SCHRÖDER W. (1929): Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4-Na_2(NO_3)_2-H_2O$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 184, 77-89.
- SNETHLAGE R. (1991): Geologische und mineralogische Eigenschaften als Festigkeitsparameter von Gesteinen. In: Boue A., K. Gertis, H. Höcker, H.-D. Köhne, H.R. Sasse, R. Sneathlage: *Denkmalpflege und Naturwissenschaft im Gespräch - Workshop in Fulda 1990*. Gesamtprojektleitung des Verbundforschungsprojektes Steinzerfall - Steinkonservierung, Fulda. S. 18-22.
- STEIGER M. (1992): Untersuchungsbericht Kloster Birkenfeld. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, unveröffentlicht.
- STEIGER M. (1994): Crystallisation properties of mixed salt systems containing nitrate and chloride. In: *EC Workshop: Research on the conservation of brick, masonry monuments. Leuven Oct. 1994*. Preprints
- STEIGER M., W. DANNECKER (1994): Determination of wet and dry deposition of atmospheric pollutants on building stones by field exposure experiments. In: Fassina V., H. Ott, F. Zezza (Hrsg.): *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Proceedings of the 3rd international symposium*. Venice, S. 171 - 177.
- STEIGER M., W. DANNECKER (1995): Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 5 - 1993, S. 115 - 128*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- STEIGER M., W. DANNECKER (1996): Die Bedingungen für die Kristallisation verschiedener Salzhydrate am Beispiel Thenardit/Mirabilit. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 6* Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart im Druck.
- STEIGER M., H.-H. NEUMANN, A. ULRICH, W. DANNECKER (1993): Chemische Zusammensetzung und Verteilung löslicher Salze in Natursteinmauerwerk. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 3 - 1991. S. 21-33*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- STEIGER M., H.-H. NEUMANN, C. WITTENBURG A. BEHLEN, S. SCHMOLKE, J. STOFFREGEN, W. DANNECKER (1994): Sandsteinverwitterungsschadstoffbelasteter Atmosphäre am Beispiel der Erfurter Doms. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung Band 4 - 1992. S. 215-239*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- STOFFREGEN J. (1991): Charakterisierung der Immissionssituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen. In: Dannecker W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 13*. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.
- VISSER H. (1992): Steinzerfall am Leineschloß in Hannover. Teil 2: Untersuchung der Schäden und Schadensursachen im Forschungsverbund des BMFT-Projektes. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 2 - 1990. S. 381-399*. Ernst & Sohn, Berlin.

WARSCHEID T (1990): Untersuchungen zur Biodeterioration von Sandsteinen unter besonderer Berücksichtigung der chemoorganotrophen Bakterien. Dissertation, Universität Oldenburg.

WENDLER E. (1991): Zum Mechanismus der Schalenbildung bei tonigen Sandsteinen. In: Snethlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 1 - 1989*. S. 71-76. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

WENDLER E., R. RÜCKERT-THÜMLING (1992): Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbefrachteten Sandsteinen unter hygrischer Wechselbelastung. In: *3. Int. Kali Werkstoffwissenschaften und Bausanierung*. S.1818-1830. Technische Akademie Esslingen.

WENDLER E., R. SNETHLAGE (1988): Die Veränderungen der Kationenaustauschkapazitäten von Sandsteinen im Zuge der Verwitterung. In: Symposium Umwelteinflüsse auf Oberflächen. Technische Akademie Esslingen. 4.3-1-4.3-8.

WITTENBURG C. (1994): Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen. In: Dannecker W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 13*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.

WITTENBURG C., H. MANGELS, F. WOLF, M. STEIGER, T. BOTHMANN, W. DANNECKER (1993): Ein Vergleich von Schwefeldioxid-Depositionsgeschwindigkeiten auf Naturwerksteine aus verschiedenen experimentellen Ansätzen. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *Materialien in Ihrer Umwelt*. VDI Berichte 1060, VDI Verlag Düsseldorf, S. 383-392.

WITTENBURG C., M. STEIGER, W. DANNECKER, C. RABELO DE CARVALHO UNI L. PATACA (1994): In: Bianchi H.K. (Hrsg.): *Chemical analysis of stone material. IDEAS Investigations into devices against environmental attack on stones, a German Brazilian project*. GKSS Forschungszentrum Geesthacht, Internationales Büro, S. 191-202.

WITTENBURG C., A. BEHLEN, M. STEIGER, W. DANNECKER (1996): Die Messung von Luftschadstoffen und deren Deposition auf verschiedene Sandsteine an historischen Bauwerken. (dieser Band)

WOLTERS B., W. SAND, B. AHLERS, F. SAMELUCK, M. MEINCKE, C. MEYER, T. KRAUSEKUPSCH, E. BOCK (1988): Nitrification - the main source for nitrate deposition in building stones. In: Nicholas Copernicus University, Press Department (Hrsg.): *Proceedings - Vllth international congress on deterioration and conservation of stone*. S. 24-31. Zaklad Poligrafii, Torun, Polen.

ZEHNDER K., A. ARNOLD (1984): Stone damage due to formate salts. *Studies in Conservation* 29, 32-34.

ZEHNDER K., A. ARNOLD (1989): Crystal growth in salt efflorescence. *J Crystal Growth* 97, 513 - 521.