Salzschäden an Kulturgütern

Stand des Wissens und Forschungsdefizite

Ergebnisse des DBU Workshops im Februar 2008 in Osnabrück

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger



Impressum

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger

Gestaltung: Ri-Con/ Research in Conservation

Richard-Wagner Straße 9

30177 Hannover

Umschlagsfoto: Hans-Jürgen Schwarz

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

Hannover, September 2009

ISBN 978-3-00-028965-1

7 Modellierung von Phasengleichgewichten

Michael Steiger*

* Fachbereich Chemie, Institut für Angewandte und Anorganische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg,

7.1 Einleitung

Der eigentlich schadensauslösende Prozess bei der Salzverwitterung ist das Wachstum von Kristallen im Porenraum. Für das Verständnis von Schadensprozessen an Bauwerken und für die Entwicklung geeigneter Strategien zur Verhinderung von Schäden ist es unabdingbar, die Bedingungen genau zu kennen, unter denen es zu Kristallwachstum kommt. Es ist also erforderlich, die zugrundeliegenden Phasengleichgewichte, die neben der Zusammensetzung des Salzgemisches insbesondere von den Umgebungsbedingungen, also der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit abhängen, zu betrachten.

ARNOLD und ZEHNDER (1991) haben erstmals die Eigenschaften von Salzen vor diesem Hintergrund untersucht und Beobachtungen am Bauwerk mit den Eigenschaften verschiedener Salze und den klimatischen Bedingungen korreliert. Sie konnten zeigen, dass in vielen Fällen die Dynamik von Salzschadensprozessen durch Wechselwirkung des Salzgemisches im Porenraum mit der Umgebungsfeuchte, also den raumklimatischen Verhältnissen bestimmt ist. Wird ein Kristall eines reinen Salzes, das keinen Hydratationsprozessen unterliegt, einer steigender relativen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so nimmt er ab einer für dieses Salz charakteristischen Luftfeuchtigkeit, der Deliqueszenz- oder Sättigungsfeuchtigkeit. Wasserdampf auf und bildet eine Lösung. Bei weiterer Erhöhung der Luftfeuchtigkeit wird mehr Wasser aufgenommen und die Lösung verdünnt sich stark. Salze im Mauerwerk können deshalb erheblich zur Durchfeuchtung beitragen. Nicht selten wird nach externen Feuchtequellen in einem Mauerwerk gesucht und es werden gravierende Eingriffe vorgenommen, um ein Mauerwerk vor diesen Quellen zu schützen, obwohl der eigentliche Verursacher der Durchfeuchtung die im Mauerwerk vorhandenen Salze sind. Schwerwiegender ist allerdings der umgekehrte Vorgang, denn wird die relative Umgebungsfeuchtigkeit wieder unter die Deliqueszenzfeuchtigkeit abgesenkt, so kommt es zur Salzkristallisation im Porenraum und zu einer hohen mechanischen Belastung des Gefüges.

Kennt man also die Deliqueszenzfeuchtigkeit eines Salzes, so hat man zumindest in Innenräumen die Möglichkeit, durch Einhaltung unkritischer raumklimatischer Bedingungen Salzschäden zu unterbinden oder doch deutlich zu verlangsamen. Für manche Salze, z.B. für Natriumchlorid, ist es relativ einfach, geeignete klima-

tische Verhältnisse zu definieren, unter denen dieses Salz in einem Mauerwerk keinerlei Schäden verursacht. Es muss lediglich verhindert werden, dass die Umgebungsfeuchtigkeit zyklisch um die Deliqueszenzfeuchtigkeit des Salzes variiert. Im Falle von Natriumchlorid (NaCl) ist die Deliqueszenzfeuchtigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur und beträgt 75% r.F. Wird also die Luftfeuchtigkeit konstant unterhalb dieser kritischen Feuchte gehalten, so liegt das Salz permanent in kristalliner Form vor und schädliches Kristallwachstum unterbleibt.

Andere Salze weisen allerdings ein komplizierteres Verhalten auf, da sie unter den an Bauwerken vorkommenden Temperaturen in verschiedenen Hydratstufen auftreten können und deshalb weitere Phasengleichgewichte berücksichtigt werden müssen. Viele Salze weisen außerdem eine mehr oder weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchtigkeit auf. Noch erheblich komplexer sind die Verhältnisse in den typischen Salzgemischen, die in historischen Bauwerken angetroffen werden. Es handelt sich um Chloride, Nitrate, Sulfate und Carbonate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Verschiedene Autoren haben sowohl durch Beobachtung am Bauwerk (ARNOLD und ZEHNDER, 1989) als auch mit Hilfe von Laboruntersuchungen und Modellrechnungen (PRICE und BRIMBLECOMBE, 1994; STEIGER und ZEUNERT, 1996) gezeigt, dass selbst für einfache Salzgemische die Deliqueszenzfeuchtigkeiten der reinen Salze für die Gemische nicht mehr gelten und deshalb Vorhersagen über ihr Verhalten im Bauwerk nicht einfach sind.

Aufgrund der großen Komplexität der an Bauwerken anzutreffenden Salzgemische ist es nicht pragmatisch, das Verhalten der jeweiligen Gemische im Einzelfall in Laborversuchen zu bestimmen. Stattdessen ist die Verwendung von Modellen aussichtsreicher, mit denen das Verhalten von Salzgemischen rechnerisch simuliert werden kann. Solche Modelle werden im Bereich der bauschädlichen Salze seit ca. Mitte der 90er Jahre verwendet (PRICE und BRIMBLECOMBE, 1994; STEIGER und ZEUNERT, 1996). Im Folgenden sollen kurz die theoretischen Grundlagen solcher Modelle und einige Anwendungsbeispiele vorgestellt werden.

7.2 Theoretische Grundlagen

An dieser Stelle können die thermodynamischen Grundlagen der in salzbelasteten Baustoffen relevanten Phasengleichgewichte nur kurz vorgestellt werden. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in STEIGER (2005). Die theoretische Behandlung von Löslichkeitsgleichgewichten ist bekannt. Die dem Löslichkeitsgleichgewicht zugrunde liegende Reaktion lautet für ein Salz allgemeiner Zusammensetzung:

$$M_{\nu_M} X_{\nu_X} \cdot \nu_0 H_2 O \implies \nu_M M^{z_M +} + \nu_X X^{z_X -} + \nu_0 H_2 O$$

Bei Auflösung in Wasser bilden sich je nach Zusammensetzung der Salzphase ν_M Kationen der Ladung z_M , ν_X Anionen der Ladung z_X und ν_0 Moleküle Wasser. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist das thermodynamische Löslichkeitsprodukt:

$$\ln K_{MX} = \nu_{M} \ln m_{M} + \nu_{X} \ln m_{X} + \nu_{M} \ln \gamma_{M} + \nu_{X} \ln \gamma_{X} + \nu_{0} \ln \alpha_{w}$$
 (1)

In Gleichung (1) sind $m_{\rm M}$ und $m_{\rm X}$ sowie $\gamma_{\rm M}$ und $\gamma_{\rm X}$ die Molalitäten und die Aktivitätskoeffizienten in einer bezüglich des Salzes gesättigten Lösung, $a_{\rm w}$ ist die Aktivität des Wassers in dieser Lösung. Allgemein gilt, dass die Wasseraktivität einer Salzlösung im Gleichgewicht gleich der relativen Feuchtigkeit über der Lösung ist:

$$a_{\rm w} = p_{\rm w} / p_{\rm w}^{\circ} \tag{2}$$

Im Falle eines reinen Salzes ist die Wasseraktivität der gesättigten Lösung mit der Deliqueszenzfeuchtigkeit identisch, die durch das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks $p_{\rm w}$ zum Sättigungspartialdruck $p_{\rm w}^{\circ}$ gegeben ist.

Für die Berechnung von Lösungsgleichgewichten in gemischten Lösungen werden also die Aktivitätskoeffizienten aller Ionen, die Wasseraktivität und die Werte der Gleichgewichtskonstanten aller Salze benötigt. Ein für die Berechnung von Aktivitäten geeignetes Modell ist das Ionenwechselwirkungsmodell von PITZER (1991), das prinzipiell für die Behandlung der in Porenlösungen auftretenden sehr hohen Konzentrationen in übersättigten Lösungen geeignet ist. Auf eine vertiefte Behandlung dieses Modells muss an dieser Stelle verzichtet werden.

Neben Löslichkeitsgleichgewichten spielen bei den Salzgemischen in Baustoffen auch Hydratgleichgewichte eine wichtige Rolle. Für den allgemeinen Fall eines solchen Gleichgewichtes

$$M_{_{V\!M}}X_{_{V\!X}}\cdot\nu_{0,A}H_2O + \left(\nu_{0,B}-\nu_{0,A}\right)H_2O(g) \Longrightarrow \ M_{_{V\!M}}X_{_{V\!X}}\cdot\nu_{0,B}H_2O$$

ist die Gleichgewichtskonstante durch folgende Beziehung gegeben:

$$\ln K_{\rm H} = p_{\rm w}^{\circ} / p_{\rm w,AB} = 1 / \text{RH}_{\rm AB} \tag{3}$$

Hier sind $p_{\rm w,AB}$ und RH_{AB} der Wasserdampfpartialdruck bzw. die relative Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit den beiden festen Phasen. Wird also RH_{AB} überschritten, so läuft die Hydratationsreaktion gemäß obiger Gleichung ab. Bei Unterschreitung von RH_{AB} findet hingegen Dehydratation der hydratisierten Phase

statt. Es lässt sich zeigen, dass RH_{AB} mit den thermodynamischen Löslichkeitsprodukten K_A und K_B der niedriger (oder wasserfreien) und der höher hydratisierten Form in folgendem Zusammenhang steht:

$$\ln(RH_{AB}) = 1/(\nu_{0,B} - \nu_{0,A}) \ln(K_B/K_A)$$
(4)

Schließlich kommt in Baustoffen noch dem Gleichgewicht zwischen Eis und flüssigem Wasser eine große Bedeutung zu. Da der Gefrierpunkt von Wasser durch Salze stark erniedrigt wird, ist es wichtig auch Gefriertemperaturen modellieren zu können. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Eis ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$K_{\rm Eis} = a_{\rm w \, Eis} \tag{5}$$

Hier ist $a_{w,Eis}$ die Wasseraktivität einer gerade bezüglich Eis gesättigten Porenlösung.

Bei Kenntnis aller Gleichgewichtskonstanten in Verbindung mit dem bereits erwähnten Ionenwechselwirkungsmodell können also alle Phasengleichgewichte berechnet werden.

7.3 Einzelsalze

Es wurde bereits eingangs erläutert, dass die Phasendiagramme der Salze, die im relevanten Temperaturbereich nicht der Hydratation unterliegen, recht einfach sind. Zu dieser Gruppe von Salzen gehören NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃ und K₂SO₄. Das Verhalten dieser Salze im Baustoff kann einfach durch ihre Deliqueszenzfeuchten beschrieben werden. Unter Verwendung des Modells von STEIGER et al. (2008a) können die Deliqueszenzfeuchten als Funktion der Temperatur berechnet werden (vgl. Abb. 24).

Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse bei Salzen, die in verschiedenen Hydratstufen vorliegen können. Als Beispiel sei hier Natriumsulfat genannt. Neben den beiden bekannten stabilen Phasen Na₂SO₄(V) (Thenardit) und Na₂SO₄·10H₂O (Mirabilit) gibt es noch zwei weitere Phasen, die sicher identifiziert und auch in porösen Materialien nachgewiesen wurden. Es handelt sich um das Heptahydrat Na₂SO₄·7H₂O (HAMILTON et al., 2008) und um Na₂SO₄(III), eine metastabile wasserfreie Phase, die von verschiedenen Autoren nachgewiesen wurde (GROSSI et al., 1997; RODRIGUEZ-NAVARRO et al., 2000; LINNOW et al., 2006). Ein aktualisiertes Phasendiagramm, das kürzlich von STEIGER und ASMUSSEN (2008) publiziert wurde, ist in Abb. 25 dargestellt. Neben den

genannten metastabilen Phasen ist in diesem Diagramm auch die Gleichgewichtskurve für das Thenardit-Mirabilit-Gleichgewicht in Übereinstimmung mit den besten experimentellen Daten neu festgelegt. Eine MS-Excel-Datei, mit der alle zur Erstellung des Phasendiagramms notwendigen Berechnungen durchgeführt werden können, wird in Form eines elektronischen Anhangs in STEIGER und ASMUSSEN (2008) bereit gestellt.

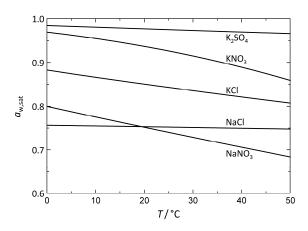


Abbildung 24: Deliqueszenzfeuchtigkeiten von NaCl, KCl, NaNO3, KNO3, K2SO4

Wegen des Auftretens der beiden metastabilen Phasen ist das Phasendiagramm des binären Systems Na₂SO₄–H₂O deutlich komplizierter als ursprünglich angenommen wurde. Die erwähnten experimentellen Untersuchungen belegen aber, dass beide Phasen tatsächlich auftreten. Ursache hierfür sind kinetische Einflüsse. Dies zeigt einerseits die Grenzen von Gleichgewichtsmodellen, in denen eigentlich die Existenz metastabiler Phasen nicht vorherzusagen ist. Andererseits kann man metastabile Gleichgewichte bewusst in ein thermodynamisches Modell integrieren, um die Bedingungen für das Auftreten metastabiler Phasen gezielt zu simulieren, wie es im Falle des Systems Na₂SO₄–H₂O erforderlich ist, um den Schadensmechanismus zu verstehen (STEIGER und ASMUSSEN, 2008).

Andere Salze, bei denen metastabile Phasen eine wichtige Rolle spielen, sind Calcium- und Magnesiumsulfat. Im Falle von Calciumsulfat ist CaSO₄·2H₂O (Gips) die dominierende Phase, obwohl bei niedriger Luftfeuchtigkeit der wasserfreie Anhydrit (CaSO₄) auftreten müsste (CHAROLA et al., 2007). Hier liegt allerdings eine so starke Hemmung der Dehydratationsreaktion vor, dass Gips auch unter trockenen Bedingungen am Bauwerk die dominierende Phase ist, was unter Berücksichtigung möglicher unerwünschter Dehydratations-Hydratations-Zyklen als außerordentlich glücklicher Umstand zu betrachten ist.

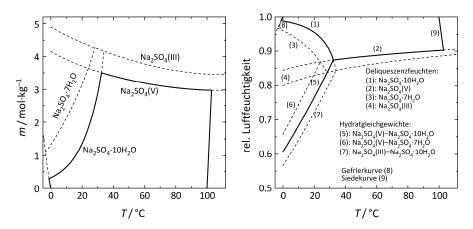


Abbildung 25: Löslichkeiten (links) und Gleichgewichtsfeuchtigkeiten im System Na₂SO₄-H₂O; stabile Gleichgewichte: durchgezogene Kurven, metastabile Gleichgewichte: gestrichelte Kurven

Noch komplexer sind die Verhältnisse im System MgSO₄–H₂O. Es ist eine Vielzahl möglicher Hydrate der allgemeinen Zusammensetzung MgSO₄· V₀H₂O bekannt. Als gesichert gilt die Existenz der Verbindungen mit $v_0 = 11, 7, 6, 5, 4, 1.25$ und 1. Umstritten ist die Existenz des Di- und des Trihydrats, daneben gibt es amorphe Entwässerungsprodukte mit relativ niedrigem Wassergehalt (WANG et al., 2006). Thermodynamisch stabile Phasen sind lediglich das Undekahydrat (Meridianiit), das Heptahydrat (Epsomit), das Hexahydrat (Hexahydrit) und das Monohydrat (Kieserit). Das bei tiefen Temperaturen stabile MgSO₄·11H₂O wurde erst kürzlich eindeutig charakterisiert (GENCELI et al., 2007; PETERSEN et al., 2007) und in der Vergangenheit irrtümlich für ein Dodekahydrat gehalten. Ein aktualisiertes Phasendiagramm unter Berücksichtigung der stabilen Phasen findet sich bei STEIGER et al. (2008b). Es zeigt sich aber immer wieder, dass unter üblichen Bedingungen verschiedene metastabile Phasen auftreten, von denen vermutlich dem Tetrahydrat (Starkevit) die größte Bedeutung zukommt. Ein Phasendiagramm unter zusätzlicher Einbeziehung der wichtigsten metastabilen Phasen wird derzeit mit Hilfe neuer experimenteller Daten erstellt (in Vorbereitung).

Abgesehen von den bisher erwähnten Salzen gibt es einige Salze, die aufgrund ihrer hohen Löslichkeit unter üblichen Bedingungen selten kristallin, sondern meist in Lösung vorkommen. Hierbei handelt es sich meist um die Chloride und Nitrate von Magnesium und insbesondere von Calcium. Bei diesen Salzen ist es vor allem ihre extrem hohe Hygroskopizität, die für ihr Verhalten an Bauwerken charakteristisch ist. Baustoffe, die Salzgemische mit Calciumchlorid und (oder) Calicumnitrat enthalten, zeichnen sich in der Regel durch eine hohe hygroskopische Durchfeuchtung aus. Auch bei diesen Salzen spielen metastabile Zustände

eine Rolle. So neigen beispielsweise Ca(NO₃)₂-Lösungen zu extremer Übersättigung und kristallisieren auch unter sehr trockenen Bedingungen, d.h. weit unterhalb ihrer Deliqueszenzfeuchtigkeit nicht aus.

7.4 Salzgemische

Die Verhältnisse in Salzgemischen sind deutlich komplexer. Der Einfluss weiterer Elektrolyte in einer Porenlösung auf die Löslichkeit eines Salzes kann aus Gleichung (1) abgeschätzt werden. Aus der Gleichung folgt unmittelbar, dass die Löslichkeit abnimmt, wenn der zweite Elektrolyt ebenfalls einen der Bestandteile des Salzes, dessen Löslichkeit betrachtet wird, enthält (gleichioniger Zusatz). Umgekehrt sollten fremdionige Zusätze die Löslichkeit eigentlich nicht beeinflussen, da sie die Terme $\ln m_{\rm M}$ bzw. $\ln m_{\rm X}$ nicht verändern. Tatsächlich werden aber die Aktivitätskoeffizienten $m_{\rm M}$ und $m_{\rm M}$ deutlich beeinflusst, und zwar häufig verkleinert, so dass bei fremdionigen Zusätzen oft eine Löslichkeitszunahme zu konstatieren ist.

Ein Beispiel für eine Löslichkeitsabnahme durch gleichionige Zusätze stellen die Löslichkeiten im System NaCl–KCl–H₂O dar (Abb. 26a). Aufgrund der erhöhten Chloridkonzentration nimmt die Löslichkeit beider Salze mit steigender Konzentration des jeweils anderen Salzes deutlich ab. Ein typisches Beispiel für die durch fremdionige Zusätze verursachte Löslichkeitszunahme ist die Löslichkeit von Gips in Lösungen anderer Chloride und Nitrate (vgl. CHAROLA et al., 2007). Eine Abnahme der Gipslöslichkeit ist lediglich in CaCl₂- bzw. Ca(NO₃)₂-Lösungen zu beobachten (gleichioniger Zusatz).

Es handelt sich bei den besprochenen Einflüssen von gleich- und fremdionigen Zusätzen allerdings nur um Faustregeln, wie das Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-Na₂SO₄-H₂O (Abb. 26b) belegt. Aufgrund des gleichionigen Zusatzes sollte die Mirabilitlöslichkeit mit steigender NaCl-Konzentration abnehmen. Tatsächlich wird zunächst dieses Verhalten auch beobachtet, bei größerer NaCl-Konzentration steigt die Mirabilitlöslichkeit aber wieder an. Noch stärker ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Löslichkeit von KNO₃ in Ca(NO₃)₂-Lösungen (STEIGER, 2005). Trotz steigender Nitratkonzentration steigt die Löslichkeit von KNO₃ mit steigender Ca(NO₃)₂-Konzentration auf ungefähr das Doppelte.

Die Löslichkeit von Hydratsalzen wird gemäß Gleichung (1) auch durch die Wasseraktivität $a_{\rm w}$ beeinflusst. Mit steigender Salzkonzentration einer Lösung nimmt die Wasseraktivität kontinuierlich ab, so dass dieser Effekt eine Löslichkeitserhöhung bewirkt, die im Falle der Mirabilitlöslichkeit in NaCl-Lösungen zu dem beschriebenen Kurvenverlauf führt. Gemäß Gleichung (3) ist aber auch das Dehydratationsgleichgewicht von der Wasseraktivität abhängig, was dazu führt, dass in Gegenwart anderer Salze die Dehydratation von Mirabilit bei niedrigeren

Temperaturen stattfindet, so dass es im Löslichkeitsdiagramm auch bei Temperaturen einen stabilen Zweig für die Thenarditlöslichkeit gibt, bei denen im binären System Thenardit nicht in Gegenwart einer Lösung existieren kann (Abb. 26b).

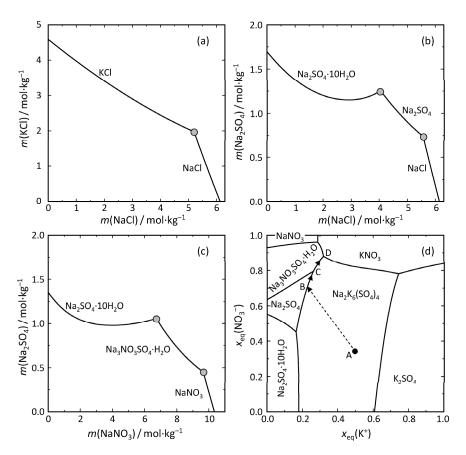


Abbildung 26: Löslichkeitsdiagramme von (a): NaCl–KCl– H_2O (bei 20° C), (b): NaCl– Na_2SO_4 – H_2O (bei 23° C), (c): NaNO₃– Na_2SO_4 – H_2O (bei 20° C), (d): Na $^+$ – K^+ – NO_3 – SO_4 ²– H_2O (bei 25° C); alle Berechnungen wurden mit dem Modell von STEIGER et al. (2008b) durchgeführt

Schließlich verkomplizieren sich in gemischten Salzsystemen die Verhältnisse auch dadurch erheblich, dass sich zusätzlich zu den reinen Phasen einschließlich der verschiedenen Hydratstufen auch verschiedene Doppelsalze bilden können. Ein Beispiel ist das in Abb. 26c dargestellte Löslichkeitsdiagramm für das System NaNO₃–Na₂SO₄–H₂O, in dem das Doppelsalz Na₃NO₃SO₄·H₂O (Darapskit) einen stabilen Zweig aufweist. Darapskit wurde sowohl an Bauwerken als auch in

Laborversuchungen als Ausblühsalz nachgewiesen (HOLTKAMP und HEIJNEN, 1991; DE CLERCQ, 2008). Daneben sind an Bauwerken eine Reihe weiterer Doppelsalze (vgl. den Beitrag von GRASSEGGER und SCHWARZ in diesem Band) und auch mindestens ein Tripelsalz (ALLMANN und KRAUS, 2003; COSTA und DELGADO RODRIGUES, 2008) nachgewiesen worden. Es handelt sich um K₃Na₇Mg₂(NO₃)₂(SO₄)₆·6H₂O (Humberstonit), ein Salz, für das allerdings keine zuverlässigen thermodynamischen Daten vorliegen, so dass seine Bildung unter Bauwerksbedingungen auch durch thermodynamische Gleichgewichtsmodelle derzeit noch nicht nachvollzogen werden kann.

Ein weiteres Tripelsalz, Ca₃(CH₃COO)₃Cl(NO₃)₂·7H₂O (Thecotrichit), ist in musealen Objekten mehrfach nachgewiesen worden (GIBSON et al., 1997a, b). Die Bildung einer Reihe acetathaltiger Phasen in Museen ist ein weit verbreitetes Phänomen, das ursächlich mit der Emission von Essigsäure durch die beim Bau von Vitrinen und Lagerschränken verwendeten Hölzer zusammenhängt (vgl. den Beitrag von Brüggerhoff et al. in diesem Band). Durch Messung von Löslichkeiten und anderer thermodynamischer Daten sowie durch thermodynamische Modellierung der entsprechenden Phasendiagramme ist es kürzlich gelungen, die Bildungsbedingungen der verschiedenen Acetatsalze zu verstehen (GIBSON et al., 2005; LINNOW et al., 2007).

Die meisten Doppelsalze sind inkongruent lösliche Salze, d.h. sie kristallisieren nicht aus Lösungen mit ihrer eigenen Zusammensetzung aus. Ursache hierfür ist, dass die bezüglich des inkongruent löslichen Doppelsalzes gesättigte Lösung gleicher Zusammensetzung immer bezüglich einer der beiden Komponenten übersättigt ist. Inkongruent lösliche Doppelsalze verhalten sich also nicht wie reine Salze. Sie besitzen zwar eine Deliqueszenzfeuchte, diese gibt aber nicht wie bei einem reinen Salz die kritische Luftfeuchtigkeit an, bei deren Überschreitung sich das Salz vollständig auflöst bzw. bei deren Unterschreitung das Salz auskristallisiert. Ein inkongruent lösliches Doppelsalz löst sich bei seiner Deliqueszenzfeuchte auf und eine der beiden Komponenten kristallisiert stattdessen teilweise aus.

Es ist offensichtlich, dass aufgrund der Bildung von Doppelsalzen und des Auftretens verschiedener Hydratstufen Phasendiagramme von mehr als zwei Salzen schnell kompliziert werden. Abb. 26d zeigt beispielhaft ein Löslichkeitsdiagramm für das System Na⁺–K⁺–NO₃⁻–SO₄²⁻–H₂O. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung als JÄNECKE-Projektion, bei der auf die Darstellung des Wassergehaltes verzichtet wird (JÄNECKE, 1906). Das Phasendiagramm wurde unter Verwendung des Modells von STEIGER et al. (2008a) berechnet. In dieser Arbeit findet sich auch ein Vergleich des berechneten Phasendiagramms aus Abb. 26d mit experimentellen Daten. Solche Phasendiagramme sind sehr hilfreich, um das Kristallisationsverhalten komplizierter Salzmischungen nachvollziehen zu können, d.h. die Frage zu beantworten, welches Salz bzw. welche Salze unter

welchen Bedingungen und in welcher Reihenfolge auskristallisieren. Dies sei am Beispiel eines Salzgemisches der Zusammensetzung A in Abb. 26d erläutert.

Da sich Punkt A, der die Mischungszusammensetzung beschreibt, im Stabilitätsfeld des Doppelsalzes Glaserit (auch Aphtitalit) mit der Zusammensetzung $Na_2K_6(SO_4)_4$ befindet, kristallisiert dieses Salz zuerst aus, wenn eine Lösung der Zusammensetzung A eindunstet. Wird die kritische Luftfeuchtigkeit unterschritten, d.h. die Sättigungsfeuchtigkeit der Lösung A, setzt die Kristallisation ein. Dadurch verändert sich die Zusammensetzung der Lösung, sie verarmt an Sulfat und Kalium, da diese Ionen bevorzugt aus der Lösung entfernt werden. Im weiteren Verlauf der Kristallisation - also bei weiter sinkender Luftfeuchtigkeit und deshalb Verdunstung - ändert sich die Lösungszusammensetzung entlang der Linie AB, bis am Punkt B die Lösung nun auch bezüglich Na₂SO₄(V) (Thenardit) gesättigt ist. Bei weiterer Verdunstung kristallisieren dann Thenardit und Glaserit aus, wobei sich die Zusammensetzung der Lösung entlang der Linie BC ändert. Schließlich ist am Punkt C die Lösung auch bezüglich Na₃NO₃SO₄·H₂O (Darapskit) gesättigt. Punkt C ist allerdings nicht der Kristallisationsendpunkt, sondern lediglich ein Umwandlungspunkt. Unter Gleichgewichtsbedingungen löst sich im weiteren Trocknungsverlauf Thenardit auf und Darapskit wird stattdessen ausgeschieden, wobei die Lösungszusammensetzung der Linie CD folgt. Am Punkt D ist schließlich der Trocknungspunkt einer Lösung der Ausgangszusammensetzung A erreicht. Weitere Trocknung führt nun zur vollständigen Wasserabgabe und es verbleibt ein Salzgemisch bestehend aus Glaserit, Darapskit und Nitrokalit (KNO₃).

Die geschilderte Kristallisationsabfolge gilt nur für die Lösung A, für andere Salzgemische ergeben sich andere Abfolgen, die mit Hilfe des Phasendiagramms in Abb. 26d analog abgeleitet werden können. Beispiele für Kristallisationsabfolgen in anderen komplexen Salzgemischen finden sich in STEIGER und ZEUNERT (1996), STEIGER et al. (1998) sowie STEIGER (2005).

7.5 Rechnerische Simulation mit ECOS

Es ist offensichtlich, dass das Kristallisationsverhalten von Salzgemischen, die mehr als vier Ionen enthalten, noch weitaus komplexer ist. Insbesondere ist es aussichtslos, für reale Salzgemische, die an einem Objekt vorgefunden werden, das Kristallisationsverhalten durch Laborversuche zu ermitteln. Der Aufwand wäre viel zu groß und würde immer nur für eine bestimmte Mischungszusammensetzung gelten. Auch gibt es für die an Bauwerken anzutreffenden Salzgemische keine experimentellen Daten, um Phasendiagramme zu konstruieren, mit deren Hilfe Kristallisationsabfolgen beschrieben werden können. Hier liegt die große Stärke von Modellen zur rechnerischen Simulation des Kristallisationsverhaltens.

Mit einem geeigneten Modell kann man für jede beliebige Zusammensetzung eines Salzgemisches die Kristallisationsabfolge als Funktion von relativer Luftfeuchtigkeit und Temperatur ermitteln (STEIGER, 2005). Es ist also prinzipiell möglich, Vorhersagen darüber zu treffen, unter welchen Bedingungen Kristallisationsprozesse stattfinden, die zur Materialschädigung führen können.

Für die oben beschriebene Kristallisationsabfolge der Salzmischung A aus Abb. 26d lassen sich beispielsweise mit Hilfe des Modells von STEIGER et al. (2008a) die relativen Luftfeuchtigkeiten der gesättigten Lösungen berechnen. So beginnt die Kristallisation von Glaserit aus der Lösung der Zusammensetzung A bei 93.3%. Bei Absenkung der Luftfeuchtigkeit wird Sättigung bezüglich Thenardit bei 77.4% r.F. erreicht. Auflösung von Thenardit und Kristallisation von Darapskit (Punkt C) finden bei 75.5% statt und der Trocknungspunkt (Punkt D) ist bei 73.1% erreicht.

Im Rahmen eines von der Europäischen Kommission geförderten Projektes wurden in Zusammenarbeit des University College London (C. PRICE), der University of Norwich (P. BRIMBLECOMBE, S. CLEGG) sowie der Universität Hamburg (M. STEIGER) ein Computerprogramm entwickelt, mit dem - basierend auf einem Ionenwechselwirkungsmodell nach PITZER (1991) - Berechnungen der beschriebenen Art ausgeführt werden können. Am Ende des Vorhabens wurde das Programm ECOS (Environmental Control of Salt Damage) vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Projektes sowie des Programms ECOS findet sich in PRICE (2000). Abgesehen von einigen Computerprogrammen, die für Fragestellungen im Bereich der Geochemie oder der Aerosolchemie entwickelt wurden und die deshalb nicht oder nur ungenügend den Anforderungen für Anwendungen im Bereich der Baustoffschädigung entsprechen, ist ECOS das einzige bis heute allgemein zugängliche Programm, mit dem das Kristallisationsverhalten von Salzgemischen an historischen Bauwerken simuliert werden kann.

BIONDA (2002–2005, 2006) hat kürzlich die verbesserte Benutzeroberfläche RUN-SALT für ECOS vorgestellt, durch die die Programmbedienung erleichtert wird, wobei die zugrundeliegenden Berechnungsalgorithmen von ECOS beibehalten werden. Auch das sehr empfehlenswerte RUNSALT ist frei zugänglich (BIONDA, 2002–2005). Im Folgenden schließt die Bezeichnung ECOS auch das Modul RUNSALT ein. Es sind verschiedene Anwendungen von ECOS zur Simulation des Verhaltens von Salzgemischen an Objekten veröffentlicht worden (SAWDY und PRICE, 2005; BIONDA, 2006; PRICE, 2007; KLENZ LARSEN, 2007; PROKOS, 2008).

Als Eingabedaten werden in ECOS die Konzentrationen der Ionen Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ und SO₄²⁻ verwendet, die durch Messung aus einer Baustoffprobe ermittelt werden. Weitere Eingaben betreffen die Bereiche der Temperatur und der

relativen Luftfeuchtigkeit, für die Berechnungen gewünscht werden. Das Programm berechnet dann, welche Salze unter diesen klimatischen Bedingungen kristallin vorliegen. Das Ergebnis einer typischen ECOS-Berechnung ist in Abb. 27 dargestellt. Es handelt sich um die rechnerische Simulation des Verhaltens eines Salzgemisches in einem Ziegelmauerwerk, das einem typischen Innenraumklima ausgesetzt ist. Die Berechnungen wurden für eine Temperatur von 20° C durchgeführt und zeigen, dass bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten, die in beheizten Räumen im Winter typischerweise erreicht werden, verschiedene Salze auskristallisieren. Die Kristallisation beginnt bei ca. 60% r.F., bei ca. 40% r.F. liegt der größte Teil der Salzmischung bereits kristallin in Form von KNO₃, NaNO₃, NaCl und MgSO₄·6H₂O vor.

Der Nutzen einer solchen Berechnung liegt unmittelbar auf der Hand. Gelingt es, in dem Innenraum die relative Luftfeuchtigkeit permanent oberhalb 60% zu halten, bleiben alle Salze im Ziegelmauerwerk permanent in Lösung und es treten keine schädigenden Kristallisationsprozesse auf. Auch bei konstanter Luftfeuchtigkeit von ca. 40% laufen keine unerwünschten Prozesse ab, der größte Teil der Salzmischung liegt unter diesen Bedingungen kristallin vor und auch kleinere Feuchteschwankungen wirken sich kaum negativ aus. Sehr kritisch sind hingegen Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit um den Bereich von 50–60%, denn dadurch werden zyklische Lösungs- und Kristallisationsprozesse verursacht.

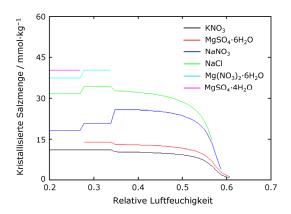


Abbildung 27: Rechnerische Simulation des Kristallisationsverhaltens bei 20° C eines Salzgemisches angereichert in der Oberfläche eines Ziegelmauerwerks in einem historischen Gebäude in Lübeck (Innenraum).

Berechnungen der Kristallisationsabfolgen als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit sind also außerordentlich hilfreich, um das Gefährdungspotential eines in einem Mauerwerk vorliegenden Salzgemisches unter gegebenen raumklimatischen Verhältnissen abzuschätzen. Im Sinne einer präventiven Konservierung (vergleiche den Beitrag von HERITAGE et al. in diesem Band) kann die rechnerische Simulation verwendet werden, um geeignete raumklimatische Bedingungen zu ermitteln, unter denen Salzschäden gänzlich unterbunden oder zumindest deutlich verlangsamt sind. Schließlich ist es möglich, vor einer geplanten Umnutzung, z.B. durch Installation einer Heizung in einem vormals unbeheizten Gebäude, die möglichen Folgen für ein salzbelastetes Mauerwerk abzuschätzen, eine außerordentlich hilfreiche, leider zu wenig genutzte Möglichkeit.

7.6 Grenzen von ECOS und anderen Modellen

Wie alle Modelle hängt auch das mit ECOS erzielte Resultat von der Qualität der Eingabedaten ab. Verwendet man experimentelle Eingabedaten, so sind diese immer fehlerbehaftet, und es ist wichtig, die Auswirkungen von Messfehlern auf die Modellvorhersagen abzuschätzen. Der Qualitätskontrolle von Messdaten kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu, wenn die Daten für rechnerische Simulationen verwendet werden sollen. Eine Übersicht über die Probleme bei der Messung von Salzen geben BLÄUER-BÖHM (2005) sowie STEIGER et al. (1998).

Eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells wie ECOS ist eine ausgeglichene Ladungsbilanz, d.h. die Summe der positiven Ladungen aller Kationen ist gleich der Summe der negativen Ladungen aller Anionen im Salzgemisch. Dies ist aus zwei Gründen bei praktischen Messungen nie der Fall. Zunächst werden in der Regel nicht alle Kationen und Anionen analytisch bestimmt. Typischerweise werden die sieben Ionen, die auch im ECOS-Programm berücksichtigt werden, in die Salzanalytik von Baustoffproben einbezogen. Andere Ionen, z.B. Carbonat, Fluorid, Phosphat, Oxalat, Acetat, Formiat, Ammonium oder andere Metallkationen werden nur in Ausnahmefällen gemessen. Das ist häufig berechtigt, denn die meisten dieser Ionen kommen in Baustoffen üblicherweise nur in sehr geringen Konzentrationen vor, so dass sie keinen signifikanten Einfluss auf das Kristallisationsverhalten eines Salzgemisches nehmen.

Kritischer zu bewerten ist Carbonat, denn Carbonate sind in Baustoffen weit verbreitet. Üblicherweise liegt allerdings Carbonat in Form von Calcit (CaCO₃) vor und geht unter Bauwerksbedingungen in Porenlösungen nicht in Lösung. Bei der Salzmessung wird aber eine relative kleine Probenmenge in einem recht großen Volumen von Wasser eluiert, so dass unter diesen Bedingungen mehr Carbonat gelöst wird. Dies hat zur Folge, dass auch Carbonat einen signifikanten Beitrag zur Ladungsbilanz leisten kann, selbst wenn es in Form von schwerlöslichem Calcit vorliegt (vgl. STEIGER et al., 1998). Noch schwieriger wird es, wenn Carbonat in Form gut löslicher Alkalicarbonate vorliegt, die häufig an Bauwerken anzutreffen

sind, wenn in der Vergangenheit mit Zement gearbeitet wurde (ARNOLD und ZEHNDER, 1991).

Der zweite Grund, warum Ladungsbilanzen nie ausgeglichen sind, liegt darin begründet, dass Messdaten fehlerbehaftet sind. Selbst wenn alle in der Probe vorhandenen Ionen bei der Messung berücksichtigt wurden, führen die Messfehler bei der Bestimmung der einzelnen Ionen zu einer Abweichung der Ladungsbilanz. Vor Anwendung eines Modells ist deshalb im Einzelfall sehr kritisch zu hinterfragen, ob die Qualität der Messdaten die Anwendung des Modells rechtfertigt. Liegen kleine Abweichungen in der Ionenbilanz vor, so kann der erfahrene Nutzer geeignete Korrekturen einführen, um mit ECOS oder einem anderen Modell aussagekräftige Berechnungen durchzuführen. Auch fehlende Carbonatmessungen sind dann unkritisch und können plausibel korrigiert werden, wenn sie lediglich durch in der Probe vorhandenen Calcit verursacht sind (STEIGER et al., 1998). Zwar bietet ECOS bei nicht ausgeglichener Ionenbilanz einen automatischen Ausgleich an, von dieser Möglichkeit sollte aber möglichst kein Gebrauch gemacht werden. Es ist immer ratsam, evtl. erforderliche Korrekturen selbstständig auf Grundlage einer kritischen Auswertung der Messdaten vorzunehmen. Andernfalls riskiert man Ergebnisse der rechnerischen Simulation, die nicht repräsentativ sind.

Liegen signifikante Defizite auf einer Seite der Ionenbilanz vor, so ist es wahrscheinlich, dass ein Hauptbestandteil bei der Messung nicht berücksichtigt wurde. In diesem Fall ist die Durchführung einer Gleichgewichtsberechnung sinnlos. Enthält eine Probe beispielsweise lösliche Alkalicarbonate, dann muss zwingend ein Modell verwendet werden, in dem Carbonat und Hydrogencarbonat berücksichtigt werden. Solche Modelle sind derzeit im Bereich der Bauschadensforschung nicht verfügbar. Ebenso wäre es unsinnig, ECOS zur Auswertung von Salzmessungen an musealen Objekten verwenden zu wollen, wenn eine Kontamination mit Acetaten oder Formiaten vorliegt. Die oben erwähnten acetathaltigen Salze erfordern spezielle Modelle.

Ein zweiter wichtiger Aspekt, der bei der Nutzung von ECOS oder ähnlichen Modellen beachtet werden muss, liegt in der Tatsache begründet, dass es sich um reine Gleichgewichtsmodelle handelt. Solche Modelle können nur dann zu richtigen Aussagen führen, wenn die betrachteten Phasenumwandlungen nicht durch kinetische Effekte oder durch Transportprozesse beeinträchtigt werden. Wichtige Beispiele für die Bedeutung kinetischer Einflüsse bei der Salzkristallisation stellen die oben diskutierten verschiedenen metastabilen Phasen in den Systemen Na₂SO₄–H₂O und MgSO₄–H₂O dar. Zwar kann man thermodynamische Modelle verwenden, um metastabile Phasengleichgewichte zu behandeln (vgl. STEIGER und ASMUSSEN, 2008), es ist aber unmöglich alleine mit Hilfe eines Gleichgewichtsmodells vorherzusagen, ob sich eine metastabile Phase bildet oder nicht. Es wäre aber ohne Weiteres möglich, alternative Kristallisationsabfolgen, also einmal mit und einmal ohne Einbeziehung einer metastabilen Phase zu berechnen. Allerdings

gibt es derzeit kein allgemein zugängliches Programm, das diese Flexibilität gewährleistet.

Die Bildung metastabiler Phasen ist eng mit der Kinetik von Phasenumwandlungen und mit der Transportkinetik von Wasserdampf und Porenlösungen in porösen Materialien verknüpft (SAWDY und HERITAGE, 2007; ESPINOSA und SCHERER, 2008; ESPINOSA et al., 2008). So können beispielsweise die für die Nukleation metastabiler Phasen erforderlichen hohen Übersättigungen nur unter bestimmten Bedingungen erzielt werden, z.B. bei hohen Verdunstungs- bzw. Abkühlraten, also bei entsprechenden Temperatur- und Feuchtegradienten sowie bei Strömungsverhältnissen, die eine schnelle Verdunstung begünstigen.

Ein weiterer entscheidender Einfluss von Transportvorgängen ist in der Tatsache zu sehen, dass Salze nur in gelöster Form dem Kapillartransport unterliegen. Somit unterliegen Salzgemische während der Verdunstung und Kristallisation einer ständigen Fraktionierung (ARNOLD und ZEHNDER, 1991). Diese Entmischung hat wichtige Konsequenzen für die Anwendung von Gleichgewichtsmodellen (vgl. WEARE, 1987). Dies sei am Beispiel der Salzmischung A aus Abb. 26d erläutert. ECOS basiert wie die meisten Gleichgewichtsmodelle auf der Annahme, dass sich zu jedem Zeitpunkt während der Kristallisationsabfolge die bereits ausgeschiedenen Phasen und die noch in Lösung befindlichen Bestandteile im Gleichgewicht befinden. Das setzt den ständigen Kontakt zwischen kristallinen Phasen und Lösung voraus. Unter dieser Voraussetzung berechnet ein Gleichgewichtsmodell die bereits oben beschriebene Kristallisationsabfolge. Bei Erreichen des Punktes C im Phasendiagramm löst sich der bereits ausgeschiedene Thenardit auf und Darapskit beginnt zu kristallisieren. Findet aber während der Kristallisation von Thenardit Transport der Lösung statt, kann sich Thenardit nicht wieder auflösen und es resultiert eine abweichende Kristallisationsfolge. Es ist prinzipiell möglich, die Kristallisationsabfolge mit einem Gleichgewichtsmodell unter der Annahme zu berechnen, dass bereits ausgeschiedene Phasen dem System entzogen sind und nicht mehr aufgelöst werden können. Die derzeit verfügbaren Modelle, z.B. auch ECOS erlauben diese aber Flexibilität nicht

Schließlich ist zu erwähnen, dass auch die Annahme, dass die bereits ausgeschiedenen Salze der Lösung vollständig entzogen sind, nur eine Näherung darstellt, denn durch den ständigen Kapillartransport von Lösung kommen die kristallin vorliegenden Salze in Kontakt mit einer Lösung anderer Zusammensetzung, so dass sehr wohl Lösungsprozesse stattfinden können. Solche komplexen Zusammenhänge können nur durch gekoppelte Modelle behandelt werden, in denen sowohl Phasengleichgewichte und ihre Kinetik als auch Transportprozesse (Kapillartransport, Diffusion) berücksichtigt werden. Solche Modelle sind weitaus komplexer, stehen noch am Anfang ihrer Entwicklung und sind deshalb derzeit noch nicht allgemein verfügbar (vgl. den Beitrag von NICOLAI in diesem Band).

Natürlich können auch das für eine Simulation verwendete thermodynamische Modell selbst sowie das zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung verwendete numerische Verfahren fehlerbehaftet sein. Einige Probleme und Fehlerquellen werden von STEIGER et al. (2008a) diskutiert. Bekannte Fehler im Programm ECOS betreffen vor allem die verschiedenen MgSO₄-Hydrate und deren Umwandlungsbedingungen. Betroffen ist insbesondere das Epsomit-Hexahydrit-Gleichgewicht, das von ECOS nicht korrekt berechnet wird (BIONDA, 2004, 2006). Ursache des Fehlers ist eine Ungenauigkeit bei der Parametrisierung für das binäre System MgSO₄–H₂O, die sich auf die Berechnung der Löslichkeiten von Hexahydrit, Kieserit und Starkeyit bei niedrigen Temperaturen (<50° C) und somit auch auf alle Hydratgleichgewichte der beteiligten Phasen auswirken. Auch wird von ECOS fälschlicherweise ein stabiler Existenzbereich für das Tetrahydrat vorausgesagt.

Dieser Fehler in ECOS ist derzeit nicht auf einfache Weise zu beheben, es ist deshalb wichtig, die Auswirkungen genau zu überprüfen. Glücklicherweise sind durch den Fehler nicht grundsätzlich die Kristallisationsabfolgen beeinträchtigt. Das bedeutet, dass die Voraussage der Kristallisation eines Magnesiumsulfats korrekt ist, ECOS kann lediglich die Hydratstufe nicht richtig bestimmen. Somit ist es also möglich, Berechnungen mit ECOS in der üblichen Weise durchzuführen, auch wenn Magnesiumsulfate beteiligt sind. Die Zuordnung der korrekten Phase muss aber unabhängig vom Modell mit Hilfe des Phasendiagramms vorgenommen werden. Hierzu kann vorläufig das von STEIGER et al. (2008b) angegebene Phasendiagramm verwendet werden, bis neuere Daten im System MgSO₄–H₂O seine Überarbeitung erlauben.

Abschließend soll erwähnt werden, dass abgesehen von der Berechnung von Kristallisationsabfolgen mit Gleichgewichtsmodellen auch weitere nützliche Berechnungen angestellt werden können. Beispielsweise kann mit dem gleichen thermodynamischen Modell auch die durch eine Salzmischung in einem Mauerwerk verursachte hygroskopische Feuchteaufnahme berechnet werden. Eine ausführliche Diskussion und eine praktische Anwendung finden sich in STEIGER et al. (1998). Durch Einbeziehung eines weiteren Modells zur Berechnung der Dichte von Salzlösungen (vgl. Linnow, 2009) ist es dann möglich, aus den hygroskopischen Wasseraufnahmen auch Porenfüllungsgrade in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit zu bestimmen. Solche Berechnungen sind eine sehr sinnvolle Ergänzung zu der Berechnung des Kristallisationsverhalten und erlauben es, die Rolle von Salzen im Mauerwerk besser zu beschreiben. Leider sind Berechnungen dieser Art derzeit mit keinem allgemein zugänglichen Programm, auch nicht mit ECOS, möglich.

7.7 Forschungsbedarf

Aus den zuletzt geschilderten Problemen ergibt sich auch der Bedarf nach weiterer Forschung auf dem Gebiet der Gleichgewichtsmodellierung. Zwar steht mit ECOS ein sehr hilfreiches Werkzeug zur Verfügung, es gibt aber auch Probleme und Defizite, die eine Weiterentwicklung von ECOS bzw. eine Neuentwicklung eines Modells wünschenswert machen. Wünschenswert sind einerseits verbesserte Programme für Gleichgewichtsberechnungen, die auch auf komplexere Salzgemische, vor allem unter Einbeziehung von Carbonat bzw. Hydrogencarbonat, oder für gänzlich andere Fragestellungen, z.B. der beschriebenen Acetatproblematik, flexibel eingesetzt werden können. Weiterhin wünschenswert wäre eine erweiterte Oberfläche zur Dateneingabe mit Interface zu Standardprogrammen wie MS Excel, in denen üblicherweise die Ergebnisse von Salzuntersuchungen vorliegen. In diesem Zusammenhang wären Algorithmen zur Qualitätskontrolle und weiteren Bearbeitung und Vorbereitung von Analysendaten für die Verwendung in einem Gleichgewichtsmodell eine deutliche Verbesserung. Schließlich sollten solche Programme auch andere Werkzeuge bereitstellen, z.B. die erwähnte Berechnung der hygroskopischen Feuchteaufnahme von Salzgemischen oder die Einbeziehung realer Klimadaten in eine rechnerische Simulation. Um Gleichgewichtsmodelle flexibler nutzen zu können, wäre freie Wählbarkeit der bei der Modellierung berücksichtigten festen Phasen sinnvoll, damit auch metastabile Phasen bei Simulationen berücksichtigt werden können. Schließlich erscheint es wichtig, auch die Kopplung thermodynamischer Modelle mit kinetischen und Transportmodellen voranzutreiben, um auch komplexere Simulationen durchführen zu können.

7.8 Literaturhinweise

- ALLMANN R., KRAUS K. (2003): Salze in historischem Mauerwerk. *Ber. Dt. Min. Gesell.* 15, 5–6.
- ARNOLD A., ZEHNDER K. (1991): Monitoring wall paintings affected by soluble salts. *The conservation of wall paintings* (Cather S., ed.), The Courtauld Institute of Art and The Getty Conservation Institute, 103–135.
- BIONDA D. (2002–2005): RUNSALT computer program. http://science.sdf-eu.org/runsalt/.
- BIONDA D. (2004): Methodology for the preventive conservation of sensitive monuments: Microclimate and salt activity in a church. In: Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (Kwiatkowski D., Löfvendahl R., eds.), ICOMOS, Stockholm, 627–634.
- BIONDA D. (2006): Modelling indoor climate and salt behaviour in historic buildings: A case study. Dissertation, ETH Zürich.

- BLÄUER-BÖHM C. (2005): Quantitative salt analysis in conservation of buildings. *Restor. Build. Monum.* 11, 409–418.
- CHAROLA A.E., PÜHRINGER J., STEIGER M. (2007): Gypsum: A review of its role in the deterioration of building materials. *Environ. Geol.* 52, 339–352.
- COSTA D., DELGADO RODRIGUES J. (2008): Desalination of granite surfaces with silica sols. In situ evaluation of their efficacy when applied to decayed materials. In: Salt weathering on buildings and stone sculptures, Technical University of Denmark, Lyngby, 317–328.
- DE CLERCQ H. (2008): The effect of other salts on the crystallization damage to stone caused by sodium sulphate. In: Salt weathering on buildings and stone sculptures, Technical University of Denmark, Lyngby, 307–315.
- ESPINOSA-MARZAL R.M., SCHERER G.W. (2008): Crystallization of sodium sulfate salts in limestones. *Environ. Geol.* 56, 605-621.
- ESPINOSA R., FRANKE L., DECKELMANN G. (2008): Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence. *Constr. Build. Mater.* 22, 1758–1773.
- GIBSON L.T., COOKSEY B.G., LITTLEJOHN D., TENNENT N.H. (1997a): Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief. *Anal. Chim. Acta* 337, 151–164.
- GIBSON L.T., COOKSEY B.G., LITTLEJOHN D., TENNENT N.H. (1997b): Investigation of the composition of a unique efflorescence on calcareous museum artifacts. *Anal. Chim. Acta*, 337, 253–264.
- GIBSON L.T., COOKSEY B.G., LITTLEJOHN D., LINNOW K., STEIGER M., TENNENT N.H (2005): The mode of formation of thecotrichite, a widespread calcium acetate chloride nitrate efflorescence. *Stud. Conserv.* 50, 284–294.
- GROSSI C. M., ESBERT R.M., SUÁREZ DEL RIO L.M., MONTATO M., LAURENZI-TABASSO M. (1997). Acoustic emission monitoring to study sodium sulphate crystallization in monumental porous carbonate stones. *Stud. Conserv.* 42, 115–125.
- GENCELI F.E., LUTZ M., SPEK A.L., WITKAMP G.-J. (2007): Crystallization and characterization of a new magnesium sulfate hydrate MgSO₄·11H₂O. *Cryst. Growth Des.* 7, 2460–2466.
- HAMILTON A., HALL C., PEL L. (2008): Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 212002.
- HOLTKAMP M.H.P.C., HEIJNEN W.M.M. (1991): The mineral darapskite in the efflorescence on two dutch churches. *Stud. Conserv.* 36, 175–178.

- JÄNECKE E. (1906): Über eine neue Darstellungsform der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoffschen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. Z. Anorg. Allg. Chem. 51, 132–157.
- KLENZ LARSEN P. (2007): The salt decay of medieval bricks at a vault in Brarup Church, Denmark. *Environ. Geol.* 52, 375–383.
- LINNOW K., STEIGER M. (2009): Modelling the properties of pore solutions in porous building materials. In: Simulation of time dependent degradation of porous materials (Franke L., Deckelmann G., Espinosa-Marzal R. eds.), Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 167–182.
- LINNOW K., ZEUNERT A., STEIGER M. (2006): Investigation of Sodium Sulfate Phase Transitions in a Porous Material Using Humidity and Temperature Controlled X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* 78, 4683–4689.
- LINNOW K., HALSBERGHE L., STEIGER M. (2007): Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. *J. Cult. Heritage* 8, 4452.
- PETERSON R.C., NELSON W., MADU B., SHURVELL H.F. (2007): Meridianiite: A new mineral species observed on Earth and predicted to exist on Mars. *Am. Min.* 92, 1756–1759.
- PITZER K.S. Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions (Pitzer K.S.), CRC Press, Boca Raton, 75–153.
- PRICE C.A. (ed.) (2000): An Expert Chemical Model for Determining the Environmental Conditions Needed to Prevent Salt Damage in Porous Materials. European Commission Research Report No 11. Directorate General Science. Research and Development. Archetype Publications. London. 2000.
- PRICE C.A. (2007): Predicting environmental conditions to minimise salt damage at the Tower of London: a comparison. *Environ. Geol.* 52, 369–374.
- PRICE C.A., BRIMBLECOMBE P. (1994): Preventing salt damage in porous materials. In: Preventive conservation: Practice, theory and research (International Institute for Conservation, ed.), London, 90–93.
- PROKOS P. (2008): Equilibrium conditions of marine originated salt mixtures: An ECOS application at the archaeological site of Delos, Greece. In: Salt weathering on buildings and stone sculptures, Technical University of Denmark, Lyngby, 139–148.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E., SEBASTIAN E. (2000): How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cem. Concr. Res.* 30, 1527–1534.
- SAWDY A., HERITAGE A. (2007): Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation. *Environ. Geol.* 52, 303–315.

- SAWDY A., PRICE C. (2005): Salt damage at Cleeve Abbey, England. Part I: a comparison of theoretical predictions and practical observations. *J. Cult. Heritage* 6, 125–135.
- STEIGER M. (1996): Distribution of salt mixtures in a sandstone monument: Sources, transport and crystallization properties. In: Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environments. (Zezza F., ed.). Protection and Conservation of the European Cultural Heritage Research Report n° 4, 241–246.
- STEIGER M. (2004): Influence of salts on the freezing temperature of water: Implications on frost damage to porous materials. In: Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (Kwiatkowski D., Löfvendahl R., eds.), ICOMOS, Stockholm, 179–186.
- STEIGER M. (2005): Salts in porous materials: Thermodynamics of phase transitions, modelling and preventive conservation. *Restor. Build. Monum.* 11, 419–431.
- STEIGER M., ASMUSSEN S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram Na₂SO₄–H₂O and the generation of stress. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4291–4306.
- STEIGER M., ZEUNERT A, (1996): Crystallization properties of salt mixtures Comparison of experimental results and model calculations. In: International congress on deterioration and conservation of stone proceedings (Riederer J., ed.), Möller Druck und Verlag GmbH, Berlin, 535–544.
- STEIGER M., NEUMANN H.-H., GRODTEN T., WITTENBURG C., DANNECKER W. (1998): Salze in Natursteinmauerwerk Probenahme, Messung und Interpretation. In: Handbuch Naturwissenschaft und Denkmalpflege: Natursteinkonservierung II (Snethlage R., ed.). Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 61–91.
- STEIGER M., KIEKBUSCH J., NICOLAI A. (2008a): An improved model incorporating Pitzer's equations for calculation of thermodynamic properties of pore solutions implemented into an efficient program code. *Construct. Build. Mater.* 22, 1841–1850.
- STEIGER M., LINNOW K., JULING H., GÜLKER G., EL JARAD A., BRÜGGERHOFF S., KIRCHNER D. (2008b): Hydration of MgSO₄·H₂O and generation of stress in porous materials. *Cryst. Growth Des.* 8, 336–343.
- WANG A., FREEMAN J.J., JOLLIFF B.L., CHOU I.-M. (2006): Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 6118–6135.
- WEARE J.H. (1987): Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. *Rev. Min.* 17, 143–176.