

Salze in historischem Mauerwerk

Rudolf Allmann

Philipps-Universität Marburg
 Fachbereich Geowissenschaften
 Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie

Karin Kraus

Institut für Steinkonservierung e.V. Mainz

Vom Institut für Mineralogie im Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg wurden in den letzten 12 Jahren 240 Salzausblühungen, die sich auf historischen Mauerwerksflächen gebildet haben, röntgenographisch untersucht. Die Proben wurden vom Institut für Steinkonservierung e. V. (IFS) zur Phasenbestimmung eingereicht. Das IFS ist die naturwissenschaftliche Beratungsstelle für die staatlichen Denkmalpflegeämter Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Thüringen. Für die Untersuchung von Proben bedient es sich instrumentell gut ausgestatteter Hochschullaboratorien. Das Konzept einer derartigen Kooperation öffentlicher Einrichtungen geht maßgeblich auf einen 1988 gemachten Vorschlag des damaligen Vorsitzenden der DMG, Prof. Dr. W. Hoffmann, zurück [1].

In den 240 Proben wurden 36 verschiedene Salzminerale nachgewiesen (Tabelle). In 115 Proben bestanden die Ausblühungen aus nur einem Salzmineral, in 90 Proben wurden jeweils 2 Salzminerale gefunden, in 30 drei und in nur 5 Proben 4 verschiedene Salze. Die Zuordnung ist i.a. eindeutig. Bislang waren nur zur Unterscheidung von Wattevilleite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (PDF 41-1360) und Hexahydrat $\text{MgSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (PDF 24-719), deren Pulverdiagramme sehr ähnlich sind, chemische Informationen notwendig. Vermutlich ist das Pulverdiagramm des Wattevilleite auch nicht korrekt.

Unter den in den Proben festgestellten bauschädlichen Salzen dominieren die **Sulfate** in der Reihenfolge Gips, Thenardit/Mirabilit, Hexahydrat/Epsomit, Aphthalit, Syngenit (vereinzelt weitere). Welche Sulfate auftreten, ist substratabhängig; die Kationen stammen aus dem jeweiligen Untergrund (Naturstein, Ziegel, Mörtel, Farbe, Boden). So ist z.B. das Auftreten von Mg-Sulfaten typisch bei der Verwendung von Dolomitmörteln. Das Sulfatanion stammt in der Regel aus der im 20. Jahrhundert bis in die 80-iger Jahre (in Ostdeutschland bis in die 90-iger Jahre) SO_2 -belasteten Luft.

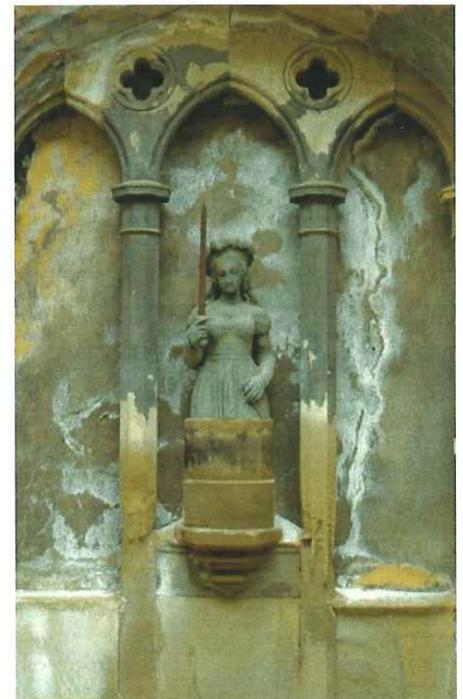
Nitrate sind nach den Sulfaten die zweitwichtigste Salzgruppe. Sie bilden sich vor allem nach Eintrag von Nitrationen aus Gülle, gedüngten Böden oder Salzlagern. Identifiziert wird v.a. Nitrokalit und weniger Nitronatrit, daneben kommen auch Doppelsalze mit Sulfat vor wie Darapskit und Humbertstonit.

Auf frischen Kalk- und Zementmörteln spielen **Carbonat**ausblühungen eine Rolle. Es werden die Calciumcarbonate Calcit und untergeordnet Vaterit, die sich aus an die Oberfläche transportiertem Calciumhydroxid bilden, gefunden. Auf zement- und trasshaltigen Mörteln findet man oft die Natriumcarbonate Natrit, Thermanatrit und Trona.

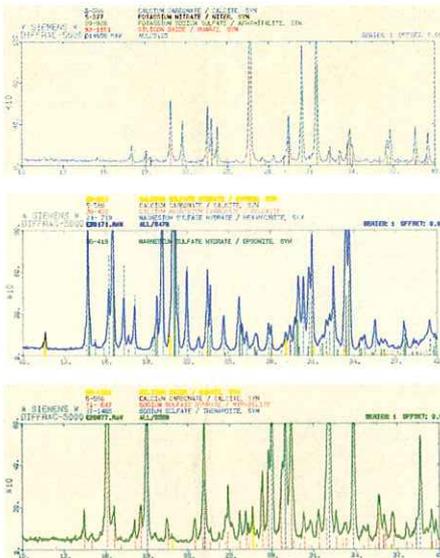
Chloride werden in weit vom Meer gelegenen Regionen v.a. durch Streusalz eingetragen. Hier findet man dann meist Halit. Nicht sachgerechte Steinreinigungsmaßnahmen mit Säuren können auch zur Bildung von Chloriden oder sogar **Fluoriden** führen.

Das einzige in den untersuchten Ausblühungen nachgewiesene **Phosphat**, der Biphosmit, stammt vermutlich aus Taubenkot.

Die Auswertung der auf verschiedenen Untergründen (Natursteine, Mörtel, Ziegel) in Ausblühungen nachgewiesenen Salze zeigt, dass Natriumsulfat als Thenardit oder Mirabilit mit Abstand das häufigste leicht wasserlösliche Salz ist (Löslichkeit in Wasser bei 20°C größer 100g/l). Das Volumenverhältnis dieser beiden Salze beträgt 4.19 und die Umwandlungstemperaturen liegen zwischen 33°C (in Lösung) und 0°C bei 60 % Luftfeuchtigkeit (Abbildung). Dies führt zu großen Schäden, denn in unserem Klima kann täglich die Umwandlung von Thenardit in Mirabilit stattfinden. Jedes Mal dehnt sich dabei das Salzvolumen auf das Vierfache aus und belastet das Gefüge der Naturstein-, Putz- oder Farboberflächen bis zur Schädigung. Natriumsulfat gehört deshalb mit zu den besonders aggressiven bauschädlichen Salzen.



Koblentz, Schloss Stolzenfels, Salzausblühungen auf Putzmörtel

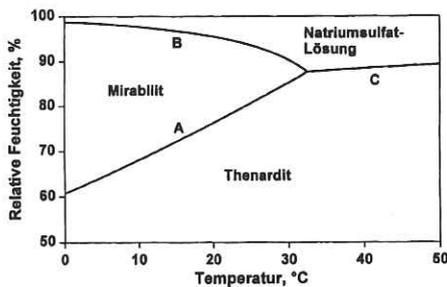


Drei Beispiele für die Phasenuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie:

Obere Bild: Aphthalit und Nitrokalit auf roten Buntsandsteinen der Hardenburg bei Bad Dürkheim

Mittleres Bild: Epsomit, Hexahydrat und Gips auf Dolomitmalkputz an der Kath. Kirche in Winterspelt bei Prüm

Unteres Bild: Mirabilit und Thenardit auf Trasskalkputz in der Ev. Kirche in Sien bei Lauterecken



Das System Natriumsulfat/Wasser von 0-50°C (aus [2]). Die Umwandlung von Thenardit zu Mirabilit und umgekehrt erfolgt, wenn durch Änderungen der Temperatur und/oder der relativen Luftfeuchte die Kurve A über- bzw. unterschritten wird.

Weiterführende Literatur und Informationen:

UTHER, H.; S. LAIE; H. SIEDEL (Hrsg.): Mauer- und Architekturoberflächen. Hochschule für Bildende Künste Dresden, 2003, ISBN 3-00-011829-2

DFG-Projekt „Verhalten von Salzen in porösen Systemen“, (mit Salz-Datenbank).

[1] Kraus, K. (2000): 10 Jahr Institut für Steinkonservierung e.V., IFS-Bericht Nr. 10; Mainz, 9-16.

[2] Steiger, M.; W. Doncker (1998): Die Bedingungen für die Kristallisation verschiedener Salzhidrate am Beispiel Thenardit/Mirabilit. Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinerfall-Steinkonservierung, Bd. 6, 1994-96, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 123-133.

[3] Nägele, E. W. (1992): Die Rolle von Salzen bei der Verwitterung von mineralischen Baustoffen. WTA-Schriftenreihe, Heft 1.

| Salzmineral | Chemische Formel | Anzahl der Proben, in denen das Salzmineral nachgewiesen wurde |
|-----------------------------------|--|--|
| Sulfate | | |
| Angleit | PbSO_4 | 2 |
| Aphthalit | $\text{K}_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ | 21 |
| Arcanit | K_2SO_4 | 1 |
| Biodit | $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Boussingaultite | $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Epsomit | $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ | 21 |
| Eugsterit | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ | 2 |
| Gips | $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ | 118 |
| Hexahydrat | $\text{MgSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 29 |
| Hydroglauberit | $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Mirabilit | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ | 2 |
| Pentahydrat | $\text{MgSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Picromerit | $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 2 |
| Starkoyit | $\text{MgSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Syngenit | $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ | 8 |
| Thenardit | Na_2SO_4 | 95 |
| Wattevilleite | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 0 |
| Nitrate | | |
| Nitrokalit | KNO_3 | 33 |
| Nitronatrit | NaNO_2 | 11 |
| Sulfat-Nitrat-Mischsalze | | |
| Humbertstonit | $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 3 |
| Darapskit | $\text{Na}_2(\text{NO}_2)(\text{SO}_4) \times \text{H}_2\text{O}$ | 4 |
| Carbonate | | |
| Calcit | CaCO_3 | 7 |
| Gaylussit | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Hydromagnesit | $\text{Mg}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Hydrotalkalit | $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 5 |
| Natrit | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Paraalumohydrocalcit | $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| - | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Thermanatrit | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ | 6 |
| Trona | $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ | 20 |
| Vaterit | CaCO_3 | 2 |
| Sulfat-Carbonat-Mischsalze | | |
| Burkeit | $\text{Na}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4$ | 2 |
| Chloride | | |
| Halit | NaCl | 12 |
| Sylvit | KCl | 1 |
| Fluoride | | |
| Fluorit | CaF_2 | 1 |
| Phosphate | | |
| Biphosmit | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 1 |

Angaben zur Löslichkeit bei 20°C, aus [3]
 rot: sehr gut wasserlöslich (> 100 g/l)
 grün: relativ schlecht wasserlöslich (1-10 g/l)
 blau: schlecht wasserlöslich (< 10 mg/l)
 schwarz: kleine Angaben