

WANDMALEREISCHÄDEN DURCH SALZKRISTALLISATION

REM-Untersuchungen und Laborexperimente zu Salzausscheidungen in romanischen Kirchen

vom Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Min. Manuela Tennikat

geboren am 14. Juli 1963 in Polangen/Litauen

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Johannes
Korreferent: Dr. habil. Sameh Rahman

Tag der Promotion: 19.06.1992
Datum der
Veröffentlichung: 27.07.1992

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wilhelm Johannes danke ich sehr für die Überlassung des interessanten Themas, das mir den Einstieg in das interdisziplinäre Tätigkeitsfeld der Denkmalpflege ermöglichte, und für sein fortwährendes Interesse an der Arbeit.

Herrn Dr. habil. Sameh Rahman danke ich vielmals für seine Diskussionsbereitschaft und Hilfe speziell bei den Kristallisationsexperimenten, seinen persönlichen Einsatz bei der Gliederung meines Manuskriptes und für die Übernahme des Korreferates.

Herr Prof. Dr. Emil Eberhard war stets bemüht, mir in kristallographischen Fragestellungen weiterzuhelfen.

Herr Otto Dietrich hat aus den Kleinstproben der Wandmalerei Dünnschliffe hergestellt, die mir wertvolle Informationen lieferten.

Meinen Kollegen innerhalb des Forschungsprojektes "Wandmalereischäden" gilt mein besonderer Dank für die hilfreiche interdisziplinäre Zusammenarbeit, auf die sich viele meiner Ergebnisse gründen.

Insbesondere möchte ich den "verschworenen Gegnern des Gipses", Herrn Dr. Heiner Rösch (Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) und Herrn Dr. Hans-Jürgen Schwarz (Leitstelle Küstenländer Hannover) für ihre fachliche Unterstützung und die regen Diskussionen danken.

Meine Kenntnisse über die Kartierung von Salzausblühungen an Wandmalereien und so manch nützlichen Ratschlag zur Salzproblematik verdanke ich Frau Dr. Christine Bläuer-Böhm (FH Köln, Abt. Restaurierungen und Kulturgut). Darüberhinaus war

sie mir bei der Durchsicht des Manuskriptes eine große Hilfe.

Den Herren Dr. Andreas Arnold und Dr. Konrad Zehnder vom Institut für Denkmalpflege der ETH Zürich danke ich für die Einladungen in ihr Institut, wo ich in Diskussionen, anhand von Laborexperimenten und "am Objekt" wertvolle Erfahrungen zur Morphologie und der Wirkungsweise von bauschädlichen Salzen sammeln konnte.

Meinen Kommilitonen und Kollegen des Institutes für Mineralogie danke ich für ihre moralische Unterstützung, ihre Geduld und für ihre Hilfe im Institutsalltag.

Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	1
1. Einleitung	4
2. Grundlagen zur Verwitterung von Bauwerken durch Salze	12
3. Experimentelles	24
4. Bauschädliche Salze Teil I:Gips.....	26
4.1 Gipskrusten im Neuputz: Feuchteflecken	31
4.1.1 Diskussion der Bildungsbedingungen des Feuchtefleckens	51
4.1.2 Zusammenfassung zu den Gipskrusten im Neuputz....	52
4.2 Räumliche Orientierung der Gipstafeln	55
4.3 Laborexperiment zur Kristallisation von Gips in einer Kalkmatrix	58
4.4 Gipskrusten im Altputz	61
a) Großflächige Krusten in der Apsis der Kirche in Eilsum	64
• Gips-Sinterkruste	64
• Gips-Seidenglanzkruste	67
b) Punktuelle Krusten in der Apsis der Kirche in Eilsum	74
• Gips-Blumenkohlkruste	74
4.4.1 Zusammenfassung der Gipskrusten im Altputz. .	89

4.5	Laborexperimente zur Simulation der Blumenkohlkruste	92
4.5.1	Versuchsaufbau	94
4.5.2	Interpretation der Laborexperimente	97
4.5.3	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen zu den Laborexperimenten zur Simulation der Blumenkohlkruste	101
4.6	Wandmalereizerfall durch Gipskristallisation.....	103
	a) Punktförmige Verdunkelungen in der Malschicht	106
	b) "Punktförmige Verdunkelungen" ohne ein unterliegendes Korn	110
	c) "Farbige Erhebungen" in der Malschicht	112
4.6.1	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen zum Wandmalereizerfall durch Gipskristallisatio	118
5.	Bauschädliche Salze Teil II:	122
5.1	Natriumsulfat: Mirabilit - Thenardit	122
5.1.1	Laborexperimente zu Untersuchungsmethoden synthetisierter Natriumsulfathydratkristalle	125
5.1.2	Untersuchungen von natriumsulfathaltigen Proben im Langhaus der "Alten Kirche" in Idensen	129
5.1.3	Zusammenfassung zum Bauschädlichen Salz - Natriumsulfat	138
5.2	Kaliumnitrat: Nitrokalit	140
5.2.1	Untersuchungen von kaliumnitrathaltigen Proben der "Alten Kirche" in Idensen	140
5.3	Natriumchlorid: Halit	145
6.	Schlussfolgerungen	150
7.	Literaturverzeichnis	153
A1	Definitionen und Abkürzungen	162
A2	Verzeichnis der Proben	163

ZUSAMMENFASSUNG

Die Ursachen des Zerfalls der romanischen Wandmalereien zweier Kirchen Norddeutschlands wurden untersucht. Die Schäden in Neuputz- und Wandmalereibereichen können auf die Kristallisation von Salz zurückgeführt werden, die bei unveränderten klimatischen Gegebenheiten in den Kirchen zu einem völligen Verlust der Malereischichten führen wird. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes und der Dünnschliffmikroskopie wurden die Morphologie und die Kristallisationsmechanismen der bauschädlichen Salze Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Thenardit (Na_2SO_4), Nitrokalit (KNO_3) und Halit (NaCl) im Porenraum des Neuputzes untersucht. Die hier ermittelten Schadensursachen können auf im Malereibereich der Kirchen beobachtete Schadensformen übertragen werden. Gips stellt das häufigste Salz dar und führt zu Schäden, die in den Malereibereichen beider Kirchen aufgrund der verschiedenen Standortparameter (z.B. Baumaterial, Baugrund, Feuchtehaushalt, Klima) sehr unterschiedlich sind. In der ev.-ref. Kirche in Eilsum umschließen großflächige Gips-Faserkrusten die Pigmente. In der "Alten Kirche" in Idensen finden sich lokale, kleinräumige Vergipsungen in den malereitragenden Gewölbeflächen, die eine Verdunkelung der Wandoberfläche hervorrufen.

Beiden Kirchen gemeinsame Schäden finden sich in Form von Feuchteflecken im Sockelbereich des Neuputzes. Sie zeigen die bereits im Malereibereich beobachtete Verdunkelung der Wandoberfläche. Die Verdunkelung kann auf die veränderte Lichtbrechung infolge einer Krustenbildung aus idiomorphen Gipstafeln an der Oberfläche der Putzmatrix zurückgeführt werden. Die Gipstafeln kristallisieren unter sehr feuchten

Wandverhältnissen bevorzugt in den Hohlräumen der Calcitmatrix des Putzes. Dort zirkulierende, sulfathaltige Lösungen führen vermutlich auch zu einer Auflösung der Calcitkristalle und Ausscheidung von Gips. Durch die Kristallisation der Gipstafeln erfolgt daher keine Aufwölbung der Putzoberfläche, vielmehr umschließen die Gipskristalle die Calcitmatrix, wie in Laborexperimenten gezeigt werden konnte. Ein vergleichbarer Mechanismus wird im Malereibereich für die Auflösung der kalkhaltigen Bindemittel der Pigmente und deren beobachteten Einschluß durch Gips angenommen. Die Ursache der Gipsakkumulation, die zu einer Verdunkelung der Wandoberfläche führt, ist im Sockelbereich der Kirchen das große, aus einer punktförmigen Quelle des Wandinneren stammende Salzlösungsangebot. In den malereitragenden Gewölben führt häufig ein im Untergrund befindliches Korn des Putzes zu einer Verdunkelung der Wandoberfläche. Der das Korn umgebende Spalt zur Putzmatrix stellt neben der Wandoberfläche einen bevorzugten Kristallisationsort von Salz dar. Gips kristallisiert hier in Tafel- und Whiskerform und drückt die auf liegende Putzmatrix empor. Die Faserachse der Gipswhisker bildet [001]. Bei fortfahrender Gipskristallisation wird auch das Korn aus dem Putzverband gehoben. Es resultiert der Verlust von Malereischichten in Form von kleinen Fehlstellen in der Wandoberfläche.

Unter speziellen Bedingungen, z.B. am Rand der massiven Gips-Faserkrusten, kann die Ausscheidung von Gips auf der Wandoberfläche in Form von blumenkohlartigen Pusteln aus isometrischen und z.T. prismatischen Kristallen vorliegen. Diese Bildungsbedingungen für ein Pustelwachstum wurden in Laborexperimenten simuliert. Es müssen mikroskopische Risse in einer ansonsten dichten Oberfläche (z.B. einer massiven Salzkruste) sowie eine hohe Verdunstungsrate vorliegen. Vergleichbare Pusteln bilden sich am Trockenrand des Feuchteflecks infolge der hohen Verdunstungsrate an der im Vergleich zum Volumen großen Oberfläche des Lösungsfilmes.

Die Salze Natriumsulfat und Kaliumnitrat treten nur im Sockelbereich der Kirchen auf und zerstören dort das Putzgefüge. Natriumchlorid liegt unter den in der Kirche herrschenden klimatischen Bedingungen (hohe relative Luftfeuchtigkeiten) zumeist in Lösung vor, sodaß ihm fast keine schädigende Wirkung auf die Baumaterialien zugeschrieben werden kann.

1 . EINLEITUNG

Mittelalterliche Wandmalereien in Innenräumen von Kirchen sind in ihrem Erhalt stark gefährdet. Besonders wasserlösliche Salze verursachen zum Teil irreparable Schäden, indem sie durch ihren Kristallisationsdruck das Gefüge von Putz und Malereischichten auflockern und letztendlich die Oberfläche absprengen oder aber die Wandoberfläche mit massiven Krusten belegen.

Historische Wandmalereien wurden seit der Reformationszeit (Mitte 16. Jh.) im Verlauf der Jahrhunderte immer wieder mit Tünchelagen oder Neubemalungen überdeckt. Diese Abdeckungen schützten die Malereien (unbeabsichtigt) vor äußeren Einflüssen wie Beschädigung und Verschmutzung. Weiterhin fingen diese "Schutzschichten aus Kalk" klimabedingte Feuchte- und Temperaturschwankungen ab, indem sie die Reaktionsfront für Trocknungs-, Kondensations- und Salzausscheidungsprozesse von der Malerei in die jeweils äußerste Oberfläche der Kalktünche verlagerten. Anfang dieses Jahrhunderts wurden die Malereien, häufig durch Zufall, unter den Tüncheschichten entdeckt und vielfach sehr grob freigelegt. Hierin sehen Restauratoren einen Eingriff, der mit dem größten Materialverlust von Malerei verbunden ist (DRESCHER et al. 1990). Natürliche Einflüsse wie Feuchtigkeit, mikrobielle Aktivitäten, wasserlösliche Salze und atmosphärisches SO₂ sowie Fremdnutzung (z.B. als Lagerraum) und Beheizung durch den Menschen setzen der Malerei nach der Freilegung

vermehrt zu. Unsachgemäß durchgeführte Restaurierungs- und Sicherungsmaßnahmen, wie das Einspritzen von Zement in das Mauerwerk (ARNOLD 1985), zeigen zusätzliche, oft katastrophale Spätfolgen für die Malerei und das Bauwerk.

Der Schichtaufbau einer historischen Wandmalerei kann in vereinfachter Darstellung wie folgt angegeben werden: Auf die vorher angefeuchtete Wand werden in der Regel zwei Lagen Mörtel (Putz) aufgetragen. Der gröbere Rauputz soll vor allem die Unebenheiten der Wand ausgleichen; seine Stärke variiert deshalb auf unebenen Wänden beträchtlich. Der Feinputz dient als unmittelbarer Träger der Malerei, welche in mehreren Schichten und Arbeitsschritten aufgetragen wird (KÜHN 1981). Die verschiedenen Arten von historischen Wandmalereien lassen sich aufgrund ihrer technischen Ausführung und der dazu verwendeten Bindemittel in drei Gruppen einteilen (nach EMMENEGGER 1985):

- 1) Frescomalerei: Ein wesentlicher Teil der Malerei wird auf frischem, feuchtem Kalkverputz ausgeführt. Die Pigmente werden mit Wasser oder Kalkmilch (Calciumhydroxid, gelöschter Kalk) angerieben und auf dem Kalkmörtel vermalt. Bei der Karbonatisierung des Calciumhydroxids im Verputz (Abbinden des Putzes mit dem CO₂ der Luft) werden die aufgetragenen Pigmente von dem gebildeten Calcit eingeschlossen und dadurch sehr gut mit dem Putz verbunden.
- 2) Kalkmalerei: Die Pigmente werden auf einer frischen Kalkschicht vermalt. Der Kalkanstrich erfolgt entweder auf bereits abgebundenem oder noch baufeuchtem Verputz.
- 3) Seccomalerei: Die in einem Bindemittel angerührten Pigmente werden auf einem trockenen Grund, z.B. abgebundener Verputz, vermalt. Ihre Haftung zum Untergrund ist geringer als diejenige der Pigmente bei der Frescomalerei.

Durch die beschriebenen, Wandmalereien schädigenden Parameter, werden auch zwei Objekte, die im Mittelpunkt dieser

Untersuchungen stehen, negativ beeinflusst.

a) Die "Alte Kirche" in Idensen/Wunstorf

b) Die ev.-ref. Kirche in Eilsum/Krummhörn

Ein historischer Überblick über die Geschichte der Bauwerke und ihrer Malerei wird im folgenden dargelegt.

a) Objekt "Alte Kirche" in Idensen.

In der ersten Hälfte des 12. Jahrhunderts ließ der Bischof Sigward von Minden (†1140) eine einschiffige Kreuzkirche (NEUMANN und SCHWARTZ 1985) als Grabeskirche in Idensen/Wunstorf errichten (Abb. 1). Verbaut wurde in den senkrechten Wänden ein Wealden-Sandstein bisher ungeklärter Herkunft (EICKELBERG 1990). Die Gewölbe bestehen aus Kalktuff (RÖSCH et al. 1990b). Die Wände und Gewölbe im Inneren der Kirche wurden um 1130 mit figürlichen Darstellungen aus der biblischen Geschichte in höchster Qualität ausgemalt (Abb. 2). In DRESCHER et al. (1990) findet sich eine detaillierte Beschreibung der Maltechnik. Es handelt sich um ein Zwischenstadium von der Kalk- zur Frescomalerei, die auf einen äußerst mageren Kalk-Sand-Putz (25% zu 75%)



Abb. 1: Die "Alte Kirche" in Idensen/Wunstorf. Ansicht von SW. Foto H. Rösch.



Abb. 2: "Alte Taufe mit Apostelgruppen". Wandmalerei im Nordgewölbe des 1. Joches (Vierung) der "Alten Kirche" in Idensen. Foto T. Trapp.

formation (1538) mehrfach übertünchten Malereien wurden 1889 entdeckt (DRESCHER et al. 1990) und 1930-34 von dem Maler Wildt freigelegt und restauriert. Im Rahmen dieser Freilegungsarbeiten konnte GEILMANN (1938) an nicht mehr verwertbaren Tünche- und Malerei-resten eine umfassende Untersuchung der in Idensen verwendeten Putze und Pigmente auf naturwissenschaftlicher Basis durchführen. Er fand die alten Malereien vierfach mit Tünche und einmal mit Leimfarbe überstrichen und gab erstmals einen Hinweis auf eine Vergipsung des Putzes. In den Jahren 1960-62 wurden weitere Restaurierungsmaßnahmen durchgeführt. Seit 1981 werden die Innenwände der Kirche in Abschnitten erneut restauriert und instandgesetzt (LAUSMANN 1981). Hierbei werden hauptsächlich die Oberflä-

chen gereinigt, alte Fixative entfernt, alte Putzflicken erneuert, Malereibereiche und Putze fixiert und die ausgebesserten Stellen durch Eintönen der Malerei angeglichen. Die Kirche ist durch ihren Standort nahe der Abraumhalde des Kali-Salzbergwerks Bokeloh einer besonderen Belastung durch Salz (vor allem NaCl) ausgesetzt.

b) Objekt ev.-ref. Kirche in Eilsum. Die im 13. Jahrhundert errichtete Kirche in Eilsum/Krummhörn (Abb. 3) gilt als einer der bemerkenswertesten Backsteinbauten Ostfrieslands (HAUPT und SCHUMACHER 1990). Die qualitativ hochwertige Wandmalerei des Sakralraumes läßt auf eine Bedeutung der Kirche schließen, die weit über ihren heute "provinziell-beschränkt" anmutenden Status hinausging (FELD 1989). Eilsum war bis in das 15. Jahrhundert hinein ein Siel- und Hafenort mit freiem Zugang zum offenen Meer. Durch diesen exponierten Standort ist die Kirche einer besonderen Belastung durch Salze ausgesetzt. In der Kirche zu Eilsum ist das vielfigürliche und umfangreiche Ausmalungsprogramm aus dem 1. Viertel des 13. Jahrhunderts auf die Wände und das Gewölbe der Apsis beschränkt (FELD 1989) (Abb. 4). Heute sind der Chorraum und das 1. Joch durch eine Holz- und Glaswand von der übrigen Kirche getrennt und werden als Abstellkammer verwendet. In den Sommermonaten werden Führungen veranstaltet, die auch die Malereien einbeziehen. Die Malereien wurden ebenso wie diejenigen der "Alten Kirche" in Idensen seit Jahrhunderten immer wieder mit Kalktüncheschichten überdeckt. Die Kalktünche wies eine Stärke von insgesamt rund 1cm auf. Die einzelnen Tünchelagen waren besonders hart und zeigten vermutlich aufgrund der hohen Feuchtegehalte in den Mauerwänden eine sehr große Haftung untereinander (WEHLTE 1964).

Bei den ersten Freilegungsversuchen beschreibt WEHLTE (1964) die bereits damals vorgefundenen, hohen Verluste an Originalsubstanz. Er führt dies, abgesehen von den mechanischen Schäden, die mit den Freilegungsmaßnahmen verbunden sind, auf bereits in die Originalmalerei eingebrachte Schwachstellen zurück. Die Malerei wurde auf einen zweischichtigen Kalkmörtel, welcher Seesand und Muschelreste enthält, aufgebracht. Der Feinputz als unmittelbarer Träger der Malereien ist äußerst mager, die Vorzeichnungen, in fresco-Technik ausgeführt, banden in dem mür-



Abb. 3: Die ev.- ref. Kirche in Eilsum, Ansicht von SW. Foto H. Rösch.

ben Putz nur schlecht ab. Der Auftrag aller weiteren Farbschichten erfolgte in der secco-Technik, die bildwirksamen Farben wurden in Kalk-Leim-Bindung aufgebracht (GOEGE 1969). Ihre Bindung zur darüberliegenden Kalktünche aus der Reformationszeit war wesentlich fester als zum mürben Putzuntergrund, sodaß mit Abnahme der Tüncheschicht auch viele Malereischichten entfernt wurden.



Abb. 4: Die Wandmalereien in der Apsis der Kirche in Eilsum um 1970. Foto aus dem Archiv des Instituts für Denkmalpflege, Hannover.

Die Texthinweise beziehen sich auf später folgende Kapitel:

- Feuchtflecken siehe S. 31
- Gips-Sinterkruste siehe S. 64
- Gips-Seidenglanzkruste siehe S. 67

In einer ersten, bundesweit durchgeführten Kampagne, gefördert von dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) im Rahmen des Projektes "Wandmalereischäden", soll eine grundlegende Studie an exemplarisch ausgewählten Objekten den Zustand der Malereien und vergangene sowie zukünftige Restaurierungsarbeiten erforschen und dokumentieren. Naturwissenschaftliche Untersuchungen unterschiedlicher Fachbereiche sollen die Zusammenhänge zwischen Schadensformen und ihren Ursachen klären. Hierdurch werden die Befunde und Maßnahmen von Restauratoren unterstützt und verifiziert. Es erfolgen u. a. fortlaufende Messungen der Lufttemperatur und relativen Luftfeuchte in den Kirchen, mikrobiologische Untersuchungen des Putzes sowie Analysen von Putz, Mauerwerk, Malereipigmenten und Bindemitteln. Farbtemperaturmessungen werden zur Ermittlung des Feuchtegehaltes des Mauerwerks durchgeführt.

"Flankierende mineralogisch-physikalische Untersuchungen zur Klärung von Schadensursachen an historischen Wandmalereien" ist der Titel eines Teilprojektes, in dem das Augenmerk vor allem auf wasserlösliche Salze gerichtet war, die in Form von Krusten und Ausblühungen die Wandoberfläche bedecken. Die Ergebnisse der Untersuchungen innerhalb dieses Teilprojektes werden in dieser Arbeit vorgestellt.

2. GRUNDLAGEN ZUR VERWITTERUNG VON BAUWERKEN DURCH SALZE

Für die Untersuchung der Mechanismen der Salzausscheidung in einem Porenraum stellt die Kenntnis über das Kristallwachstum von Salzen aus wässriger Lösung eine Vorbedingung dar. Für eine Interpretation eines möglichen Schadensablaufes müssen ebenfalls die Materialien des Mauerverbandes und die physikalischen und chemischen Parameter einer Bauwerkswand (z.B. thermisches Verhalten, Gefüge, Zusammensetzung) berücksichtigt werden. Die schädigende Wirkung von Salz auf poröse Systeme, wie sie Putze oder Mauersteine darstellen, wird im folgenden vorgestellt.

Seit langem ist die Sprengwirkung von kristallisierendem Wasser und Salzen in der Natur bekannt. Um die Eissprengung zu simulieren, führte BRARD (in DE THURY 1828) bereits 1828 Kristallisationsversuche mit Natriumsulfat an Steinkörpern durch. Seither wurden viele Versuche mit unterschiedlichsten Probematerialien unternommen, um die Zerstörungskraft von im Porenraum kristallisierenden Salzen zu quantifizieren. Nach DIN 52111 (1976) sind die Versuchsdurchführungen für Natriumsulfat, ein häufig für derartige Zwecke verwendetes, bauschädliches Salz, vereinheitlicht worden.

Einen Überblick über die ältere Literatur gibt SCHULTZE (1936) in seiner Publikation über "Das Ausblühen der Salze".

Zu den bauschädlichen Salzen gehören die Karbonate, Sulfate,

Chloride und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Sie bilden zum Teil mehrere Hydratstufen aus und sind meist gut bis sehr gut wasserlöslich. Ein ausführlicher Überblick findet sich in ARNOLD (1981).

Herkunft und Transport von Salzlösungen

Die beiden wesentlichen Quellen für wasserlösliche Salze im Inneren eines Bauwerks stellen das Mauerwerk selbst und der Untergrund des Gebäudes dar. Die im Baugrund in der Grundfeuchte gelösten Ionen gelangen durch kapillaren Aufstieg in das Mauerwerk. "Der durch die Verdunstung unterhaltene kapillare Nachschub von Feuchtigkeit transportiert andauernd neue Salzmengen nach oben, die schließlich bei der Austrocknung (der Wand) als festes Salz dort zurückbleiben", PUCHNER (1917). Dies ist schematisch in Abb. 5 nach ARNOLD & ZEHNDER (1988) dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß sich die Salze je nach Löslichkeit beim Aufstieg in der Wand fraktionieren. Die Höhe der Ausblühungen an einer Wand entspricht zumeist den Löslichkeiten der Salze.

Die Salzausblühungen entstehen generell an der Grenze zwischen feuchten und trockeneren Wandpartien, häufig stellt der jeweilige maximale Grundfeuchteaufstieg eine solche Begrenzung dar. Die absolute Feuchtigkeit einer Wand nimmt in der Regel mit der Höhe ab, kann jedoch durch die Anwesenheit hygroskopischer Salze in höheren Wandpartien wieder ansteigen (ARNOLD 1976).

Die Transportwege des Salzes innerhalb des Mauerwerks sind hauptsächlich die porösen Medien Wandputz und Fugenmörtel. Ihr Salzgehalt ist daher im Vergleich zu dem der Mauer aus Ziegel oder Sandstein wesentlich höher (RÖSCH et al. 1991a). Nach PÜHRINGER (1986) stellt das "Kriechen" von Salzlösungen auf einer Oberfläche, im Vergleich zum Kapillartransport, einen zusätzlichen und, bezüglich der Ge-

2. Grundlagen zur Verwitterung von Bauwerken durch Salze

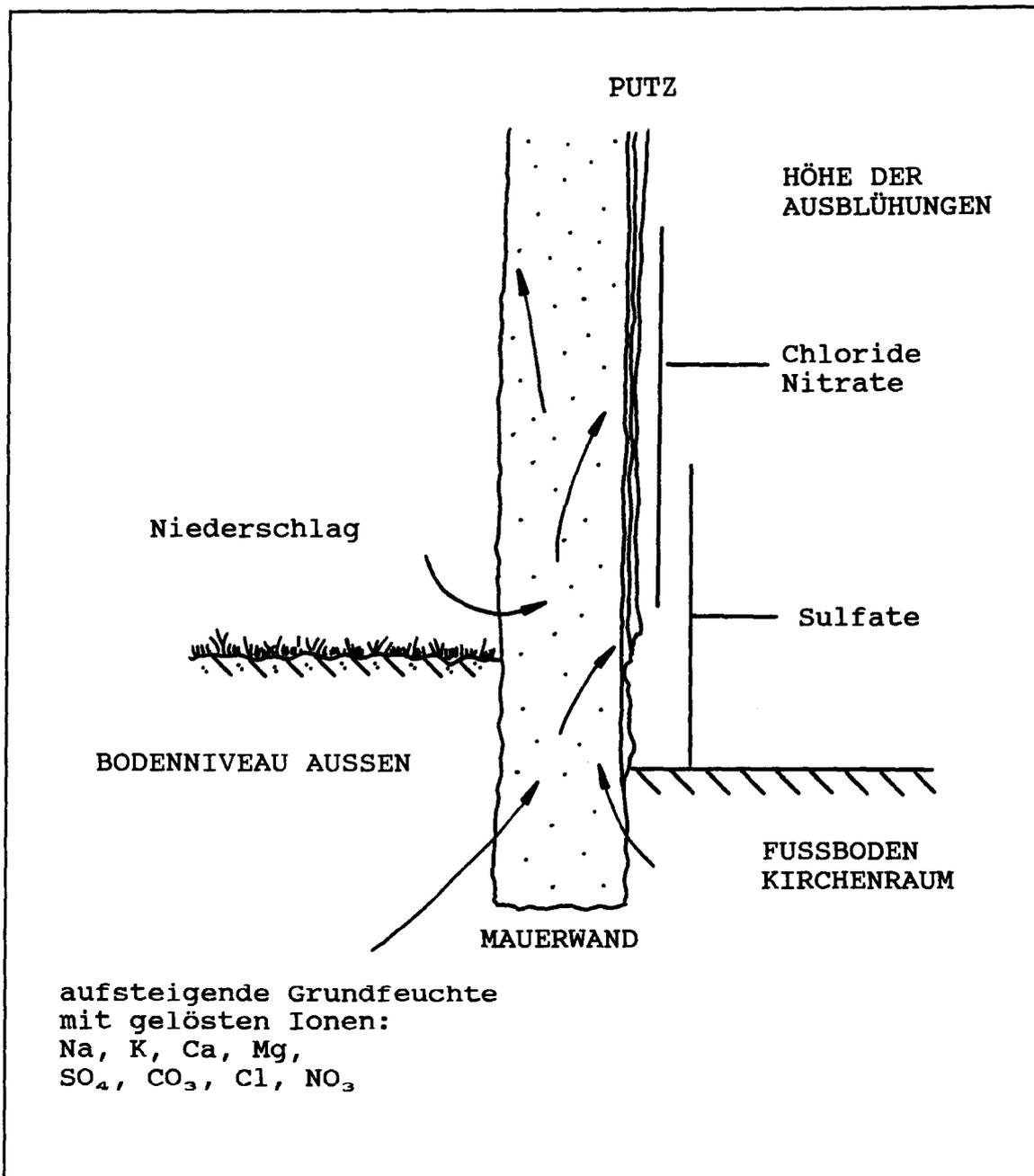


Abb. 5: Kapillar aufsteigende Grundfeuchte transportiert wasserlösliche Salze in das Mauerwerk.
Nach: ARNOLD & ZEHNDER (1988).

schwindigkeit, bedeutenden Transport von Salz dar. PÜHRINGER erläutert jedoch nicht das eigentliche Phänomen des "Krie -

chens". Dem "Kriechen" von Salz legt QUINCKE (in SCHULTZE 1936) bereits 1877 ein kapillares Aufwärtsziehen der Lösung zwischen dem kristallisierten Salz und der "Gefäßwand" zugrunde. Da auch hier die Kapillarkraft die geschwindigkeitsbestimmende Größe darstellt, hängt es lediglich von den Abmessungen der Kapillaren ab, ob die Salzlösung schneller innerhalb des Mauerverbandes oder an dessen salzkrustenbedeckter Oberfläche aufsteigt.

Der Anreicherung von Salz an einer Substratoberfläche durch kapillares Aufsteigen von Lösung und deren Eindunsten steht die Diffusion entgegen, durch die Salzionen aus dem konzentrierteren Lösungsteil zu der weniger konzentrierten Umgebung befördert werden.

Aufgrund der besonders starken Schädwirkung von bauschädlichen Salzen im Grundfeuchtebereich sind die dort ehemals befindlichen Malereien in aller Regel nicht mehr erhalten. Vielmehr werden diese Sockelbereiche mit saugfähigen, hochporösen Sanierputzen behandelt, um im Mauerwerk befindliche Salze herauszuziehen.

Faktoren, die die Kristallisation von Salz beeinflussen

Die Kristallisation eines Salzes im Porenraum ist im wesentlichen abhängig von dem Grad der Übersättigung der Lösung (ARNOLD & KUENG 1985), der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit (RF). Zur Kristallisation eines Salzes aus einer gesättigten Lösung kann es nur kommen, wenn die relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebung unter die Gleichgewichtsfeuchte des Salzes sinkt $RF < RF_G$, wobei RF_G der relativen Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit der gesättigten Salzlösung entspricht. Die hygroskopische Feuchteaufnahme eines Salzes liegt in seinem Streben nach der Herstellung eines Gleichgewichtszustandes mit der umgebenden Atmosphäre begründet.

Die Gleichgewichtsfeuchte eines Salzes sinkt mit steigender Löslichkeit, seine Hygroskopizität nimmt zu (Raoultsches Gesetz). Nach ARNOLD (1981) besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}_L}}{p_{\text{H}_2\text{O}_W}} \cdot 100 = \text{RF}_G$$

mit $p_{\text{H}_2\text{O}_L}$ = Wasserdampfdruck der gesättigten Lösung

$p_{\text{H}_2\text{O}_W}$ = Wasserdampfdruck des Wassers

Dieses Gesetz besitzt jedoch nur für das reine Salz Gültigkeit. Da in der Wand stets ein Gemisch verschiedenartigster Ionen vorliegt, verändert sich die Gleichgewichtsfeuchte eines Salzes durch die Anwesenheit der Lösungsgenossen. Eine Erniedrigung der Gleichgewichtsfeuchten von Salzen aufgrund von Lösungsgenossen fanden ZEHNDER et al. (1986) in der Krypta des Grossmünsters in Zürich. Dort liegt in der Wand ein Salzgemisch aus hauptsächlich Natriumchlorid und Natriumnitrat mit Beimengungen von Sulfat und Carbonat sowie Calcium und Kalium vor. Die Hauptsalze sollten kristallisieren, wenn die relative Luftfeuchte unter 75% bis 73% absinkt. Tatsächlich erfolgte eine Kristallisation erst bei relativen Luftfeuchten unter 60% bis 50%.

Die Hygroskopizität vieler bauschädlicher Salze erhöht je nach relativer Luftfeuchtigkeit in der Umgebung die absolute Feuchtigkeit im Mauerwerk (RÖSCH et al. 1991a). In ZEHNDER et al. (1986) ist der Zusammenhang von absoluter Mauerfeuchtigkeit und relativer Luftfeuchte im Bereich der Maueroberfläche für das Salzgemisch der Krypta des Grossmünsters in Zürich beschrieben. Abb. 6 zeigt das Zusammenwirken schematisch und vereinfacht: Mit dem stetigen Feuchtigkeitsstrom vom Mauerinneren zur Oberfläche (A) werden im Inneren verdünnt vorhandene Salze oberflächennah angereichert. Hier nehmen die hygroskopischen Salzlösungen bei bestimmten klimatischen Bedingungen Feuchtigkeit aus der Luft auf (B). Die

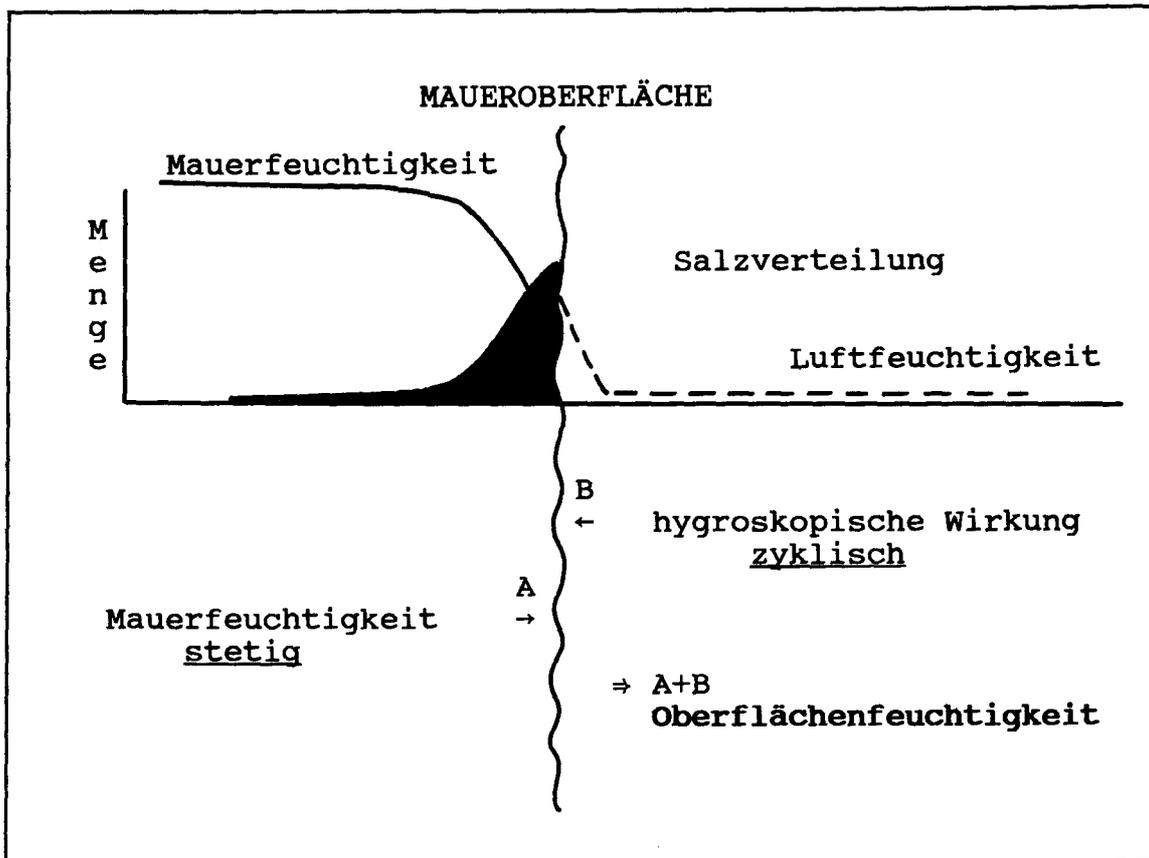


Abb. 6: Zusammenhang von Mauerfeuchtigkeit und Luftfeuchte an der Maueroberfläche (siehe Text).
(nach: ZEHNDER et al. 1986).

Oberflächenfeuchtigkeit (A+B) setzt sich also aus einem Teil Mauerfeuchtigkeit und einem Teil hygroscopischer Feuchtigkeit zusammen (ZEHNDER et al. 1986).

Klimatische Messungen, die lediglich die relative Luftfeuchte erfassen, können daher nicht ausschließlich zur Abschätzung von Feuchtigkeitsgehalten in Wandoberflächen herangezogen werden.

Mechanismen der Zerstörung poröser Materialien durch Salz

Die bauschädlichen Eigenschaften von Salzen werden in der Literatur auf zwei Mechanismen zurückgeführt.

2. Grundlagen zur Verwitterung von Bauwerken durch Salze

a) Der Kristallisationsdruck. CORRENS (1949) untersuchte und berechnete Kristallisationsdrücke von Salzen in Gesteinen und fand, daß ein Salzkristall unter einem gerichteten Druck eine höhere Löslichkeit besitzt als ein nicht belasteter. Bei WINKLER & SINGER (1972) sind Kristallisationsdrücke für einige Salze in Abhängigkeit des Übersättigungsgrades und der Temperatur aufgeführt. Z.B. kann Halit (NaCl) bei 50°C und einer Übersättigungsrate von 10 einen maximalen Druck von 219.0 N/mm^2 ausüben (für 0°C beträgt der Druck 184.5 N/mm^2). Allerdings ist fraglich, inwieweit solche Berechnungen auf natürliche Systeme angewandt werden können, da z.B. der Übersättigungsgrad einer Lösung im Porenraum eines Bausteines bisher noch nicht bestimmt werden konnte.

b) Die hydratbildenden Salze bergen eine weitere Möglichkeit für die Zerstörung von porösen Materialien: die Hydratationskraft. MORTENSEN (1933) versuchte als erster, die entstehenden Drücke zu quantifizieren. In WINKLER & WILHELM (1970) findet sich eine Auswahl an für bauschädliche Salze berechneten Hydratationsdrücken. Demnach übt Thenardit (Na_2SO_4) beim Übergang in Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% einen Druck von 33.1 N/mm^2 aus. Auch die Hydratationsdrücke von Salzen reichen aus, um die Porenräume von Gesteinen zu sprengen. Es wird allgemein angenommen, daß die schädliche Wirkung auf der häufigen, periodischen Aufnahme und Abgabe des Hydratwassers basiert. Im Widerspruch dazu steht, daß es sich bei dem Hydratationsdruck ebenfalls um einen reinen Kristallisationsdruck handelt, da der Wechsel von der wasserfreien in die wasserhaltige Modifikation und vice versa über die völlige Auflösung der Kristalle und die erneute Ausscheidung aus der Lösung erfolgt und nicht etwa Wassermoleküle in ein bestehendes Kristallgitter eingebaut werden.

Die Morphologie des Salzes

Unter den Gegebenheiten im Porenraum eines Mauerverbandes kristallisieren die Salze meist nicht in dem für sie typischen Habitus. Vielmehr spielt die Menge an Salzlösung, ihr Übersättigungsgrad sowie die Substratfeuchte eine entscheidende Rolle für die Ausbildung der Kristallformen.

Ein Beispiel für die "Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von Steinsalz und Gips" gibt SCHMIDT (1911). Er kombinierte Beobachtungen in der Natur aus dem vorigen Jahrhundert (z.B. HOFFMANN 1817, HAUSMANN 1845, OCHSENIUS 1877) mit eigenen Laborexperimenten und fand heraus, daß die Bildung einer faserigen Kruste ein poröses Substrat voraussetzt. In jeder "Pore" des Substrates scheidet sich aus der verdunstenden Lösung ein erster Salzkristall aus. Der Druck der kapillar nachsteigenden Lösung sprengt dieses Kriställchen von der Porenwandung los und hebt es empor. SCHMIDT (1911) beschreibt die Ausbildung einer faserigen Kruste folgendermaßen: "In dem Maße, wie die Lösung nachsteigt, findet Verdunstung und parallele Anlagerung von NaCl bzw. Gips an dem unteren Ende des Kriställchens statt. Durch den wiederholten Lösungsnachschub wird so allmählich aus dem anfänglich kurzen Kristallpropfen eine lange Kristallfaser, bis der Druck der Lösung nicht mehr zur Fortbewegung der Faser ausreicht. Die Verdunstung der Lösung an der Oberfläche des Substrates muß genau dem Lösungsnachschub aus dem Inneren entsprechen. Geht dieser zu schnell vor sich, so kann die aus einer Pore austretende Lösung sich mit der danebenliegenden Pore verbinden; wir erhalten auf diese Weise auf der ganzen Tonoberfläche eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht, eine feste grobkörnige Kristallkruste. Geht hingegen der Lösungsnachschub zu langsam vor sich, so verdunstet die Lösung schneller, als sie die Oberfläche erreicht, dann findet die Kristallabscheidung unter der Oberfläche statt". Auch gelang es SCHMIDT (1911), durch

2. Grundlagen zur Verwitterung von Bauwerken durch Salze

Anfärben von Kristallfasern, das Wachstum dieser Fasern an ihrer Basis zu beobachten.

Die experimentellen Befunde von ZEHNDER & ARNOLD (1988) bezüglich der bei der Kristallisation leichtlöslicher Salze gebildeten Morphologie in Abhängigkeit der Substratfeuchte vervollständigen die von SCHMIDT (1911) erkannten Wachstumsvorgänge. ZEHNDER & ARNOLD (1988) finden dieselben Abhängigkeiten zusätzlich für die Salze KNO_3 , NaNO_3 und MgSO_4 . Die Kristallmorphologie in Abhängigkeit der oben genannten Faktoren scheint demnach nicht salzspezifisch zu sein. Das Modell von ZEHNDER & ARNOLD (1988) zur Erklärung der Morphologie leichtlöslicher Salzkristalle in Abhängigkeit von der Substratfeuchte (Abb. 7) wird hier zur Deutung der an originalen Salzausblühungen beobachteten Kristallformen herangezogen. Unbeachtet bleibt hierbei der Einfluß von Lösungsgenossen auf die Formen des Kristallisats. Obwohl innerhalb eines natürlichen Wandsystems stets mit einer Vielzahl an Fremdionen zu rechnen ist, existieren aufgrund der sehr komplexen Verhältnisse in der Wand keine dementsprechenden Untersuchungen.

Die Abb. 7 zeigt den Zusammenhang zwischen der Kristallmorphologie und der Substratfeuchtigkeit in einem singulären Salzsysteem für den Prozeß der langsamen Austrocknung des Substrates (nach ZEHNDER & ARNOLD 1988). Die Kristallisation von Salz wird je nach Substratfeuchte in vier unterschiedliche Stadien der Bildung verschiedener Morphologien unterteilt:

- a** Im ersten Stadium ist das Substrat naß; große, idiomorphe Kristalle wachsen ohne Kontakt zur Atmosphäre, eingebettet in die schwach übersättigte Lösung (vergleichbar der herkömmlichen Kristallzucht aus wässriger Lösung).
- b** Das zweite Stadium ist durch ein sehr feuchtes Substrat charakterisiert. Dies führt zur Bildung einer granularen Kruste. Die isometrischen Kristalle wachsen unter

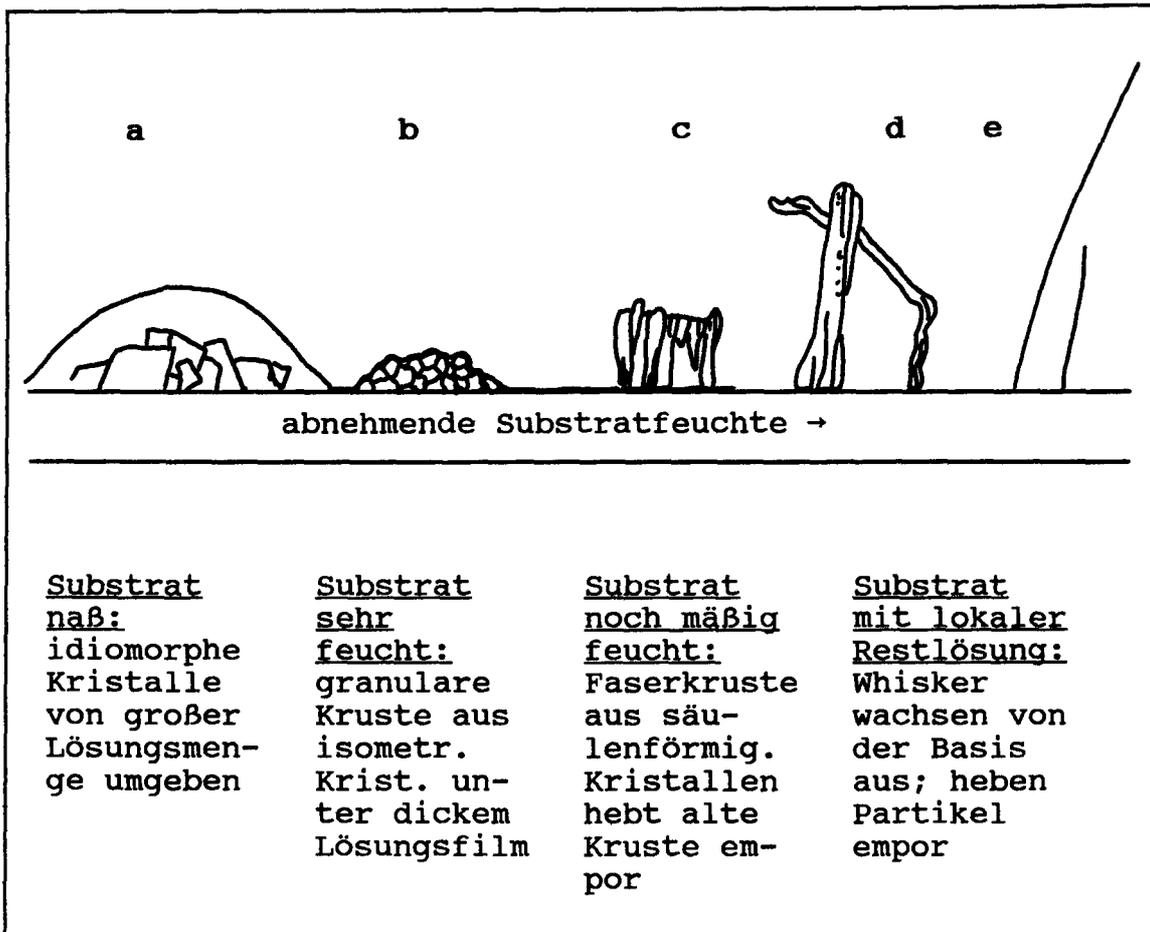


Abb. 7: Zusammenhang zwischen der Morphologie des kristallisierenden Salzes und des Feuchtigkeitsgehaltes des porösen Substrates, vgl. Text. (nach: ZEHNDER & ARNOLD 1988)

einem dicken Lösungsfilm, der auch die Hohlräume zwischen den Kristallen ausfüllt.

- c** Auf einem nurmehr mäßig feuchten Substrat (drittes Stadium) bilden säulenförmige Kristalle eine faserige Kruste aus. Sie wachsen von dem Substrat aus, welches gänzlich mit einem Lösungsfilm bedeckt ist. Nachfolgende Salzlagen heben früher abgeschiedene Krusten empor.
- d,e** Ist das Substrat nicht mehr von einem geschlossenen Lösungsfilm bedeckt, wachsen isoliert stehende Whisker (haarnadelförmige Kristalle) aus den noch vorhandenen

2. Grundlagen zur Verwitterung von Bauwerken durch Salze

Tropfen der Restlösung. Auch sie wachsen von der Basis aus nach oben und heben aufliegende Partikel (z.B. Wandmalereipigmente) empor.

In dieser Arbeit werden die bauschädlichen Salze Mirabilit und Thenardit, Nitrokalit und Halit vorgestellt, von denen besonders Natriumsulfat zu beträchtlichen Schäden in den neuverputzten Sockelbereichen führt. Im allgemeinen geht jedoch von diesen Salzen keine Gefährdung für die Altputz- oder Malereibereiche aus.

Der Hauptschädling sowohl im Neuputz, im Altputz als auch im Malereibereich ist Gips, über dessen Wirkungsweise, nach einer kurzen Einführung, in separaten Kapiteln berichtet wird.

In Tabelle 1 wird ein Überblick über die Salze, ihre Gleichgewichtsfeuchtigkeiten und ihre Kristallisationsorte innerhalb der untersuchten Objekte gegeben.

2. Grundlagen zur Verwitterung von Bauwerken durch Salze

Tabelle 1:

Salze, die in den Wandputzen der Innenräume der Kirchen in Idensen und Eilsum gefunden wurden.

Werte für die Gleichgewichtsfeuchten aus ZEHNDER et al. (1986), Löslichkeiten aus Handbook of Chemistry and Physics und Merck.

Salz/Löslichkeit in H ₂ O[g/100ml]	chemische Formel	RF _G [%] bei 25°C	Bevorzugter Kristallisationsort in den Objekten
Gips/ 0,2 bei 0°C und 100°C	CaSO ₄ · 2H ₂ O	100	Neuputz und Altputz, häufigstes Salz
Mirabilit/ 11 bei 0°C 90 bei 20°C	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	87	Neuputz, Sockelbereich
Thenardit/ 4,7 bei 0°C 16 bei 20°C	Na ₂ SO ₄	81	wie Mirabilit
Nitrokalit/ 13 bei 0°C 31 bei 20°C	KNO ₃	92	Neuputz, Sockelbereich
Halit/ 35 bei 0°C 39 bei 20°C	NaCl	75	Altputz (Gewölbe) Neuputz (Sockel)

3. EXPERIMENTELLES

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben aus dem neuerputzten Sockelbereich der Kirchen in Idensen und Eilsum entnommen. Die Proben wurden mit dem Skalpell aus der Wand herausgetrennt und hatten in der Regel Volumina von ca. 4mm^3 . Die Proben aus dem malereifreien Altputzbereich waren wesentlich geringer dimensioniert, ca. 2mm^3 . Eine Probennahme im malereitragenden Altputz erfolgte nur "von Restauratorhand". Diese pigmenthaltigen Proben hatten noch geringere Dimensionen.

Es wurden hauptsächlich Untersuchungen mit dem **Rasterelektronenmikroskop (REM)** Hitachi S 530 durchgeführt. Die Proben wurden senkrecht mit ca. 20nm Gold besputtert. Für Elementanalysen stand ein energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX) Kevelex 7000 zur Verfügung. Die Aufnahme von Rückstreuungselektronen erfolgte mit einem Robinson-Detektor.

Zur Charakterisierung der Mineralphasen wurden röntgenographische Verfahren angewandt. Die Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren ($\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung) mittels einer im Institut für Mineralogie, Hannover, speziell konstruierten Kamera ermöglichten die Analyse kleinster Probenmengen. Zusätzlich wurden Aufnahmen mit dem Diffraktometer von Philips PW 1710 ($\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung) durchgeführt.

Die Beziehungen und Orientierungen der einzelnen Salzkristalle untereinander wurden mittels der Dünnschliffmikroskopie ermittelt. Die Proben, welche wasserlösliche Salze

enthielten, wurden mit Paraffin als Kühl- und Gleitmittel präpariert.

Es wurden Kristallzuchtversuche aus wässriger Lösung nach der isothermen Verdampfungsmethode durchgeführt. Hierbei dienten die Kristalle einerseits Experimentierzwecken. In Simulationen sollten andererseits die Bildungsbedingungen von originalen Ausblühungen nachgestellt werden.

4. BAUSCHÄDLICHE SALZE

TEIL I: Gips

Gips ist ein wichtiges und in den untersuchten Objekten das häufigste bauschädliche Salz.

Gips ist monoklin, mit $C 2/c$. Er bildet zumeist dicktafelige Kristalle mit der Tafelfläche (010) und zeigt hier vollkommene Spaltbarkeit. Gips ist häufig charakteristisch verzwilligt (RÖSLER 1983). Weit verbreitet ist eine nadelige Morphologie (HINTZE 1930). In Abb. 8 sind die beiden häufigsten Kristallformen mit säuligem und tafeligem Habitus (aus RÖSLER 1983) und die Struktur von Gips (nach KUSHNIR 1980) dargestellt. Die ausgeprägte Schichtbauweise des Gipses wird durch die parallel (010) liegenden Schichten der Sulfatetraeder und den dazwischenliegenden Wassermolekülschichten hervorgerufen. Durch die schichtweise Anordnung der Atomgruppen erklärt sich ebenfalls die sehr gute Spaltbarkeit der Kristalle senkrecht der b-Achse.

Gips ist in Wasser relativ schwer löslich (0.2g/100ml, 0°C und 100°C, vgl. Tabelle 1) und kaum hygroskopisch. Seine Gleichgewichtsfeuchte liegt bei fast 100%. Daher bleibt Gips nach erstmaligem Auskristallisieren unter den in einer Bauwerkswand herrschenden Bedingungen wahrscheinlich stabil und neigt daher zu massiver Krustenbildung. Einige für die Interpretation der Schadensverläufe wichtige physikalische Eigenschaften der Gipskrusten unterscheiden sich von denen der Putz- bzw. Malereischichten: ihre Dichte ist größer und sie haben eine geringere Durchlässigkeit für Wasser in flüssiger und dampfförmiger Phase, d.h. sie sind in der Lage, Feuchtigkeit in der Wand zu stauen (FASSINA 1988, BERNARDI &

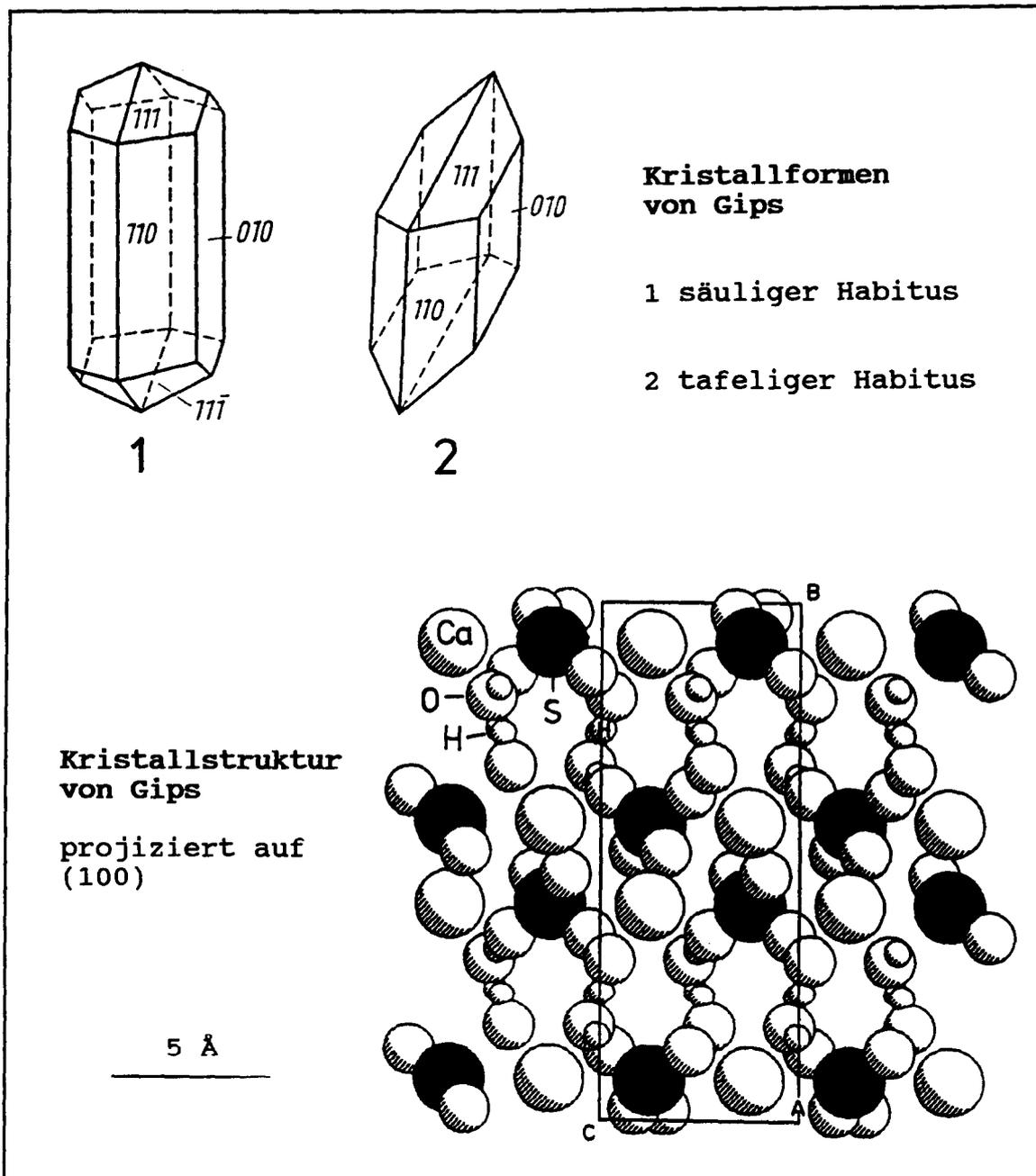


Abb. 8: Die beiden häufigsten Kristallformen von Gips (aus RÖSLER 1983) und seine Kristallstruktur, projiziert auf (100) (nach KUSHNIR 1980).

CAMUFFO 1985). Diese Annahmen sind allerdings Hypothesen, sie wurden in keinem Fall durch physikalische Messungen bewiesen.

In der Literatur behandelt der überwiegende Teil der Veröffentlichungen zu dem Thema "Gips im Mauerwerk" die Gipskrustenbildung an wettergeschützten oder -ungeschützten Außenfassaden. Hierbei spielen die Dekarbonatisierung von Kalkstein, Marmor oder kalkig gebundenem Sandstein in Folge der trockenen und/oder nassen Deposition von SO_x (vgl. S. 87) und die anschließende Bildung von Gips die ausschlaggebende Rolle (siehe u.a. VILES 1990, LEYSEN et al. 1989, LAL GAURI et al. 1989, CHAROLA 1988, FASSINA 1988, CHENG et al. 1987, CAMUFFO et al. 1983).

Die am Außenbau gewonnenen Erkenntnisse können nur sehr eingeschränkt auf Innenwände aus Sand- oder Backstein, die mit einem Kalkputz bedeckt sind, übertragen werden. Es fehlt beispielsweise die nasse Deposition von SO_x zur Gipskrustenbildung. Die trockene Deposition von SO_x in Innenräumen wird nach ARNOLD (1985a) eher überschätzt (z.B. ist in der Kathedrale in Lausanne die Ablagerung von Schwefel aussen etwa 80mal höher als innen).

Naturwissenschaftliche Untersuchungen über die **Vergipsung von Wandmalereien in Innenräumen** finden sich nur wenige. TINTORI (1963) und SAYRE & MAJEWSKI (1963) haben die Zerstörung einer Wandmalerei durch Umwandlung des Bindemittels Calcit in Gips beschrieben. Weil sie in der Tiefe des Wandputzes kein Sulfat nachweisen konnten, mußte die Quelle für das Sulfat von außen stammen, aus dem SO_2 der Luft. Die Argumentation für das Schwefeldioxid als Sulfatquelle steht im Widerspruch zu neueren Untersuchungen (vgl. z.B. ZEHNDER et al. 1986), die belegen, daß wasserlösliche Salze generell in den äußersten Zehntel Millimetern des Wandputzes angereichert sind, unabhängig von ihrem Ursprungsort. Die beobachtete Pulverisierung der Malschichten führen TINTORI (1963) und SAYRE & MAJEWSKI (1963) darauf zurück, daß Gips im Vergleich zu Calcit das zweifache Volumen benötigt. Die Verteilung der Salze in den Wandmalereien des Großmün-

sters in Zürich und die Morphologie der Ausblühungen sind bei ZEHNDER et al. (1986) eingehend beschrieben. Die häufigsten Salze sind dort Natriumchlorid und Natriumnitrat. In diesem Fall spielt Gips eine untergeordnete Rolle bei der Schadensbildung. Eine Gefährdung von Wandmalereien aus dem 15. Jh. beschreiben BRÄUNING & ALTHAUS (1989). Sie führen die beobachteten Schäden auf die aufsteigende Grundfeuchte und ebenfalls auf einen Einfluß des Schwefeldioxids der Luft zurück, der jedoch nicht belegt wird. Die Sonderstellung des Gipses als Hauptschädling von Wandmalereien wird von MATTEINI (1987) betont. Mittels eines Anfärbens von Gips in Dünnschliffen findet er, daß sich Gips in der Regel in den äußersten 0.2-0.3mm des malereitragenden Wandputzes anreichert. MATTEINI (1987) hält eine Korrelation des Kristallisationsortes von Gips mit der Porosität des Putzes für möglich. Ist der Putz sehr kompakt und weist eine geringe Porosität auf, kommt es zu lokalisierten Ausscheidungen von Gips, wobei die Malschicht abgehoben wird. Bei einem porösen, durchlässigen Putz erfolgt die Kristallisation von Gips großflächig an der Oberfläche. Eine detaillierte Untersuchung einiger pigmenthaltiger Proben aus dem Gewölbe der "Alten Kirche" in Idensen findet sich in MATTEINI & MOLES (1990a). Angefärbte Dünnschliffe der Proben wurden untersucht und Gips als Hauptschädling der Wandmalereien identifiziert.

Gips stellt mit Abstand das am häufigsten an den Innenwänden der Kirchen in Idensen und Eilsum auftretende Salz dar. Nach Schätzungen von RÖSCH et al. (1991a) ist der neuzeitliche Wandputz der Apsis der Kirche in Eilsum mit 18kg Sulfat gegenüber 2kg Chlorid, 4kg Nitrat und 2.6kg Natriumionen durchsetzt; die massiven Gipskrusten im Altputzbereich wurden nicht in die Berechnungen einbezogen. Die Herkunft dieser großen Mengen an Sulfat soll im Rahmen des "Wandmalereischäden"-Projektes über Isotopenuntersuchungen des Schwe-

fels ermittelt werden.

Gips findet sich entgegen herkömmlicher Theorien über die Fraktionierung der Salze beim Aufstieg in der Wand (vgl. Abb. 5) nicht nur im Sockelbereich, sondern ist ebenso in den Gewölben der Kirchen stark vertreten. Die Annahme eines Transportes calciumsulfathaltiger Lösungen über die Grundfeuchte könnte durch den absoluten, sehr hohen Gehalt an Feuchtigkeit in alten Mauerwerken sowie den großen Zeitraum für die Krustenbildung gerechtfertigt werden und die Anreicherung von Gips auch in mehreren Metern Höhe erklären. Nach ARNOLD (1991) ist generell in jedem Putz ein gewisser Anteil an Gips vorhanden und könnte eine in beliebiger Raumhöhe vorhandene Gipsquelle darstellen.

Im folgenden Kapitel werden unterschiedliche Gipskrusten im neuverputzten Sockelbereich der Kirche in Eilsum vorgestellt und ihre Zerstörungsmechanismen erörtert.

4.1 Gipskrusten im Neuputz: Feuchteflecken

Die Entwicklung von Gipskrusten wurde in den "jungen", neu verputzten Sockelbereichen untersucht. Hier zeigen sich Vergipsungen an der Wand in Form von zumeist konzentrisch aufgebauten "Feuchteflecken", die sich optisch stark von dem umgebenden Tüncheanstrich abheben. Es läßt sich ein dunkler, glatter, "feucht" erscheinender Innenbereich von einem hellen, aufgewölbten Saum mit weißen Ausblühungen unterscheiden. Feuchteflecken sind auf allen Wandoberflächen ungenügend isolierter Mauern, vorwiegend in Kellerräumen der alten aber auch der moderneren Gebäude weit verbreitet. Abb. 9 zeigt eine Übersichtsaufnahme eines Feuchtefleckens im Neuputzbereich der Apsis in der Kirche in Eilsum von 1990.

Für eine Interpretation der Untersuchungsergebnisse stellt die Kenntnis des allgemeinen Aufbaus einer Neuputzwand eine Voraussetzung dar. Die betroffene Wandpartie in der Kirche in Eilsum wurde um 1970 mit einem neuen Kalkputz versehen und anschließend mehrfach mit einem Tüncheanstrich aus getönter Kalkmilch dem Malereibereich farblich angeglichen (DRESCHER 1989). Die gelbliche Tönung wurde mit einem eisenhaltigen Pigment erzielt. In der Abb. 4 (S. 10), einer Photographie der Apsis kurz nach den Restaurierungsarbeiten, sind auf der Nord-Ostseite im Neuputz (im Bild links) bereits erste Ansätze für Feuchteflecken zu sehen. Hieraus kann gefolgert werden, daß trotz der Trockenlegungsmaßnahmen (z.B. Grundfeuchtesperre) weiterhin ein steter Grundfeuchte-

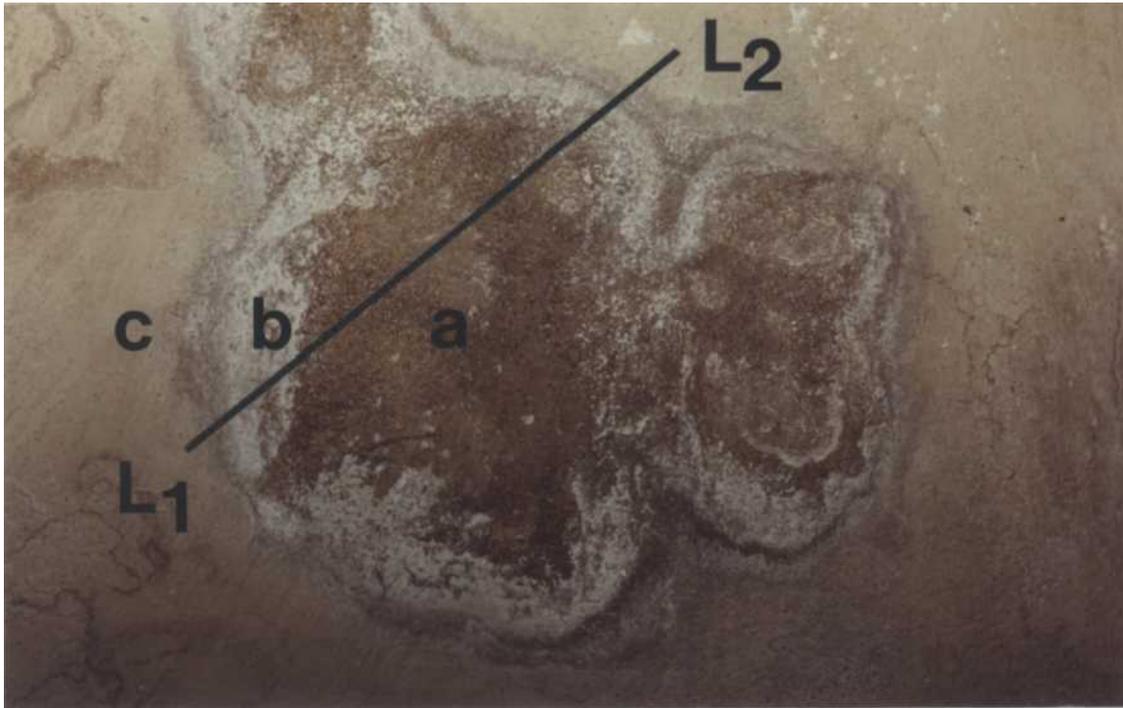


Abb. 9: Beprobter Feuchtfleck im Neuputzbereich der Apsis der Kirche in Eilsum. Bildbreite ca. 20cm. Zum Profil L₁-L₂ vgl. schematische Darstellung in Abb. 24, S. 53.

strom in das Mauerwerk gelangt.

Im folgenden wird der Feuchtfleck der Abb. 9 aus dem Neuputzbereich der Kirche in Eilsum detaillierter beschrieben. Um alle makroskopisch unterscheidbaren Bereiche des Feuchtfleckens zu erfassen, wurden Stichproben entlang eines Linienprofils L₁-L₂ entnommen. Es werden drei unterschiedliche Bereiche erfaßt: a) der dunkle, innere Bereich des Feuchtfleckens, b) die aufgewölbte, mit weißen Pusteln belegte Oberfläche am Trockenrand und c) die makroskopisch nicht veränderte Tüncheoberfläche.

a) **Der innere Bereich des Feuchtfleckens** ist mit einer kompakten Gipskruste belegt. Diese ruft aufgrund der veränderten Lichtbrechung die dunkle, feucht erscheinende Tönung hervor. Abb. 10 zeigt eine Ansicht der Oberfläche der kompakten Gipskruste.

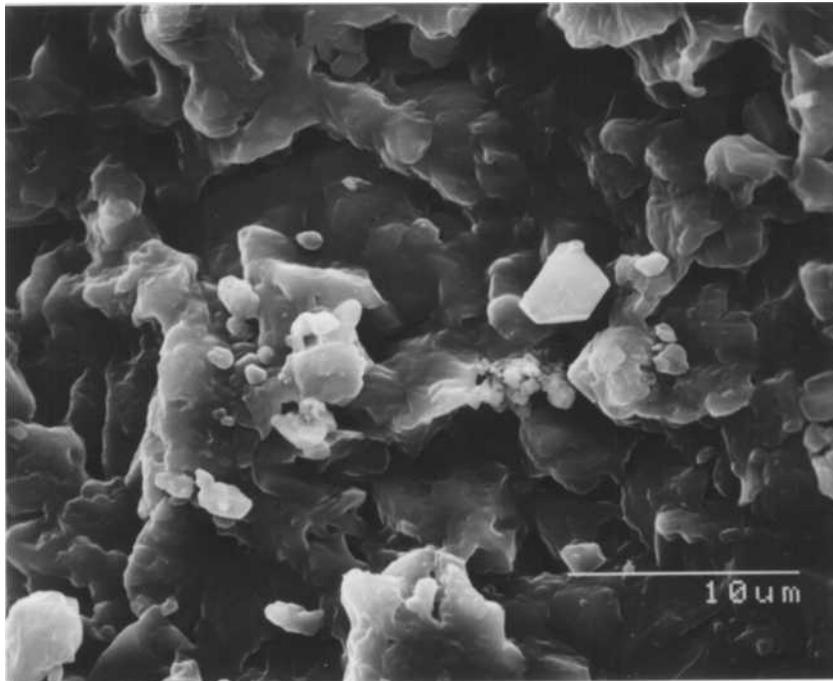


Abb. 10: Aufsicht auf den inneren Bereich des Feuchtfleckens. Die massive Gipslage ruft die dunkle Tönung der Wandoberfläche hervor.

Die Kristalle sind stark versintert und verursachen eine unregelmäßige Oberflächenstruktur der Kruste. Einzelne Kristallindividuen sind nicht mehr unterscheidbar. Die Oberfläche ist zusätzlich von einzelnen Ausblühungen aus Gips belegt.

Ein Querbruch der Probe aus dem dunklen Innenbereich zeigt eine zweilagige Vergipsung in der Tiefe (Abb. 11). Die Gipslagen befinden sich jeweils oberhalb und zwischen den Tün-

cheschichten¹. Der Aufbau gestaltet sich folgendermaßen von außen nach innen: Die oberste Gipslage aus massigen Kristallen ist lediglich ca. 5µm dick. Darunter folgt die zeitlich zuletzt aufgetragene Kalktüncheschicht (ca. 10-20µm). Die untere, ca. 30µm dicke Gipslage wird aus senkrecht und parallel zur Wand stehenden Gipstafeln und massigen Gipskristallen gebildet. Die zur Wand gerichtete Unterseite der Gipskruste zeigt eine auffallend ebene, gerade Kontaktfläche zur darunterliegenden Kalktünche. Demgegenüber ist die Oberseite der Gipskruste mit der aufliegenden Calcitlage verzahnt.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlich ausgebildeten Kontaktflächen zwischen Gips und Kalktünche liegt in der zeitlichen Abfolge ihrer Entstehung. Die älteste (im Bild unterste) Kalktüncheschicht hatte durch das Abbinden mit CO₂ bereits eine oberflächliche Sinterschicht gebildet, bevor es zur Kristallisation der Gipskruste auf ihrer Oberfläche kam. Bei dem späteren Zweitanstrich der Wand (der Zeitraum zwischen Erst- und Zweitanstrich ist nicht mehr rekonstruierbar) wurde diese Gipskruste durch die hohe zugeführte Wassermenge oberflächlich angelöst und verzahnte sich bei der Rekristallisation mit der Kalkschicht, die wiederum an ihrer Oberfläche eine feste Sinterhaut bildete. Darüber kristallisierte die heute oberste Gipslage, die ebenfalls eine scharfe Grenzfläche zur unter ihr liegenden Kalktünche zeigt. Die im Vergleich zur oberen Gipskruste wesentlich größere Mächtigkeit der unteren Gipslage könnte durch ihr höheres Alter erklärt werden. Die oben getroffenen Annahmen sprechen dafür, daß die Gipslösung aus der Wand an die jeweilige äußer-

¹In rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen ist Gips stets mit einer glatten, dunklen Oberfläche dargestellt. Calcit als Putzmatrix erscheint aufgrund der geringen Korngröße sehr hell und ruft häufig Aufladungseffekte hervor, die im REM-Bild als dunkle Querstreifen sichtbar sind.

ste Oberfläche diffundiert und dort kristallisiert.

Die Abb. 12 verdeutlicht anhand eines Querbruches der unteren Gipsschicht, daß es sich bei den beobachteten Gipsformen tatsächlich um Tafeln handelt, die sich hier parallel zur Wandoberfläche ausgebildet haben. Die Ausscheidung idiomorpher Gipstafeln setzt eine große Lösungsmenge in der Putzmatrix voraus, d.h. der innere Bereich des Feuchtfleckens ist sehr stark mit Lösung durchsetzt.

Nicht immer ist die ursprüngliche Konfiguration der Tünche- und Gipslagen im Neuputz erhalten. Die Abb. 25 (S. 56) zeigt eine sehr häufig auftretende Krustenbildung im Neuputz (ca. 50µm mächtig) mit in Paketen von parallelen Tafeln angeordneten Gipskristallen, die oftmals in einem schiefen Winkel zur Oberfläche stehen (siehe Kapitel 4.2 Räumliche Orientierung der Gipstafeln).

4.2 Gipskrusten im Neuputz: Feuchteflecken

Abb. 11: Querbruch des inneren Bereiches des Feuchtefleckens. Die zwei dunkleren Lagen zeigen die Gipsschichten an.

oberste →
Gipslage →
Tünche →

untere →
Gipslage →

Tünche →

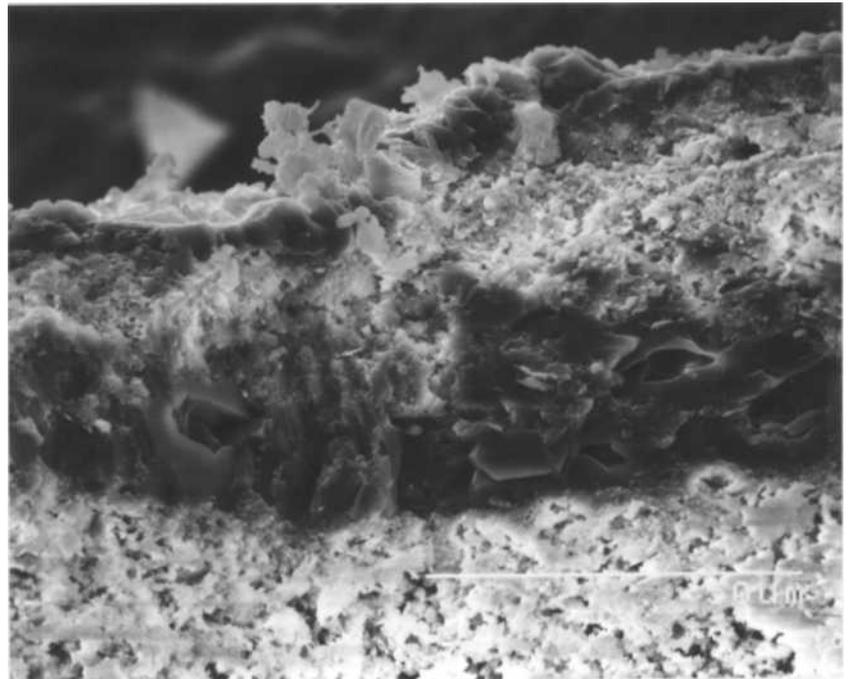
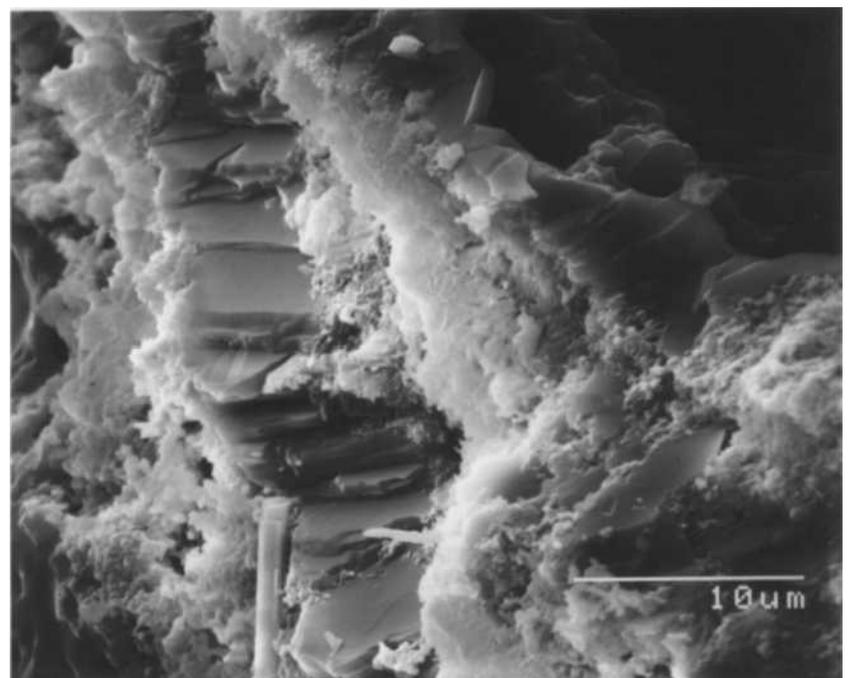


Abb. 12: Querbruch des inneren Bereiches des Feuchtefleckens. Die Gipskristalle sind häufig als Tafeln, hier parallel zur Oberfläche, ausgebildet.



b) Am Trocknungsrand des Feuchtfleckens werden zwei Phänomene unterschieden. Zum einen die weißen Pusteln auf der Putzoberfläche (b_1) und zum anderen die Aufwölbung der Oberfläche (b_2).

b_1) Der weiße Saum der Feuchtflecken wird durch eine Vielzahl von **Pusteln aus Gips** hervorgerufen. Im Dünnschliff der Abb. 13 (mit Rot I) ist eine Pustel im Querschnitt dargestellt. Ihre Oberfläche ist aus kleinsten, orientierungslos verteilten isometrischen Gipskristallen² aufgebaut. Im Inneren der Pustel findet gerichtetes Wachstum von Gipssäulen senkrecht zur Putzoberfläche statt. Die Gipspustel wächst direkt auf der obersten Tünchelage. Die benachbarte Tüncheoberfläche ist mit einer dünnen, kompakten Gipskruste belegt, die der Vergipsung des dunklen Innenbereiches des Feuchtfleckens entspricht (vgl. Abb. 11). Die isometrischen Kristalle der Pusteloberfläche sowie die säulenförmigen Kristalle im Inneren sind in der rasterelektronenmikroskopischen Abb. 15 verdeutlicht dargestellt. In der Mitte des Bildes befindet sich eine aufgebrochene Pustel, aufgebaut aus einer Lage isometrischer Gipskristalle im Oberbau und darunter, direkt auf der Kalktünche gewachsenen prismatischen Kristallen aus Gips. In der Skizze der Abb. 14 ist die Pustel schematisch dargestellt.

² Gips hat eine sehr schwache Doppelbrechung ($e=0.009$, graue Interferenzfarben). Mit ROT 1 ergeben sich gelbe, blaue und orangefarbene Töne.

Abb. 13: Die ca. 200µm große Pustel aus dem Trockenrand des Feuchtefleckens ist im Inneren aus prismatischen Gipskristallen aufgebaut, welche senkrecht auf der Tüncheoberfläche wachsen. Mit Rot I.

————— 80µm

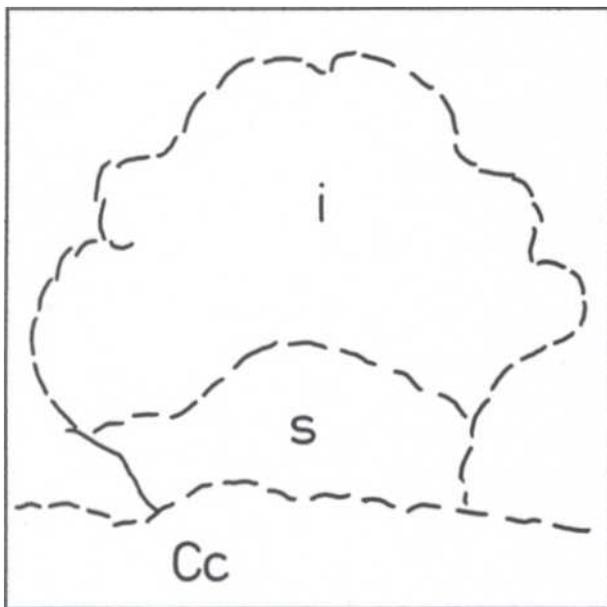
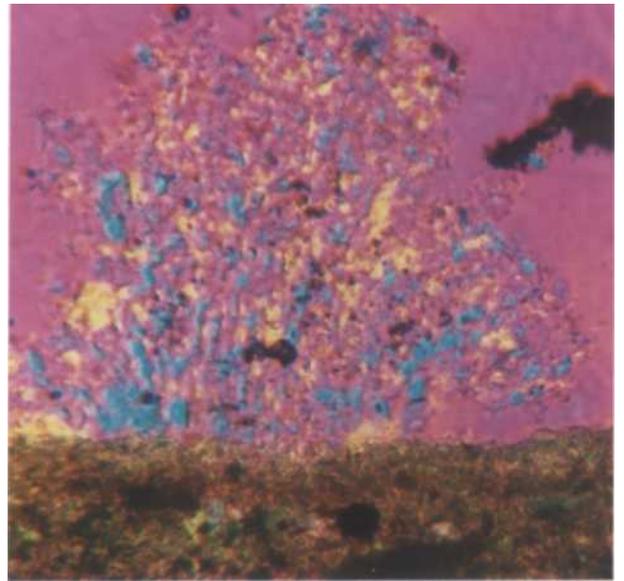
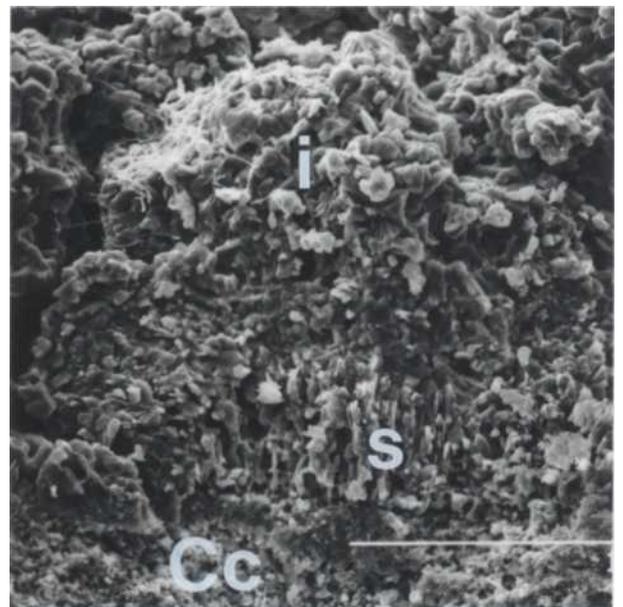


Abb. 14: Schematische Darstellung der Pustel in Abb. 15.



————— 70µm

Abb. 15: REM-Aufnahme des Querbruches einer Pustel mit isometrischen (i) Gipskristallen über prismatischen (s). Kalktünche (Cc).

Der genetische Zusammenhang zwischen den isometrischen und den prismatischen Kristallen, welche die Pusteln aufbauen, wird folgendermaßen erklärt. Es werden zwei Wachstumsphasen unterschieden. In der ersten Phase kommt es aufgrund der hohen Verdunstungsrate am Rand des Feuchtefilmes zur Ausscheidung einer granularen Kruste aus kleinen isometrischen Kristallen auf der Wandoberfläche (vergleichbar der Ausscheidung von Salz aus einem Lösungstropfen). Unter Zuhilfenahme des Modelles von ZEHNDER & ARNOLD (1988) kann gefolgert werden, daß sich die isometrischen Gipskristalle während dieser feuchten Periode am Trockenrand innerhalb eines dicken Lösungsfilmes bilden. Das weitere Wachstum der granularen Salzkruste wird durch den Umstand bestimmt, daß die erneute Kristallisation von Salz bevorzugt an der Grenze Substrat - Salzkruste einsetzt und neu entstehende Kristalle die alten empordrücken (SCHMIDT 1911, CHAROLA & LEWIN 1979). In der zweiten Phase führt die offenporige Calcitmatrix im Untergrund bei zunehmender Austrocknung des Feuchtefilmes zur Ausbildung einer Faserkruste aus säulenförmigen Gipskristallen. Die Gipssäulen wachsen von ihrer Basis aus (SCHMIDT 1911) und heben die in der ersten Phase gebildete, granuläre Kruste empor.

b₂) Die Aufwölbung des Putzes am Trockenrand von Feuchtflecken ist Gegenstand der folgenden Untersuchungen. Die Ursache für diese Aufwölbung ist eine Kristallisation von Gips im Hohlraum zwischen nahe der Wandoberfläche gelegenen Zuschlagkörnern und der Putzmatrix. Die Abb. 16 zeigt die Vergipsung eines solchen Spaltes im Querbruch. Auf der Oberfläche der Putzprobe befindet sich eine granuläre Kruste aus isometrischen Gipskristallen. Darunter folgen die Tünchelagen, deren Grenzflächen nur schwach zu erkennen sind. Das Quarzkorn am unteren Bildrand ist an der zum Kircheninneren gewandten Seite von einer kompakten Kruste aus tafelförmigen

und massigen Gipskristallen umgeben. Der Gips hat bisher vermutlich nur den Hohlraum ausgefüllt, der bei dem Abbinden des Kalkputzes³ entsteht. Das Quarzkorn ist noch fest in die Putzmatrix integriert. In der Abb. 17 ist eine vergrößerte Darstellung der in den Spalt zwischen Korn und Matrix gewachsenen Gipstafeln zu sehen. Die Tafeln stehen teils senkrecht, teils parallel zum Quarzkorn und wachsen unregelmäßig in die Calcitmatrix hinein bzw. umschließen sie. Daraus folgt, daß in dieser Probe die Gipsausscheidung bereits vor dem Abbinden der Calcitmatrix eingesetzt hat. Ein fortgeschrittenes Stadium der Auflockerung des Putzgefüges in einer weiteren Probe zeigt die Abb. 18. Zwischen die bereits gebildete Kruste aus Gipstafeln und das Zuschlagkorn (nicht im Bild) sind Gipssäulen gewachsen. Die isoliert stehenden, säulenförmigen Gipskristalle werden als Whisker (haarnadel-förmige Kristalle) interpretiert. Sie haben durch ihr Wachstum die Putzoberfläche aufgewölbt und dabei von dem Korn abgetrennt, welches vermutlich bei der Probenahme im Wandputz stecken blieb. Am linken Bildrand der Abb. 18 (s. Pfeil) ist zu sehen, daß sich die Gipstafeln nicht mit der Calcitmatrix verzahnt, sondern eine scharfe Grenzschicht ausgebildet haben. Wie schon im Falle der Gipskrusten oberhalb und zwischen den Tünchelagen des Neuputzes (vgl. S. 34) hängt ein Verzahnen der Gipskristalle mit der Calcitmatrix von dem Grad der Karbonatisierung des Kalkes ab. Sind die

³ Der Abbindevorgang eines Kalkputzes:

Nach EBERHARD (1991) werden durch die alkalische Kalkmilch $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ Quarzkörner oberflächlich angelöst bzw. angeätzt (die hier in den Untersuchungen vielfach beobachteten Ätzfiguren an Quarzen lassen auf einen Anlösevorgang schließen). Es bilden sich CSH-Phasen $[\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{OH})_x]$, welche durch ihren strahlig-stengeligen Habitus einen größeren Raum um das Quarzkorn beanspruchen. Die CSH-Phasen reagieren mit dem CO_2 der Luft zu Calcit $[\text{CaCO}_3]$, dessen Volumen kleiner ist als das der CSH-Phasen. Es entsteht ein Hohlraum, in welchem nachträglich Salze kristallisieren können. Zusätzlich bildet sich amorphes SiO_2 , welches in der Feuchtigkeit im Porenraum abwandert.

Abb. 16: Kristallisation einer kompakten Gipskruste (G) im Hohlraum zwischen Putzmatrix (Cc) und Quarzkorn (Qz).

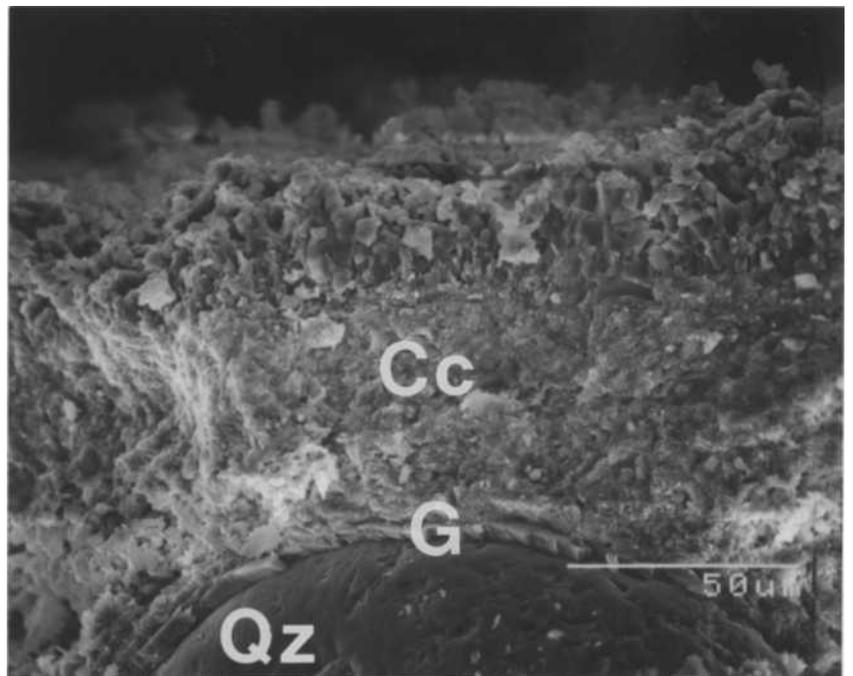


Abb. 17: Vergrößerte Darstellung des Spaltes: Gipstafeln zwischen Quarzkorn und Calcitmatrix. Gips wächst in die Calcitmatrix hinein.

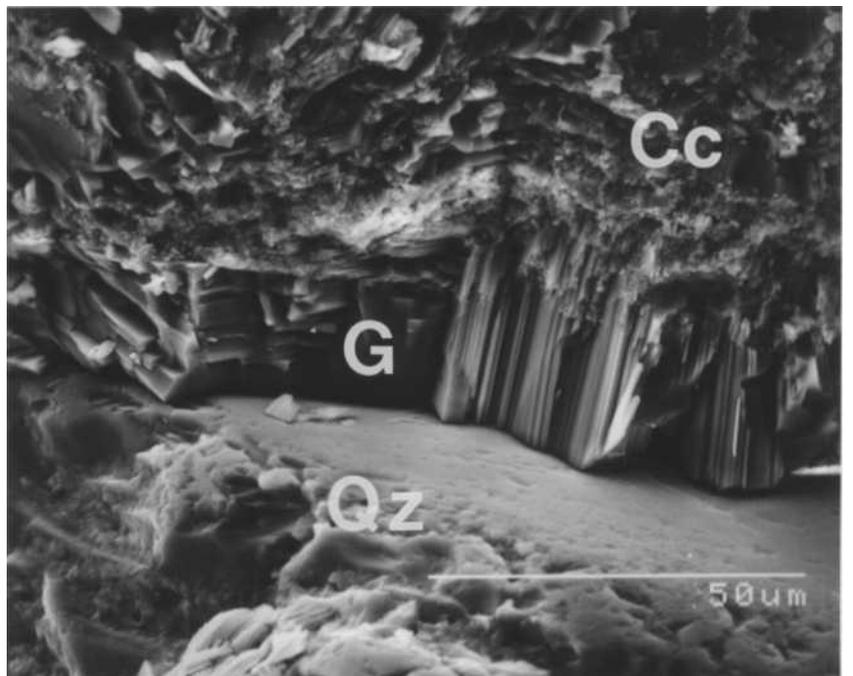
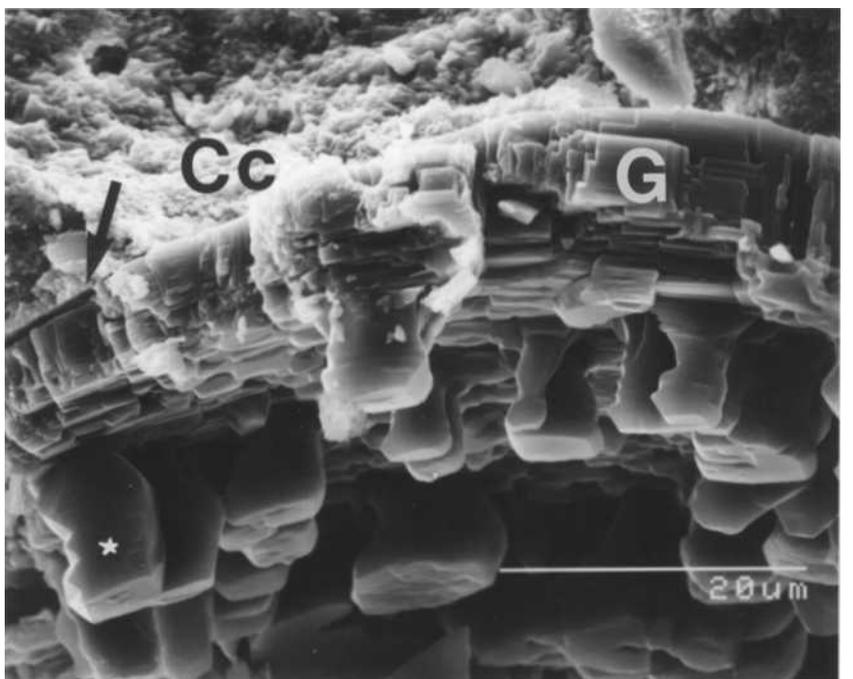


Abb. 18: Fortgeschrittenes Stadium der Gipskristallisation. Gipswhisker haben die Putzoberfläche (Cc) gegen das Zuschlagkorn (nicht im Bild) emporgehoben.



Gipskristalle mit der Kalkmatrix verwachsen (wie in Abb. 17), befand sich zumindest zum Zeitpunkt des Kalkauftrages eine salzhaltige Lösung in der Wand, die durch die Ausscheidung von Salz die Bildung einer Kalksinterschicht um die Quarzkörner verhinderte.

Die Orientierungsbestimmung der Längsachse der **Gipswhisker** mittels des Lichtmikroskopes war nicht möglich aufgrund der geringen Dimensionen der Whisker. Die Faserachse von säulenförmigem Gips wurde von SCHMIDT (1911) mittels optischer Untersuchungen an einer Vielzahl von natürlichen und künstlich erzeugten Fasern bestimmt. Er zeigt, daß die natürlichen "feinen, seidenglänzenden Fasern" parallel zur c-Achse gestreckt sind. Die künstlich von SCHMIDT (1911) durch eine Reaktion von Na_2SO_4 mit CaCl_2 in wässriger Lösung in einem Tonzylinder gezüchteten Gipsfasern weisen ebenfalls eine Orientierung parallel zur c-Achse auf. SCHMIDT (1911) fand die experimentell gebildeten Gipsfasern durch die Flächen (110), (111) und (010) begrenzt. Bei den natürlichen Gipsfasern konnte er keine Begrenzung durch ebene Flächen beobachten.

Zur Bestimmung der Faserachse der in den Proben der Kirche in Eilsaum gefundenen Gipswhisker werden die beobachteten Formen (Flächen) der Whisker in den REM-Bildern mit bekannten Wachstumsformen des Gipses sowie Literaturangaben (z.B. SCHMIDT 1911) verglichen und folgendermaßen interpretiert. Aufgrund der starken Anlösungserscheinungen und des Wachstums gegen ein Hindernis (Korn) sind bei den Kristallen der Wandproben der Kirche in Eilsaum nur wenige Kristallflächen vorhanden. Möglicherweise haben die natürlichen Gipsfasern bei SCHMIDT (1911) ebenfalls durch Anlösungsprozesse ihre Kristallflächen verloren. Der mit * gekennzeichnete Whisker in Abb. 18 zeigt als einziger die wahrscheinliche, ausgeprägte Fläche (010) in der Ansicht, sodaß für die Gipswhis-

ker der Abb. 18 von einer Streckung parallel zur c-Achse ausgegangen werden kann. Weiterhin gibt die Biegung der Whisker (z.B. der mit * gekennzeichnete) einen Hinweis auf ihre Orientierung. Die Biegung der Whisker kann nach HINTZE (1930), aufgrund der Translationsfähigkeit von Gips, durch Druck hervorgebracht worden sein. Die Translationsfähigkeit von Gips beruht auf seiner ausgeprägten Schichtbauweise (vgl. den strukturellen Aufbau in Abb. 8): die parallel (010) liegenden Schichten der Sulfattetraeder werden lagenweise von Wassermolekülschichten abgelöst. Ein nach [001] gestreckter prismatischer Kristall kann daher parallel der c-Achse aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindung der parallel dieser Achse liegenden Wassermolekülschichten durch geringen Kraftaufwand gebogen werden (Fingerdruck). Ein weiteres Beispiel für die Streckung der Gipswhisker parallel der c-Achse zeigt der säulenförmige Kristall in Abb. 19. Es handelt sich erneut um die Kristallisation von Gips in einem Hohlraum zwischen Zuschlagkorn (Quarz) und Putzmatrix im Neuputz. Der Pfeil kennzeichnet die (einzige) Säule, an deren Anfang deutlich der tafelige Habitus in die gestreckte Form übergeht.

Die Gipswhisker der Wandproben zeigen Streifen und Einbuchtungen senkrecht zu der (vermutlichen) c-Achse. Nach HINTZE (1930) repräsentieren diese häufig vorkommenden Streifen und Einbuchtungen Wachstums- oder Anlösungsphasen. Die an der Basis der Whisker häufig auftretenden Sockel (in Abb. 19 die Verbreiterung der Basis am Quarzkorn) hängen nach BORCHARDT-OTT & BLASCHKE (1969) "mit der Endphase des Wachstums zusammen: Bei genügender Stoffzufuhr pro Zeiteinheit (Phase des schnellsten Längenwachstums) sprießt zunächst ein massiver Whisker aus der Lösungshaut hervor. Läßt der Stofftransport nach, tritt in der anschließenden Phase kein Längenwachstum mehr auf. Es kommt zur peripheren Materialablagerung, d.h. zur Sockelbildung."

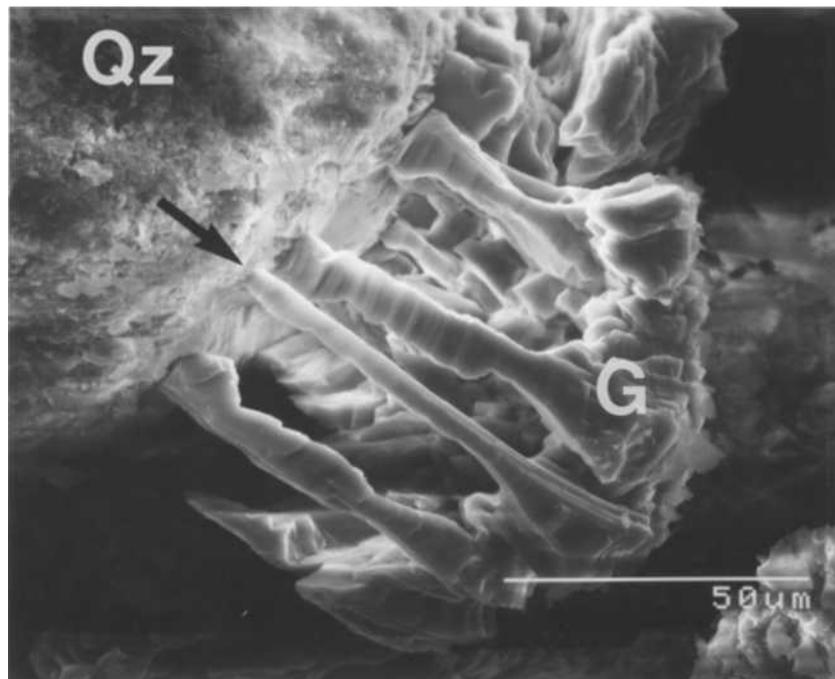


Abb. 19: Kristallisation von Gips (G) im Hohlraum zwischen Quarz (Qz) und Putzmatrix (Cc). Der Pfeil kennzeichnet die Gipssäule mit den Kristallflächen (010) und (110). Die Säulenachse bildet c.

Gipswhisker konnten in einem Laborexperiment auf einem Kalkputz gezüchtet werden. Bei der Laborprobe handelt es sich um einen mittelalterlichen Backstein (aus Eilsium), der mit einem Gemisch aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Quarzsand oberflächlich bestrichen und in einer Atmosphäre von ca. 75% RF (über einer NaCl-Lösung) bei ca. 20°C in eine gesättigte Gipslösung gestellt wurde. Auf der Oberfläche des Kalkputzes bildeten sich sehr vereinzelt u.a. die in Abb. 20 und Abb. 21 dargestellten Gips-Whisker aus. In Abb. 20 kann von anfänglich eher isometrischen Formen des Whiskers ein Übergang in ein Säulenwachstum beobachtet werden. Die Flächen des Whiskers sind nicht eindeutig identifizierbar. Dagegen zeigt der

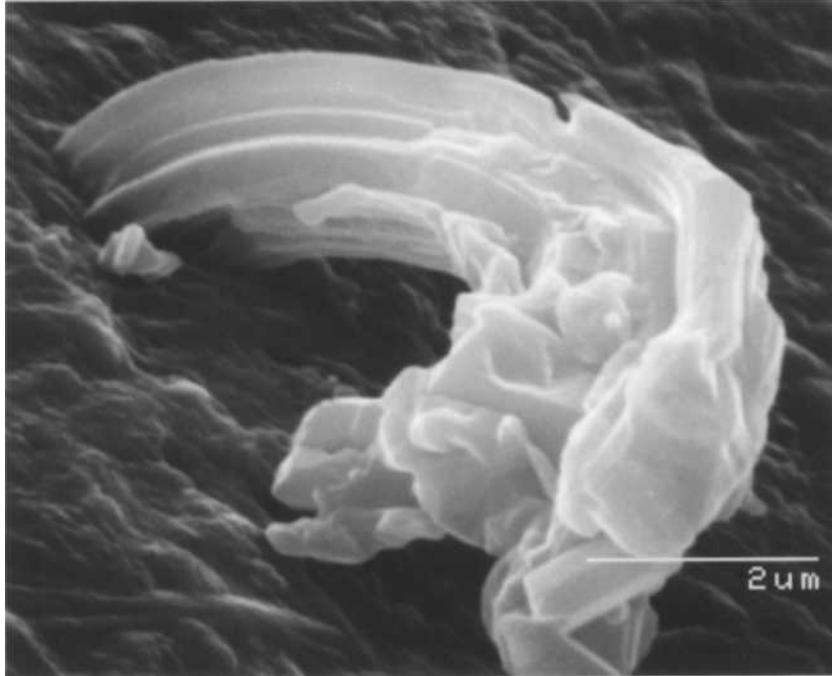


Abb. 20: In einem Laborexperiment gezüchteter Gips-Whisker auf der Oberfläche eines Kalkputzes.

Whisker in Abb. 21 mit der breiten Fläche an der Basis eindeutig die Begrenzungsfläche (010). Auch hier bildet c die Faserachse, welche im Verlauf des Whiskerwachstums graduell ihre Richtung ändert. In JENNINGS (1971) sind derartige Änderungen der Wachstumsrichtung für Stalaktiten aus Calcit (Höhlenformationen) auch entgegen der Schwerkraft beschrieben worden. Eine Begründung für die Richtungsänderungen wird nicht gegeben. Sicherlich ist die Wachstumsrichtung auch abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit, wie dies BORCHARDT-OTT & KLEBER (1959) für 13 verschiedene anorganische Salzkristalle (nicht für Gips) beschrieben haben. Sie fanden dünne ($0.5-40\mu\text{m}$) gerade Whisker bei einer langsamen Verdunstung und dünne "wollartige" und "gekräuselte" Whisker bei

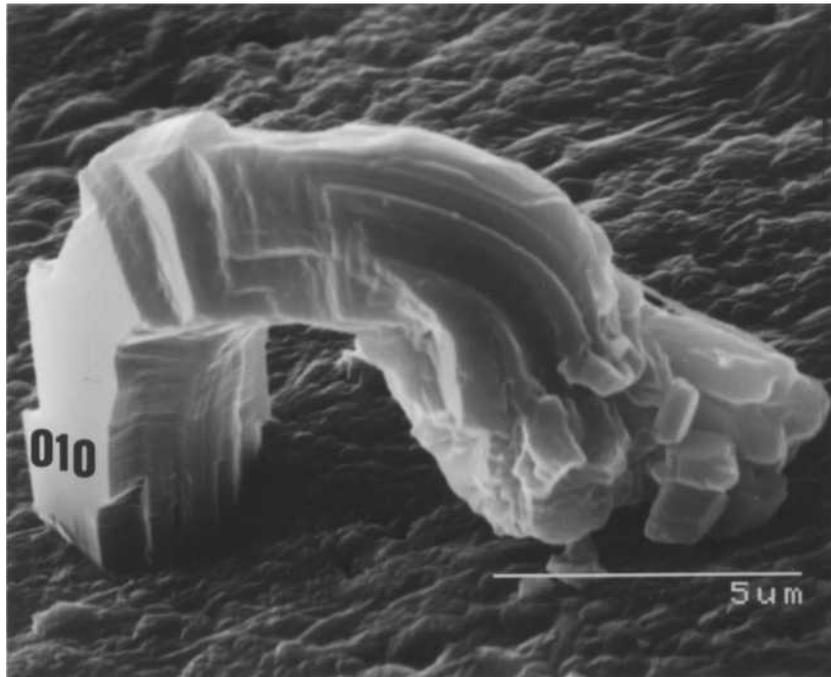


Abb. 21: Im Laborexperiment gezüchteter Whisker mit der Faserachse c . Die ausgeprägte Fläche senkrecht zum Substrat wird als (010) interpretiert.

schneller Verdunstung des Lösungsmittels. Eine Erklärung für die unterschiedliche Ausbildung der Fasern könnte, vergleichbar den Bedingungen für Skelettwachstum, in der Anlagerungswahrscheinlichkeit der Ionen an "ideale" oder nicht ideale Gitterplätze in Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit liegen.

Das Wachstum der hier gezüchteten Whisker wird folgendermaßen erklärt. Die Kristallisationsbasis bildeten lokale Tropfen von Restlösung an der Oberfläche des Kalkputzes. Mit zunehmender, in einer relativen Luftfeuchte von ca. 75% langsamer Verdunstung schieden sich entsprechend dem Modell von ZEHNDER & ARNOLD (1988) (S. 20) Whisker aus. Entsprechend

der Bildung einer Faserkruste (SCHMIDT 1911) wird auch für die Gipswhisker von einem Wachstum von der Basis ausgegangen. Die Whisker erreichen durch die graduelle Richtungsänderung ihrer Faserachse eine stark gebogene Form. Die Ursache für die Richtungsänderung ist nicht bekannt. Es kann nicht gesagt werden, ob es sich bei den vorgestellten Whiskern um Ein- oder Polykristallite handelt. SCHWARZ (1992) beobachtete an Streupräparaten von Gipswhiskern aus Wandputzproben der "Alten Kirche" in Idensen, daß die Whisker in überwiegender Mehrzahl einkristallin ausgebildet sind.

Es wird ein **Modell zur Aufwölbung der Oberfläche durch die Kristallisation von Gipswhiskern im Putzinneren** vorgestellt. In Wandproben beobachtete Gipswhisker fanden sich ausschließlich in Kontakt zu Quarzkörnern im Inneren des Putzes unterhalb von Trockenrändern. Dieser sehr eingeschränkte Kristallisationsort der Gipswhisker wird auf speziell benötigte Bildungsbedingungen zurückgeführt. Zur Erklärung des Wachstums der Gipswhisker im Putzinneren werden folgende Annahmen bezüglich der Feuchteverhältnisse im Putz getroffen. Generell ist davon auszugehen, daß die Poren und Kapillaren des Wandputzes nach einer Periode großer Feuchtezufuhr (z.B. anhaltender Regen) mit einem calciumsulfathaltigen Lösungsfilm ausgekleidet sind. Auch der durch den Abbindeprozeß des Kalkputzes hervorgerufene Spalt zwischen Quarzkorn und CalcitmatriX ist mit Lösung ausgekleidet oder vollständig gefüllt. Konzentriert sich die Lösung durch Verdunsten auf, scheiden sich in einem ersten Stadium, innerhalb eines größeren Volumens von Salzlösung, Gipstafeln zum Teil senkrecht zur Kornoberfläche und massige Kristalle ab (vgl. Abb. 16). Diese Erstausscheidungen des Gipses bilden eine zusammenhängende Kruste und wachsen in einem engen Kontakt zur Putzmatrix. Ist diese noch nicht vollständig karbonatisiert, verzahnen sich die Gipskristalle mit der

Putzmatrix (Abb. 17). Einige Gipskristalle weisen zusätzlich einen Kontakt zum Quarzkorn auf. Durch die hohe Verdunstungsrate am Trockenrand des Feuchtefilmes entsteht ein kapillarer Sog, der Lösung aus dem Putzinneren an die Wandoberfläche befördert. Hierdurch kann es zu einer schnellen Abnahme der Lösungsmenge im Spalt zwischen Korn und Calcitmatrix kommen. Das Korn stellt ein für migrierende Lösungen undurchlässiges Substrat mit einer nicht porösen Oberfläche dar. Im Gegensatz zu der calcitischen Tünche oder der Putzmatrix kann die Lösung nicht in Kapillaren und Poren festgehalten werden und ein über längere Zeit konstantes Feuchtemilieu unabhängig vom Umgebungsklima schaffen. Hierdurch werden die Bildungsbedingungen für Whiskerwachstum, nach ZEHNDER & ARNOLD (1988) ein sehr trockenes Substrat mit lokalen Restlösungen, im Porenraum geschaffen. Die Restlösung kristallisiert an den Kontaktstellen der Gipskruste mit dem Quarzkorn in Form von Whiskern. Wie für die Salzkrusten wird auch hier ein Wachstum der Gipssäulen von ihrer Basis (am Quarzkorn) vorausgesetzt. Hierfür spricht die beobachtete Sockelbildung am Quarzkorn, die sich aus der peripheren Anlagerung von Material aus dem nicht mehr zum Wachstum einsetzbaren Lösungsrest ergibt. Bei der Kristallisation der Whisker handelt es sich vermutlich um eine schlagartige Ausscheidung von Salz, wie sie auch PUCHNER (1917) beobachten konnte. Bei Kristallisationsversuchen von NaCl-Nadeln auf feinem Sandboden war er überrascht durch das "mit einer gewissen Plötzlichkeit sich betätigende Hervorbrechen von in kurzer Zeit 1.5cm lang werdenden Salznädelchen, das gewissermaßen an das Aufgehen einer leicht keimenden Sämerei erinnert."

Durch den Wachstumsdruck der Gipswhisker wird die aufliegende Putzschicht gegen das Korn emporgehoben (TENNIKAT & JOHANNES 1991). Die Graphik in Abb. 22 zeigt den Aufwölbungsprozeß schematisch und verdeutlicht die fortschreitende Zerstörung der Putzoberfläche durch Gipskristallisation. Bei

RÖSCH & SCHWARZ (1991) ist ein vergleichbarer Schadensablauf anhand von Dünschliffuntersuchungen beschrieben.

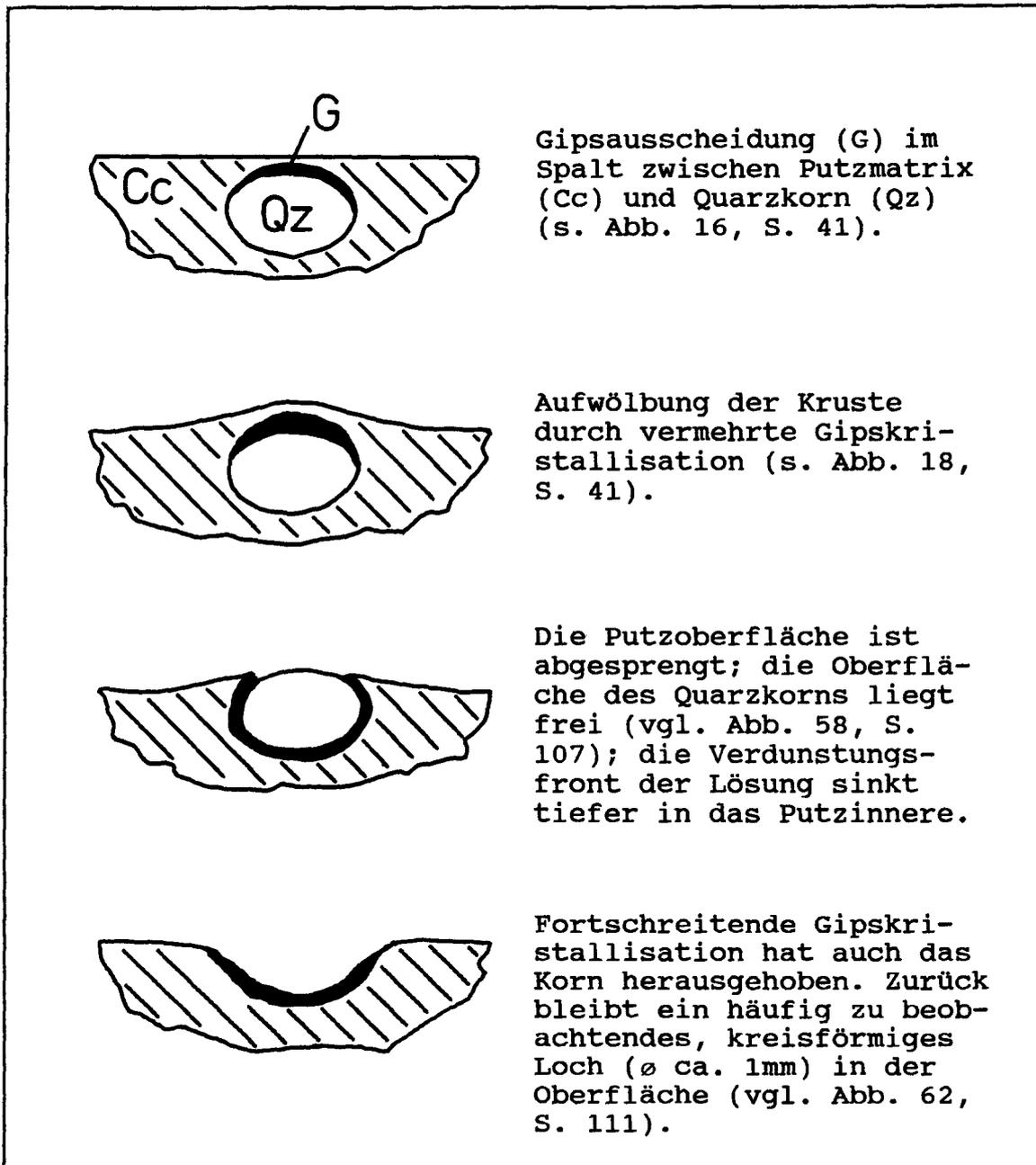


Abb. 22: Schematische Darstellung der Aufwölbung einer Putzoberfläche und deren Zerstörung durch Gipskristallisation.

c) Im Vergleich zu den makroskopisch sichtbar veränderten Wandbereichen des Feuchtefleckens wurden benachbarte, **"scheinbar intakte" Oberflächen des Wandputzes** als Referenzprobe untersucht. Sie sind ebenfalls mit Salzausblühungen belastet. Die rasterelektronenmikroskopische Ansicht der übertünchten Putzoberfläche zeigt Abb. 23. Die Oberfläche

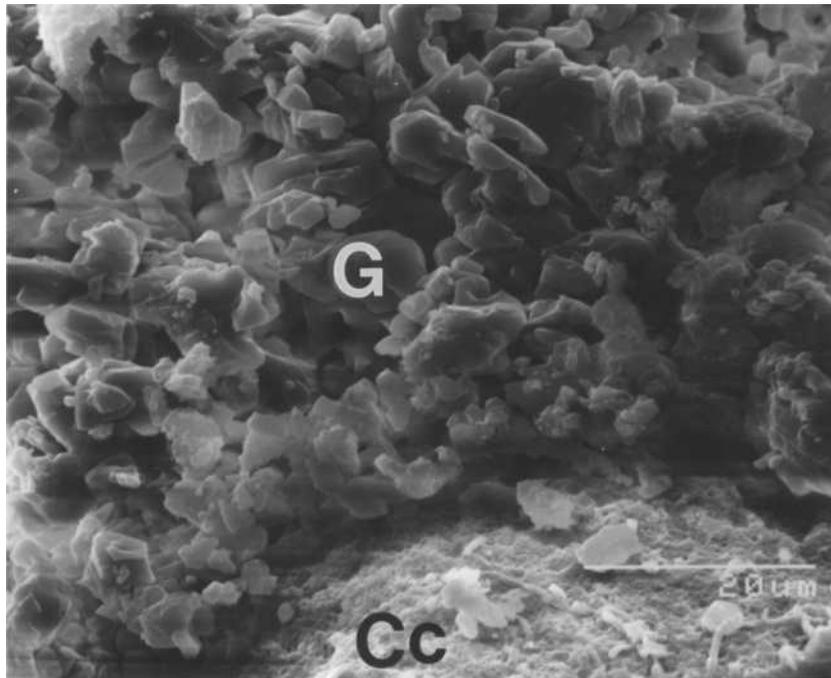


Abb. 23: Aufsicht auf die Tüncheoberfläche (Cc). Die oberen Dreiviertel des Bildes sind von Gipsausblühungen (G) bedeckt.

ist mit einer ca. 40µm dicken Schicht von Ausblühungen in Form kleiner Gipskristalle in einem lockeren Verband belegt. Im rechten unteren Bildteil befindet sich die Oberfläche der Kalktünche. Die Ausblühungen auf der neuverputzten Wandoberfläche zeigen, daß die Zuwanderung von calciumsulfathaltiger Lösung nicht nur an den markanten Punkten der Feuchteflecken, sondern großflächig auf der gesamten Wand erfolgt. Die abdichtenden Maßnahmen der Restaurierung (z.B. Grundfeuchte-

sperre) konnten nicht verhindern, daß salzhaltige Lösung, vermutlich über den Putz als Feuchtebrücke, nach oben steigt und großflächig an der Wandoberfläche kristallisiert.

4.1.1 Diskussion der Bildungsbedingungen des Feuchtefleckens

Die Feuchteflecken resultieren aus dem Eintreten und der Ausbreitung salzhaltiger Lösung in die äußersten Putzschichten und der unterschiedlichen, milieubedingten Kristallisation des Gipses. Es wird angenommen, daß die Quelle der Salzlösung punktförmig ist und sich in der Wand befindet. Etwa im Zentrum des Feuchtefleckens könnte z.B. ein Fugenschnitt als Austrittsöffnung fungieren. Die Wandoberfläche wird um die Austrittsöffnung herum durch aus der Wand heranwandernde calciumsulfathaltige Lösungen stark durchfeuchtet. Die Ausbildung mehrerer Trockenränder deutet auf eine mehrmalige starke Durchfeuchtung, evtl. durch Eindringen von Wasser nach heftigen Regenfällen hin. Der unterschiedliche Habitus der Gipskristalle deutet auf verschiedene Bedingungen während der Kristallisation hin.

Im Trocknungsverlauf von Feuchteflecken wird durch Verdunstung von Wasser am Filmrand ein Konzentrationsgradient geschaffen, der zu einem horizontalen und vertikalen Lösungstransport in Richtung der Verdunstungszone an der Wandoberfläche (Trockenrand) führt. Auf der Wandoberfläche bilden sich feinporöse, krustenbildende Gipspusteln aus isometrischen und prismatischen Kristallen. In den tiefer liegenden Putzschichten erfolgt die Kristallisation von Gipstafeln und -whiskern, die für die Aufwölbung der Oberfläche am Trockenrand verantwortlich sind. Der Innenbereich des Feuchtefleckens bleibt über einen längeren Zeitraum stark durchfeuchtet (PÜHRINGER 1983), daher scheiden sich hier zum Teil idiomorphe Gipstafeln, eingebettet in eine größere Lösungsmenge, ab und bilden eine massive Kruste aus. Die Oberfläche dieser

massiven Kruste ist durch die länger anhaltende Feuchtigkeit angelöst und versintert. Die Abb. 24 skizziert schematisch einen Querschnitt L_1 - L_2 durch einen Feuchtfleck (vgl. L_1 - L_2 Schnitt in Abb. 9, S. 32) und zeigt die Kristallformen von Gips im dunklen Innenbereich (a) und in einer Detailskizze die Aufwölbung der Putzmatrix am Trockenrand (b_1 , b_2).

Während des Untersuchungszeitraumes (1989–1991) konnte eine makroskopisch fortschreitende Gipskristallisation in den Feuchtflecken nicht beobachtet werden. Die durch die Probennahmen verletzten Oberflächen zeigen keine neuen Salzausscheidungen. RÖSCH et al. (1990a) beobachteten an salzbelasteten Putzoberflächen in derselben Kirche gegenteiliges. Sie fanden neue Salzausblühungen (meist Natriumsulfat) insbesondere an Stellen im Neuputz, die infolge einer Probenahme eine verletzte gips- oder calcithaltige Krustenoberfläche aufwiesen. Die unterschiedlichen Beobachtungen deuten auf nicht gleichmäßig im Sockelbereich der Wand verteilte Salzlösungen hin.

4.1.2 Zusammenfassung zu den Gipskrusten im Neuputz

Die Kristallisation von Gips an Wandflächen wurde an einem Beispiel aus dem Neuputzbereich studiert. Aufgrund der veränderten Lichtbrechung infolge der Ausscheidung von Gips in der Putzmatrix wird die Wandoberfläche verdunkelt. Es konnte aufgrund der an der Wand sichtbaren Geometrie der Gipsausscheidungen (Feuchtfleck) auf die bekannten Kristallisationsabläufe beim Eintrocknen eines Lösungstropfens zurückgegriffen werden. Als Interpretationshilfe für die beobachteten Morphologien der Gipsausscheidungen wurde das Modell von ZEHNDER & ARNOLD (1988) angewandt. In dem untersuchten Feuchtfleck werden tafelförmige, isometrische und

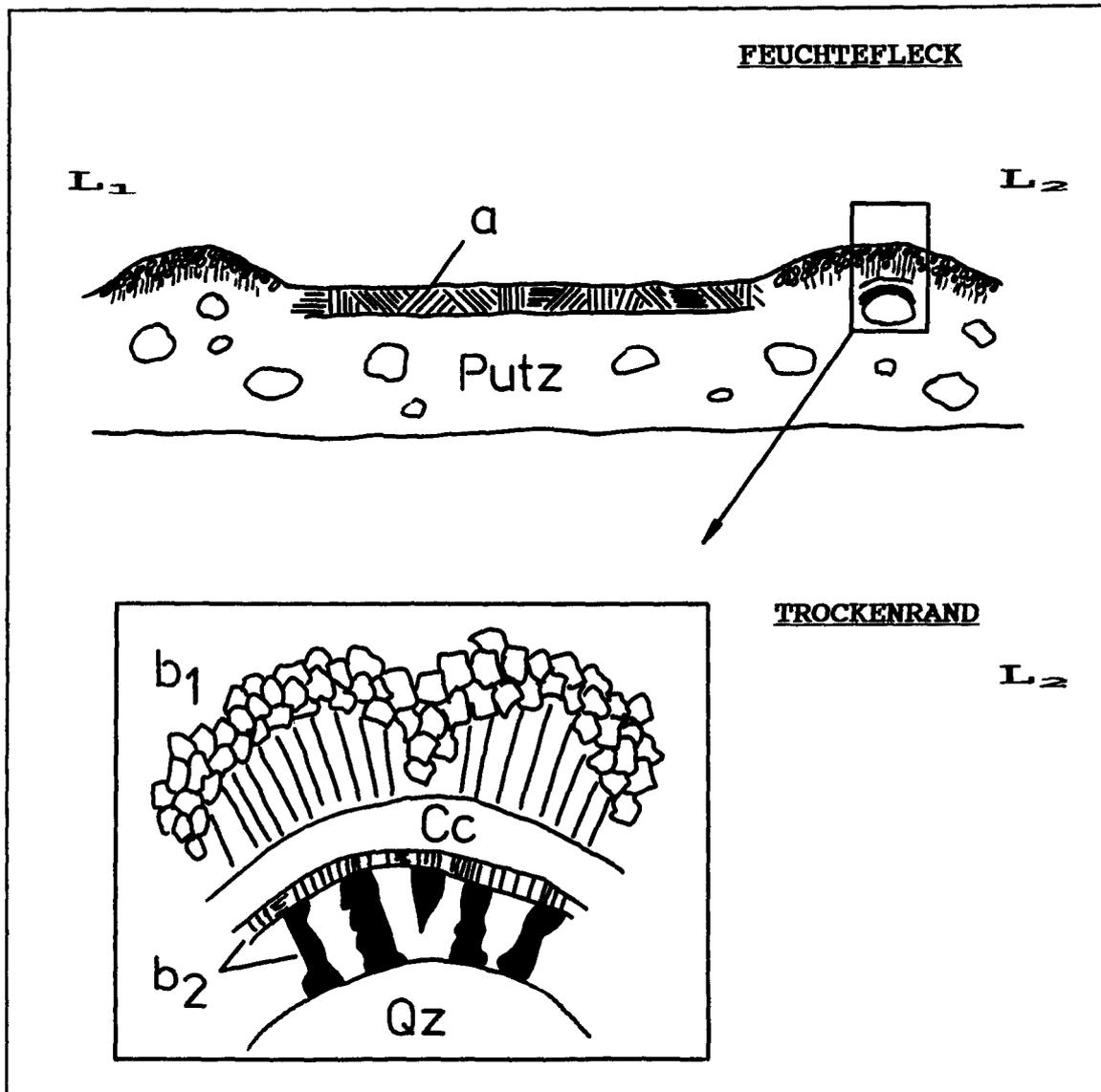


Abb. 24: Schematische Darstellung eines Feuchtfleckens im Querschnitt (L_1 - L_2 Profil, vgl. Abb. 9, S. 32) und Detailvergrößerung der Aufwölbung von Putzmatrix am Trockenrand.

- a** Massive Kruste aus Gipstafeln im Innenbereich
- b₁** Gipsnusteln aus isometrischen und prismatischen Kristallen am Trockenrand (vgl. Abb. 15, S. 38)
- b₂** Gipstafeln und -säulen im Spalt zwischen Quarzkorn (Qz) und Calcitmatri (Cc) (vgl. Abb. 18, S. 41)

prismatische Formen von Gips in Abhängigkeit vom Kristallisationsort an der Wand beobachtet. Eine Zwillingsbildung von Gips wurde in keinem Fall gefunden. Die Morphologien lassen sich nach dem Modell von ZEHNDER & ARNOLD (1988) mit den zu vermutenden Bildungsbedingungen korrelieren. Auf der Putzoberfläche werden infolge des stark durchfeuchteten inneren Bereiches des Feuchtefleckens tafelförmige Gipskristalle beobachtet, die eine an der Oberfläche versinterte Kruste bilden. Am Trockenrand des Feuchtefleckens finden sich Pusteln, die aus einer oberen Lage isometrischer Kristalle und im Inneren aus säulenförmigen Gipsen aufgebaut sind. Die unterschiedliche Morphologie der Gipskristalle innerhalb der Pusteln wird auf die abnehmende Substratfeuchte während des Trocknungsverlaufes des Feuchtefleckens zurückgeführt. Einen zusätzlich zur Wandoberfläche bevorzugten Kristallisationsort im Wandinneren stellt der Spalt zwischen dem Zuschlagkorn (Quarz) und der Putzmatrix dar. Hier wird die Putzmatrix durch die Kristallisation des Gipses emporgehoben und zerstört. Im Verlauf dieses Prozesses ändert der Gips seine Morphologie von einem massigen bis tafelförmigen Habitus zu einem Whiskerwachstum. Die Morphologieänderung wird auf die abnehmende Lösungsmenge während des Trocknungsverlaufes des Feuchtefleckens zurückgeführt. Es konnte anhand von verglichen bekannter Wachstumsformen von Gips mit Whiskern, die in Laborexperimenten gezüchtet wurden und Whiskern aus Wandproben die Faserachse c bestimmt werden. Die dominante (010)-Fläche wird bei den Gipswhiskern teilweise ausgebildet.

4.2 RÄUMLICHE ORIENTIERUNG DER GIPSTAFELN

Die Gipskrusten des Innenbereiches von Feuchteflecken werden aus senkrecht zur Wandoberfläche stehenden Gipstafeln aufgebaut, deren dominierende Kristallfläche (010) einen schiefen Winkel zur Wandoberfläche bildet (vgl. Abb. 12, S. 36). In gesonderten Untersuchungen sollte ermittelt werden, ob eine möglicherweise definierte Orientierung der (010)-Fläche der Gipstafeln im Raum vorhanden ist. Zeigen die Tafelflächen eventuell stets eine Neigung zum Fußboden oder zum Dach der Kirche, so könnte z.B. die Gravitation während der Kristallisation eine Rolle gespielt haben. Zur Klärung dieser Fragen wurden aus einem vergipsten Wandbereich (Feuchtefleck) bezüglich den Raumrichtungen orientierte Proben entnommen. Die Proben wurden allseitig mit dem Skalpell von der umgebenden Wandfläche getrennt und mit Klebstoff auf einer Plastikfolie fixiert. Somit blieb die räumliche Orientierung der Proben erhalten und konnte bei der Probenpräparation für das Rasterelektronenmikroskop berücksichtigt werden.

In Abb. 25 ist ein Querbruch einer Probe aus dem dunklen Innenbereich eines Feuchtefleckens dargestellt. Die äußersten ca. 100 μ m der Putzoberfläche sind stark mit Gipstafeln durchsetzt. Die überwiegende Mehrheit der Tafeln bildet einen Winkel von etwa 40°-70° zur Wandoberfläche. Die Abb. 26 zeigt eine Vergrößerte Ansicht der Gipstafeln.

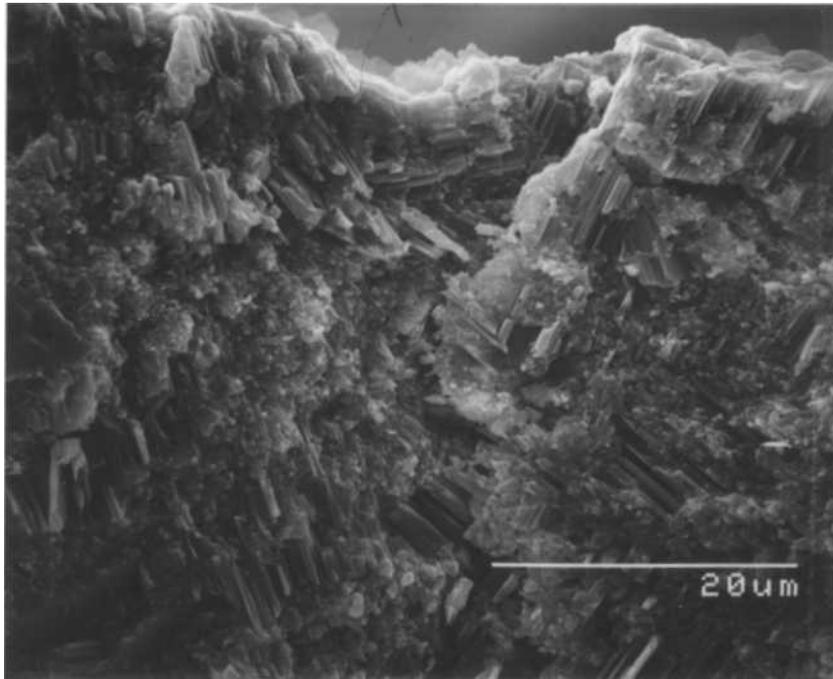


Abb. 25: In einem Winkel zwischen 40° und 70° zur Wandoberfläche kristallisierte Gipstafeln im Neuputz.

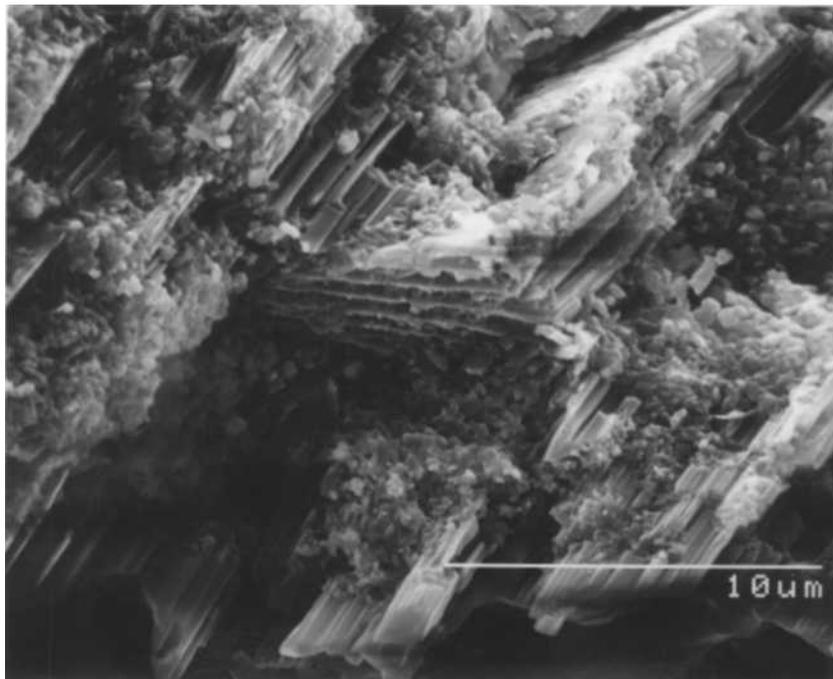


Abb. 26: Vergrößerte Aufnahme von Gipstafeln, die in einem Winkel zwischen 40° und 70° zur Wandoberfläche kristallisiert sind.

4.2 Räumliche Orientierung der Gipstafeln

Es wurde eine Vielzahl von Proben aus unterschiedlichen Bereichen eines Feuchtefleckens untersucht. Die in einem schiefen Winkel zur Wandoberfläche gewachsenen Gipstafeln weisen mit der Tafelfläche (010) sowohl nach oben zum Kirchendach als auch nach unten zum Fußboden und nehmen ebenso alle dazwischenliegenden Richtungen ein.

Die Untersuchungen ergeben, daß keinerlei systematische räumliche Orientierung der krustenbildenden Gipstafeln im Putz vorliegt.

4.3 LABOREXPERIMENT ZUR KRISTALLISATION VON GIPS IN EINER KALKMATRIX

In Wandproben gefundene Gipskristalle befanden sich häufig innerhalb bzw. an der Oberfläche von Kalkputz- oder Kalktüncheschichten. Hierbei hat die Kristallisation von Gips innerhalb der Kalkmatrix zu keiner Aufwölbung des Putzes geführt. Die Gipskristalle scheiden sich in erster Linie in dem großen Porenraum des Putzes aus, wobei es vermutlich ebenfalls zu einer Umwandlung von Calcit in Gips kommt. Im Widerspruch zu TINTORI (1963) und SAYRE & MAJEWSKI (1963) findet durch die Umwandlung der Calcitmatrix in Gips keine "Pulverisierung der Oberfläche" statt.

Für die Durchführung des Versuches wurde die Oberseite einer Backsteinprobe aus Eilsum mit einer Kalkmilch in einer Stärke von ca. 1mm bestrichen. Die Kalkmilch wurde aus einem Gemisch von gebranntem Kalk und dest. Wasser hergestellt. Die präparierte Probe wurde für 1 Monat mit dest. Wasser feuchtgehalten und konnte unter Laborbedingungen zumindest oberflächlich karbonatisieren. Anschließend wurde die Probe zu 1/4 in eine gesättigte Gipslösung getaucht. Verdunstete Lösung wurde stets aufgefüllt. Die Versuchsdauer betrug 7 Monate, von Mai bis November 1991. Im Labor herrschte innerhalb dieser Zeitspanne eine wechselnde relative Luftfeuchte von ca. 70-80% in den Sommermonaten bis ca. 40% im Winter bei durchschnittlich 15-20°C.

Der Probekörper zeigte keine makroskopisch erkennbaren

Gipsbildungen auf der Oberfläche der Kalkschicht. Im Rasterelektronenmikroskop verdeutlicht der Querbruch der Probe eine ca. 400µm mächtige Durchsetzung der Kalkschicht mit Gips an der Grenze zum Backstein (Abb. 27). Die sehr großen Gipstafeln stehen, in Übereinstimmung mit den Befunden in Wandproben, teils parallel, teils in einem schiefen Winkel zur Oberfläche. Die obersten ca. 70µm der Kalkschicht sind nicht vergipst, der Kalk ist stark versintert und zeigt sehr große Hohlräume. Die hohen Verdunstungsraten in der teilweise sehr trockenen Atmosphäre führten zu einem Zurückweichen der Kristallisationsfront des Gipses in die Probe. In der Ausschnittsvergrößerung (Abb. 28) ist eine durch den Querbruch freigelegte Gipstafel, welche ehemaliges Calcitmateriale eingeschlossen hat, dargestellt. Das Wachstum der Gipskristalle erfolgt innerhalb der porösen Calcitmatrix, die schließlich völlig eingeschlossen werden kann. Ein Verdrängen des Kalkputzes durch Gipskristallisation wurde nicht beobachtet, daher wird eine Umwandlung des Calcits bzw. des noch nicht karbonatisierten Calciumhydroxids in Gips nicht ausgeschlossen.

Die Laborexperimente verdeutlichen, daß durch eine tafelförmige Gipskristallisation in der Putzmatrix keine Aufwölbung oder gar "Pulverisierung" der Putzoberfläche stattfindet, sondern die Gipskristalle bevorzugt den Porenraum des Putzes füllen. Zusätzlich wird vermutlich durch sulfathaltige Lösungen Calcit aufgelöst und Gips ausgeschieden. Dieser viel Feuchtigkeit benötigende Vorgang kann daher nicht zu der von TINTORI (1963) und SAYRE & MAJEWSKI (1963) beobachteten Pulverisierung der Malschicht (vgl. S. 28) geführt haben. Vielmehr wird die Kristallisation von isometrischen Kristallen auf der Putz- oder Malschichtoberfläche, infolge eines trockeneren Substrates, für die pulverförmige Erscheinung verantwortlich gemacht.

gipsfreie
Calcitlage →

mit Gips-
tafeln
durchsetzte
Calcitlage →

Backstein →

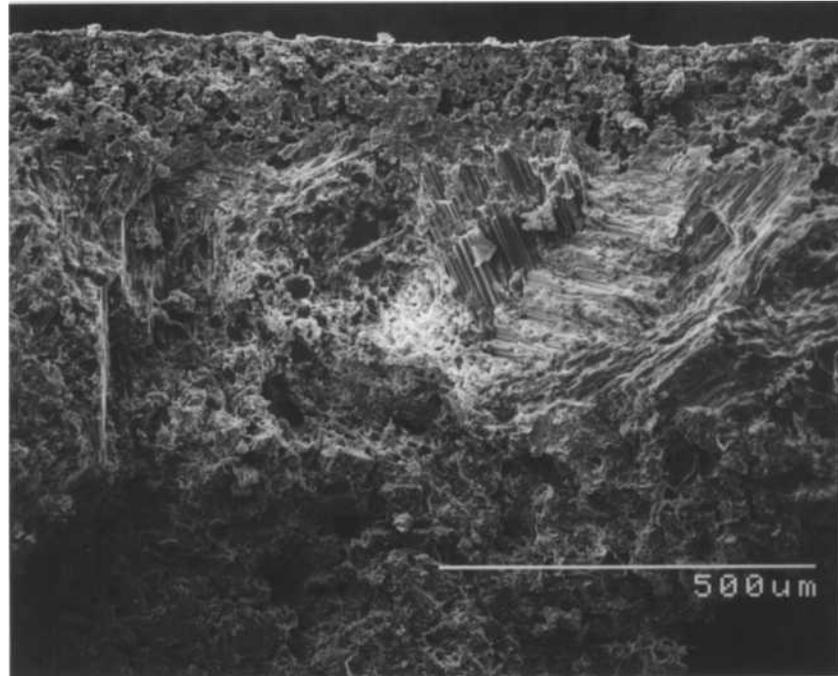


Abb. 27: Massive Gipsbildungen in der Kalkschicht an der Grenze zwischen Backstein und Kalkschicht. Querbruch.

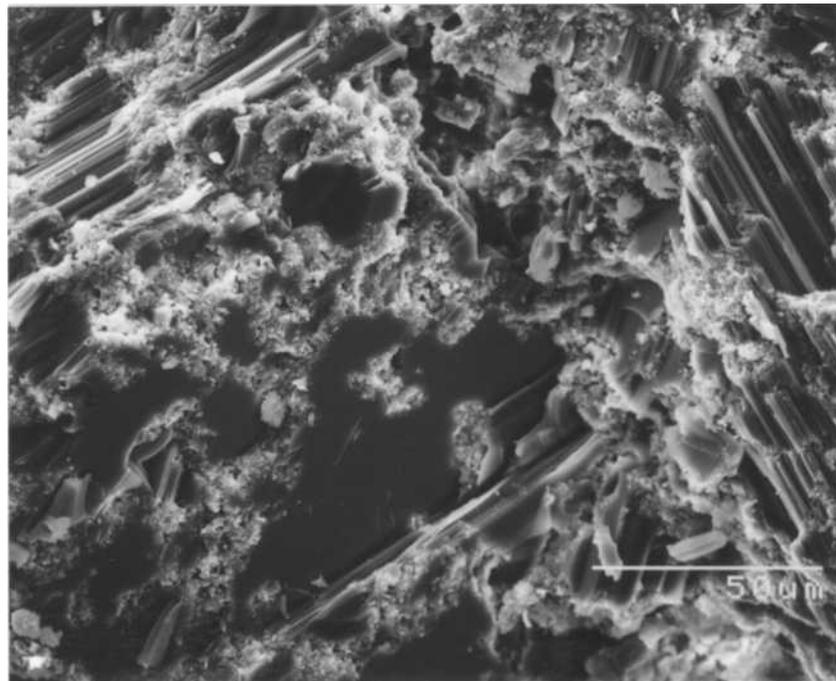


Abb. 28: Ausschnitt der Probe in Abb. 27. Die Gipstafeln schließen Kalkmatrix ein.

4.4 GIPSKRUSTEN IM ALTPUTZ

Die romanischen Wandmalereien in der Apsis der ev.-ref. Kirche in Eilsum sind sehr stark von einem restlosen Zerfall bedroht. Es können unterschiedliche Schadensphänomene an den aufgehenden Apsiswänden und in der Kalotte⁴ beobachtet werden.

Die Malereien der Apsiskalotte hängen nach MATTEINI & MOLES (1991) nur noch wie "loser Staub" an der Wand. Es wurden lokal die Salze Calcium- und Natriumsulfat gefunden, die jedoch kaum zu der flächenhaften Pulverisierung der Malerschichten geführt haben können. Den Autoren zufolge ist hierfür eine großflächige Restaurierung mit einem "acrylic polymer" verantwortlich. In einem Vergleich des heutigen Zustands der Malerei der Apsiskalotte mit der ca. 1970 direkt nach der Freilegung aufgenommenen Photographie (vgl. Abb. 4, S. 10) zeigt sich der innerhalb von nur 20 Jahren eingetretene, gravierende Malereiverlust besonders deutlich. Heute sind selbst die Umrisse der Figuren in der Kalotte nurmehr zu erahnen, die farbigen Flächen fehlen bereits fast vollständig.

Dagegen werden die aufgehenden Apsiswände von massiven Gipskrusten bedeckt, die die Malereifragmente einem ersten Anschein nach eher an die Wand binden. Diese Gipskrusten sind von besonderem Interesse, da sie großflächige Wandmalereibereiche bedecken. MATTEINI & MOLES (1991) haben mittels Dünnschliffuntersuchungen eine massive Vergipsung der äußeren

⁴ Als Kalotte wird das gewölbte Dach der Apsis bezeichnet (siehe Abb. 4).

Malschichten gefunden.

Es können bereits makroskopisch drei verschiedene Arten von Verkrustungen, die fleckenhaft auf den aufgehenden Apsiswänden verteilt sind, unterschieden werden. Die Krusten sind in BLÄUER (1990) anhand von makroskopischen Beobachtungen an der Wand und lichtmikroskopischen Untersuchungen von Streupräparaten beschrieben:

- **Sinterkruste** - Eine matt wirkende Kruste mit einer glatten Oberfläche. Sie ist innig mit der Malerei verbunden und überdeckt die Malerei stärker als daß sie sie hervorhebt.
- **Seidenglanzkruste** - Eine weitere Krustenart, die einen seidenglänzenden Schimmer aufweist und darin befindlicher Malerei eine farbvertiefende Wirkung verleiht. Die Seidenglanzkruste zeigt eine wellige Oberflächenstruktur.
- **Blumenkohlruste** - Der dritte Krustentyp tritt nur punktuell auf und besteht aus zumeist aneinandergereihten, kleinen weißen Halbkugeln. Die Individuen ähneln kleinen "Blumenkohlköpfen". Diese Krustenart findet sich stets benachbart zu einer der flächendekenden Krusten und häufig in Rissen oder an Rändern einer "verletzten" Oberfläche.

In der Abb. 29 sind alle drei an der Apsiswand auftretenden Krustenarten dargestellt.

Das Wachstum der Gipskrusten begann sehr wahrscheinlich schon während oder kurz nach der Fertigstellung der Kirche bzw. der Malerei im 13. Jahrhundert. Die von RÖSCH et al. (1991a) im Untergrund der Kirche gefundenen humosen, pyritreichen Schichten dienen den Gipskrusten vermutlich seit



Abb. 29: Gips-Sinterkruste neben der Gips-Blumenkohlkruste und der Gips-Seidenglanzkruste an der Apsiswand der Kirche in Eilsum. Bildbreite ca. 15cm.

jeher als Schwefelquelle. Daher wird angenommen, daß die aufgehenden Apsiswände bereits mit einer mächtigen Gipskruste bedeckt waren, bevor die Übertünchungen der Reformation begannen. Durch die aufgetragene Kalktünche wurde die Gips-Sinterkruste oberflächlich angelöst und konnte sich bei der Rekristallisation mit der Kalktünche verzahnen (vergleichbar den beschriebenen Kontaktflächen zwischen Gipskruste und Tünche im Neuputz, S. 34). Hieraus resultiert vermutlich auch die innige Verbindung der Gips-Sinterkruste mit den Übertünchungsschichten, bei deren Freilegung eine elektri-

sche Fräse eingesetzt werden mußte. Es existieren keinerlei Tünchereste der aufgehenden Apsiswände, an denen die aufgestellten Vermutungen untersucht werden könnten. Eine phänomenologische Kartierung der aufgehenden Apsiswände (TENNIKAT 1991) zeigt, daß sich die Sinterkruste vermehrt im unteren Altputzbereich, nahe dem neuverputzten Sockel, befindet. Die Seidenglanzkruste tritt eher im oberen Teil der aufgehenden Apsiswände auf.

Die an der Apsiswand beobachteten a) großflächigen Krustenarten sowie die b) stets punktuell vorkommende Blumenkohlkruste werden im folgenden vorgestellt.

a) Großflächige Krusten in der Apsis der Kirche in Eilsum

• Gips-Sinterkruste

Die Sinterkruste besteht, im Gegensatz zu den Ergebnissen von BLÄUER (1990), nicht aus Calcit, sondern aus Gips. Sie zeichnet sich durch eine ungewöhnliche Härte und eine matte, wenig durchscheinende Oberfläche aus. In der Bildmitte der Abb. 29 ist die Gips-Sinterkruste, die durch ihre glatte Oberfläche hervortritt, zu sehen. Es liegen zwei Arten der Sinterkruste (I und II) vor, die sich durch ihren inneren Aufbau und die Morphologie der Gipskristalle voneinander unterscheiden. Die Oberfläche beider Arten ist makroskopisch identisch. Die Oberfläche der Sinterkruste vom Typ I ist in der rasterelektronenmikroskopischen Ansicht in Abb. 30 zu sehen. Die Abbildung zeigt miteinander "verzahnte" Gipstafeln, die zumeist senkrecht zur Oberfläche stehen. Es wird vermutet, daß in diesem dichten, netzartigen Wachstum der versinterten Gipstafeln die große Härte der Sinterkruste begründet liegt. Die Sinterkruste dieses Typs ähnelt in ihrem gesamten Aufbau (auch im Querbruch) den im Neuputz häufig ausgebildeten Gipskrusten (vgl. Abb. 25, S. 56). Sie ist aus

Paketen von parallel zueinander angeordneten Tafeln aufgebaut, allerdings im Gegensatz zu den Krusten im Neuputz um ein vielfaches mächtiger (ca. 200 μ m). Der zweite, häufiger auftretende Typ II der Sinterkruste ist in Abb. 31, in einem Querbruch, zu sehen. Die ineinander verkeilten Kristalle der Abb. 30 liegen hier nicht vor, vielmehr wird die Krustenoberfläche von großen, massigen Gipskristallen gebildet. Die darunterliegende, bis zu 600 μ m mächtige Kruste ist mehrlagig aufgebaut. Es können drei große Lagen unterschieden werden. In der Mitte der Kruste befinden sich zusätzlich größere Hohlräume. Die Gipskristalle sind säulenförmig ausgebildet, dicht gepackt und stehen senkrecht zur Wandoberfläche. Sie können nach SCHMIDT (1911) und ZEHNDER & ARNOLD (1988) als Faserkruste angesprochen werden und deuten auf trockenere Bildungsbedingungen hin, als zum Aufbau der tafelförmigen Sinterkruste (Typ I) benötigt wurden. Die Gipssäulen verjüngen sich zum Putz hin und zeigen ein lagenförmiges Wachstum. Die Bildung der Gips-Sinterkruste wird folgendermaßen erklärt: Die Lösungszufuhr und Verdunstung ist großflächig anzunehmen, wobei beide Komponenten einander die Waage halten, sodaß kein großflächiger Lösungsfilm auf der Oberfläche entstehen kann, aus dem sich, dem inneren Bereich des Feuchteflecks vergleichbar, idiomorphe Tafeln ausscheiden. Das kleinräumige Lagenwachstum wird hervorgerufen durch eine periodische Lösungszufuhr und das Kristallisieren des Gipses, wobei die bereits aufliegende Kruste hochgeschoben wird. Die Verjüngung der Gipssäulen in den jeweiligen Krustenschichten deutet auf einen nachlassenden Lösungsnachschub hin, folglich auf einen periodischen Wechsel von feuchteren und trockenere Zuständen an der Wand. Eine Erklärung für die Lagenbildung wird im nachfolgenden Abschnitt über die Gips-Seidenglanzkruste gegeben.

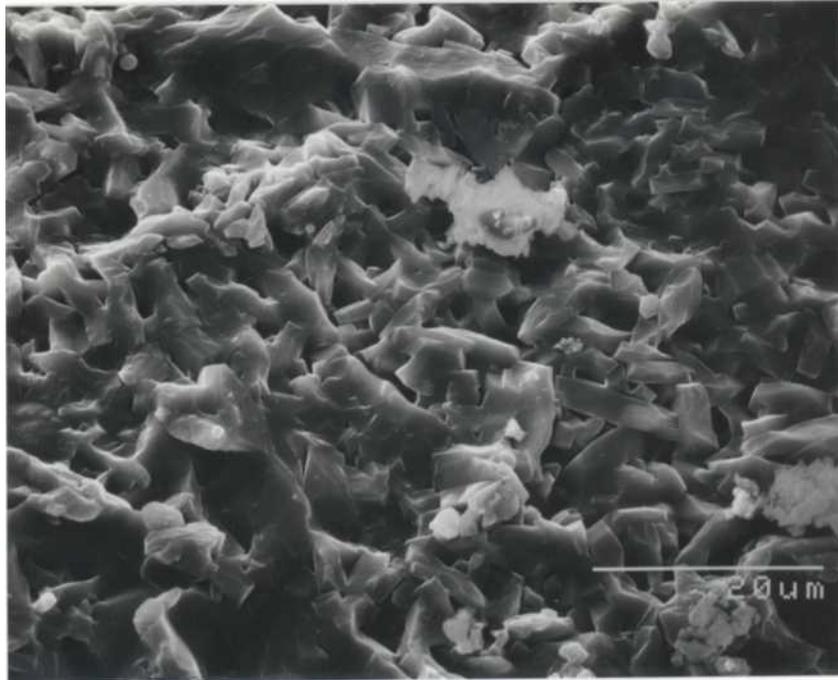


Abb. 30: Oberfläche der Gips-Sinterkruste vom Typ I. Die Kristalltafeln stehen senkrecht zur Wandoberfläche und sind stark miteinander verzahnt.

Oberfläche →

älteste Lage →

Störung mit
Hohlräumen →

jüngste Lage →



Abb. 31: Querbruch der Gips-Sinterkruste vom Typ II. Sie repräsentiert eine Faserkruste aus dicht gepackten, säulenförmigen Kristallen und ist mehrlagig aufgebaut.

• **Gips-Seidenglanzkruste**

Einen insgesamt ebenfalls großflächigen Bereich der aufgehenden Apsiswände der Kirche in Eilsum nimmt die Gips-Seidenglanzkruste ein. In Abb. 29 umgibt sie die anderen beiden Krustentypen. Die Oberfläche der Kruste ist wellig und uneben. Die Kruste ist durchscheinend und hat eine farbvertiefende Wirkung auf die in ihr befindlichen Malereien. Dies wird besonders deutlich in den Köpfen der Heiligenfiguren rechts und links des Apsisfensters (s. Abb. 4, S. 10). Die Gips-Seidenglanzkruste ist im Gegensatz zur Gips-Sinterkruste ausgesprochen weich und läßt sich sehr gut von der Wand abheben. Die Abb. 32 zeigt die Oberfläche der Seidenglanzkruste. Sie ist zum größten Teil mit einer Fixage belegt, welche aufgerissen und aufgewölbt ist. Die Fixage enthält an mit dem EDX meßbaren Elementen lediglich Silizium. Dem Restaurierungsbericht von GOEGE (ca. 1970) zufolge wurde der fragliche Malereibereich mit Kaliwasserglas⁵ fixiert, welches das Auftreten von Silizium erklärt (der Gehalt an Kalium ist entweder in der dünnen Fixageschicht zu gering oder Kalium ist bereits herausgelöst worden). Das Kaliwasserglas wurde vor der vollständigen Freilegung der Malereien zu deren Fixierung durch Risse in der noch aufliegenden, aber bereits dünnen, durchscheinenden Kalktünche, "welche die Malerei (bereits) sichtbar werden ließ" gespritzt. Da die Fixage nach Abb. 32 jedoch direkt auf die vermutlich bereits vorhandene dichte Gipskruste aufgebracht wurde, konnte sie nicht wie beabsichtigt in die Wand einziehen und bildete eine Haut auf der Oberfläche der Gipskruste. Der schimmernde Glanz und die farbvertiefende Wirkung könnten u.a. auf diese Fixage zurückzuführen sein. Nach KÜHN (1981)

⁵ Wässrige Lösung von Alkalisilikaten (KHSi_2O_5).

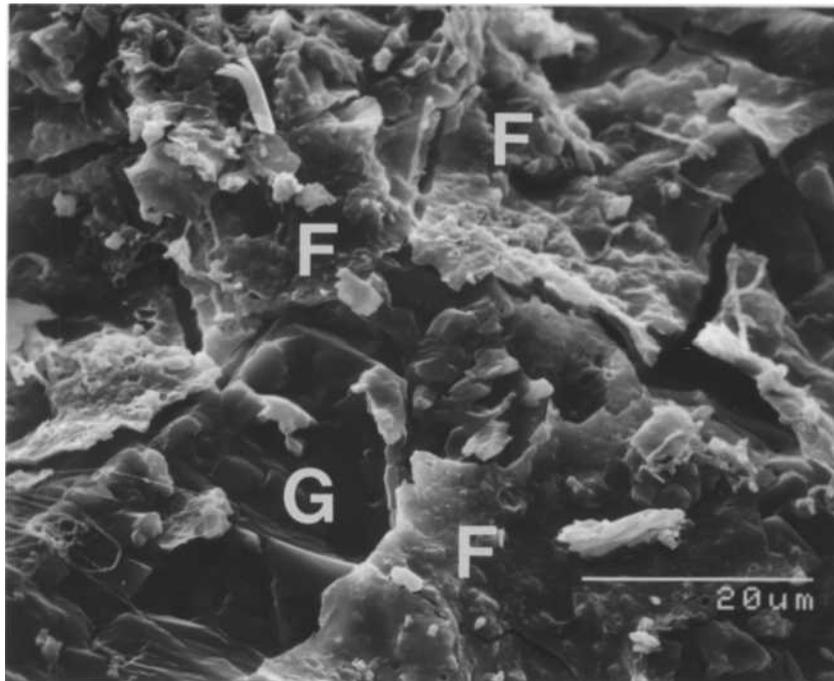


Abb. 32: Mit Resten von Fixage (F) belegte Oberfläche der Gips-Seidenglanzkruste (G).

muß "ein Festigungsmittel ein gutes Eindringvermögen aufweisen. Es darf sich an der Oberfläche nicht in stärkerem Maße anreichern (und keine Haut bilden), weil dies, abgesehen von unerwünschtem Glanz und Tiefenlicht, dazu führen kann, daß sich Schichten aufgrund der beim Trocknen auftretenden Spannungen schalenartig ablösen". Die Voraussetzung für diese (unbeabsichtigte) "Fixierung der Gipskruste" sind großflächige Hohlräume zwischen letzterer und der aufliegenden Kalktünche. Die Ursachen für die Bildung der Hohlräume sind spekulativ. Eine mögliche Erklärung liegt in den in Abb. 4 (S. 10) sichtbaren, horizontal in Höhe der Heiligenköpfe in rhythmischen Abständen verschmutzten Wandabschnitten, die mit der Seidenglanzkruste bedeckt sind. Die Ver-

schmutzungen stammen möglicherweise von dem Ruß der Kerzen, die zur Verehrung der Heiligen vor der Reformation aufgestellt worden sind (DRESCHER 1992). Hierdurch könnte ein guter Kontakt zwischen Seidenglanzkruste und Kalktünche verhindert worden sein. Für einen schlechten Kontakt der Kalktüncheschichten aus der Reformationszeit mit der Seidenglanzkruste spricht die sehr leicht erfolgte Freilegung gerade dieser Wandpartien (im Gegensatz zu der schwierigen Freilegung der Gips-Sinterkruste).

Eine Übersicht der Oberfläche der Seidenglanzkruste, die aus großen Gipskristallen aufgebaut wird (vgl. auch BLÄUER 1990) und von kleinsten Gipskristallen, Mikroorganismen und einer Fixage belegt ist, zeigt die Abb. 33. Die großen Gipskristalle weisen mäßig gut ausgebildete Flächen auf. Es scheint sich um das Kopfbild von großen Gipsprismen zu handeln, welche dichtgepackt senkrecht zur Wand stehen. Die Abb. 34 des Querbruches aus einer "Aufwölbung" der welligen, unebenen Seidenglanzkruste bestätigt den prismatischen Habitus der Gipskristalle. Die Kruste ist bis 400µm mächtig und ebenso wie die Gips-Sinterkruste lagenförmig aufgebaut (die Oberfläche der Kruste ist hier besonders stark mit Partikeln, vermutlich Fixageresten, belegt und täuscht eine separate Lage vor). Eine Zweiteilung der Kruste ist hier besonders stark ausgeprägt. Die obersten 250µm bestehen aus größtenteils kontinuierlich gewachsenen, dicht gepackten, säulenförmigen Gipskristallen, die senkrecht zur Wandoberfläche angeordnet sind (eine zweite Probe zeigt dagegen ein gestörteres Wachstum der Kruste, vergleichbar der Sinterkruste). Im zuletzt kristallisierten, ca. 150µm mächtigen Abschnitt (im Bild unten) sind nur wenige der säulenförmigen Kristalle weitergewachsen. Die Gipsprismen sind vermutlich wie die Gipswhisker aus dem Neuputz nach c gestreckt und haben häufig die dominierende Tafelfläche (010) ausgebildet (z.B. in Abb. 34). Die Abb. 35 zeigt die Unterseite der Gips-Seidenglanzkruste. Viele der Säulen sind, wahrscheinlich bei

Abb. 33: Oberfläche der Gips-Seidenglanzkruste. Sie zeigt das Kopfbild von großen, prismatischen Gipskristallen, die senkrecht zur Wand stehen.

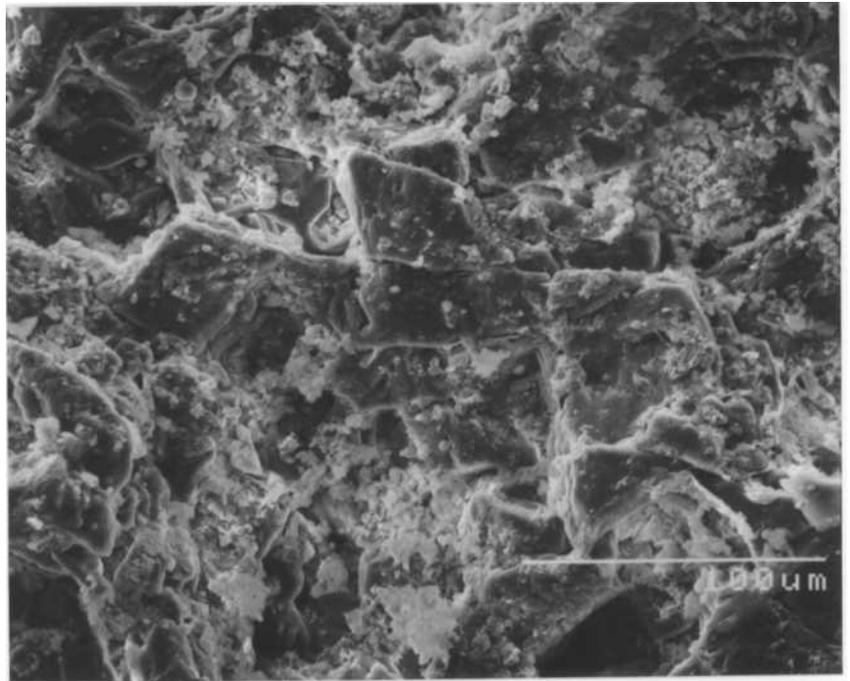


Abb. 34: Querbruch einer "Aufwölbung" der welligen Gips-Seidenglanzkruste. Auffallend ist die stark ausgeprägte Zweiteilung.

ältere Lage →
 jüngere Lage →
 ————— 200μm

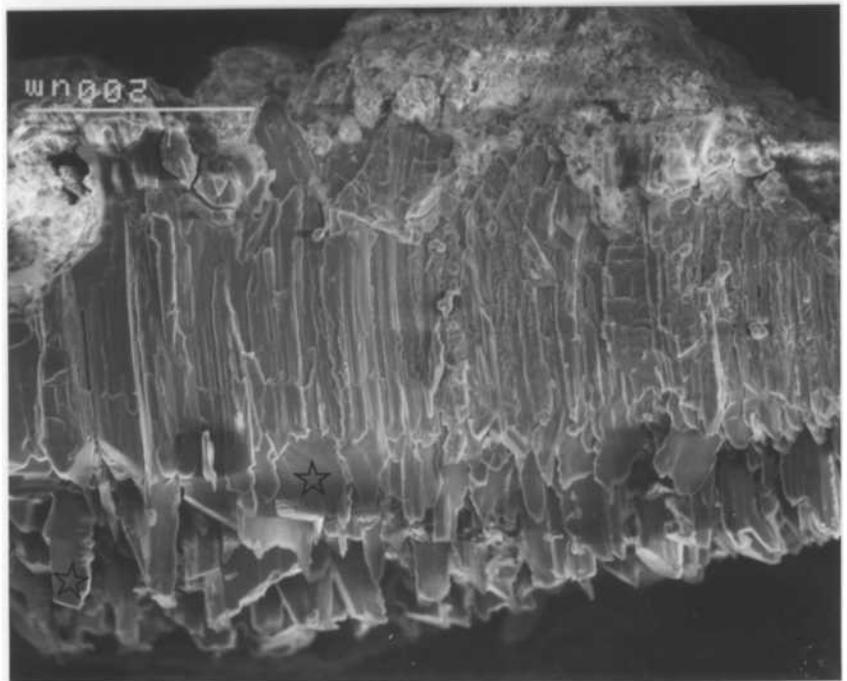
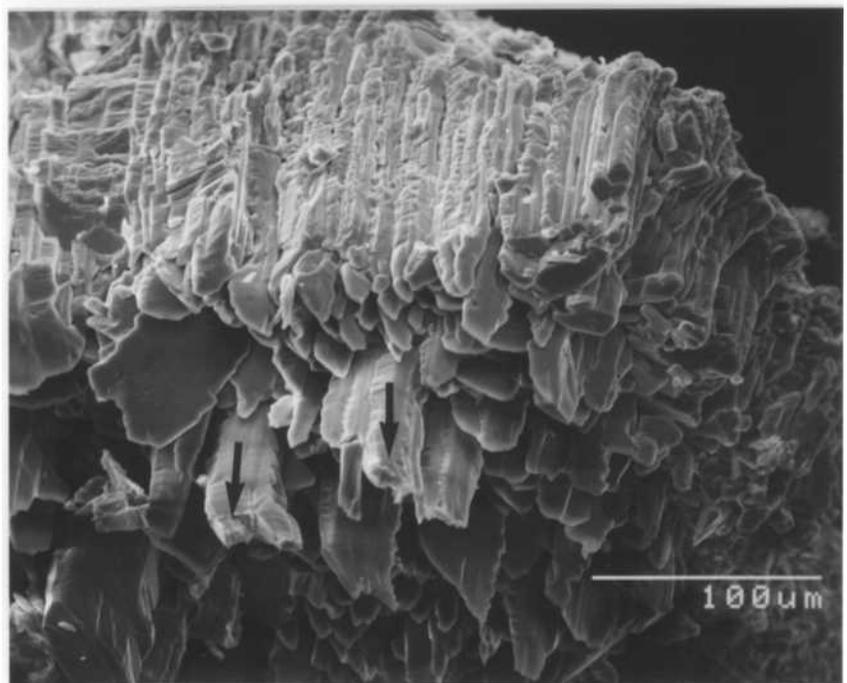


Abb. 35: Ansicht der Unterseite der Gips-Seidenglanzkruste. Die Pfeile weisen auf abgebrochene Säulen hin.



der Probennahme, abgebrochen und an der Wand verblieben (s. Pfeile).

Die Ausbildung einer Faserkruste aus säulenförmigen Gipskristallen läßt sich, wie im Fall der Gips-Sinterkruste, auf ein mäßig durchfeuchtetes Substrat und eine schwach übersättigte Lösung zurückführen (nach ZEHNDER & ARNOLD 1988). Die zuletzt gewachsene Lage (vgl. Abb. 35) aus nurmehr einzeln stehenden Kristallindividuen deutet auf ein fortschreitendes Austrocknen des Substrates hin. Diejenigen Säulen bzw. Whisker, welche das Substrat noch kontaktierten, wurden von einzelnen, punktuellen Quellen genährt. Hier drängt sich ein erster Vergleich zu den Gipsausscheidungen innerhalb des Feuchtefleckens im Neuputzbereich auf: Die zuletzt kristallisierten Säulen der Gips-Seidenglanzkruste hatten möglicherweise die gleichen Auswirkungen auf eine darüberliegende Schicht wie die Gipswhisker im Spalt zwischen Putzmatrix und Zuschlagkorn unterhalb der Trockenränder (Abb. 18, S. 41). Im Falle der Altputzkruste könnten die Whisker durch ein lokales "Aufwölben" der massiven Gipskruste die wellige, buckelartige Oberfläche der Gips-Seidenglanzkruste hervorgerufen haben. Mit Sicherheit läßt sich das leichte Ablösen der Gips-Seidenglanzkruste von der Wand auf diese fragile unterste Lage zurückführen.

Die Gips-Seidenglanzkruste zeigt innerhalb der "Aufwölbungen" ebenso wie die Gips-Sinterkruste eine deutliche Lagenbildung, welcher einschneidende Veränderungen in den Feuchtigkeitsverhältnissen der Wand vorausgegangen sein müssen. Es wird ein **Modell zur Erklärung der Lagenbildung innerhalb der Seidenglanzkruste** vorgestellt, das auch Interpretationsmöglichkeiten für die Lagenbildung der Sinterkruste zuläßt. Hierbei steht die Frage nach einem Ereignis im Vordergrund, welches zu einer drastischen Änderung der klimatischen Verhältnisse in der Wand und somit zur Ausbildung der z.T. morphologisch unterschiedlichen Lagen geführt hat. Eine

Möglichkeit für eine einschneidende Gleichgewichtsstörung in der Wand liegt in dem Freilegen der Malerei: Das Abtragen der insgesamt bis zu 1cm dicken Kalktüncheschichten könnte die für die Variation in der Morphologie der Gipskrusten benötigte, drastische Klimaänderung hervorgerufen haben: Die seit der Erstellung der Malerei im 13. Jahrhundert bis zur ersten Übertünchung zur Zeit der Reformation im 16. Jahrhundert gewachsenen Gipskrusten waren aufgrund der Tüncheschichten vor äußeren Einflüssen abgeschirmt. Die Tünche bot Schutz vor Verschmutzung oder Beschädigung und sie verlagerte die Kristallisationsfront des Salzes nach außen (somit in die Tüncheschichten⁶), sodaß sich die "alten" Krustenbereiche in einem gleichmäßig dauerfeuchten Bereich befanden (vgl. Abb. 6, S. 17). Aufgrund der Dicke der Tüncheschichten und ihrer "stellenweise porzellanartigen Härte" (GOEGE ca. 1970) ist anzunehmen, daß die Tünche eine isolierende, die Flüssigkeit stauende Wirkung hatte. Durch die Entfernung der Tünche wurde die Wand trockener, die Gipskrusten befanden sich wieder im Bereich der Verdunstungszone an der Wandoberfläche. Auch parallel zu der Entfernung der Tünche durchgeführte restauratorische Maßnahmen (z.B. Horizontalsperre, Drainage, Fenster, Dachreparaturen, Regenrinnen) trugen zu einem insgesamt trockeneren Wandklima bei. Auf dem nunmehr nur mäßig feuchten Substrat führten die nachfolgend lokal kristallisierenden Lösungen im Fall der Seidenglanzkruste zur Ausscheidung von Gipswhiskern, wie dies die schematische Darstellung in Abb. 36 zeigt. Die Sinterkruste kann in drei Lagen geteilt werden, wobei die großen Hohlräume in der Mitte der Kruste eine stark gestörte Zone darstellen, welche möglicherweise durch den Tüncheabtrag hervorgerufen wurde.

⁶ Eigene Untersuchungen an originalen Tüncheproben der romanischen Kirche in Pilsum, einer Nachbargemeinde von Eilsum, zeigen, daß den insgesamt 11 Tünchelagen jeweils Gipskrusten zwischengelagert sind.

Die nachfolgend in auffallend kleinen Schritten kristallisierte Faserkruste könnte jahreszeitliche Schwankungen im Feuchtehaushalt widerspiegeln.

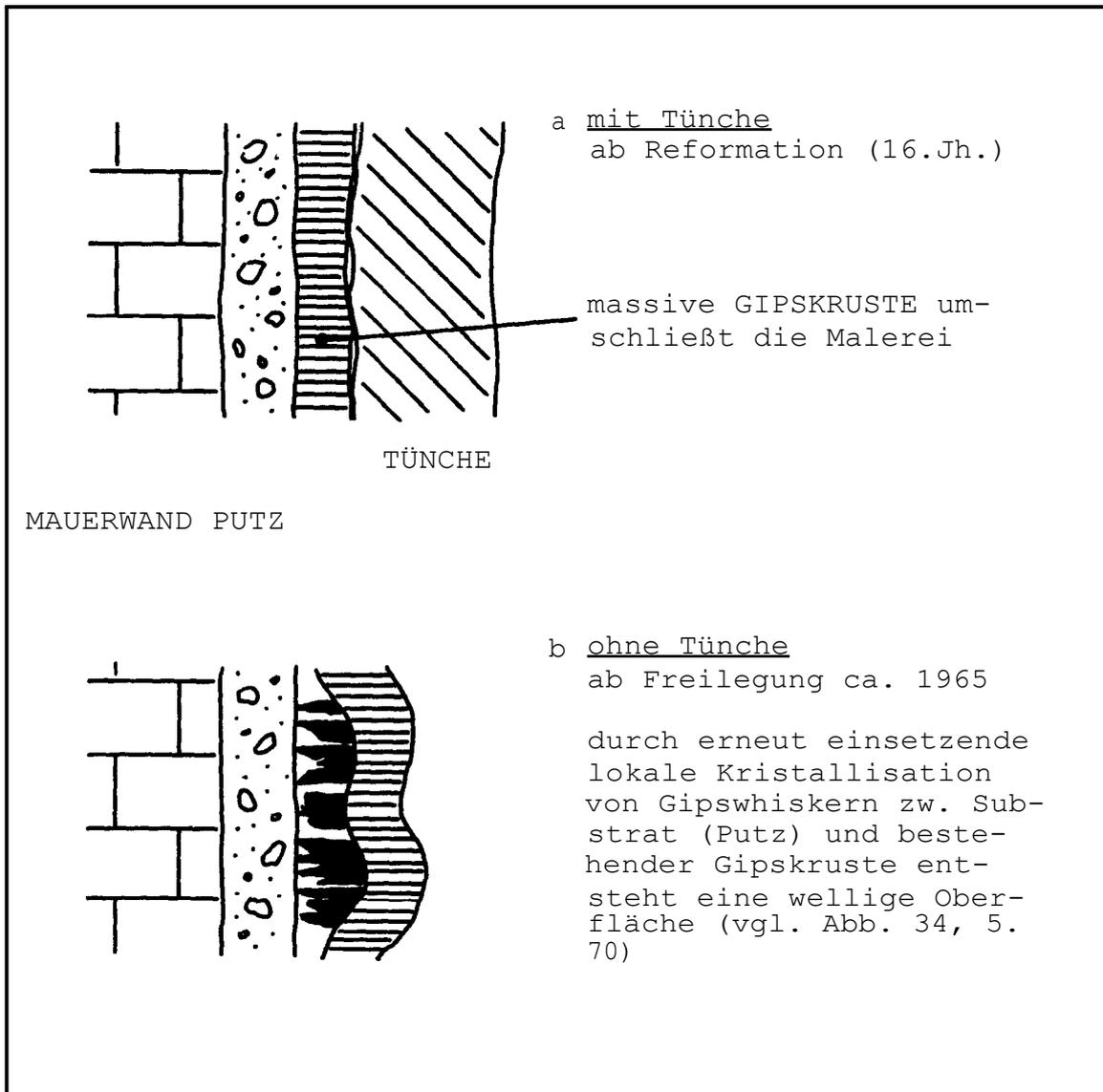


Abb. 36: Schematische Darstellung der möglichen Gipskristallisation nach Entfernen der Kalktünche am Beispiel der Gips-Seidenglanzkruste (nicht maßstabsgerecht).

Verändert das Abtragen von Kalktüncheschichten das Wandklima, so muß sich auch der umgekehrte Fall, das Aufbringen der

Tünche, auf die Gleichgewichtsverhältnisse auswirken und die Morphologie der ab dem Zeitpunkt gewachsenen Gipskrusten beeinflussen. Hier könnten jedoch die im Laufe der Jahrhunderte stattgefundenen Anlösungs- und Rekristallisationsprozesse im dauerfeuchten Bereich hinter der Kalktünche etwaige Unterschiede in der Morphologie verwischt haben.

b) Punktuelle Krusten in der Kirche in Eilsum

• Gips-Blumenkohlkruste

Die einzelnen Pusteln der Blumenkohlkruste bestehen aus im Durchmesser ca. 1mm großen Gipsakkumulationen, die in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild stark an den namensgebenden Blumenkohl erinnern (Abb. 37). An der Wand sind sie wie Perlen an einer Schnur aufgereiht, z.B. in Rissen, an Rändern der anderen Krustenarten oder artifiziellen "Verletzungen der Oberflächenhaut" (z.B. durch Hammerschläge). In Abb. 29 (S. 63) sind sie rechts, links und oberhalb der Gips-Sinterkruste zu sehen. Einzelne Pusteln ragen auch aus der Gips-Seidenglanzkruste hervor.



Abb. 37: Einzelne Pustel der Blumenkohlkruste auf der Apsiswand.
Ø der Pustel ca. 2mm.

Der Aufbau von halbkugelförmigen Gipskrusten ist sehr formenreich. CHAROLA & LEWIN (1979) beschreiben eine "himbeerförmige" Ausblühung, aufgebaut aus Gipstafeln, auf einem Marmorrelief an der Außenmauer einer italienischen Kirche.

Die "Himbeere" (\varnothing etwa $600\mu\text{m}$) wird, vergleichbar der Blumenkohlkruste, aus einzelnen, unregelmäßig übereinander liegenden Pusteln (e ca. $100\text{--}300\mu\text{m}$) aufgebaut. Die Gipstafeln (Kantenlänge ca. $30\mu\text{m}$) sind an der Oberfläche der Pusteln senkrecht zur Marmoroberfläche orientiert und, vergleichbar den Gipskristallen in Sandrosen, regellos verteilt (Skizze in Abb. 38). Leider zeigen die Autoren in ihrer Publikation keinen Querbruch der "Himbeere", der ihre angenommenen Bildungsbedingungen (s. S. 86) untermauern würde. Die Autoren führen die Gipsbildung auf der Marmoroberfläche auf das SO_2 der Luft in Verbindung mit Regenwasser zurück. Identische halbkugelförmige Gipsaggregate finden ALESSANDRINI et al. (1975) in den charakteristischen, durch Luftverschmutzung schwarz gefärbten "black crusts" auf Außenfassaden von Kalksteingebäuden.

Halbkugelförmige Gipsformationen fanden CAMUFFO et al. (1983) an der Außenwand eines Kalksteingebäudes in einer städtischen, d.h. SO_2 -belasteten Atmosphäre. Sie zeigen in einer Dünnschliffaufnahme (Skizze in Abb. 39.) auf der Substratoberfläche nebeneinander angeordnete, halbkugelförmige Gipskrusten (Höhe einer Halbkugel max. $500\mu\text{m}$), die aus Gipssäulen senkrecht zur Kalksteinoberfläche aufgebaut werden. Auch CAMUFFO et al. (1983) führen die Gipsbildung auf die Verschmutzung der Luft durch SO_2 zurück, geben allerdings keine möglichen Bedingungen für die Bildung der halbkugelförmigen Kruste aus Gipssäulen an.

Eine weitere Vergesellschaftung von Gips in Pustelform wird aus Höhlen des Zechsteins im Südharz berichtet (KEMPE 1977).

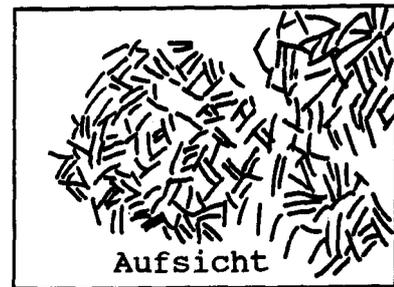


Abb. 38: Skizze nach CHAROLA & LEWIN (1979).

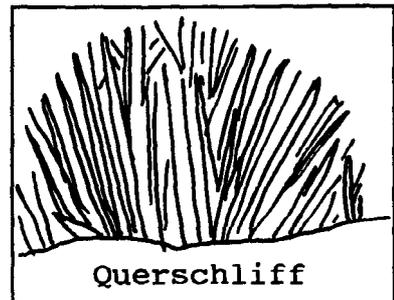


Abb. 39: Skizze nach CAMUFFO et al. (1983).

Hier zeigen die zumeist entlang von Klüften einzeln an der Wand angeordneten, halbkugeligen Aggregate aus Gips im Zentimeterbereich eine "gehirnartig zerfurchte" Oberfläche. In der Aufsicht sind sie den in der Kirche in Eilsum gefundenen Gips-Blumenkohlkrusten zum verwechseln ähnlich. Ihr Querbruch zeigt jedoch in einer Dünnschliffaufnahme einen von einem Punkt

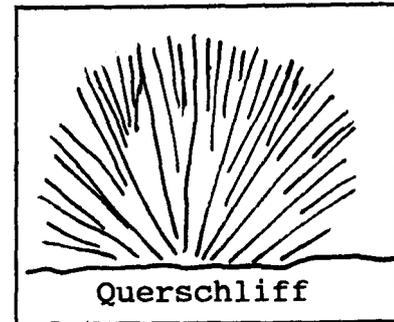


Abb. 40: Skizze
nach KEMPE (1977).

ausgehenden, radialstrahligen Aufbau aus nach unten spitz zulaufenden Gipssäulen (Skizze in Abb. 40). Die Bildung der "Gipssinter" wird auf einen punktförmigen Lösungsaustritt aus Klüften oder Spalten und anschließende, vollständige Eindunstung zurückgeführt.

Die Blumenkohlkrusten auf den Apsiswänden der Kirche in Eilsum zeigen einen unterschiedlichen und differenzierteren Aufbau, welcher bisher in Publikationen nicht beschrieben wurde. Es werden zwei äußerlich identische Typen der Blumenkohlkruste unterschieden: 1) die durchgehend aus isometrischen Gipskristallen bestehende Pustel und 2) die aus einer äußeren Lage isometrischer und einer inneren Lage säulenförmiger Kristalle aufgebaute Pustel. Die Abb. 41 zeigt in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme die Ausschnittsvergrößerung des Querbruches einer "Blumenkohl"-Pustel vom Typ 1). Die 5-10µm kleinen isometrischen, regellos zusammengewürfelten Kristalle (vgl. BLÄUER 1990) bauen die gesamte Pustel auf. Eine Übersicht über die Blumenkohlkruste, die aus drei einzelnen "Blumenkohl"-Pusteln besteht, zeigt Abb. 42. Die Blumenkohlkruste wurde am Rand einer massiven Gipskruste, einer der beiden häufigsten Fundorte, entnommen. Die hier vorliegende Gips-Sinterkruste erreicht eine Dicke von ca. 50µm und ist aus senkrecht zur Oberfläche stehenden Gipsprismen aufgebaut. Die REM-Aufnahme zeigt deutlich, daß die Blumenkohlkruste über einer Störung in der

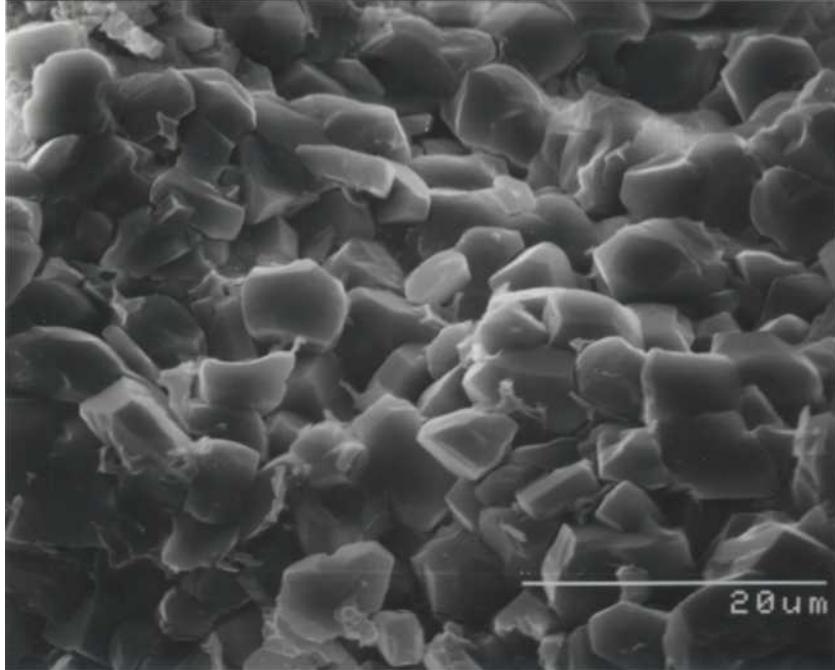


Abb. 41: Ausschnittsvergrößerung aus einem Querbruch einer "Blumenkohl"-Pustel vom Typ 1). Sie ist durchgehend aus kleinen, isometrischen, regellos zusammengewürfelten Gipskristallen aufgebaut.

Sinterkruste (Pfeil in der zugehörigen schematischen Abb. 43) kristallisiert ist. Weitergehende Verwachsungsbeziehung zwischen den "Blumenkohl"-Pusteln und der darunter befindlichen Sinterkruste können in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht eindeutig erkannt werden. Zur Klärung der Frage nach den genetischen Beziehungen der Blumenkohlkrusten und ihrem Untergrund wurden in den folgenden Beispielen stets Dünnschliffuntersuchungen einbezogen. Die Abb. 43 verdeutlicht einen möglichen räumlichen Zusammenhang zwischen Blumenkohl- und Sinterkruste graphisch.

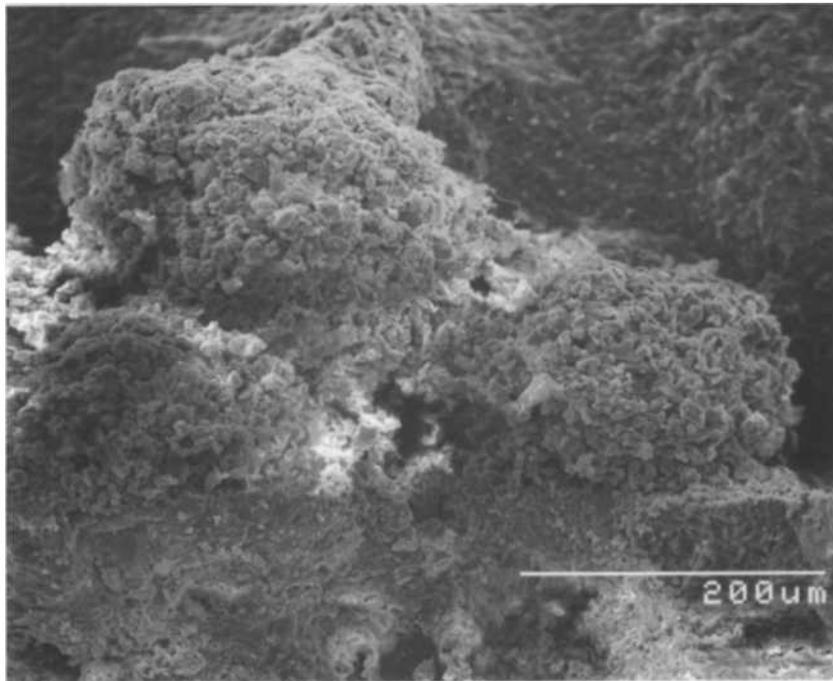


Abb. 42: "Blumenkohl"-Pusteln auf einer Gips-Sinterkruste.
(vgl. schematische Darstellung in Abb. 43).

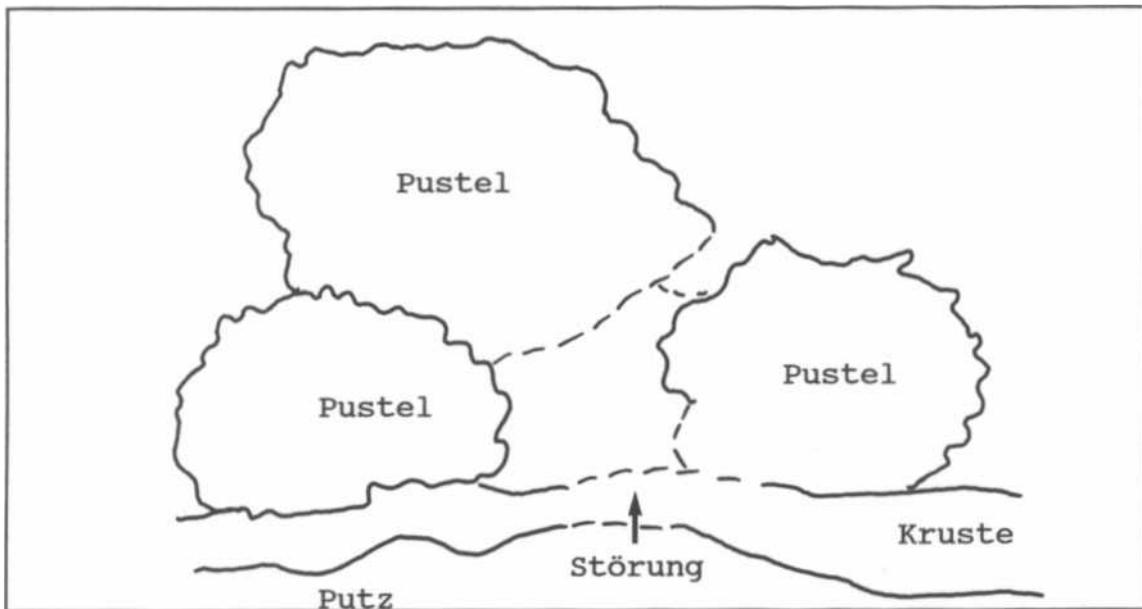
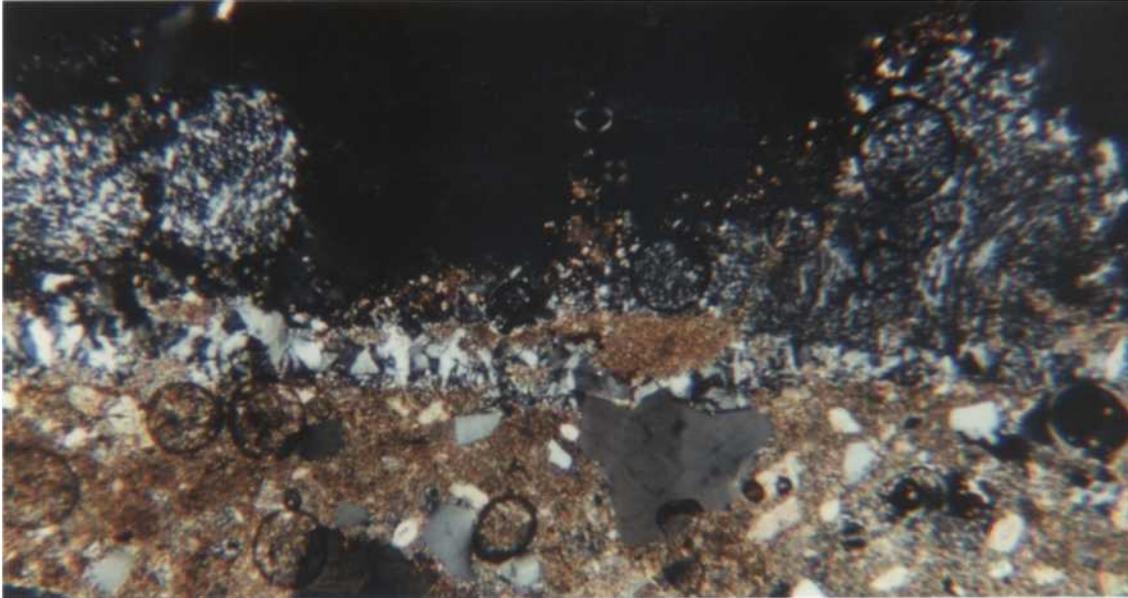


Abb. 43: Schematische Darstellung des räumlichen Zusammenhangs zw. Blumenkohl- und Sinterkruste im Querschnitt. Die Blumenkohlkruste scheint über einer Störung in der Sinterkruste (Pfeil) kristallisiert zu sein.

4.4 Gipskrusten im Altputz - Blumenkohlkruste

In der folgenden Dünnschliffserie I (Abb. 44 bis Abb. 47) wird eine Blumenkohlkruste aus dem Altputzbereich vorgestellt, die sich an dem, neben den Rändern der massiven Gipskrusten, zweiten bevorzugten Kristallisationsort gebildet hat. Die Probe wurde aus einer Wandaussparung für einen Balken eines frühmittelalterlichen Altars⁷ in der Apsis entnommen. Die Oberflächen in der Wandaussparung, die ohnehin keine Malerei trugen, wurden bei den Freilegungsarbeiten sehr grob behandelt. Es sind zahlreiche "Verletzungen der Oberfläche" durch Hammerschläge der Restauratoren erhalten, in denen die Blumenkohlkrusten kristallisiert sind. Wie im vorherigen Beispiel befindet sich eine Gipskruste unterhalb der "Blumenkohl"-Pusteln (Abb. 44 mit x Nicols). Die zweilagige massive Kruste besteht aus einer unteren dünnen Schicht aus prismatischen bis isometrischen Kristallen und darüberliegenden großen, tafeligen Gipskristallen (Abb. 45). Die gesamte Kruste repräsentiert vermutlich jene Gipsausscheidungen, die nach dem Entfernen des Altars erfolgten. Die im Vergleich zu den oben beschriebenen Altputzkrusten relativ geringe Mächtigkeit der Kruste (ca. 80µm) könnte auf ihr jüngeres Alter (eine ungestörte Bildung der Kruste war erst nach dem Entfernen des Balkens in der Reformationszeit möglich) oder aber generelle Schwankungen in der Dicke der Krusten zurückzuführen sein. Die lokalen Hammerschläge der Restauratoren beschädigten die massive Gipskruste, wodurch die Ausbildung von punktuellen Ausblühungen in Form von Blumenkohlkrusten oberhalb der massiven Kruste ermöglicht wurde. Die "Blumenkohl"-Pusteln repräsentieren den Typ 2) mit einer äußeren Schicht isometrischer Kristalle (i) und senkrecht zur Wand stehenden Gipssäulen (s) im Inneren. Die Pusteln haben in zwei Wachstumsstadien die aufliegende Putz- - bzw. Tünchelage emporgehoben. Besonders deutlich ist dies in

⁷ Der Altar wurde wahrscheinlich mit Beginn der Reformation im 16. Jahrhundert entfernt (DRESCHER 1992).



————— 300µm

Abb. 44: Dünnschliff (Serie I) einer Blumenkohlkruste aus isometrischen (i) und säulenförmigen (s) Gipskristallen (rechte Pustel) über massiver Gipskruste (G). Braune Farbtöne kennzeichnen die Calcitmatrix. x Nicols.

Die kreisförmigen Ölblasen sind präparationsbedingt.



————— 60µm

Abb. 45: Ausschnittsvergrößerung der Abb. 44. Die ca. 80µm dicke Gipskruste wird aus einer dünnen Lage prismatischer bis isometrischer Kristalle und einer darüberliegenden Lage aus großen Tafeln aufgebaut.

Abb. 46, einer vergrößerten Darstellung der rechten Pustel zu sehen. Die Pfeile kennzeichnen die erste Wachstumsphase aus isometrischen Kristallen. Reste der Tünchelage sowie Schmutzpartikel sind auf ihrer Oberfläche zu erkennen. In einem zweiten Wachstumsschub hoben die großflächiger gewachsenen prismatischen Kristalle weitere Tünche- bzw. Putzschichten empor. Die Ausschnittsvergrößerung der rechten Pustel in Abb. 47 zeigt in der Bildmitte die Übergangszone von einem isometrischen (im Bild oben) zu einem prismatischen (im Bild unten) Habitus der Kristalle. In der ca. 30µm breiten Übergangszone finden sich kleinste isometrische Kristalle bereits neben prismatischen Kristallen, die die veränderten Wachstumsbedingungen anzeigen. Die linke Pustel in Abb. 44 ist nicht von der Ebene des Dünnschliffes angeschnitten worden (der Riss, der die Pustel in zwei Hälften teilt, ist präparationsbedingt). Während ihrer Kristallisation scheint auch diese Pustel, von der massiven Gipskruste ausgehend, Teile der Putzmatrix abgehoben zu haben.

Die "Blumenkohl"-Pusteln der Dünnschliffserie II (Abb. 48 und Abb. 49) gehören ebenfalls dem Typ 2) an und stellen ein weiteres Beispiel für ein von der Basis ausgehendes, etappenartiges Wachstum von Pusteln dar. In dieser Probe ist sehr wahrscheinlich die Bildung einer Pustel im Anfangsstadium im Bild festgehalten. In Abb. 49 verdeutlicht eine schematische Darstellung des Dünnschliffes die räumliche Anordnung der Pusteln. Die Pustel (A) wird aus einer oberen Lage isometrischer Gipskristalle (i) gebildet. Im Inneren der Pustel (A) sind sehr dünne, schlecht ausgeprägte Säulen (s) zu erkennen. Die Säulen wuchsen senkrecht von ihrem ehemaligen Putzuntergrund nach oben und schoben die sie umgebende Kruste aus isometrischen Kristallen empor. Die gesamte Pustel (A) wurde durch periodisch fortfahrende Ausscheidung calciumsulfathaltiger Lösung an der Grenze Putz-Gipsruste (A) von ihrem ursprünglichen Untergrund emporge-

Abb. 46: Ausschnittsvergrößerung der Abb. 44. Die Pfeile kennzeichnen die Unterseite der in der ersten Wachstumsphase kristallisierten granularen Kruste aus isometrischen Gipskristallen.

————— 150µm

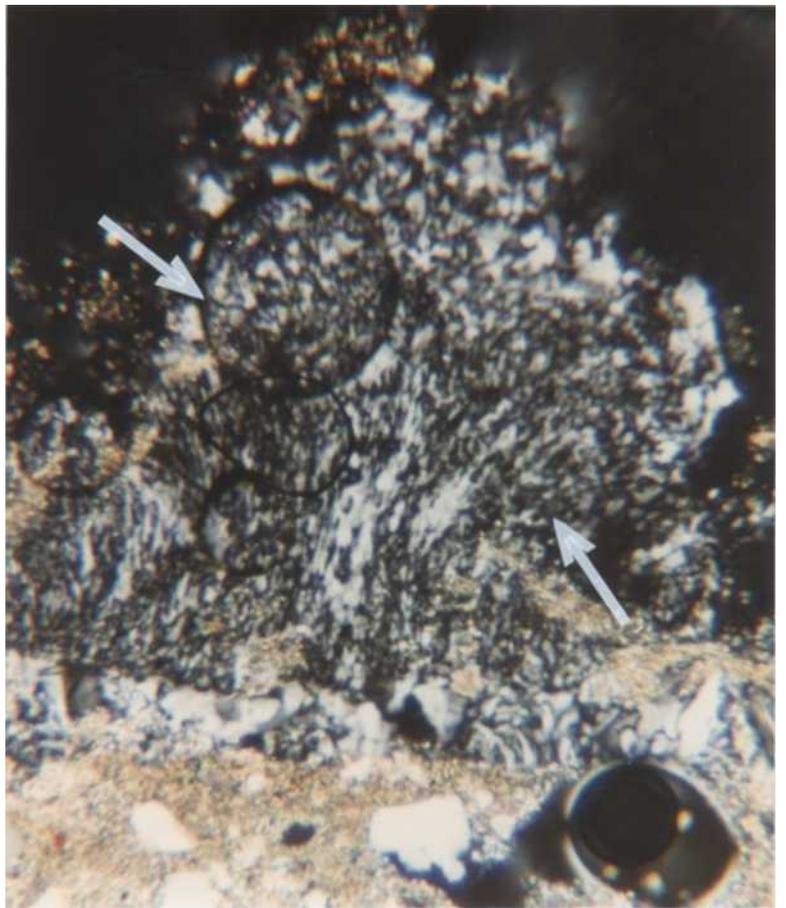
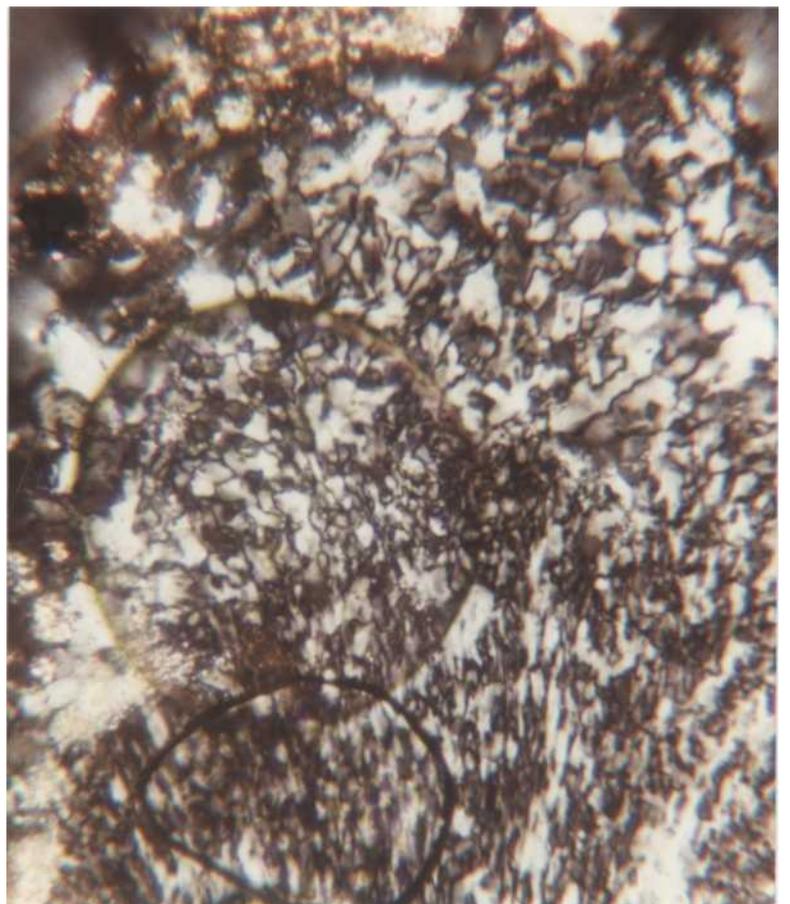


Abb. 47: Die Ausschnittsvergrößerung der Abb. 46 verdeutlicht die Übergangszone (Horizontale in Bildmitte) von isometrischen Kristallformen zu prismatischen.

————— 80µm



hoben. Die Pfeile (1+2) markieren den ursprünglichen Kalkputz-Untergrund der Pustel (A). Die isometrischen Neukristallite könnten die Bildung einer Blumenkohl-Pustel (B) im Anfangsstadium repräsentieren. Das wiederholte Aufwölben von bereits gebildeten Pusteln (hier (A)) durch an deren Basis nachwachsende Pusteln (hier (B)) würde auch den Gesamtaufbau der z.T. sehr großen, blumenkohlartigen Formationen (vgl. Abb. 42) erklären. Die Pustel (C) in Abb. 48 zeigt, vermutlich aufgrund der Schnittlage des Dünnschliffs, keine säulenförmigen Kristalle. Die Probe weist z.T. eine massive Gipskruste im Putzuntergrund auf. In Abb. 48 (mit Rot I) markiert ein Pfeil den Verlauf der Gipskruste, die nach rechts unter die Putzmatrix abtaucht.

Im folgenden werden die **Bildungsbedingungen der Blumenkohlkruste** diskutiert. Aus lokalen Rissen in einer ansonsten massiven Gipskruste "quillt" vermutlich hochkonzentrierte Calciumsulfatlösung durch die Fehlstelle an die Oberfläche und kristallisiert sehr schnell. Viele Kristallisationskeime und geringes Kristallwachstum führen zu der beobachteten Pustelform aus kleinen isometrischen Kristallen. Die Vergrößerung der außen liegenden Kristalle könnte auf Kondensationsfeuchte und Rekristallisation nach der "Ostwald'schen Reifung" (Wachstum größerer Teilchen auf Kosten kleinerer, KOLTHOFF 1952) zurückzuführen sein. Abhängig von den Feuchteverhältnissen des Substrates kristallisieren nachfolgend ebenfalls isometrische oder aber säulenförmige Gipskristalle und drücken die bereits gebildete granulare Kruste empor. Im Falle von säulenförmigem Gips als sekundäre Ausscheidung kann auf ein trockeneres Substrat geschlossen werden (ZEHN-
DER & ARNOLD 1988), welches ein Abnehmen der Feuchtezufuhr aus dem Wandinneren anzeigt.

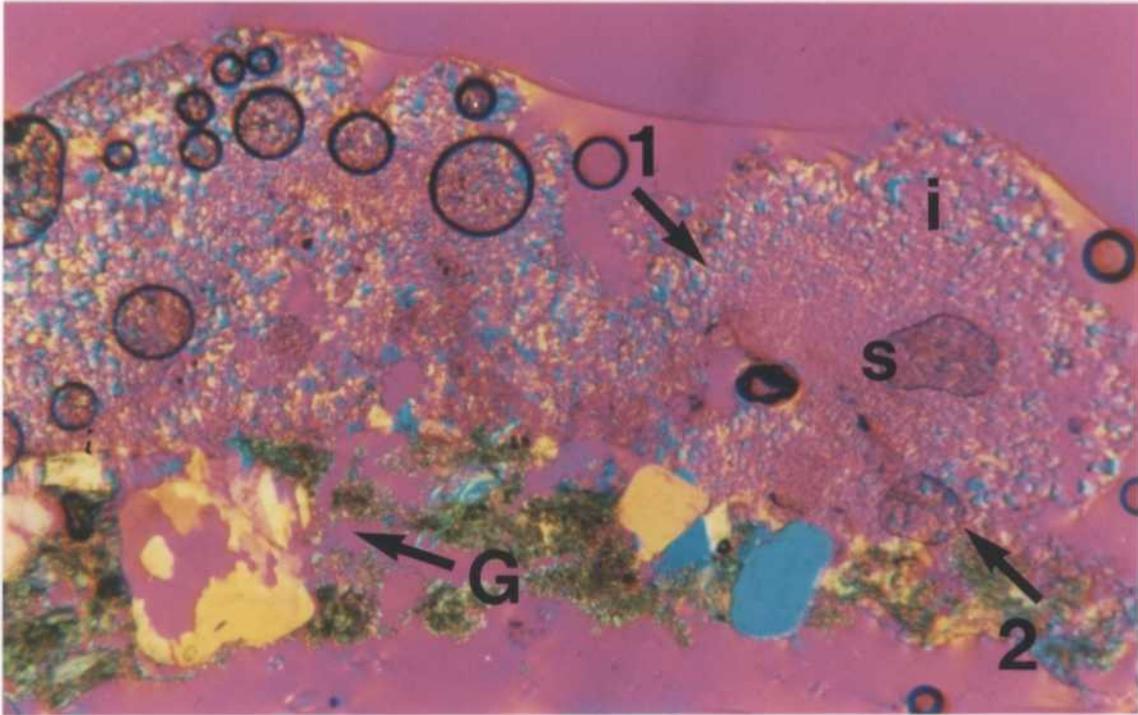


Abb. 48: Dünnschliff (Serie II) zweier "Blumenkohl"-Pusteln (mit Rot I). Die Pfeile 1+2 markieren den ursprünglichen Untergrund der rechten Pustel. Sie besteht aus isometrischen (i) und säulenförmigen (s) Gipskristallen. G= Gipskruste.

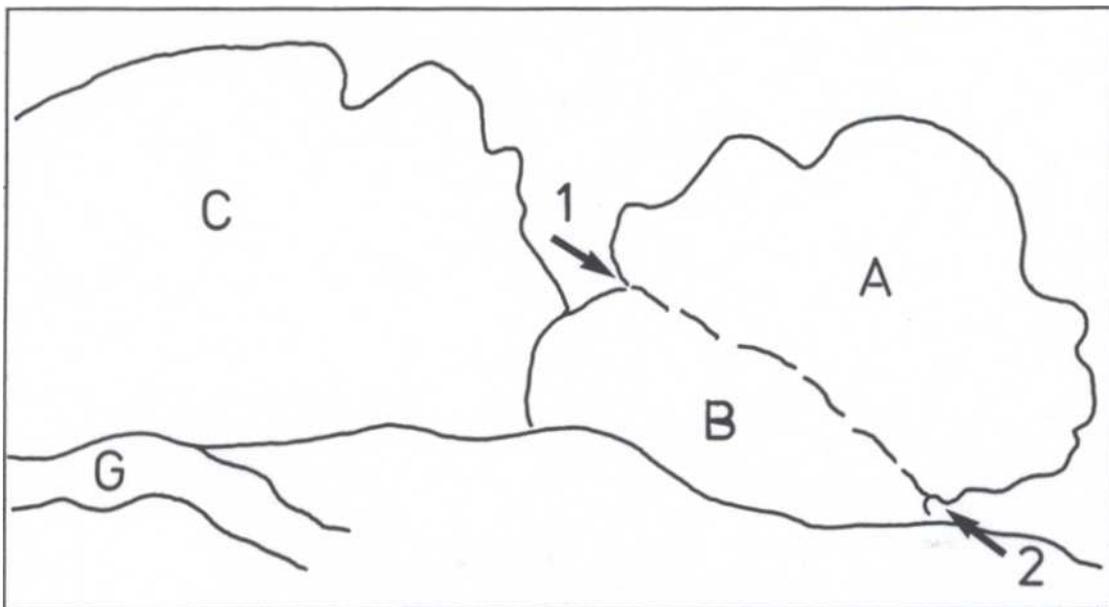


Abb. 49: Schematische Darstellung der Pusteln in Abb. 48. Die nachfolgend gewachsene Pustel (B) hebt die ältere Pustel (A) empor.

Der innere Aufbau der Blumenkohlkruste des Altputzbereiches erinnert auffallend an denjenigen der Pusteln der Trockenränder in Feuchtflecken des Neuputzes (vgl. Abb. 13, S. 38). Trotz der unterschiedlichen Kristallisationsorte und Bildungsbedingungen zeigen beide Pusteln ein vergleichbares Erscheinungsbild. Den Pusteln der Trockenränder ist, im Gegensatz zu denen im Altputz, keine massive Salzkruste unterlagert. Hier erfolgt die Ausscheidung isometrischer Kristalle aufgrund der hohen Verdunstungsrate am Trockenrand. Die nachfolgende Kristallisation von säulenförmigem Gips wird, ebenso wie im Falle der "Blumenkohl"-Pusteln, auf ein eintrocknendes Substrat zurückgeführt.

Die Gipsmorphologien der Blumenkohlkrusten und ihre vermuteten Bildungsbedingungen werden mit den in der Literatur beschriebenen Formationen verglichen. Im Falle der Bildung prismatischer Kristalle im Inneren von Pusteln aus Wandproben der Kirchen weisen diese ein Wachstum senkrecht zum Substrat auf. Im Gegensatz dazu zeigen die von KEMPE (1977) beschriebenen Halbkugeln aus Gipssäulen einen von einem Punkt auf dem Substrat ausgehenden radialstrahligen Aufbau (vgl. Abb. 40, S. 76). KEMPE (1977) führt dies auf minutiöse punktuelle Austrittsöffnungen für die salzhaltigen Lösungen in den stark verdichteten Salzsichten der Zechsteinhöhlen zurück. Demgegenüber ist die an den Wänden der Kirche in Eilsum im Putzuntergrund vorgefundene Gipskruste vermutlich wesentlich "lockerer" gepackt, sodaß hier zwar ein lokales Wachstum von Gipssäulen, jedoch über eine breitere Basisfläche ermöglicht ist. Bildungsbedingungen für eine weitere Art von pustelförmigen Gipsaggregaten schlagen auch CHAROLA & LEWIN (1979) vor (vgl. S. 74). Sie nehmen für das Wachstum der "himbeerförmigen" Gipspusteln auf der marmornen Außenwand an, daß sich im ersten Stadium eine locker gepackte Schicht aus senkrecht zur Marmoroberfläche stehenden, dünnen Gipstafeln gebildet hat. In einem zweiten Stadium kommt es an bestimmten, nicht näher definierten Stellen zu einer Auf-

wölbung der Schicht aufgrund von nachwachsenden Kristallen an der Grenze Substrat-Salzkruste. Die Theorien zur Bildung von blumenkohl- und himbeerartigen Pusteln stimmen in Bezug auf die zeitliche Reihenfolge der Kristallausscheidungen und der hierauf begründeten Aufwölbung der Krusten gut überein. Der größte Unterschied besteht in der Morphologie der Gipskristalle. Dieser Unterschied läßt sich mit der Kristallisation von Gips an Innen- und an Außenwänden von Gebäuden korrelieren. Die nach CHAROLA & LEWIN (1979) als 1. Wachstumsstadium interpretierten flachen Gipskrusten aus individuellen, ein locker gepacktes Netzwerk bildenden, nicht zusammengesinterten Gipstafeln wurden in diesen Untersuchungen an Innenwänden nicht gefunden. Vielmehr sind die Oberflächen der Krusten aus Gipstafeln im Neu- und im Altputz meist versintert und einzelne Kristallindividuen nicht unterscheidbar. Über die Bildung ebenso dichter, versinterter und "verfilzter" Gipskrusten auf einer mit Kalkputz und Gips verputzten Innenwand einer Kirche aus dem 15. Jh. berichten ALESSANDRINI et al. (1989) und unterstützen die Beobachtungen bezüglich der Ausbildung von flachen Gipskrusten in Innenräumen. Auf Außenwänden von Gebäuden wird eine Kruste aus netzartig verknüpften Gipstafeln (vergleichbar den Sandrosen) dagegen häufig beschrieben. Das SO₂ der Luft wird dort für die Gipsbildung auf den stets calciumreichen Substraten (Marmor, Kalkstein, Zement) verantwortlich gemacht (vgl. S. 28). Z.B. findet FASSINA (1988) eine netzwerkartige Kruste aus dünnen Gipstafeln mit rund 50µm langen Kristallkanten an einer regengeschützten Kalksteinwand eines Gebäudes in Venedig. VILES (1990) beobachtete in Freilandversuchen eine solche Kruste aus massiven Gipstafeln mit einer Kantenlänge von ca. 10µm auf einer regengeschützt aufgestellten Kalksteinprobe, die zwei Monate lang einer städtischen, d.h. stark SO₂-belasteten Atmosphäre ausgesetzt war. Werden vergleichbare Experimente unter Laborbedingungen durchgeführt, so bilden sich keine netzwerkartig verknüpften Gipstafeln.

4.4 Gipskrusten im Altputz - Blumenkohlkruste

DUTTLINGER (1991) findet auf künstlich mit SO_2 bewittertem Muschelkalk und calcitischem Sandstein igelförmig angeordnete bis $20\mu\text{m}$ lange Gipsnadeln bzw. bis zu $80\mu\text{m}$ lange, prismatische Einkristalle. Marmor, der künstlich mit SO_2 bewittert wurde, zeigt im schiefen Winkel zur Probenoberfläche stehende Pakete von parallelen Gipstafeln (LAL GAURI et al. 1989), vergleichbar denen der Gipskrusten im Neuputz der Kirchen in Idensen und Eilsum (Abb. 25, S. 56).

Die auffallend unterschiedlichen Morphologien von Gipskrusten in Innenräumen und solchen auf Außenfassaden, unabhängig von einer natürlichen oder künstlichen Bewitterung mit SO_2 , müssen auf die verschiedenen Klimata und wahrscheinlich besonders auf die stark differierenden Verdunstungsraten an den Wandoberflächen innen und außen zurückgeführt werden. Die von KEMPE (1977) beobachtete "gehirnartig zerfurchte" Oberfläche der radialstrahlig aufgebauten Gipspusteln kann in diesem Zusammenhang auf das sehr konstante, feuchte Klima in Höhlen zurückgeführt werden. Lediglich die von CAMUFFO et al. (1983) beschriebenen, säulenförmig aufgebauten Pusteln an der Außenwand eines Gebäudes in einer städtischen Atmosphäre lassen sich unter Einbeziehung der wenigen angegebenen Daten nicht mit der entwickelten Theorie vereinbaren.

Die Bildung blumenkohlähnlicher Formen ist nicht allein auf Gips beschränkt. In SCHULTZE (1936) wird über "blumenkohlähnliche Steinsalzgebilde von feinem Korn, 'Steinsalzsinter' oder 'Drusensalz' genannt..." berichtet. Sie finden sich in alten Grubenbauen oder auf Steinsalzstufen von Sammlungen. An einer Backsteinsäule im Innenraum der romanischen Kirche in Pilsum, einer Nachbargemeinde von Eilsum, treten blumenkohlartige Pusteln auf. Sie bestehen aus einem Salzgemisch von NaCl , K_2SO_4 und $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (RÖSCH et al. 1991c). Die in Abb. 50 gezeigten Pusteln sind massiv und, vergleichbar denjenigen der Blumenkohlkruste vom Typ 1), durchgehend aus kleinen Kristallen aufgebaut. Die folgenden Bildungsbe-

dingungen werden für die Pusteln in der Kirche in Pilsum angenommen. Die Mauern der Kirche waren über einen längeren Zeitraum extrem durchnäßt; freies Wasser stand auf dem Fußboden der Kirche. Nach intensiven Restaurierungsarbeiten (Anfang der 70er Jahre), bei denen das verfallende Backsteinmauerwerk u.a. auch mit Zement gefestigt wurde, erfolgte eine kontinuierliche Beheizung der Kirche auf ca. 18°C (z.B. betrug im Mai 1991 die Temperatur 16°C, die relative Luftfeuchte lag bei 70%). Das sehr salzhaltige Backsteinmauerwerk trocknete an der Oberfläche schnell aus und auf den unverputzten, restaurierten Backsteinsäulen kam es im Sockelbereich zu der Kristallisation der vorgestellten Pusteln. Hierbei bildete anfänglich ausgeschiedenes Salz selbst eine abdichtende Kruste auf der Backsteinoberfläche, wurde dadurch zum Substrat und ermöglichte vermutlich durch kleine Risse eine nachfolgende Pustelbildung.

Unter gänzlich anderen Bedingungen gebildete, blumenkohllähnliche Aggregate zeigt Opal-CT (eindimensional fehlgeordneter Tief-Cristobalit/Tief-Tridymit (beide SiO_2)). Seine äußere Erscheinungsform ist nahezu identisch mit der von CHAROLA & LEWIN (1979) beschriebenen "Himbeere" (vgl. S. 74); die Größenordnung einzelner Pusteln liegt zwischen 2µm und 10µm. Opal-CT ist ein häufiger Bestandteil von verkieselten Tiefseesedimenten und kann experimentell mittels einer hydrothermalen Synthese (50bar, 150°C) gewonnen werden (FLÖRKE et al. 1976). Hieraus wird ersichtlich, daß die oben beschriebenen Bildungsbedingungen für die äußere Form der "Blumenkohl"-Pusteln nur als eine Möglichkeit angesehen werden können.

Laborexperimente zu den Bildungsbedingungen der Blumenkohlkrusten sind im Kapitel 4.5 dargestellt.

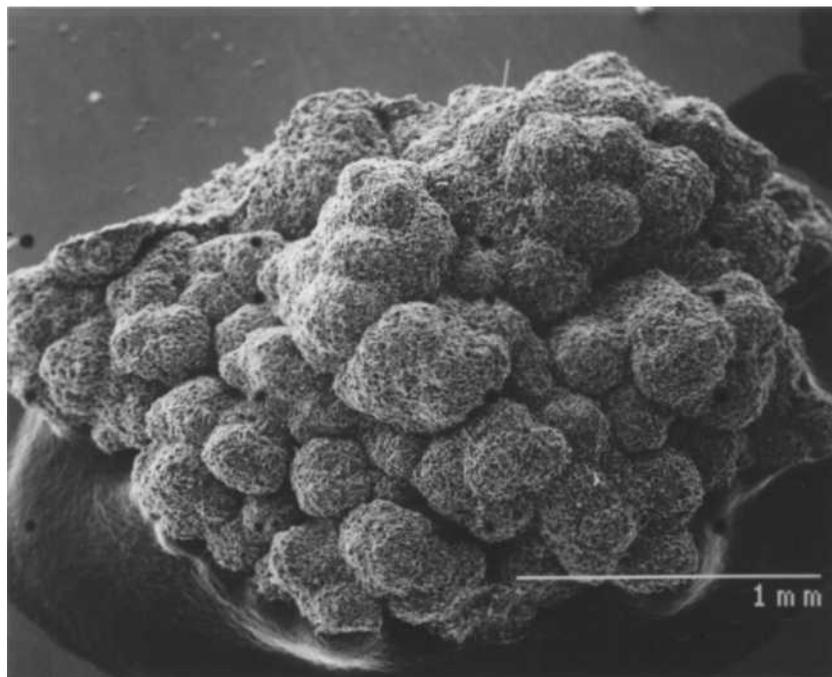


Abb. 50: Massive, blumenkohlähnliche Pustel aus NaCl-, K_2SO_4 - und $K_3Na(SO_4)_2$ -Kristallen (RÖSCH et al. 1991c). Backsteinsäule, Pilsun.

4.4.1 Zusammenfassung der Gipskrusten im Altputz

Es wurden die großflächigen und punktuellen Gipskrusten im Wandmalereibereich der aufgehenden Apsiswände der Kirche in Eilsun untersucht. Die Gipskrusten lassen sich in drei Arten unterteilen: Die **Gips-Sinterkruste** bedeckt fleckhaft eher die unteren Flächen des Altputzbereiches. Sie ist bis zu $600\mu m$ mächtig, lagig aufgebaut, sehr hart und durch eine glatte Oberfläche gekennzeichnet. Die **Gips-Seidenglanzkruste** ist ebenso fleckhaft über die oberen Bereiche der aufgehenden Apsiswände verteilt. Der Name der Kruste

ergibt sich aus ihrer samtig schimmernden Oberfläche, deren Ursache entweder auf die großen Kristallflächen an der Oberfläche der Kruste oder aber auf die (unbeabsichtigte) Fixierung der Gipskruste zurückgeführt werden kann. Dieser Krustentyp ist ebenfalls sehr mächtig (bis zu 400µm), jedoch weich und zeigt eine unebene Oberfläche, welche darunterliegende Malereifragmente optisch hervorhebt. Die gewellte Oberfläche resultiert vermutlich aus der lokalen Ausscheidung säulenförmiger Gipskristalle, die nach der Abnahme der Tünche infolge der verursachten Gleichgewichtsstörungen in der Wand erfolgt ist und die Kruste aufwölbt. Beide großflächigen Krustentypen sind wahrscheinlich seit der Fertigstellung der Malereien kontinuierlich gewachsen; die Quellen für die Ionen stellen der sulfatreiche Untergrund und das Baumaterial selbst zur Verfügung. Der hohe Feuchteanteil im Mauerwerk begünstigte über die Jahrhunderte die Akkumulation von Gips auf den Wandoberflächen. Die Gipskrusten haben während ihres Wachstums die Pigmentkristalle der Malerei umschlossen. Die Gipskrusten fallen, die Malerei einbeziehend, durch fortwährendes Wachstum infolge der Schwerkraft von der Wand. Bei den im Altputz punktuell auftretenden **Gips-Blumenkohlrusten** handelt es sich um junge Gipsausscheidungen. Die "Blumenkohl"-Pusteln sind vermutlich erst nach der Freilegung, d.h. nach Abnahme der Kalktüncheschichten kristallisiert. Sie finden sich an Rändern der anderen beiden Krustenarten, in Rissen oder artifiziellen "Verletzungen" der Oberfläche, jedoch stets oberhalb einer massiven Gipskruste, welche als eine Vorraussetzung für die Bildung der Pusteln angesehen wird. Es werden zwei Typen anhand ihres inneren Aufbaus unterschieden: 1) durchgehend aus isometrischen Kristallen bestehende Pusteln und 2) lagig aus isometrischen und säulenförmigen Kristallen aufgebaute Pusteln. Der innere Aufbau beider Typen ist bisher nicht beschrieben worden. Die Typen 1) und 2) der Blumenkohlrusten treten nicht an spezifischen Kristallisationsorten an der

4.4 Gipskrusten im Altputz - Zusammenfassung

Wand auf. Blumenkohlähnliche Pusteln vom Typ 1) werden in restaurierten und daher ebenfalls jungen Bereichen, wie der Backsteinsäule der Kirche in Pilsun, gefunden. Der Aufbau der Pusteln an den Trockenrändern von Feuchtflecken ist den Blumenkohlkrusten vom Typ 2) vergleichbar.

4.5 LABOREXPERIMENTE ZUR SIMULATION DER BLUMENKOHL- KRUSTE

In der Kirche in Eilsum treten an den mit großflächigen Gipskrusten bedeckten, aufgehenden Apsiswänden punktuell Blumenkohlrusten auf (vgl. Kapitel 4.4 Gipskrusten im Altputz - Gips-Blumenkohlruste). Sie finden sich entlang von Rissen in der Wandoberfläche oder an Rändern der massiven Gipskrusten. Eine bezüglich der äußeren Form vergleichbare Pustelbildung kann an den Trockenrändern von Feuchtflecken im Neuputz (vgl. Kapitel 4.1 Gipskrusten im Neuputz) beobachtet werden. Es werden zwei Typen von Pusteln aufgrund ihres inneren Aufbaus unterschieden: 1) die durchgehend aus isometrischen Kristallen aufgebaute Pustel und 2) die lagig aus isometrischen und säulenförmigen Kristallen bestehende Pustel. Die äußere Gestalt beider Pusteln ist identisch.

In Laborexperimenten soll ermittelt werden, ob die bisher nur aus Untersuchungen von Wandproben unter Zuhilfenahme des Kristallisationsmodells von ZEHNDER & ARNOLD (1988) (Abb. 7, S. 20) gefolgerten Parameter zu einer Pustelbildung führen. Zu den beobachteten Pusteln (vgl. Abb. 46, S. 82 und Abb. 13, S. 38) kann es demnach kommen, wenn:

- a) salzgesättigte Lösung durch Risse in der Wand an die ansonsten durch Salzkrusten "abgedichtete" Oberfläche dringt und relativ schnell eindunstet, oder
- b) sich salzhaltige Lösung am Rand eines Feuchtfilmes auf der Wandoberfläche aufgrund der hohen Verdunstungsrate schnell ausscheidet.

In beiden Fällen liegt eine hohe Keimbildungszahl und eine

geringe Kristallwachstumsrate vor.

Wie bereits SCHMIDT (1911) in seinen Laborversuchen festgestellt hat, ist "ein Versuch, ein Aggregat von Gips künstlich darzustellen, natürlich infolge der geringen Löslichkeit des Gipses mindestens sehr zeitraubend". Es gelang ihm dennoch, durch die Reaktion von Na_2SO_4 -Lösung mit CaCl_2 -Lösung "nach einiger Zeit" ein faseriges Aggregat von Gips herzustellen. Weitere Publikationen zu experimentellen Arbeiten über Wachstumsversuche von Gips auf einem Substrat mittels einer Ausscheidung aus wässriger Lösung sind nicht bekannt. Da die Gipskristallisation in einem Mauerverband eher infolge einer Übersättigung der Lösung als durch eine Fällungsreaktion erfolgt, wurden die Probekörper in den hier durchgeführten Laborexperimenten mit einer Calciumsulfatlösung behandelt und Gips durch Verdunsten der Lösung angereichert. Aufgrund der relativ geringen Löslichkeit von Gips genügt es jedoch nicht, einen Probekörper einmalig mit einer gesättigten Calciumsulfatlösung zu tränken und auszutrocknen, um makroskopisch sichtbare Kristallformen in Abhängigkeit von der Substratfeuchte zu erhalten. Hierzu sind mehrere Feucht-Trocken-Zyklen notwendig. Anlösungs- und Rekristallisationsprozesse, die möglicherweise die Gestalt der Gipsausscheidungen verändern, können hierbei nicht ausgeschlossen werden, treten aber vermutlich gerade aufgrund der geringen Löslichkeit des Gipses in den Hintergrund.

In den Laborversuchen wurde die Bildung einer Blumenkohlruste simuliert. Die für die Versuche benötigte "dichte" Oberfläche wurde mit einem Oberflächenbelag aus Harz realisiert. Die "Risse" in der Oberfläche wurden durch einen harzfreien Streifen künstlich erzeugt. Um die Verdunstungsgeschwindigkeit der Calciumsulfatlösung zu beeinflussen, wurden die Proben in Umgebungen mit unterschiedlichen Luftfeuchten gehalten. Parameter, die den inneren Aufbau der Pusteln (Typ 1), 2)) steuern (z.B. eine gezielte Substratfeuchte), konnten in den Experimenten nicht berücksichtigt

4.5 Laborexperimente zur Simulation der Blumenkohlkruste

von Probenkante zu Probenkante harzfrei belassen. Hier sollte sich die simulierte "Verletzung" der Oberfläche befinden und sich folglich eine blumenkohlartige Struktur aus Gips bilden. Die Unterseiten der Proben blieben frei und gewährleisteten eine uneingeschränkte Sorption der gesättigten Calciumsulfatlösung, in welche die Proben zu etwa 1/4 ihrer Höhe getaucht wurden. Zur Herstellung der Calciumsulfatlösung wurden Gipspulver der Fa. Merck (Art. 2161) und destilliertes Wasser verwendet.

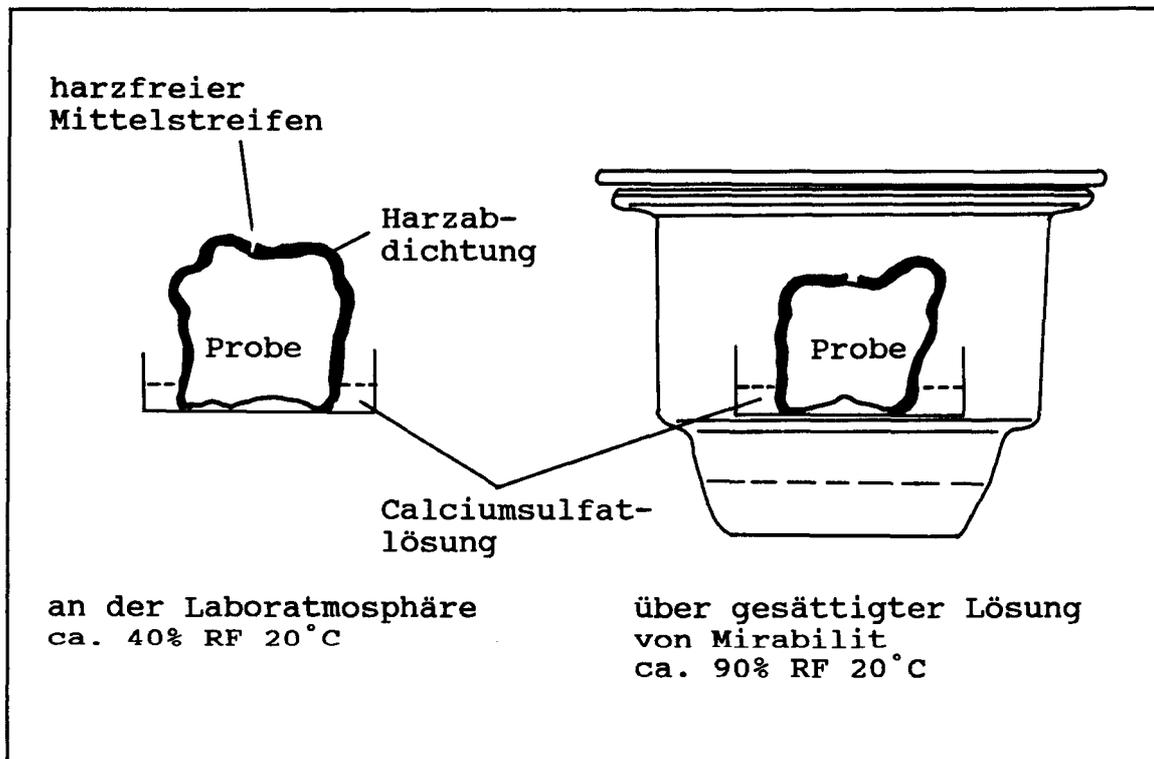


Abb. 51: Versuchsaufbau für die Laborexperimente mit einer Abdichtung der Probenoberfläche durch Harz in unterschiedlichen Feuchteregimen (nicht maßstabsgerecht).

Der Versuchsaufbau befand sich im Labor. Die Versuchsdauer betrug 3 Monate, von November 1990 bis Ende Januar 1991. Daher lag die durchschnittliche Temperatur bei 20°C und die relative Luftfeuchte betrug etwa 40% (nach testo term 6010

werden. Obwohl die Blumenkohlkrusten stets in Verbindung mit einer Kalkmatrix kristallisierten, wurden in den Laborexperimenten Mauersteine als Substrat für die Pustelbildung verwendet. Die Vorteile liegen in der bekannten Porosität der Steine.

4.5.1 Versuchsaufbau

Für die Versuche wurden gebrochene Proben eines originalen Backsteins aus Eilsaum und eines Sandsteins aus Obernkirchen⁸ verwendet. Die Saugfähigkeit, d.h. die Porosität und Porenradienverteilung der beiden Substrate ist sehr unterschiedlich. Der Obernkirchner Sandstein hat eine Porosität von etwa 25 Vol% bei einer Porenradienverteilung von rund 90% der Poren < 20µm (EICKELBECK 1990). Bei einem "alten" Backstein hingegen sind nur rund 7% der Poren < 35µm. Die Porosität alter Backsteine ist daher sehr groß und erreicht oftmals Werte von bis zu 50 Vol% (ROSCHE et al. 1985). Daraus folgt eine hohe Wasserabsorption für den Backstein. Er kann im Vergleich zum Sandstein etwa die dreifache Menge an Lösung, bezogen auf sein Gewicht, pro Feuchtezyklus aufnehmen und daher wesentlich mehr Gips pro Zeiteinheit akkumulieren.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 51 dargestellt. Die Bruchflächen der Probekörper sind uneben und schief, sodaß die Proben stets eine schwach geneigte Oberseite und herausragende Probenteile aufweisen. Es wurden jeweils die Ober- und Seitenflächen der Proben mit einem Epoxidharz (Körapox A+B) bestrichen, um eine möglichst dichte Oberfläche zu erzeugen. Auf der Probenoberseite wurde ein ca. 1mm breiter Streifen

⁸ Der Obernkirchner Sandstein ist eine Varietät der unterkretazischen Wealdensandsteine (GRIMM 1990) und wird als Austauschmaterial für die Außenfassade der "Alten Kirche" in Idensen verwendet.

4.5 Laborexperimente zur Simulation der Blumenkohlkruste

Sekunden-Hygrometer). Die verdunstete Calciumsulfatlösung wurde nach dem Trockenfallen der Proben stets wieder aufgefüllt.

Eine zweite Probencharge wurde in einem Desiccator über einer übersättigten Lösung von Mirabilit (Natriumsulfatdecahydrat) bei ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 90% in eine gesättigte Calciumsulfatlösung gestellt.

Da die Proben in der Atmosphäre mit 90% relativer Luftfeuchte bis zum Ende der Versuchsdauer keine makroskopisch erkennbaren Kristallausscheidungen auf der Oberfläche zeigten (die Oberfläche war mit einem dicken Lösungsfilm bedeckt), wurden sie zum Eintrocknen in die Laboratmosphäre gebracht.

Als Vergleichsproben wurden unbehandelte Backsteine und Sandsteine denselben Bedingungen ausgesetzt.

In Tabelle 2 sind die Versuche zusammengestellt:

Tabelle 2: Proben mit und ohne imprägnierter Oberfläche in Gipslösung bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten.

mit Harz = Probenoberfläche ist abgedichtet

ohne Harz = Probenoberfläche ist unbehandelt, Referenzprobe

rel. Luftfeuchte 40%, 20°C

rel. Luftfeuchte 90%, 20°C

Backstein mit/ohne Harz

Backstein mit/ohne Harz

Sandstein mit/ohne Harz

Sandstein mit/ohne Harz

4.5.2 Interpretation der Laborexperimente

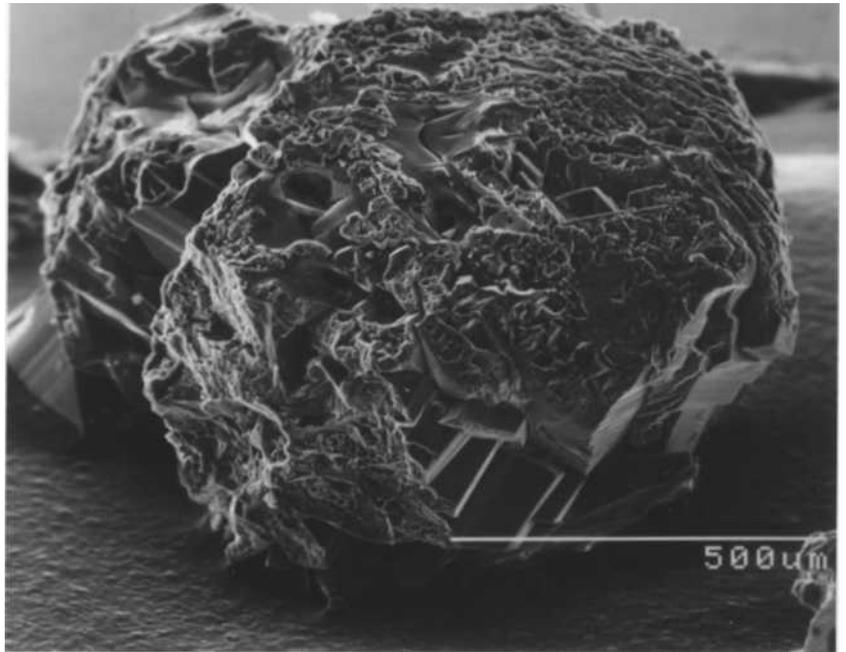
Die Backsteinprobe mit Harzabdichtung in 40% RF sowie die Sandsteinprobe ohne Harzabdichtung in 90% RF zeigten ein Pustelwachstum.

Die **Backsteinprobe mit Harz (40% RF)** zeigt eine ausgeprägte Pustelbildung auf der gesamten Oberfläche, verstärkt an den höchstgelegenen Flächen der Probenoberseite, Der von der Abdeckung freigelassene Mittelstreifen ist hier kein bevorzugter Kristallisationsort. Die Ursache für die Kristallisation der Pusteln ist eine Vielzahl von kleinsten Rissen in der Harzschicht. Bei dem Auftagen des Harzes hat sich vermutlich eine freitragende Haut über den großen, offenen Poren des Backsteins gebildet, die beim Aushärten des Harzes gerissen ist. Das aufgebraute Harz hat daher die Oberfläche nicht vollständig abgedichtet. Folglich sind hier "zufällig" ideale Bildungsbedingungen für ein Pustelwachstum geschaffen worden: Die Risse in der Harzabdichtung weisen eine Dimension auf, die die Bildung von Pusteln ermöglicht, wohingegen der harzfreie Mittelstreifen keinen diesbezüglichen Einfluß zeigte. Aufgrund der hohen Verdunstungsrate in der trockenen Atmosphäre wurde die gesättigte Calciumsulfatlösung durch diese punktuellen Schwachstellen in der Harzabdichtung an die Oberfläche gefördert und kristallisierte in Form von massiven Pusteln. Die aufgrund der großen Porosität des Backsteins ermöglichte, beträchtliche Anreicherung von Gips an der Oberfläche der Probe manifestiert sich in den massiven Pusteln. Die Pusteln erreichen einen Durchmesser von über 0,5mm und sind aus großen tafelförmigen Gipskristallen aufgebaut (Abb. 52), Die äußeren Flächen der Kristalle, welche die kugelförmige Pusteloberfläche begrenzen, zeigen ein schwaches Skelettwachstum. Die unten liegenden Gipskristalle weisen sehr gut ausgebildete Kristallflächen auf. Sie

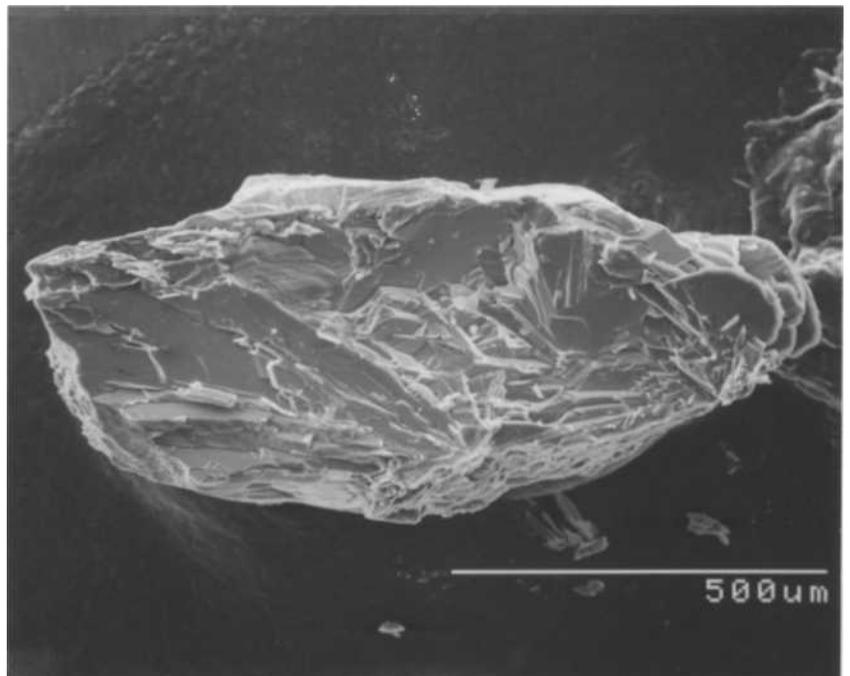
4.5 Laborexperimente zur Simulation der Blumenkohlkruste

sind wahrscheinlich ohne Kontakt zur Oberflächenhaut des Lösungstropfens, d.h. innerhalb eines dicken Lösungsfilmes, kristallisiert. Das Wachstum der Gipstafeln erfolgt radialstrahlig von einem Punkt ausgehend. Der Querbruch (Abb. 53) verdeutlicht, daß es sich um eine massive Pustel handelt,

Abb. 52: Gipspustel auf Backstein mit Harz (40% RF). Die Pusteln haben sich auf der gesamten Probenoberseite gebildet.



Abb, 53: Querbruch der Gipspustel auf Backstein mit Harz (40% RF). Radialstrahlig angeordnete Tafeln bauen die Pustel auf,



4.5 Laborexperimente zur Simulation der Blumenkohlkruste

Ein unerwartetes, die Theorien zur Pustelbildung bestätigendes Ergebnis lieferte die Sandsteinprobe ohne Harz (90% RF). An den am höchsten gelegenen Probenkanten zeigt sie kleine, opake **Pusteln**, die aus 5-10µm großen, z.T. isometrischen Gipskristallen aufgebaut sind (Abb. 54). Die Pusteln sind hohl. Äußerlich sind sie dem Erscheinungsbild der Blumenkohlkruste der Kirche in Eilsum sehr ähnlich.

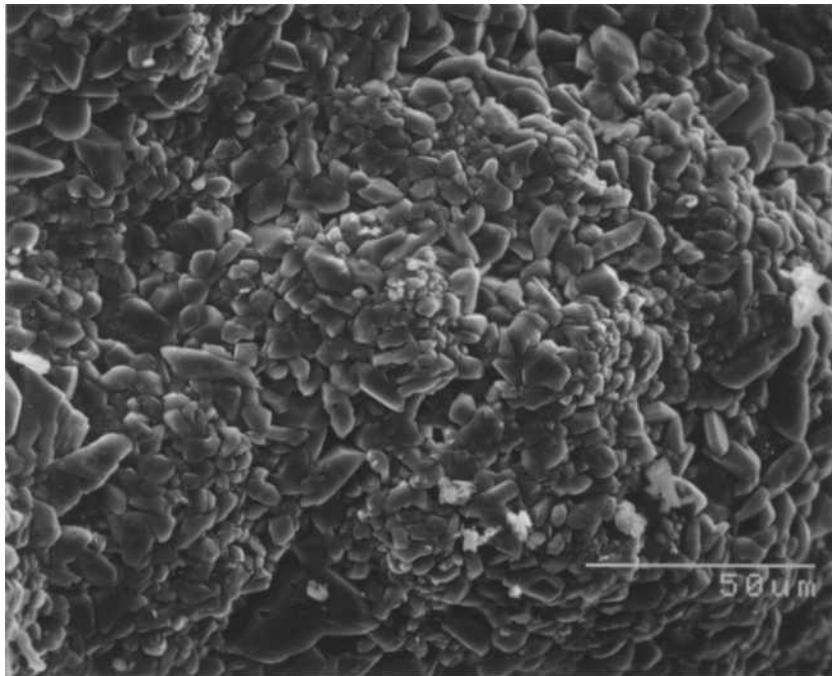


Abb. 54: Aufsicht auf die hohle **Pustel** aus kleinen, z.T. isometrischen Gipskristallen auf einer Gipskruste, Probe Sandstein ohne Harz (90% RF).

Unterhalb der Pusteln befindet sich eine flächendeckende Kruste aus Gipstafeln. Sie hat die Funktion eines abdichtenden Mediums übernommen: Bei dem Wechsel der Probe von der sehr hohen relativen Luftfeuchte von 90% in die trockene Laboratmosphäre (40% RF) ist es zu einer raschen Kristallisation des dicken Lösungsfilmes auf der Oberfläche in Form

4.5 Laborexperimente zur Simulation der Blumenkohlkruste

einer kompakten Kruste gekommen. Im Porenraum der Probe verbliebene Lösung konnte aufgrund der "abdichtenden" Salzkruste nicht mehr flächenhaft verdunsten. In Bereichen mit einer sehr hohen Verdunstungsrate, wie z.B. den höchstgelegenen Punkten der Probe, bricht die Porenlösung durch punktuelle Schwachstellen in der Kruste an die Oberfläche und kristallisiert schlagartig.

Die Ergebnisse bezüglich der Experimente zum Pustelwachstum lassen vermuten, daß die Abmessungen einer "simulierten Verletzung" innerhalb einer dichten Oberfläche für eine Pustelbildung sehr klein sein müssen und im Laborversuch "von Hand" nicht realisiert werden können.

Diese Vermutung scheinen "unerwartet" in Laborversuchen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe gezüchtete Pusteln (RÖSCH et al. 1991b) zu bestätigen (Abb. 55). Dort wurden $6 \times 11 \times 38 \text{ cm}^3$ große Sandsteinkörper mit einer in dest. Wasser gelösten Salzmischung von NaCl , KNO_3 und KHSO_4 (je 40g/l) getränkt und, stets gut durchfeuchtet, bei 20°C einer relativen Luftfeuchte von ca. 30% ausgesetzt. Nach etwa 2 Wochen hatte sich eine ca. 0,5mm dicke, feste weiße Kruste einer Salzmischung (NaCl , KNO_3 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ = Glaserit und eine unidentifizierte Phase) auf der Sandsteinoberfläche gebildet. Auf dieser Salzkruste schieden sich anschließend punktuell an den Kanten des Probekörpers verteilt blumenkohlähnliche, im Inneren hohle Pusteln aus.

Die "natürlich gewachsene" Abdichtung der Probenoberfläche in Form der kompakten Salzkruste hat zur Ausbildung von blumenkohlartigen Pusteln, vermutlich an Schwächezonen oder Rissen in der Kruste, geführt.

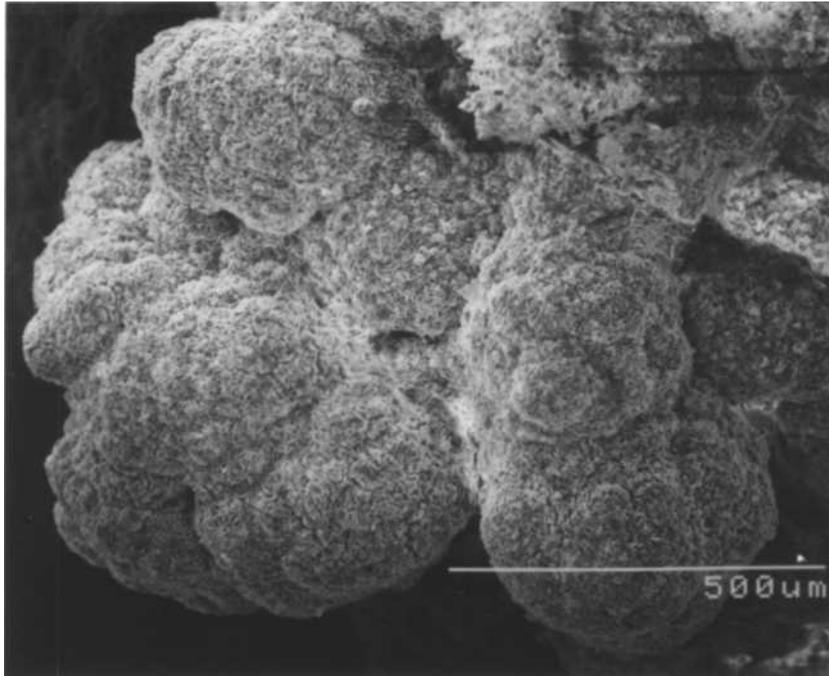


Abb. 55: Gezüchtete Pusteln (Laborexperimente der BGR, Hannover). Sie bestehen aus einem Salzgemisch und sind innen hohl.

4.5.3 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen zu den Laborexperimenten zur Simulation der Blumenkohlkruste

Die Laborexperimente zeigen, daß die Erzeugung von äußerlich blumenkohlartigen Pusteln eine "dichte" (Wand- oder Proben-) Oberfläche erfordert, welche nur minimale Störungen in Form von Rissen oder Löchern aufweisen darf, sodaß es zu einer lokal begrenzten Lösungszufuhr an die Oberfläche kommen kann. "Von Hand" gefertigte Störungen (harzfreier Mittelstreifen von ca. 1mm Breite) in einer ansonsten dichten Oberfläche ermöglichen kein Pustelwachstum. Es konnten daher äußerlich blumenkohlartige Pusteln nur auf

Laborproben beobachtet werden, die eine "zufällige" und minimale Störung in der dichten Oberfläche oder aber eine "natürliche" flächendeckende Salzkruste aufwiesen.

Der innere Aufbau von Salzpusteln variiert beträchtlich. Es werden Hohlformen (in Laborexperimenten, siehe z.B. S. 100) als auch Pusteln mit einem radialstrahligen Aufbau (in Höhlen, siehe S. 75) beobachtet. Es existieren durchgehend aus isometrischen Kristallen aufgebaute Pusteln (z.B. Pilssum, siehe S. 87) sowie kombinierte isometrisch und säulenförmig zusammengesetzte Formen (im Neu- und Altputz). Auffallend ist die Tatsache, daß die Pusteln von Wandproben stets kompakt sind, die künstlich gezüchteten hingegen zumeist Hohlformen darstellen. Die für die Formenvielfalt verantwortlichen Ursachen konnten aufgrund der unterschiedlichen und teilweise noch unbekanntenen Bildungsbedingungen bisher nicht geklärt werden.

4 . 6 WANDMALEREI ZERFALL DURCH GIPSKRISTALLISATION

Ein wesentlicher Schwerpunkt innerhalb der Erforschung von Schäden an Wandmalereien gilt natürlich den für die Farbgebung verwendeten Pigmenten und deren Verbleib bei der Kristallisation von Salz innerhalb der Malschichten. In der ev.-ref. Kirche in Eilsum sind die Malereipigmente der aufgehenden Apsiswände von den im Kapitel 4.4 "Gipskrusten im Altputz" (vgl. S. 61) beschriebenen flächendeckenden, massiven Gipskrusten völlig eingeschlossen. Die einzelnen Pigmentkristalle konnten mittels des REM innerhalb der mächtigen Gipslagen nur sehr vereinzelt lokalisiert werden. In der "Alten Kirche" in Idensen sind detailliertere, makroskopisch erkennbare, lokale Veränderungen in den Malschichten von besonderem Interesse. Daher wurden in dieser Arbeit die unterschiedlichen Schadensphänomene aus den Gewölbeflächen der Kirche untersucht. Im folgenden werden die auf der Malerei befindlichen Fixative sowie die in der "Alten Kirche" in Idensen verwendeten Pigmente betrachtet. Anschließend wird auf die durch Gipskristallisation bedingten Schadensphänomene in den Malereischichten eingegangen.

Diejenigen Wandmalereibereiche in der "Alten Kirche" in Idensen, welche nurmehr einen schlechten Kontakt zum Wandputz aufweisen, wurden im Laufe von Restaurierungsarbeiten mit **Fixativen** behandelt. Aus den Aktenexzerpten (Institut für Denkmalpflege, Hannover) geht hervor, daß die Malereien und Putze direkt nach den Freilegungsarbeiten 1930 und in den Jahren 1960-62 mit unterschiedlichen Fixativen gefestigt

wurden. Die neuesten Untersuchungen von MATTEINI & MOLES (1990a) zeigen, daß es sich hauptsächlich um eine Festigung der Malerei mit einer "acrylic emulsion" gehandelt hat. In den achtziger Jahren wurde an den Gewölbeflächen des West- und Ostjoches versucht, diese durch die Fixative verursachten und das Bild beeinträchtigenden "Glanzstellen" zu beseitigen (LAUSMANN 1981). Dafür wurden warmes, destilliertes Wasser zum Reinigen der Oberfläche, Ethylacetat, Aceton und Ameisensäure verwendet. Eine Veränderung der Salzvorkommen in der Wandoberfläche ist durch diese Maßnahmen nicht ausgeschlossen. Die Fixage erschwert die Untersuchung der Salzkristalle in den Proben, da sie große Teile der Oberfläche bedeckt. Der überwiegende Anteil der in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigt Spuren einer Fixierung der Oberfläche, wie sie in Abb. 56 zu sehen ist. Die Abbildung zeigt deutlich, daß die Kristallisation von Gips die Fixage von der zu festigenden Putzoberfläche trennt und somit keinen fixierenden Charakter mehr aufweist. Hierbei können sich die Gipskristalle bereits vor der Fixierung auf der Malerei befinden (z.B. Probe in Abb. 56) oder aber unterhalb der Fixage kristallisieren, wie aus Untersuchungen von MATTEINI & MOLES (1990a) hervorgeht.

Die in der "Alten Kirche" in Idensen verwendeten **Pigmente** sind bei GEILMANN (1938) detailliert beschrieben. Die Befunde wurden durch neuere Untersuchungen von MATTEINI & MOLES (1990a) größtenteils bestätigt. Lediglich das von GEILMANN (1938) als basisches Kupferkarbonat angesprochene Grünpigment stellte sich nach MATTEINI & MOLES (1990b) als eine Mischung aus Atacamite $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ (rhombisch), Paratacamite (trigonal) und einem basischen Kupferacetat heraus. Es fanden u.a. folgende Pigmente anorganischer Natur Anwendung in der Malerei (Chemismen nach RÖSLER 1983):

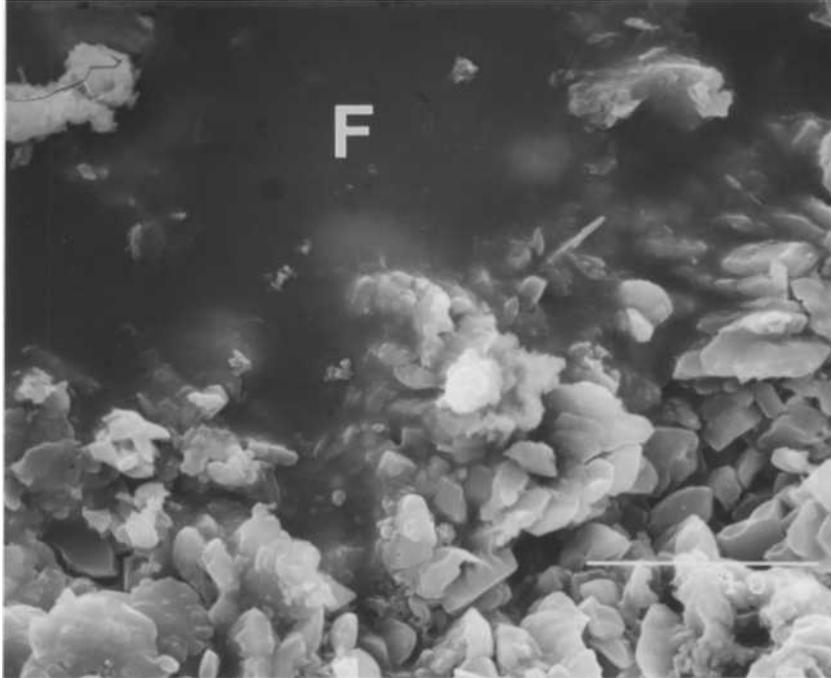


Abb. 56: Die Oberfläche einer pigmenthaltigen Probe ist mit Fixage (F) belegt (linke obere Bildseite). Darunter befinden sich flächendeckend Gipskristalle.

Pigment	Farbe
Atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	grün
Paratakamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	grün
bas. Kupferacetat	grün
Lapis lazuli	blau
$(\text{Na}, \text{Ca})_8[(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2 / (\text{AlSiO}_4)_6]$	
Eisenoxyd	rot
(Ocker gebrannt) Fe_2O_3	
Ocker natürlich	gelb
FeO/OH	

In den Malereischichten ist Gips das am häufigsten auftretende Salz. Gips wurde bei den Untersuchungen von MATTEINI &

MOLES (1990a) mittels einer Anfärbetechnik in der überwiegenden Mehrzahl der Proben aus der "Alten Kirche" in Idensen nachgewiesen. Gips befindet sich demnach entweder auf oder unter dem Fixativ sowie auf der äußersten Malschicht oder unterhalb der Malschichten. Er tritt flächendeckend auf oder ist in Form kleiner Inseln (\varnothing ca. 10-20 μ m) in jeder der oben genannten Schichten akkumuliert. Die Herkunft des Gipses führen die Autoren auf die SO₂-Belastung der Luft zurück, ohne dies allerdings zu begründen. Die Untersuchungen von Matteini und Moles beinhalten den Aufbau der Malschichten und die Zusammensetzung der Fixative, Bindemittel und Pigmente. Die Autoren nahmen keine Proben aus makroskopisch geschädigten Wandbereichen und können daher keine Aussagen zu Schadensformen im Malereibereich treffen.

Es lassen sich verschiedene Schadensphänomene in den Wandflächen der Gewölbe sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch unterscheiden. Hierbei handelt es sich um a) "Punktförmige Verdunkelungen" in der Malschicht, b) "Punktförmige Verdunkelungen" ohne unterliegendes Korn und c) "Farbige Erhebungen" in der Malschicht.

a) Punktförmige Verdunkelungen in der Mal schicht

Ein in den Gewölben der "Alten Kirche" in Idensen weit verbreitetes Phänomen sind kleine, punktförmige Verdunkelungen in der Oberfläche der Malschicht. Abb. 57 zeigt ein Übersichtsfoto eines Wandabschnitts. Viele der dunklen Punkte haben einen hellen Fleck in ihrer Mitte, der sich unter dem Mikroskop als ein oberflächlich freiliegendes Quarzkorn herausstellt (Abb. 58). In der Mitte des oberen Bildrandes der Abb. 58 ist die Verdunkelung abgeplatzt und das darunter befindliche Korn ist zu sehen. Auch am linken Bildrand tritt ein Korn der Putzmatrix zutage. Die Abb. 59 zeigt Ober- und Unterseite einer Probe aus dem Gewölbe der Nordkapelle.



Abb. 57: "Punktförmige Verdunkelungen" (z.B. Pfeil) auf der Oberfläche des Kapitells einer Säule. Bildbreite ca. 8cm.

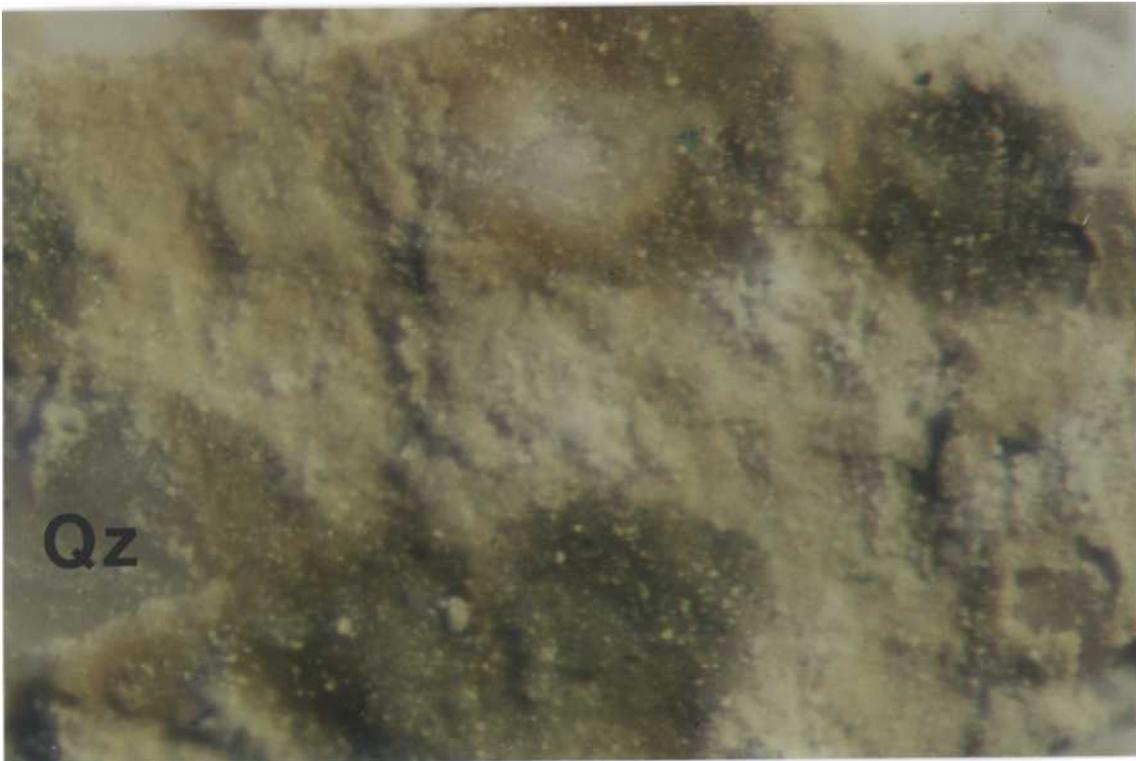


Abb. 58: Punktförmige Verdunkelungen in der Malschicht. An mehreren Stellen sieht das unterliegende Korn (Qz) hervor. Bildbreite ca. 7mm.

Deutlich kann die Verdunkelung mit einem Korn in Verbindung gebracht werden. Hier zeigt sich ein weiterer Berührungspunkt zwischen der Vergipsung von Neu- und Altputzen. Die Akkumulation von Gips im Zwischenraum von Zuschlagkorn und Putzmatrix deutet auch hier darauf hin, daß das Korn als bevorzugter Kristallisationsort von Gips angesehen werden kann. In dem Kornbett unterhalb der "Punktförmigen Verdunkelungen"

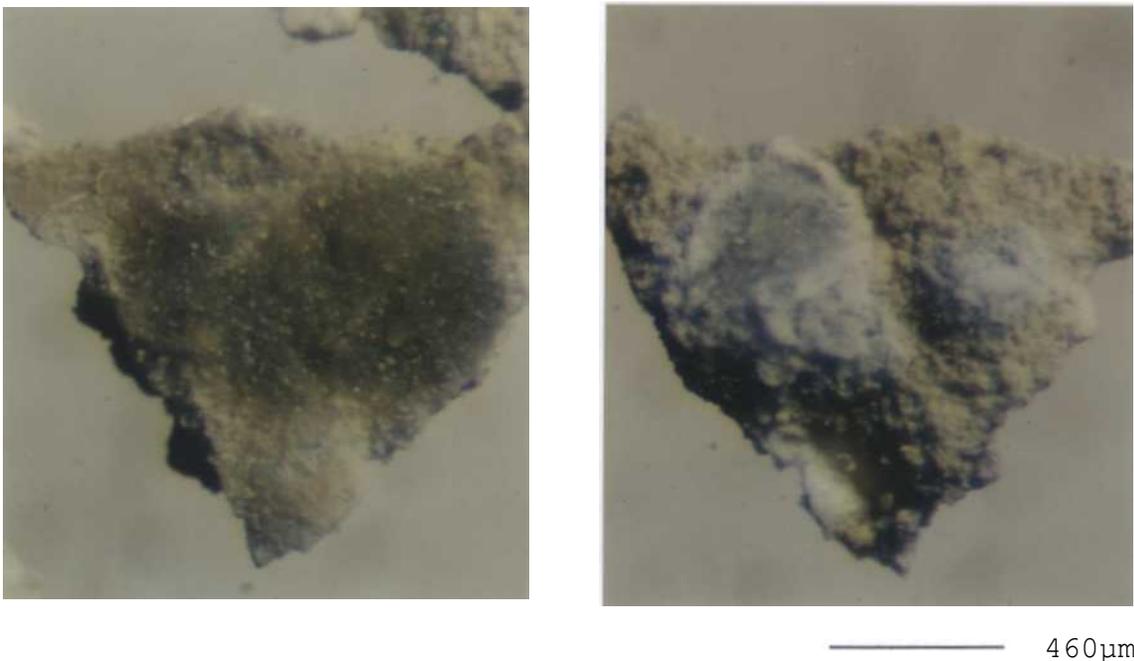


Abb. 59: Ober- und Unterseite einer Probe mit "Punktförmigen Verdunkelungen".

lung" finden sich Gipskristalle von tafel- und säulenförmigem Wachstum (Abb. 60). Die Gipskristalle bilden die ehemalige Kornoberfläche nach und haben, vergleichbar den Gipswhiskern im Putzinneren des Feuchtefleckens, Einbuchtungen an den vertikalen Kristallkanten ausgebildet (Abb. 61). Die Auskleidung des Kornbettes mit einer Calcitsinterschicht ist vermutlich bei der Probenahme am unteren Bildrand abgeplatzt, der Calcit der Putzmatrix tritt hervor.

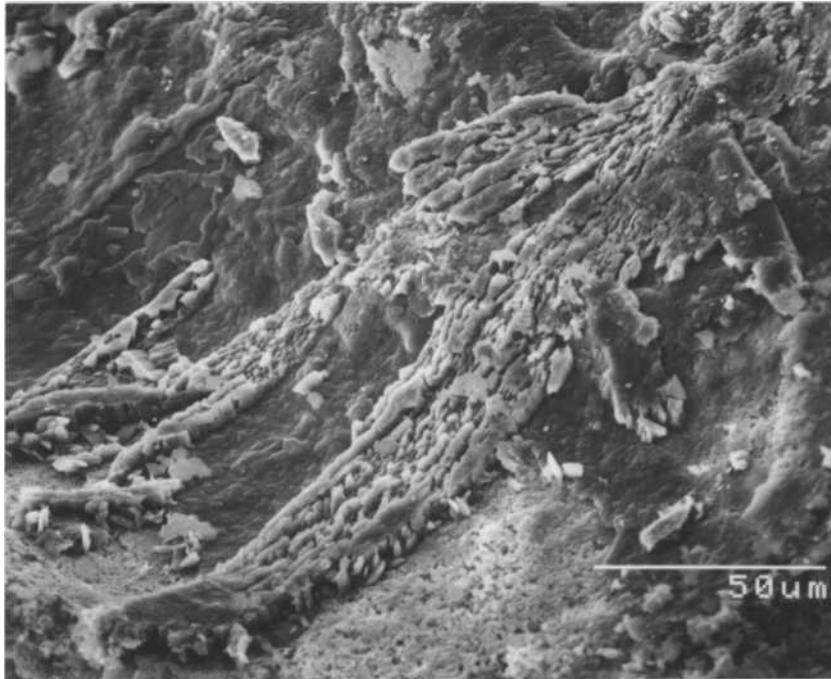


Abb. 60: Unterseite einer "Punktförmigen Verdunkelung". Der Zwischenraum von Putzmatrix und Korn ist auch im Altputz bevorzugter Kristallisationsort für Gips.

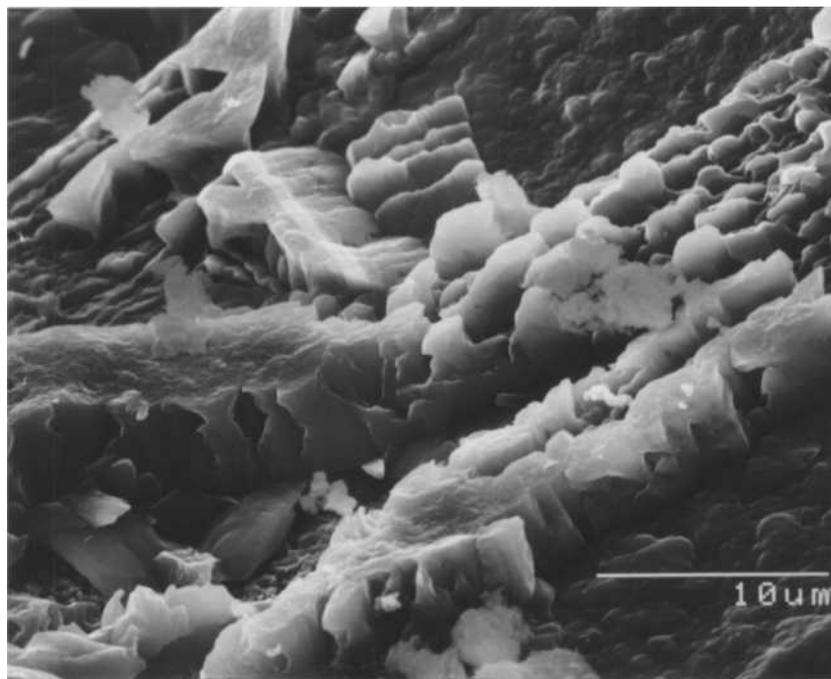


Abb. 61: Die entlang schmalen "Rinnsalen" kristallisierten Gipse bilden die ehemalige Kornoberfläche nach und zeigen Einbuchtungen an ihren vertikalen Kristallkanten.

Die Bildungsbedingungen der "Punktförmigen Verdunkelung"

werden folgendermaßen dargestellt. Die Verdunkelung wird, wie im Falle der inneren Bereiche der Feuchtflecken im Neuputz, durch eine massive Vergipsung der Oberfläche hervorgerufen. Die wahrscheinliche Ursache für die Entstehung der "Punktförmigen Verdunkelungen" in der Oberfläche der Malschicht ist das ihnen häufig unterliegende Korn. Wie bereits für den Neuputzbereich dargestellt, dringt calciumsulfathaltige Lösung in den durch den Abbindeprozeß des Kalkhydrates entstandenen Spalt zwischen Quarzkorn und Calcitmatrix ein und kristallisiert dort aus (vgl. Abb. 17, S. 41). Im Gegensatz zu den Beobachtungen im Neuputzbereich hat sich im Fall der "Punktförmigen Verdunkelung" keine zusammenhängende Gipskruste zwischen Korn und Putzmatrix ausgebildet. Es sind in Reihen zusammenhängend angeordnete Gipssäulen und -tafeln senkrecht zur ehemaligen Kornoberfläche kristallisiert. Es ist anzunehmen, daß sich die weiteren Stadien der Zerstörung der Wandoberfläche analog denen im Neuputz abspielen. Durch nachfolgende Kristallisation von Gips im Zwischenraum von Putzmatrix und Korn wird die Wandoberfläche aufgewölbt und platzt schließlich ab, das Korn liegt oberflächlich frei und wird letztendlich ebenfalls herausgedrückt (vgl. schematische Darstellung in Abb. 22, S. 49). Ein solches "Endstadium" ist möglicherweise in den blauen Malschichten in Abb. 62 verwirklicht. Sie zeigt einen Wandabschnitt mit kreisrunden Fehlstellen aus dem Ostgewölbe der Südkapelle.

b) "Punktförmige Verdunkelungen" ohne ein unterliegendes Korn

Die bisher geschilderte Theorie zur Entstehung von "Punktförmigen Verdunkelungen" in der Malschicht stützte sich auf im Untergrund anwesende Zuschlagkörner des Putzes. Jedoch werden ebenso "Punktförmige Verdunkelungen" in der



Abb. 62: Blaue Wandmalereischichten. Möglicherweise sind Quarzkörner des Putzes durch Gipskristallisation herausgebrochen und haben die hellen, punktförmigen Hohlräume (z.B. Pfeil) hinterlassen. Bildbreite ca. 8cm.

Malschicht (\varnothing ca. $500\mu\text{m}$) beobachtet, ohne daß Anzeichen für ein im Untergrund befindliches Korn vorliegen. Die raster-elektronenmikroskopische Abb. 63 zeigt den Querbruch einer derartigen Verdunkelung in der Übersicht: Die Oberfläche der Verdunkelung ist eben und besteht aus einer Kruste mit typischen, im schiefen Winkel zur Oberfläche stehenden Gipstafeln (vgl. Kapitel 4.2 Räumliche Orientierung der Gipstafeln, S. 55). Die Vergipsung reicht bis in eine Tiefe von ca. $80\mu\text{m}$ (die in Paketen parallel zueinander angeordneten Gipstafeln scheinen nach unten gewölbte Halbkugeln nachzubilden). Im Untergrund findet sich kein Korn oder Kornbett,

4.6 Wandmalereizerfall durch Gipskristallisation

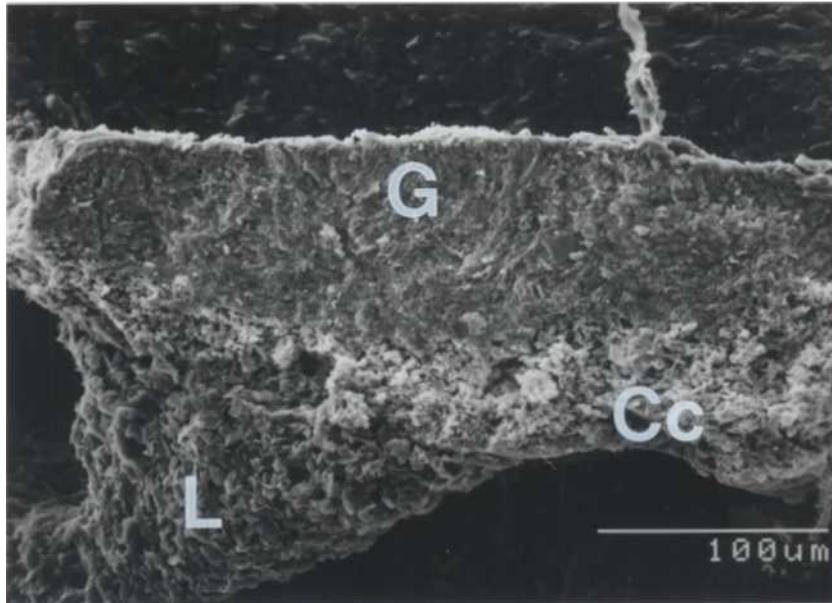


Abb. 63: "Punktförmige Verdunkelung" ohne ein darunter befindliches Korn. L=LeitC (Leit- und Fixiermittel für die Probenpräparation für das REM).

die Gipstafeln greifen direkt in die zum Teil stark ausgehöhlt erscheinende Putzmatrix. Eine mögliche Erklärung für die Ursache der Bildung von "Punktförmigen Verdunkelungen" ohne ein darunter befindliches Korn wird im folgenden Abschnitt gegeben.

c) "Farbige Erhebungen" in der Malschicht

Über weite Flächen der Gewölbe der "Alten Kirche" in Idensen treten kleine punktförmige "Farbige Erhebungen" auf. Ihr Durchmesser beträgt etwa 200µm. Die "Farbigen Erhebungen" treten in unterschiedlichen Farben auf und unterscheiden sich dadurch von herkömmlichen, stets klaren oder weißen Salzausblühungen. Die Abb. 64 zeigt einen Wandabschnitt mit roten "Erhebungen" aus dem Nordgewölbe des Westjoches; etwa

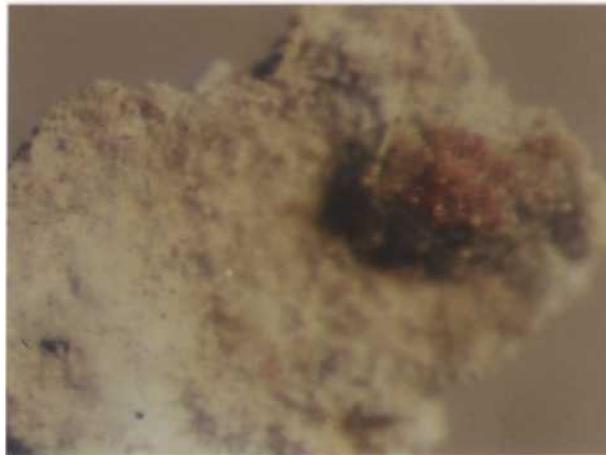
in der Mitte des Bildes befindet sich eine Probennahmestelle. In Abb. 65 ist eine der roten "Erhebungen" unter dem



Abb. 64: Rote "Erhebungen" im Nordgewölbe des Westjochs, Idensen. In der Mitte befindet sich die Probennahmestelle. Der Pfeil deutet auf punktförmige Hohlräume in der Malerschicht. Bildbreite ca. 8cm.

Lichtmikroskop dargestellt. Deutlich ist sie über dem hellen Malgrund zu erkennen. Es ist offensichtlich, daß derart kleine, punktförmige Ansammlungen von Farbpigmenten auf der Wandoberfläche nicht ursächlich von dem Künstler stammen können. Hier müssen andere Ursachen vorhanden sein. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querbruches einer roten "Erhebung" zeigt die Abb. 66. Nicht nur der herausragende sondern auch der unter der "Erhebung" befindliche Teil ist sehr stark mit Gips durchsetzt. Der "Erhebung" kann also ein durch eine Kontaktfläche (Pfeile in Abb. 66) begrenzter Untergrund zugerechnet werden. Die Ver-

gipsung reicht bis in eine Tiefe von ca. 100µm. Die untere Grenzfläche zwischen Gipskruste und Putzmatrix ist uneben; die Gipskristalle sind unregelmäßig mit dem Calcit "verzahnt". Es befindet sich kein Zuschlagkorn im Untergrund. Die "Erhebung" ist, wie die REM-Abbildung deutlich zeigt, nicht durch ein "Aufwölben" von Material aus dem Untergrund entstanden. Die Oberfläche der "Erhebung"



250µm

Abb. 65: Lichtmikroskopische Aufnahme einer roten Farbpustel.

ist zum Teil mit einer Fixage bedeckt. Im Querbruch der Oberfläche der "Farbigen Erhebung" wurden Eisenpigmente gefunden, welche die rote Farbe hervorrufen. Die Pigmentkristalle sind vollkommen von Gips eingeschlossen. Unter Zuhilfenahme des Rückstreuelektronendetektors wird dies veranschaulicht⁹. Die SE-Aufnahme (Abb. 67) zeigt einen Ausschnitt eines massiven Gipskristalls. In der rechten Bildmitte heben sich von Gips eingeschlossene, eisenhaltige Pigmentteilchen bereits durch eine hellgraue Schattierung ab, sind jedoch hier nicht eindeutig identifizierbar. In der zugehörigen BSE-Aufnahme (Abb. 68) wird das Pigment (wahrscheinlich ein Eisenoxid des roten Ockers) durch den hellen Kontrast deutlich hervorgehoben (TENNIKAT & JOHANNES 1991).

⁹ Rückstreuelektronen (BSE) haben gegenüber Sekundärelektronen (SE) eine wesentlich höhere Energie und sind massespezifisch. Durch ihre größere Eindringtiefe vermitteln sie Informationen über die unter der Oberfläche befindlichen Elemente. Je schwerer die angeregte Atomart ist, desto mehr Rückstreuelektronen gelangen zu dem BSE-Detektor und erhellen den entsprechenden Bereich auf der Abbildung.

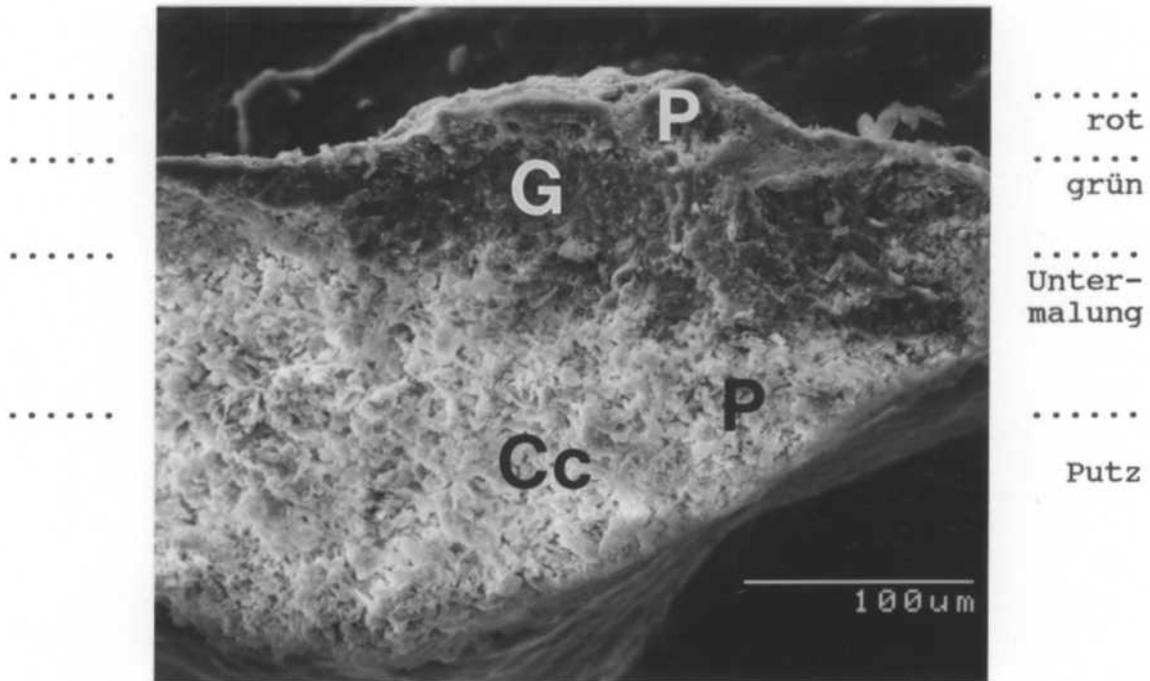


Abb. 66: Querbruch einer "farbigen Erhebung". Die dunkler erscheinenden Partien sind stark vergipst (G), Fundorte der dargestellten Pigmente = P.

rot	ehemals flächendeckende rote Malschicht
grün	unterhalb der äußersten roten Malschicht befindliche grün-gelbe
Unter-malung	farbvertiefender Grundanstrich meist aus Kalkmilch und Kohle
Putz	Feinputz als Maluntergrund

(am rechten Rand des aus der Ebene herausragenden Teiles der "Erhebung" sind Druckspuren des Skalpells zu sehen, welche bei der Teilung der Probe entstanden sind).

Das Calciumkarbonat, welches die Pigmentteilchen ehemals eingebunden hat, ist vermutlich zuerst von Gips ummantelt und anschließend umgewandelt worden. In einem Laborexperiment zur Kristallisation von Gips in einer Kalkmatrix (vgl. S. 58) konnte dies qualitativ gezeigt werden. Auch unterhalb der "Farbigen Erhebung" finden sich Pigmentteilchen. Sie gehören vermutlich der unterhalb der roten Farbschicht liegenden helleren, grün-gelben Malschicht oder der Untermalung an. Die punktierte Linienführung in Abb. 66 zeigt einen möglichen Verlauf der einzelnen Malereischichten. Für die Ermittlung des Schichtaufbaus wären Dünnschliffuntersuchungen eine zusätzliche Informationsquelle, die jedoch aufgrund der begrenzten Probenmenge nicht ausgeschöpft werden konnte. Ein kupferhaltiges Pigment, welches der Malerei eine grün-gelbe Farbe verleiht, zeigt Abb. 69. Obwohl es in dem nicht völlig mit Gips durchsetzten Bereich der Putzmatrix gefunden wurde, ist es bereits zur Hälfte von Gips eingeschlossen. Möglicherweise sind neben den Zuschlagkörnern des Putzes auch die Pigmente bevorzugte Orte der Kristallisation von Salz.

Abb. 67: SE-Aufnahme eines Gipskristalls. Die helleren Flecken in der rechten Bildmitte kennzeichnen das eisenhaltige Pigment (P).

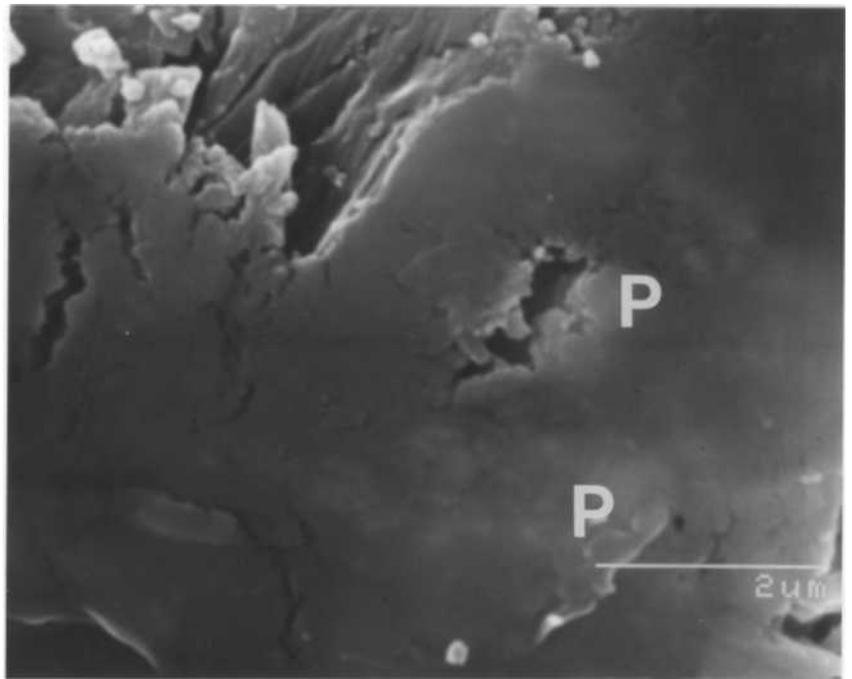


Abb. 68: Zugehörige BSE-Aufnahme. Die Pigmentteilchen (P) treten hier deutlich hervor.

————— 2 μm

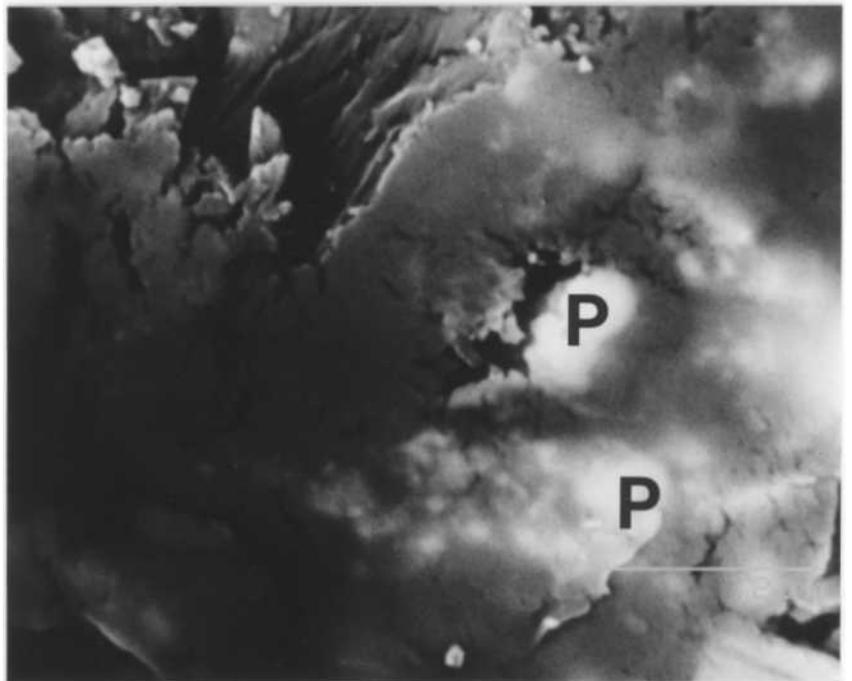
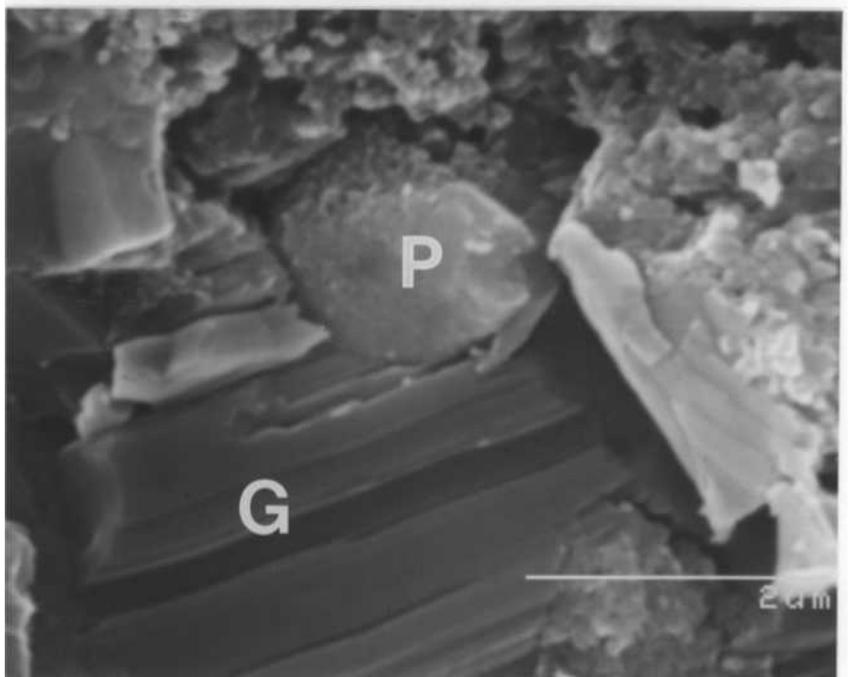


Abb. 69: In Gips gebettetes, kupferhaltiges Pigment (P) aus der gelb-grünen Farbschicht unterhalb der "Farbigen Erhebung".



Eine mögliche **Erklärung für die Entstehung der punktuellen (roten) "Farbigen Erhebungen"** liegt in dem absichtlichen Eintrag von Marienglas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durch den Künstler. Die großtafeligen Kristalle erzeugen einen schillernden Oberflächeneffekt, wenn sie der äußersten Malschicht beigemischt werden. Bei dem Farbauftrag der äußersten (roten) Malschicht könnten dadurch punktförmige Zentren der Gipskristallisation geschaffen worden sein. Durch den Einschluß der Pigmentkristalle mit Gips und dessen gute Haftung zu den darunter befindlichen, durch weitere Gipsakkumulation ebenfalls vergipsten Schichten, wurde in kleinen Zentren die Farbgebung konserviert. Der restliche, überwiegende Teil der äußersten (roten) Malschicht fiel, wahrscheinlich durch die sukzessive Auflösung des Bindemittels Calcit, von der Wand. Wird nun die (rote) "Farbige Erhebung" (durch noch nicht bekannte Ursachen) von der Wand getrennt, wird auch die darunter befindliche, vergipste (grün-gelbe) Schicht mitgenommen. Es bleiben kleine runde Fehlstellen zurück, wie sie in Abb. 64 bereits zu sehen sind (Pfeil).

Die Ursache für eine lokale Anreicherung von Gips sieht MATTEINI (1987) in einem "dichten" Putz. Um diese Annahme zu belegen, wären kleinräumige Untersuchungen des Putzes bzw. der Malschichten bezüglich der Porosität notwendig. Allerdings scheint eine derart punktförmige Vergipsung kaum auf Unterschiede in der Porosität des Putzes oder der Malschicht zurückzuführen zu sein.

4.6.1 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen zum Wandmalereizerfall durch Gipskristallisation

Die Wandmalereien in den aufgehenden Apsiswänden der ev.-ref. Kirche in Eilsum sind von massiven Gipskrusten eingeschlossen. Die Gipskrusten heben die Malerei teilweise optisch hervor und scheinen sie an der Wand zu fixieren.

Doch sind die Malereien durch weiteres Wachstum der Krusten in ihrem Bestand gefährdet.

Die beobachteten Schäden an Wandmalereien der "Alten Kirche" in Idensen treten ebenfalls stets in Verbindung mit Gips auf. REM-Aufnahmen mit einem BSE-Detektor zeigen, daß die Malereipigmente vollständig von Gips eingeschlossen werden. Die beobachteten Schadensformen sind vielfältig und stets punktuell ausgebildet. Es sind dies zum einen "Punktförmige Verdunkelungen" in der Malschicht, deren Bildung auf ein unterliegendes Zuschlagkorn (Quarz) zurückgeführt werden kann. Der Ablauf des Schadensmechanismus wurde bereits für den Neuputz beschrieben. Ein zu den "Punktförmigen Verdunkelungen" identisches Erscheinungsbild auf der Wandoberfläche zeigen "Punktförmige Verdunkelungen" ohne ein darunterliegendes Korn (der wesentliche Unterschied geht bereits aus der Beschreibung des Phänomenes hervor). Die Entstehungsbedingungen der "Punktförmigen Verdunkelungen" ohne ein darunterliegendes Korn sind allerdings eher vergleichbar denen der "Farbigen Erhebungen" in der Malschicht, da diese ebenfalls kein Korn im Untergrund aufweisen. Hier müssen andere Mechanismen zu der kleinräumigen Akkumulation von Gips geführt haben. Eine mögliche Theorie sieht die Ursache für Keimbildungszentren der Gipsausscheidungen in der Beimengung von Marienglas (große tafelige Calciumsulfatkristalle) zu der obersten Malschicht. Eine weitere Möglichkeit für eine lokale Vergipsung könnte in der aufgetragenen Fixage begründet sein. Wie Untersuchungen gezeigt haben, liegt die Fixage nicht flächendeckend auf der Malschicht. In Rissen oder Löchern kann durch die stärkere Verdunstung bei zunehmendem kapillaren Sog vermehrt Calciumsulfatlösung an die Oberfläche gelangen und dort zu Akkumulationen führen. Allerdings deutet die Verteilung der "Gipsinseln" in der Wandoberfläche nicht darauf hin, daß hier Gips, z.B. entlang von Rissen kristallisiert ist. An einer wandmalereitragenden Gewölbe-

fläche können die oben beschriebenen Phänomene in nächster Nachbarschaft beobachtet werden. Die Abb. 70 zeigt diesen Wandabschnitt aus dem Ostgewölbe der Südkapelle: Die farbintensivierende Wirkung einer stark vergipsten Oberfläche wird hier besonders deutlich, doch sind auch die helleren Wandflächen von Gips durchsetzt:

- (1) Innerhalb der blauen Malschicht am linken Bildrand befinden sich dicht beieinanderliegende "Punktförmige Verdunkelungen" (zum Untergrund kann keine Aussage gemacht werden).
- (2) In der Bildmitte sind durch vermehrte Gipskristallisation bereits leicht aufgewölbte "Punktförmige Verdunkelungen" zu sehen. Häufig haben sie einen hellen Punkt in der Mitte, der auf die bereits abgeplatzte Farbschicht zurückgeführt werden könnte.
- (3) Auf der rechten oberen Bildseite sind viele kleine, eng beieinanderliegende Fehlstellen vorhanden. Sie repräsentieren vermutlich bereits herausgebrochene Zuschlagkörper.
- (4) Auf der rechten unteren Bildseite befinden sich "Farbige Erhebungen".

Ein in der Südkapelle erfolgter, starker Wassereinbruch könnte durch Anlösungs- und Ausscheidungsprozesse zu den nach unten hin angereicherten Schadensphänomenen geführt haben.

Die Restauratoren gestatteten leider keine Probenahme aus diesem einmaligen, aufschlußreichen Bereich, der alle Phänomene der Vergipsung in dichter Folge nebeneinander zeigt. Es kann daher nicht gesagt werden, ob die beobachteten Schadensphänomene einzelne Stadien im Verlauf der Zerstörung der Malereien darstellen oder ob sie sich völlig unabhängig voneinander gebildet haben.

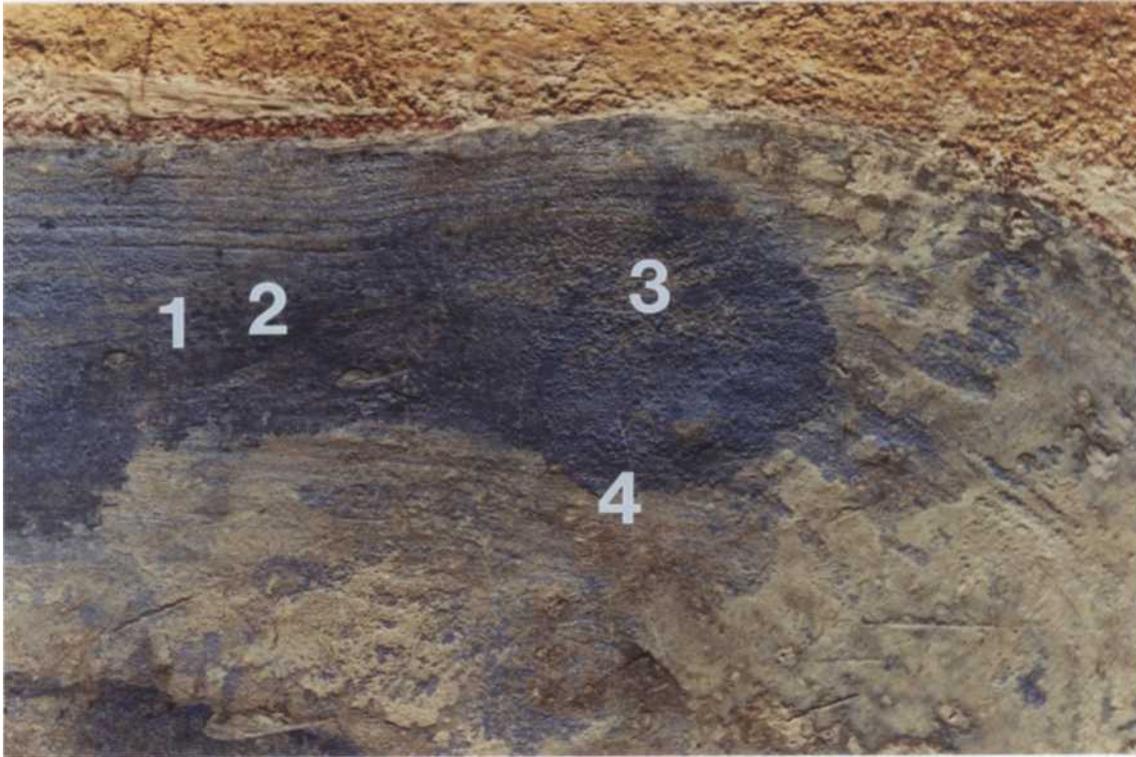


Abb. 70: Wandmalereibereich im Gewölbe der Südkapelle, siehe Text. Bildbreite ca. 10cm.

- (1) flache "Punktförmige Verdunkelungen"
- (2) leicht aufgewölbte "Punktförmige Verdunkelungen"
- (3) Fehlstellen in der Malschicht
- (4) "Farbige Erhebungen"

5. BAUSCHÄDLICHE SALZE

TEIL II:

NATRIUMSULFAT, KALIUMNI - TRAT UND NATRIUMCHLORID

5.1 NATRIUMSULFAT

MIRABILIT - THENARDIT

Es existieren zwei stabile Salze des Natriumsulfates, ein wasserfreies und eines mit zehn Hydratwassern:

Thenardit Na_2SO_4 ist orthorhombisch mit 2/m 2/m 2/m, sein Habitus ist dipyramidal (111) oder tafelförmig (010) mit (101) als ausgeprägte Flächen. **Mirabilit** $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin mit 2/m. Der Habitus ist meist prismatisch (nadelförmig [010], kurzprismatisch [001]) oder tafelförmig (100) oder (001). Artifizielle Kristalle sind parallel [100] gestreckt (beide Salze nach GMELIN 1928, 1966). Die Gleichgewichtsfeuchte von Mirabilit beträgt bei 20°C 93% (ARNOLD & ZEHNDER 1988) und steigt mit sinkender Temperatur.

Natriumsulfat gilt als ein häufig auftretendes, bauschädliches Salz. ARNOLD (1976) fand bei 90% der untersuchten Salzausblühungen an Gebäuden Natriumsulfat als Hauptbestandteil. Die Quelle für das Natrium liegt hauptsächlich in dem Eintrag von Natriumhydroxid bzw. -karbonat durch moderne hydraulische Bindemittel (Zemente), mit welchen die vom Zer-

fall bedrohten Denkmäler gesichert oder verputzt wurden. Hierbei reagiert das leicht lösliche, stark hygroskopische Natriumkarbonat mit dem im Zement vorhandenen Gips zu schwerlöslichem Calcit und leichtlöslichem Natriumsulfat. Die erwähnte Bauschädlichkeit von Natriumsulfat resultiert einerseits aus dem häufigen Auftreten in Bauwerken, andererseits aus seiner Fähigkeit, je nach den Umgebungsbedingungen unterschiedliche Wassergehalte einzubinden. Da die Gleichgewichtsfeuchte von Mirabilit (93% bei 20°C) und Thenardit (81% bei 25°C) im Bereich der in den Kirchen¹⁰ realisierten relativen Luftfeuchtigkeiten liegt, kann es bei Schwankungen der relativen Luftfeuchte (vermehrt im Herbst, Winter, Frühjahr) zu häufigen Auflösungs- und Rekristallisationsprozessen kommen, die stets mit erneut ausgeübten Kristallisationsdrücken des Salzes verbunden sind. Hierin liegt die häufige Verwendung von Natriumsulfat für Salzsprengtests begründet. Die Volumenzunahme des wasserhaltigen gegenüber dem wasserfreien Salz beträgt ca. 400%. Die o.g. Gleichgewichtsparameter für das reine Salz werden durch das in der Wand vorliegende Zonengemisch beeinflusst. Die Anwesenheit von Fremdionen (z.B. Mg^{2+} , Cl^{-}) senkt nach KOLLMANN & STRÜBEL (1979) die Umwandlungstemperatur von 32.4°C im reinen System auf 15°C; es werden leider keine Angaben zu der relativen Luftfeuchtigkeit gemacht. Eine Kristallwasseraufnahme erfolgt bei relativen Luftfeuchten von 60-80%. JOST & BRAUN (1986) beschreiben, daß sich Kaliumsalze als Konkurrenzreaktion zur Dekahydratbildung im Hydratwasser der Hydrate lösen, so daß sich Dekahydrate bereits bei Raumtemperatur nicht mehr bilden können. Nach SCHMÖLZER (1936) ist aufgrund der zumeist reichlich vorhandenen Lösungsgenossen bei einem Einengen von Natriumsulfatlösung im Mauerwerk mit einer

¹⁰ z.B. liegt die Temperatur in der "Alten Kirche" in Idensen im Jahreszyklus zwischen 0°C und 20°C, die relative Luftfeuchte schwankt von 55% bis 95% (BERLING 1991).

Abscheidung von Thenardit neben Mirabilit während vieler Monate des Jahres zu rechnen.

In den Kirchen in Idensen und Eilsum treten Schäden durch die Kristallisation von Natriumsulfat auf. In der "Alten Kirche" in Idensen werden Natriumsulfatausblühungen im neuverputzten Sockelbereich der Kirche beobachtet. Besonders an den 1981-85 restaurierten und daher jungen Putzen des Langhauses kommt es zu vermehrter Schädigung durch Salzausblühungen. Obwohl es sich bei diesem Neuputz um eine reine Kalk-Sand-Mischung ohne hydraulische Komponenten handelt (KÖNIGFELD 1990) scheinen genügend Alkalien, evtl. von früheren Verputzungen mit Zement (Aktenexzerpte, IfD Hannover) in der Wand erhalten geblieben zu sein, um neue Natriumsulfatausblühungen entstehen zu lassen.

In der Apsis der Kirche in Eilsum tritt Natriumsulfat ebenfalls im Neuputzbereich auf. Hier kommt es an Rissen und "Verletzungen" der Putzoberfläche zu Ausblühungen. Auch findet sich hier zusätzlich Natriumkarbonat, welches auf eine intensive Behandlung des Gebäudes mit hydraulischen Bindemitteln (Zemente) hindeutet (vgl. ARNOLD 1981).

Die Beprobung und Untersuchung des bauschädlichen Salzes Natriumsulfat erfordert die spezielle Berücksichtigung des in situ vorliegenden Wassergehaltes des Salzes. Hierbei steht die Umwandlung des wasserhaltigen Mirabilit in den wasserfreien Thenardit im Vordergrund, da der Klimawechsel beim Transport und im Labor höchstwahrscheinlich die Dehydratisierung des Salzes aufzwingt. Auch ist die Fixierung des sehr wasserlöslichen und fragilen Salzes im Porenraum des Probekörpers von großer Bedeutung. Aufgrund dieser speziellen Problematik erfolgten im Vorlauf der Untersuchungen Laborexperimente, um eine geeignete Methode zu erarbeiten, die eine simultane Bestimmung des vorliegenden Salzes und seiner Kristallisationsformen im Porenraum ermöglicht.

5.1.1 Laborexperimente zu Untersuchungsmethoden synthetisierter Natriumsulfathydratkristalle

Ein erster Versuch zur Fixierung der Salze im Porenraum wurde mittels **Tränkung eines natriumsulfatbelasteten Gesteinskörpers mit Epoxid- und PMKA-Harzen**¹¹ unternommen. Die anschließende Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop erbrachte keine befriedigenden Resultate, da das Harz die Porenräume und somit auch das Salz einschloß und Untersuchungen mit dem REM nicht mehr zugänglich machte. Bei einer zu hohen Salzkonzentration und dem damit verbundenen Feuchtegehalt im Probekörper band das Harz vielfach nicht ab.

Es hat sich als äußerst schwierig herausgestellt, das Salz bei einer **Dünnschliffpräparation** zu konservieren. Obwohl ein wasserfreies Schleifmedium (z.B. Paraffin) verwendet wurde, kam es zu einem Herausspülen der äußerst fragilen, kleinen Kristalle während des Schleifprozesses. Zudem erfordert es viele Dünnschliffpräparate, um einen zufallsbedingt geeigneten Anschnitt dieser sehr kleinen Salzkristalle im Porenraum zu erhalten.

Röntgenographische Verfahren zur Identifizierung von Mirabilit gegenüber Thenardit sind aufgrund der thermischen Instabilität des wasserhaltigen Salzes bei kleinen Salzproben nicht möglich. In Versuchsreihen wurde die thermische Stabilität von Mirabilit gegenüber dem Röntgenstrahl in der Laboratmosphäre (ca. 40% RF, 20°C) herausgearbeitet. Einzelne Mirabilitkristalle wandeln sich bereits in der Laboratmosphäre um. Es gelingt einzig, ein Röntgendiffraktogramm von Mirabilit in der Laboratmosphäre zu erhalten, wenn die Kristalle in ihre gesättigte Lösung eingebettet sind. Nach längerer Strahlenbelastung wird anhand des Diffraktogramms

¹¹ PMMA = Polymethylmethacrylat (Plexiglas)

die Umwandlung von Mirabilit zu Thenardit beobachtet. Somit können einzelne, isoliert stehende Ausblühungen von Natriumsulfat röntgenographisch stets nur als Thenardit identifiziert werden. Das Einbringen der Probe in eine "Klimakammer" und gleichzeitiges Röntgen erfordert die genaue Kenntnis der in der Kirchenwand vorgelegenen klimatischen Verhältnisse, deren exakte Messung bisher nicht möglich ist.

Als eine weiterführende Untersuchungsmethode für unbehandelte Proben hat sich das **Rasterelektronenmikroskop (REM)** herausgestellt. Durch das Vakuum während des Sputter-Vorgangs und in der Mikroskopsäule geht zwar eventuell vorhandenes Kristallwasser verloren. Doch wird in Laborversuchen gezeigt, daß ehemaliger Mirabilit im Rasterelektronenmikroskop an seiner Oberflächenbeschaffenheit identifiziert werden kann.

Es wurden ca. 1cm lange und 2mm breite, klare Plättchen von Mirabilit aus der kalt gesättigten, wässrigen Lösung gezüchtet. Diese großen Kristalle wurden unter verschiedenen Bedingungen dem Vakuum und dem Elektronenstrahl ausgesetzt. Die Entwässerung wurde im REM beobachtet. Die Untersuchungen erfolgten am Institut für Elektronenmikroskopie der Medizinischen Hochschule Hannover unter Anleitung durch Herrn Dr. G. Reiss. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen entstanden an einem Philips SEM 505. Um das Kristallwasser möglichst lange zu binden, wurden die Kristalle in flüssigem Stickstoff tiefgefroren. Die Mirabilitkristalle zerspringen nicht und bleiben nach dem Erwärmen an der Laboratmosphäre für kurze Zeit klar und somit auch erhalten. Unter einer Strahlenbelastung von jeweils 5, 10 und 20kV und einer längeren Untersuchungszeit mit dem Elektronenstrahl bleibt die äußere Kristallgestalt des Mirabilit erhalten. Nach dem Öffnen der Probenkammer ist der Kristall oberflächlich weiß und opak (kreideartig). Es liegt jetzt Natriumsulfat in Form von feinsten Thenarditkriställchen in einer Pseudomorphose

nach Mirabilit vor. Unter geringer Druckbelastung (Reiben zwischen den Fingern) pulverisiert er. Dasselbe Erscheinungsbild einer weißen, pulverisierten Oberfläche zeigt ein an der Luft zerfallener Mirabilitkristall unter dem Rasterelektronenmikroskop. Die folgenden rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen verdeutlichen den Zerfallsprozeß von Mirabilitkristallen unter dem Einfluß des Elektronenstrahles. Die **Abb. 71** zeigt im oberen linken Bildteil eine fast intakte Oberfläche von Mirabilit, im unteren Bildabschnitt hinterläßt die einsetzende Entwässerung erste Einbrüche in der Oberfläche in Form von parallel angeordneten Kanälen. In **Abb. 72** findet der Zerfall auf der Oberfläche eines weiteren Mirabilitkristalls entlang von Korngrenzen zwischen den Kristalliten statt. Eine kristallographische Orientierung der Entwässerungskanäle kann nicht angegeben werden, da die Dehydratisierung des Kristalls über die völlige Auflösung der einen Phase und die Kristallisation der folgenden Phase aus der Lösung stattfindet. Die verschiedenen Oberflächen repräsentieren diverse Zerfallsstadien. Die **Abb. 73** zeigt eine vollständig dehydratisierte Kristalloberfläche. Der Bildausschnitt verdeutlicht die parallel angeordneten Entwässerungskanäle. Kleinste, in der Abbildung nicht auflösbare Kriställchen von Thenardit täuschen eine pulverartige Oberfläche vor.

Der Zerfall des wasserhaltigen Mirabilit erfolgt sehr rasch, da das Wasser durch die sich bildenden Kanäle entweichen kann. Im Gegensatz dazu ist der umgekehrte Prozeß der Mirabilitbildung über einen hydratisierenden Thenardit sehr langwierig. Die Ursache hierfür liegt in der Passivierung der Oberfläche des ursprünglichen Thenarditkristalls mit Mirabilit. Derart vor weiterer Wasserzufuhr in das Innere des Kristalls abschirmt, bleibt ein Thenarditkristall auch an sehr feuchter Luft relativ lange stabil.

Abb. 71: Oberfläche des Mirabilitkristalls
o= noch intakte Oberfläche,
Ek= Entwässerungskanäle

————— 120µm

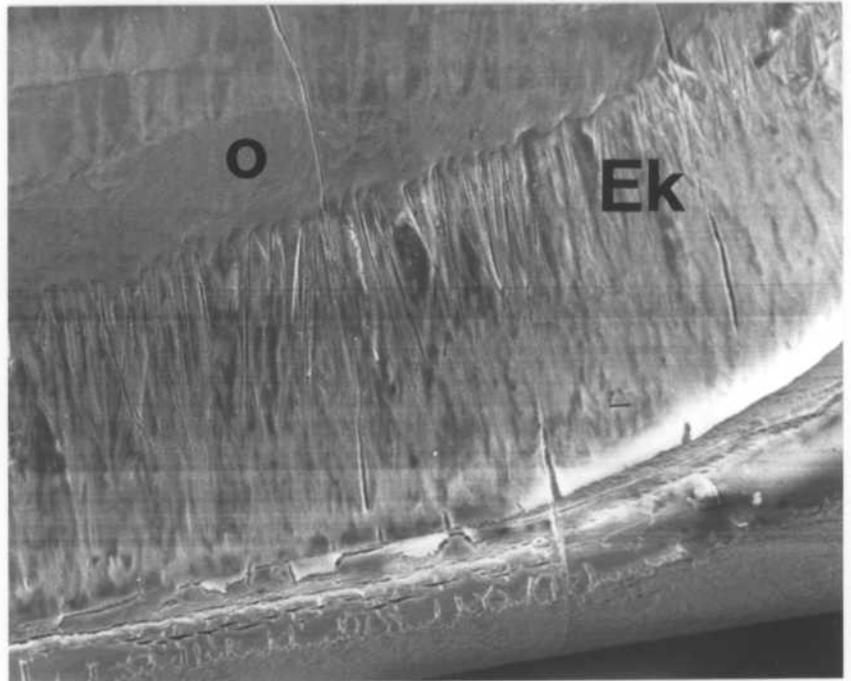


Abb. 72: Entwässerungskanäle auf der Oberfläche des Mirabilitkristalls.

————— 120µm

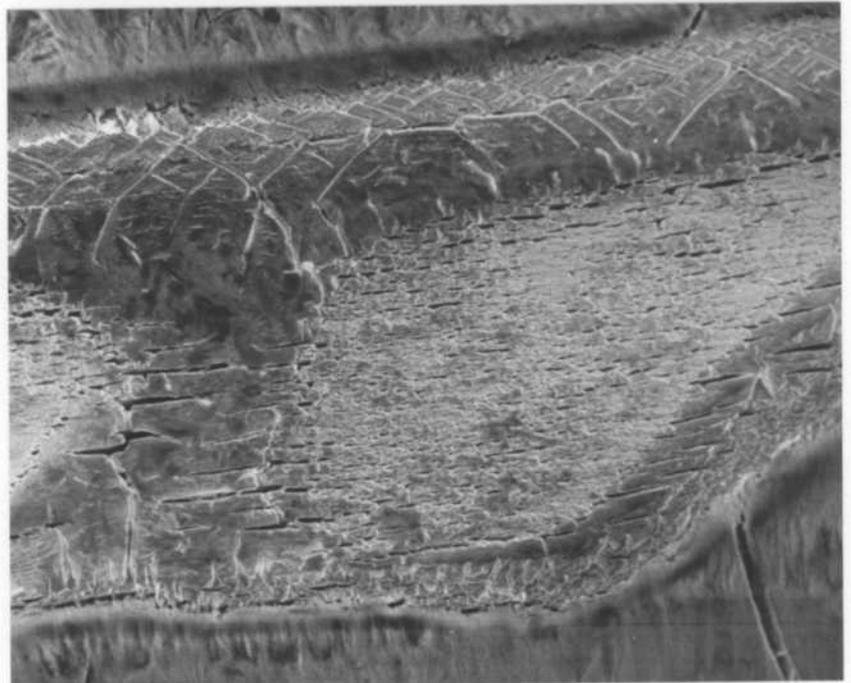
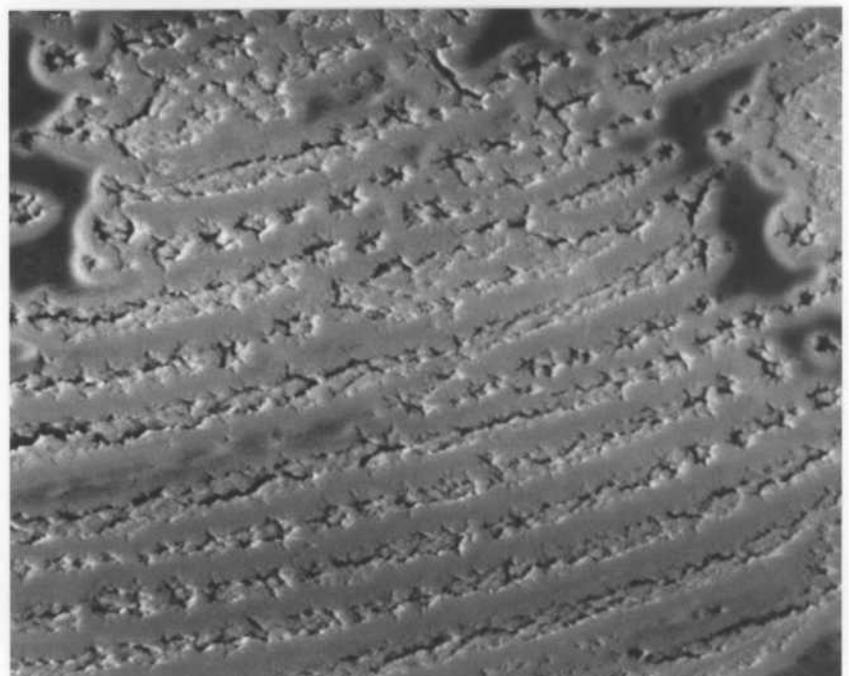


Abb. 73: Völlig verwitterte Kristalloberfläche mit parallel angeordneten Entwässerungskanälen.

————— 20µm



Die Laborexperimente mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen, daß aus einer wässrigen Lösung kristallisierter Mirabilit unter dem Elektronenstrahl seine äußere Kristallgestalt beibehält und bei dem sehr schnellen Zerfall im REM an der pulverisierten, "verharschten" Oberfläche zu erkennen ist.

5.1.2 Untersuchungen von natriumsulfathaltigen Proben im Langhaus der "Alten Kirche" in Idensen

Die Nord- und Südwand des Langhauses wurden Mitte der achtziger Jahre mit einem Kalk-Sand-Putz versehen und zeigen bereits nach etwa 5 Jahren starke Salzausblühungen und Absanden des Putzes ca. 30-40cm über Bodenniveau. Die Zerstörung der Putzoberfläche wird auf Natriumsulfat zurückgeführt. Da dieses Salz sehr empfindlich auf Änderungen der relativen Luftfeuchte und Lufttemperatur reagiert, müssen die Meßdaten dieser Parameter¹² bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die Probenahme erfolgte Anfang Juli 1990. In den Tagen vor der Probenahme schwankte die relative Luftfeuchte zwischen 60 und 85%, die Temperatur lag zwischen 16 und 18°C (BERLING 1991). Am Probenahmetag herrschte eine relative Luftfeuchte von 65%, die Temperatur betrug 17°C. Die relative Feuchte und Temperatur der Raumluft kann nur einen groben Anhaltspunkt für das Raumklima liefern (vgl. Abb. 6, S. 17). Für eine Kristallisation von leichtlöslichem Salz muß die Feuchtigkeit des Verputzes und der dahinterliegenden Wand als wichtiges Kriterium für den

¹²Da im Langhaus über den gefragten Zeitraum keine Temperatur- und Luftfeuchtemessungen durchgeführt worden sind, wurden die Klimadaten eines Meßfühlers, der über dem Fußboden der Apsis stationiert war (BERLING 1991), für die Interpretation der Salzausblühungen herangezogen. Die angegebenen Werte zeigen möglicherweise etwas zu geringe relative Luftfeuchten.

Feuchtehaushalt berücksichtigt werden. Derartige Meßdaten über die Oberflächenfeuchtigkeit liegen nicht vor. Es wird angenommen, daß die äußersten Schichten der Wandoberfläche, unter den klimatischen Voraussetzungen in der Kirche, häufig einen geschlossenen Lösungsfilm in den Poren aufweisen (BERLING 1990).

An der **Nordwand** des Langhauses finden sich glasklare, watteartige Ausblühungen aus Natriumsulfat, das teils als Thenardit, teils als dehydratisierter Mirabilit vorliegt. Desweiteren tritt Gips auf. Die Abb. 74 verdeutlicht die Vergesellschaftung von dehydratisiertem Mirabilit und Gips: Im oberen Bildteil sind senkrecht zur Wandoberfläche stehende, prismatische Kristalle von dehydratisiertem Mirabilit zu sehen. In einer vergrößerten Darstellung (Abb. 75) sind die einzelnen, mit bis zu 5µm recht großen Thenarditkristalle der Oberfläche des zerfallenen Mirabilitkristalls hervorgehoben. Das allgemeine Erscheinungsbild des dehydratisierten Mirabilit ähnelt dem in den Laborexperimenten beobachteten Bild von unter dem Einfluß des Elektronenstrahls extrem schnell zerfallenem Mirabilit (vgl. Abb. 73, S. 128). Die unterschiedlichen Größenverhältnisse der entstandenen Thenarditkristalle werden auf den wesentlich langsamer erfolgenden Zerfallsprozeß an der Kirchenwand oder bei der Probenahme im Vergleich zu demjenigen unter Hochvakuum im REM zurückgeführt. Die glasklare Oberfläche der Kristalle an der Kirchenwand weist darauf hin, daß der beprobte Mirabilit, trotz der mit 65% geringen relativen Luftfeuchte, an der Wand stabil vorlag. Das Salz wurde vermutlich durch die angenommene Lösungshaut in den Poren des Putzes stabilisiert. Es verwitterte erst nach der Probenahme und lag infolgedessen bei der Untersuchung im REM bereits dehydratisiert vor. Die entstandenen Thenarditkristalle zeigen eine angelöst erscheinende Oberfläche, die auf die kurzzeitig hohen Luftfeuchtigkeiten zurückgeführt werden könnte. Die

Zeitspanne der hohen Luftfeuchte in der Kirche (jeweils ca. 5 Tage) reicht allerdings nicht aus, um Thenardit vollständig aufzulösen und eine Umwandlung in die hydrathaltige Form herbeizuführen (RAKUSIN & BRODSKI 1927). Eine weitere Erklärung für die oberflächliche Anlösung der Kristalle liegt in dem Entstehungsmechanismus des Thenardits begründet: Da die Entwässerung des Mirabilitkristalls von der Oberfläche nach innen fortschreitet, könnte aus dem Inneren des Kristalls austretendes Wasser die bereits ausgeschiedenen äußeren Thenarditkristalle angelöst haben.

Unterhalb der Natriumsulfatausblühungen in der Abb. 74 haben sich senkrecht zum Untergrund säulenförmige Gipskristalle gebildet, welche das Natriumsulfat gegen ein im Untergrund befindliches Quarzkorn anheben.

An der **Südwand** des Langhauses werden Beobachtungen bezüglich der Natriumsulfatkristallisation im Verlauf eines Jahres vorgestellt und die Kristallisation im Porenraum des Putzes untersucht. Abschließend wird ein Beispiel für eine Schadensform, hervorgerufen durch Natriumsulfatkristallisation, gegeben.

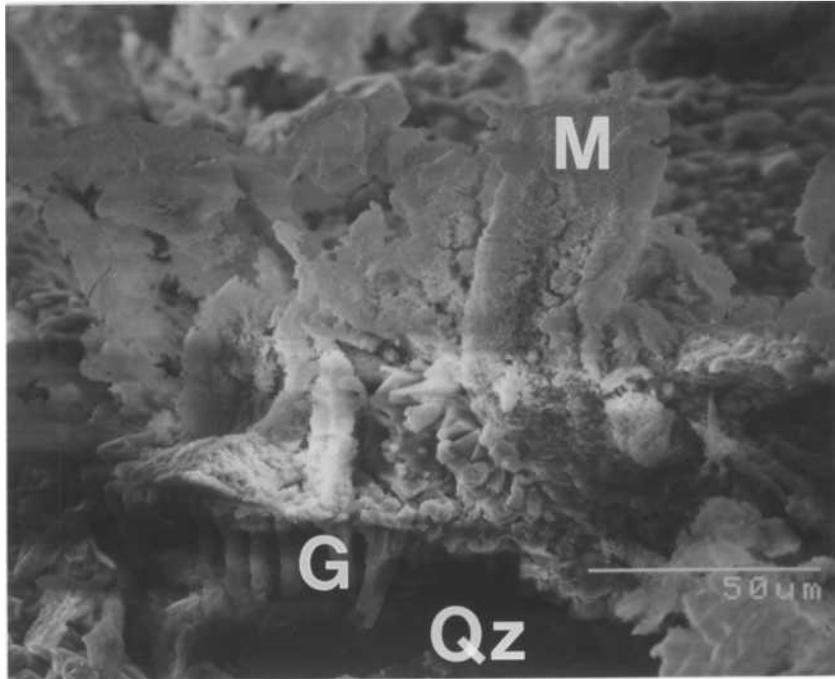


Abb. 74: Dehydratisierter Mirabilit (M) wird von Gipssäulen gegen ein Quarzkorn emporgehoben. Nordwand/ Langhaus Westjoch.



Abb. 75: Vergrößerte Darstellung der Thénarditkristalle eines dehydratisierten Mirabilits.

Von besonderem Interesse ist es, die durch Salzkristallisation hervorgerufenen Schadensentwicklungen über den Zeitraum eines Jahres zu beobachten, da die Verteilung der Salzausblühungen an der Wand sich mit dem Zyklus der Jahreszeiten und den damit verbundenen Feuchtegehalten im Untergrund des Bauwerkes verändert. Eine besonders starke Abhängigkeit wird beobachtet, wenn das Mauerwerk in direktem Kontakt zum Grundwasserhorizont steht. Dies trifft für die "Alte Kirche" in Idensen zu. Aus der ingenieurgeologischen Stellungnahme zum Untergrund der Kirche "Idensen" (MÖKER 1990) geht hervor, daß der Abstand zwischen dem Sandsteinfundament und dem Grundwasserspiegel weniger als 1m beträgt. Das Sandsteinfundament liegt somit in der kapillar durchfeuchteten Zone. Die 1958 in einem Abstand von ca. 0.60m zur Kirchenwand angelegte Ringdrainage dient lediglich der Ableitung von versickerndem Niederschlagswasser. Grundfeuchte kann weiterhin ungehindert in das Mauerwerk gelangen. Die Auswirkungen des aufsteigenden Grundwassers sind besonders an der Südwand im Ostjoch der Kirche zu sehen. Hier kommt es im **Januar 1990** zu starken, weißen Ausblüh- und Treiberscheinungen in ca. 30-40cm Höhe über dem Fußboden. Einen Monat später, im **Februar 1990**, hat sich die Versalzung des Putzes mit der Bildung von weißen Kristallen nach unten zum Fußboden hin verlagert. Der im Januar helle, weiße Bereich hat eine "sandige" Farbe angenommen. Schabeproben von den weißen und sandfarbenen Bereichen und eine anschließende röntgenographische Analyse ergeben qualitativ einen um ein Vielfaches höheren Gehalt an Quarz in der "sandfarbenen" Probe. Hier hat die Salzkristallisation bereits Quarz aus dem Putzverband gelockert und von der Wand abgedrückt. Seit Februar 1990, also während der trockenen Sommermonate, sind keine merklichen Veränderungen eingetreten. Im **Januar 1991** hat sich um die alte Ausblühzone im Sockelbereich des Neuputzes ein Kranz neuer Ausblühungen gebildet. Die Abb. 76 verdeutlicht dies. Durch die jahreszeitlich bedingten, klimatischen Schwankungen werden Auflö-



Abb. 76: Im Januar 1991 ist die (alte) traubenförmige Ausblühung von einem Saum frischen Salzes (Pfeil) umgeben. Bildbreite ca. 9cm.

sungs- und Rekristallisationsprozesse der Salze hervorgerufen. Sie führen zu einer Versinterung der "alten" Salzkruste (PÜHRINGER 1985). Die hohe Feuchtigkeit der Wintermonate hat auch frisches Salz an die Wandoberfläche transportiert, sodaß bei der niedrigen Temperatur die neuen Ausblühungen an der offenporigen Putzoberfläche, neben der versinterten Kruste, kristallisieren konnten. Im **April 1991**, unter recht trockenen Verhältnissen (50% RF bei 8°C), hat kristallisierendes Natriumsulfat die "alte" Salzkruste von der Wand abgedrückt und teilweise abgestoßen. Mit der Salzkruste geht auch die Oberflächenschicht des Putzes verloren. Die Kristallisation des Natriumsulfates unterhalb der "alten" Kruste erfolgte vermutlich in einem Spalt zwischen der Kruste

und der Wandoberfläche. Der Spalt wird durch Spannungen in der kompakten Kruste hervorgerufen.

Natriumsulfatkristalle im Porenraum des Putzes scheiden sich am Kontaktsaum zwischen der Putzmatrix und einem Quarzkorn aus (Abb. 77). Der Spalt zwischen Calcitmatrix und Korn ist ein bevorzugter Ort für die Kristallisation aller beobachteten wasserlöslichen Salze (vgl. Kapitel 4.2 Gipskrusten im Neuputz, Abb. 17, S. 41). Die ungewöhnliche Morphologie des Salzes wird auf die Bildungsbedingungen zurückgeführt: Natriumsulfat lag vermutlich zum Zeitpunkt der Probenahme in Lösung vor und ist erst während der Untersuchungen im REM bzw. im Vakuum der Sputteranlage, aufgrund der drastischen Verminderung der Luftfeuchte, sehr schnell aus der Lösung ausgeschieden (vgl. Kapitel 5.3 Natriumchlorid). Es ist anzunehmen, daß es sich um das wasserfreie Salz Thenardit handelt. Eine weitere, den in Abb. 77 dargestellten Kristallen vergleichbare Morphologie von Natriumsulfat (Thenardit) zeigt Abb. 78. Häufig werden in einem mit Calcit ausgekleideten Porenraum "hineingeflossene" Kristallaggregate von Natriumsulfat beobachtet. Auch diese Ausscheidungen werden als spontane Kristallisate aus der Lösungsphase angesprochen. Hier lag jedoch wahrscheinlich eine bereits sehr stark eingeeengte, zähe aber noch fließfähige Lösung vor (die angenommene Fließrichtung ist im Bild von rechts oben nach links unten). Die einzelnen "Rinnsale" sprechen für keine vollständige Auskleidung des Porenraumes mit Salzlösung. Die Ränder der Aggregate zeigen, wie diejenigen in Abb. 77, viele rechte Winkel (vgl. Kapitel 5.3 Natriumchlorid). In Abb. 79 wird ein Spalt zwischen Quarzkorn und Putzmatrix durch senkrecht dazu kristallisierende Natriumsulfattafeln oder massige Kristalle ausgefüllt und möglicherweise auch erweitert. Die Ausbildung der nadelförmigen Fortsätze an den tafeligen oder massigen Natriumsulfatkristallen kann anhand des Modells von ZEHNDER & ARNOLD (1988) (vgl. Abb. 7, S. 21)

Abb. 77: Thenarditkristalle (T) im Porenraum eines Putzes am Kontaktsaum zwischen Putzmatrix (Cc) und Quarzkorn (Qz). Die Kristalle sind nach der Probenahme spontan aus der Lösung kristallisiert (vgl. Abb. NaCl).

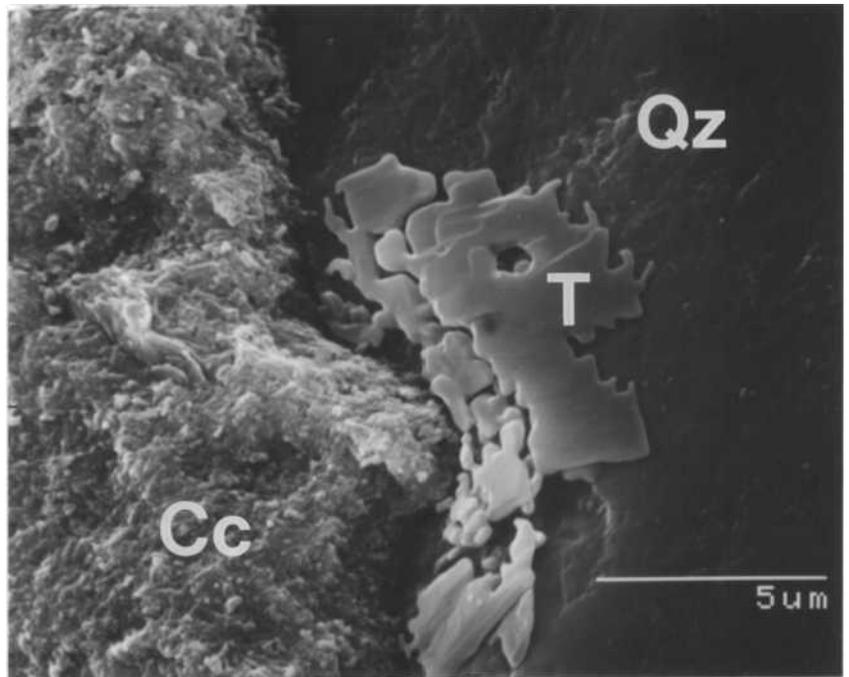


Abb. 78: In den Porenraum des Putzes "hineingeflossene" Kristallaggregate von Thenardit (T). Auch hier handelt es sich um eine, nach der Probenahme erfolgte, spontane Kristallisation.

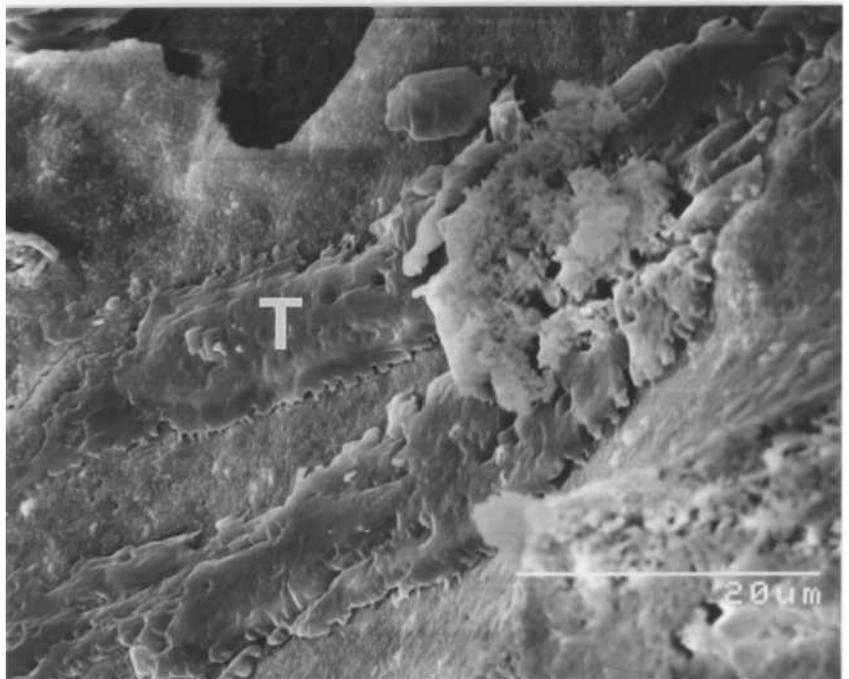
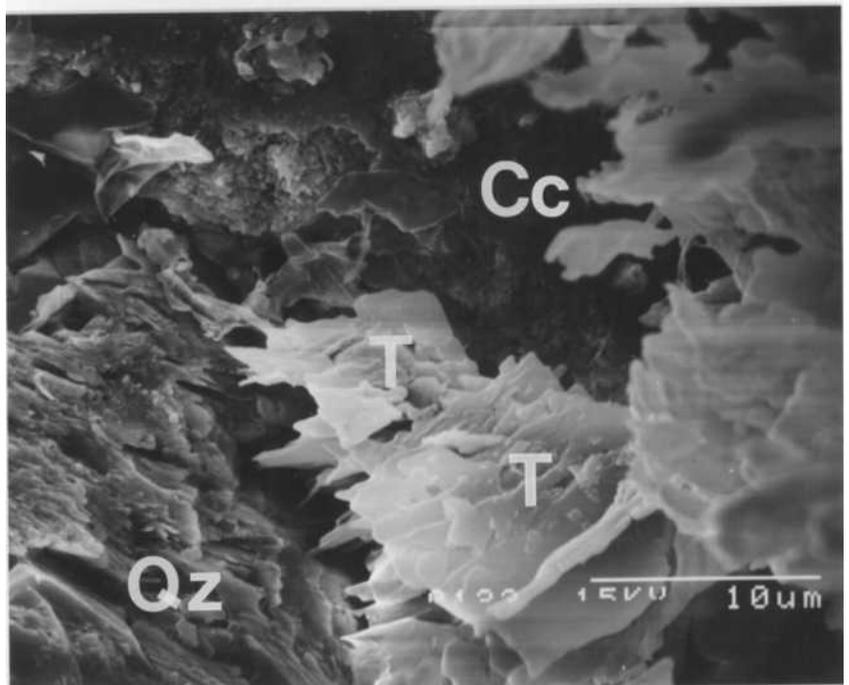


Abb. 79: Putzprobe mit Thenardit (T) in einem Spalt zwischen Putzmatrix (Cc) und vergipstem Quarzkorn (Qz), siehe Text.



beschrieben werden. Im Porenraum kristallisiert Thenardit¹³ in großen, massigen Kristallen senkrecht zum Spalt zwischen Putzmatrix und Quarzkorn innerhalb eines großen Lösungsangebotes (möglicherweise ist eine Periode hoher Niederschläge vorangegangen; das Wasser gelangte durch die Mauer oder über einen erhöhten Grundfeuchtepegel vermehrt in die Wand, führte zu einer Durchfeuchtung des Putzes und reicherte sich gleichzeitig mit Salzionen an). Durch Verdunstung wird die salzhaltige Lösung zunehmend eingeeengt. In der letzten Wachstumsperiode ist ein nicht mehr zusammenhängender Lösungsfilm am Quarzkorn zu erwarten. Aus den Tropfen der Restlösung werden die langen, dünnen Nadeln, die an den Kontaktstellen der massiven Salzkristalle mit dem Quarzkorn ihren Ursprung haben, generiert. Durch ihren Kristallisationsdruck könnten sie den Hohlraum erweitern und zu einer Gefügebrauchlockerung des Putzes führen (vgl. Kapitel 4.1 Gipskrusten im Neuputz und TENNIKAT & JOHANNES 1991).

Ein Beispiel für **Schäden an Putzmaterial**, die besonders durch die rhythmische Kristallisation von Natriumsulfat in wechselnden Klimata entstehen können, zeigen die Abb. 80 und Abb. 81. In Abb. 80 ist eine durch Natriumsulfatausscheidung vom Untergrund abgehobene Calcitscholle einer Wandputzprobe dargestellt. Die Probe wurde im Juli 1990 aus dem Neuputzbereich der Südwand/Langhaus entnommen und im selben Monat im REM untersucht. Es wird von einer vollständigen Trocknung der sehr kleinen Probe im Hochvakuum des REM und somit von einer Kristallisation aller in der Probe befindlichen Salze ausgegangen. Die Probe wurde nach der Untersuchung in einer Plastikbox im Arbeitsraum aufbewahrt. Die Abb. 81 zeigt dieselbe Probe ein Jahr später. Die bereits vom Untergrund

¹³ Es wird angenommen, daß die Anwesenheit von Lösungsgenossen, im besonderen Kaliumnitrat, die Ausscheidung des wasserfreien Thenardits begünstigt.

abgetrennte Calcitscholle wurde durch weitere Kristallisation von Natriumsulfat weiter emporgehoben. In der Laboratmosphäre (ca. 40% RF im Winter und bis ca. 70% im Sommer) hat vermutlich ursprünglich im Porenraum verbliebenes, hygroskopisches Natriumsulfat Wasser aufgenommen und durch kapillaren Aufstieg (möglicherweise in Form von "Kriechen") den Weg an die Probenoberfläche gefunden, wo es schließlich langsam auskristallisierte. Eigene Experimente bestätigen, daß Natriumsulfat zu denjenigen Salzen zählt, die von innen an die äußere Wand eines Glasbehältnisses wandern können.

5.1.3 Zusammenfassung zum bauschädlichen Salz - Natriumsulfat

Laborexperimente mit Mirabilitkristallen im REM zeigen, daß die Kristallumrisse nach der Entwässerung pseudomorph erhalten bleiben. Durch den von außen nach innen erfolgenden Wasserentzug im Vakuum und die schnelle Ausscheidung kleinster Kriställchen von Thenardit wird eine "verharschte" Oberflächenstruktur erhalten. Mirabilit, der bereits an der Kirchenwand dehydratisierte, zeigt wesentlich größere Thenarditkristalle, welche die Kristallumrisse des Mirabilit ebenfalls pseudomorph nachbilden.

Neuputzproben aus dem Sockelbereich der "Alten Kirche" in Idensen zeigen eine Kristallisation des Salzes in den äußersten Bereichen der Wandoberfläche und im Inneren des Putzes. Natriumsulfat lag dort teils als Mirabilit, teils als Thenardit vor. Es werden durch das Salz bedingte Schadensmechanismen aufgezeigt, die zu einer Zerstörung des Wandputzes führen.

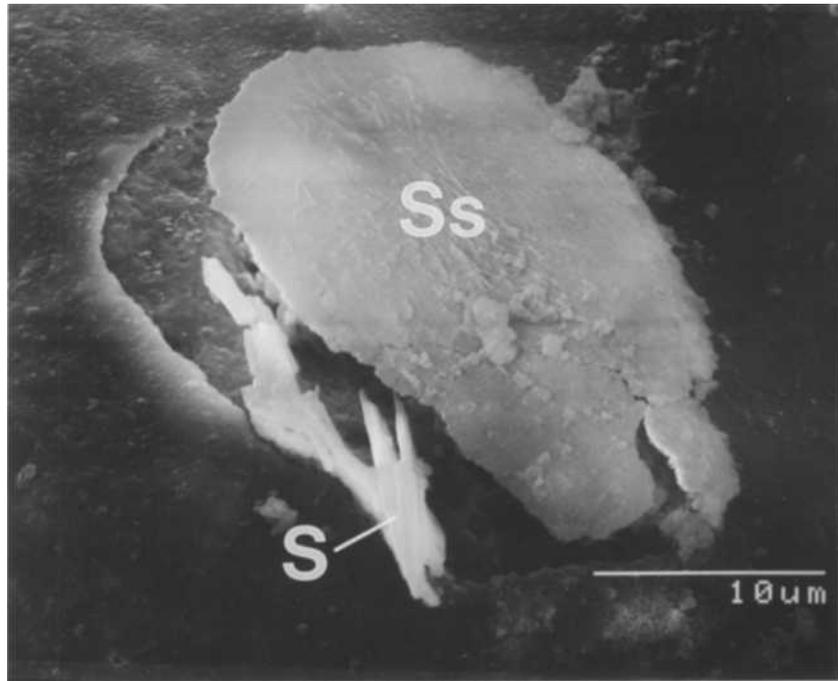


Abb. 80: "Der Täter und sein Opfer". Natriumsulfat (S) sprengt eine Scholle der Sinterschicht (Ss) des Calcits empor. Idensen, Südwand/Langhaus.

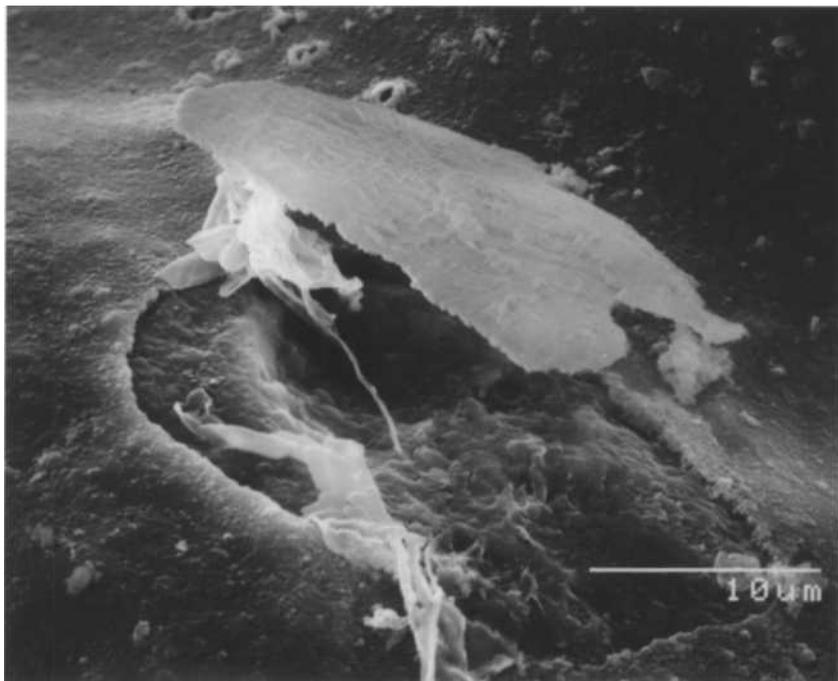


Abb. 81: "Der Täter und sein Opfer" nach einem Jahr unter klimatischen Verhältnissen im Labor.

5.2 Kaliumnitrat : Nitrokalit

Das Auftreten von Kaliumnitrat (KNO_3 , Kalisalpeter) als Ausblühung an alten Gemäuern wird häufig beobachtet, jedoch in der Literatur selten eingehender beschrieben. Ein vereinzelt auftretendes von KNO_3 in der Krypta des Zürcher Großmünsters, stets in Kombination mit anderen wasserlöslichen Salzen wie NaNO_3 , NaCl oder in Doppelsalzen, finden ZEHNDER et al. (1986). KNO_3 an Innenwänden wird von ARNOLD & KUENG (1985) beschrieben. Es liegt in Form von Schleiern und dünnen, pudrigen Schichten, bestehend aus feinen Körnern, deren Länge bis $50\mu\text{m}$ beträgt, vor. In ARNOLD (1981) wird ausblühender Nitrokalit in Feuchtigkeitsflecken an den Innenwänden einer restaurierten Kirche in Graubünden beobachtet.

KNO_3 ist kaum hygroskopisch, seine Gleichgewichtsfeuchte beträgt für 20°C 96% (vgl. Tabelle 1, S. 23). Das Kristallsystem ist rhombisch Pncm. Nitrokalit ist in Aussehen und Eigenschaften dem Nitronatrit (NaNO_3) ähnlich und liegt demnach meist in dichten, pulverigen und körnigen Aggregaten als Kruste oder Ausblühung vor (RÖSLER 1983).

5.2.1 Untersuchungen von kaliumnittrathaltigen Proben der "Alten Kirche" in Idensen

Der Putz im Innenraum der "Alten Kirche" in Idensen ist stellenweise mit über 1 Gew% Nitrat extrem hoch belastet. Allein durch einen Eintrag über die Grundfeuchte ist dieser Gehalt weder im Neu- noch im Altputz zu erklären

(RÖSCH et al. 1990b). Die landwirtschaftliche Nutzung der die Kirche umgebenden Felder könnte ein Hinweis auf die Herkunft sein, wobei sich die Nitratbelastung nicht im Grundwasser widerspiegelt. Eine weitere Quelle für Nitrate läge in einer früheren Nutzung der Kirche als Stall o.ä., worüber in den Akten allerdings nichts vermerkt ist. Die örtlich begrenzten, hohen Gehalte an KNO_3 können ein Hinweis auf nitrifizierende Bakterien sein. Ein Zusammenhang stickstoffhaltiger Ausblühungen mit der "Nitrifikation des Stickstoffs organischer Substanzen durch die Tätigkeit von Bakterien unter günstigen klimatischen Verhältnissen" wird bereits in PUCHNER (1917) gesehen.

Es werden die in der "Alten Kirche" in Idensen auf der Wandoberfläche beobachteten Kaliumnitrat Ausblühungen und die Abspaltung von Putz durch KNO_3 -Kristalle beschrieben.

Ausblühungen von KNO_3 in Form von glasklaren, nadelförmigen Kristallen (Whisker), die senkrecht zur Wand stehen, wurden beprobt. Sie bedecken eine Fläche von ca. $30 \times 40 \text{ cm}^2$ an der Westwand der Südkapelle in ca. 50cm Höhe. Die Kristalle wuchsen auf einem dichten Teppich von dunkelgrünem Bewuchs, der hier als Algen angesprochen wird. Erstaunlicherweise beeinträchtigt das salzhaltige Milieu den Algenwuchs nicht (vgl. hierzu Untersuchungen der Mikrobiologen der Universität Oldenburg). Das sehr feuchte Klima (die relative Luftfeuchte betrug 90% bei 7°C) förderte Salzmigration und Algenwachstum gleichermaßen. Unter dem Rasterelektronenmikroskop ist in Abb. 82 im Querschnitt die zweilagig aufgebaute Ausblühung zu erkennen. Es hat sich eine kompakte, parallel zur Wand liegende Kruste aus rundlichen Kaliumnitratkristallen gebildet (linke Seite der Bilddiagonale). Nach ARNOLD (1991) handelt es sich um die Ausbildung von Erstkristalliten, nicht um angelöste Kristallformen. Die der Wand ehemals zugewandte Seite (im Bild links oben) zeigt noch haftegebliebene Reste der Putzmatrix. Auf der Kruste, die hier

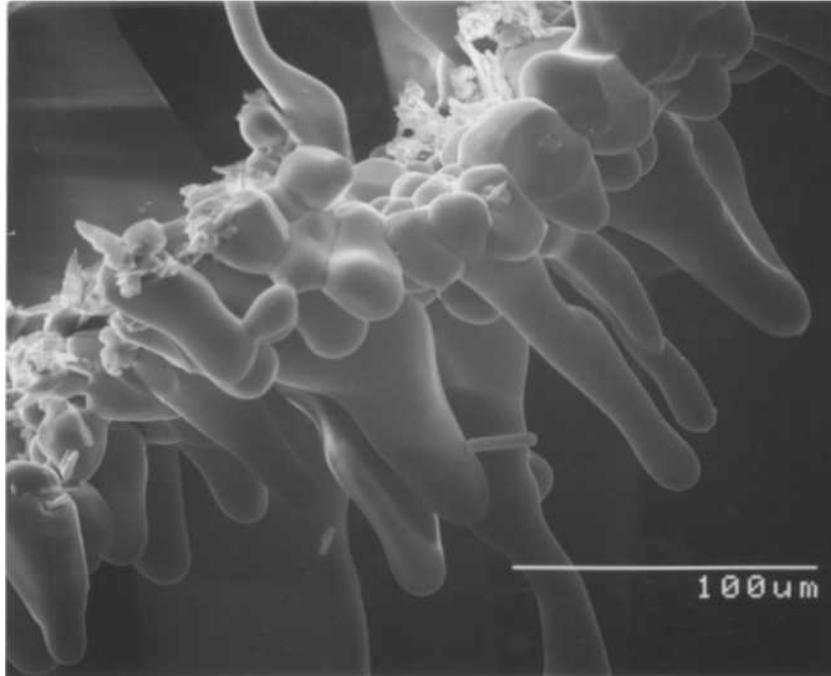


Abb. 82: Kaliumnitrat-Whisker und -kruste einer Ausblühung im Neuputz, Südkapelle, Idensen.

als Substrat fungiert, haben sich lange Salznadeln entwickelt (Whisker). Sie bilden den makroskopischen "Salzrasen".

Ein Absprennen von Putz u.a. durch Kaliumnitratkristallisation wird im Sockelbereich der Nordwand der Südkapelle in der "Alten Kirche" in Idensen beobachtet. Hier finden sich handflächengroße, hohlliegende Putzschollen. Der Putz hat keinerlei Bindekraft mehr, er rieselt aus Fehlstellen in der Wandoberfläche. Die hohlliegende Putzscholle ist mit einer kompakten, 20-30µm dicken Gipskruste belegt, die aus senkrecht zur Wand stehenden Tafeln aufgebaut wird. Auf der Gipskruste befinden sich KNO_3 -Kristalle, die ein Relikt der Putzmatrix (Cc) eingeklemmt und emporgehoben haben

(Abb. 84). Hier ist der zerstörende Einfluß von KNO_3 auf die

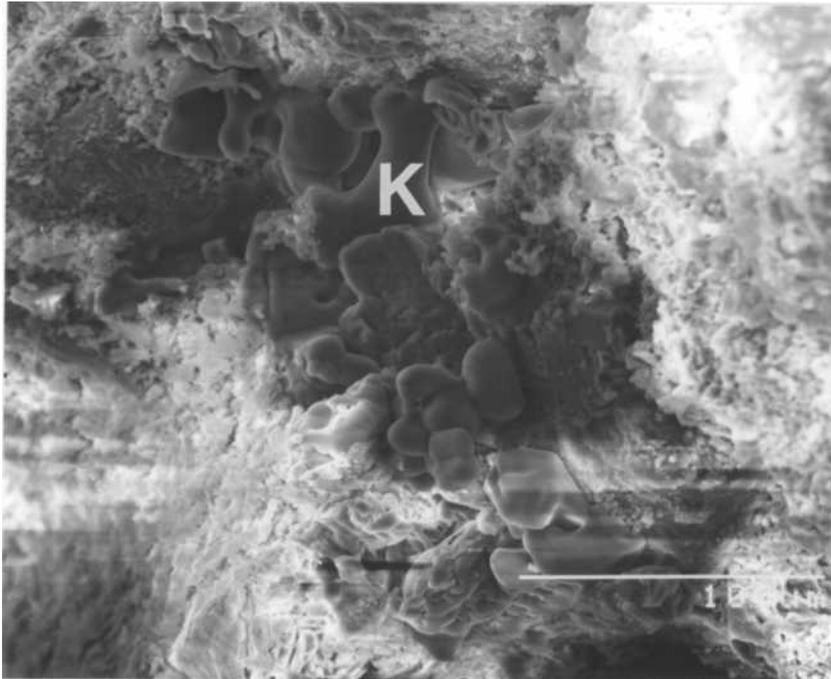


Abb. 83: Kristallisation von KNO_3 (K) im Porenraum des Putzes, Idensen, Südkapelle.

Putzmatrix zweifelsfrei dargestellt. Kaliumnitrat kristallisiert ebenfalls in Porenräumen im Untergrund des Putzes. Die Abb. 83 zeigt KNO_3 -Kristalle ca. 0,5mm hinter der Putzoberfläche in einem länglichen Porenraum (Bilddiagonale). Hier sind Kristalle als "Stalaktiten" von der Porenoberseite gewachsen (obere Bildmitte). Ein KNO_3 -Kristall füllt bereits den Porenraum von oben bis unten aus. Wird ihm weiterhin Nährlösung zugeführt, könnte er eine zerstörende Sprengwirkung ausüben, wie sie ZEHNDER & ARNOLD (1989) in Laboruntersuchungen mit vergleichbaren rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen für NaNO_3 beschreiben.

Im Gegensatz zum Neuputz werden im Altputz keine kristallinen Ausscheidungen von KNO_3 beobachtet, obwohl auch im Altputz hohe Nitratbelastungen auf naßchemischem Wege fest-

gestellt wurden (RÖSCH et al. 1990b).

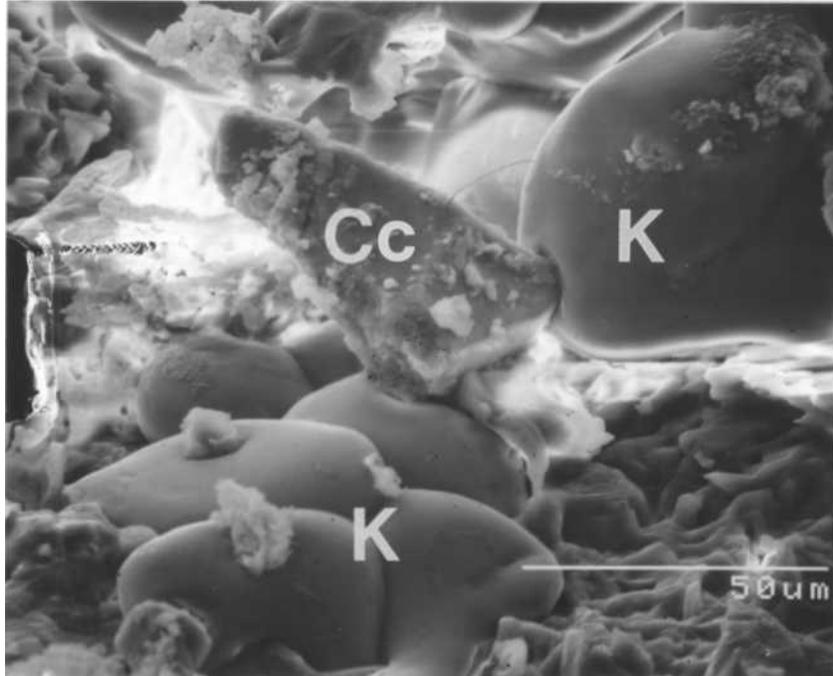


Abb. 84: KNO_3 -Kristalle (K) heben Teile der Putzmatrix (Cc) empor und führen so zu einer Gefügebrauchlockerung, Idensen, Südkapelle.

5.3 Natriumchlorid: Halit

Halit ist bekanntlich ein auf der Erde weit verbreitetes Mineral, so auch in Gebäuden der Neuzeit und des Altertums. Exponierte Standorte wie die Nähe zum Meer, etwa der Kirche in Eilsum oder die einer Salzhalde benachbarte Lage der "Alten Kirche" in Idensen, begünstigen die Akkumulation von NaCl im Mauerwerk. Besonders in den letzten Jahrzehnten sind Bauwerke an stark befahrenen Autostraßen von dem Streusalzeinsatz im Winter betroffen.

Halit ist kubisch mit $Fm\bar{3}m$. Die Kristalle sind fast ausschließlich würfelig, selten verzwillingt, lockere Salzsedimente sind feinkörnig (RÖSLER 1983). Die Gleichgewichtsfeuchte von NaCl beträgt im reinen System ca. 75% (bei 25°C, s. Tabelle 1). Nach WEBER (1983) bildet NaCl bei relativen Luftfeuchtigkeiten >75.3% eine hygroscopisch gesättigte Lösung.

In der Literatur wird Halit als Ausblühungssalz selten beschrieben. Eine Ausblühung von NaCl auf der Unterseite einer abgewitterten Schale eines Ziegels im Sockelbereich einer Außenwand finden AMOROSO & FASSINA (1983). Die Halitkristalle zeigen nicht ihre gewohnte kubische Tracht, sondern sind als gerade und gebogene Whisker mit einer Länge von ca. 100µm und einer Dicke von 10-15µm auf der Ziegeloberfläche gewachsen. Ebenfalls eine ausgeprägte Nadelform beobachten BINDA et al. (1985) auf einem Ziegelstein eines Gebäudes (nähere Angaben zum Probenort werden nicht gemacht). Unter den durch die Probennahme und Trocknung veränderten Umge-

bungsbedingungen sind ursprünglich auf der Ziegeloberfläche kristallisierte NaCl-Kuben von bis zu 300µm langen und 10µm dicken Whiskern aus NaCl emporgehoben worden. Aus von den Autoren durchgeführten Laborexperimenten (zyklische Salzsprengtests mit NaCl, Na₂SO₄ und MgSO₄) geht hervor, daß eine, allerdings nur geringe oberflächliche Schädigung des modernen Ziegels durch die Kristallisation von NaCl erst unter Einsatz eines Ofens zur völligen Trocknung der Proben zu beobachten ist. Demgegenüber schädigen die anderen Salze einen Ziegelstein bereits bei Raumtemperatur erheblich. Leider widersprechen sich die Autoren bezüglich der Morphologie der entstandenen NaCl-Kristalle, sodaß nicht eindeutig ist, ob die Versuche zu einem "pulver"- oder nadelförmigen Habitus der Kristalle geführt haben.

Völlig neuartige Beobachtungen bezüglich der Morphologie von NaCl-Kristallen wurden in Alt- und Neuputzproben der Kirchen in Idensen und Eilsum gemacht. Im Neuputz von Eilsum sind die Porenlösungen zum Teil stark NaCl-haltig, jedoch liegt der Gehalt immer unter der Sättigungsgrenze (RÖSCH et al. 1991a). Proben, die ursprünglich zur Untersuchung anderer Phänomene dienen sollten, wurden in beiden Kirchen Ende April/Anfang Mai 1990 entnommen. Zu diesem Zeitpunkt lag die relative Luftfeuchte in beiden Kirchen zwischen 80 und 90% bei ca. 10°C (BERLING 1991). Die relativen Luftfeuchten liegen demnach in beiden Gebäuden deutlich über der Gleichgewichtsfeuchte des Halits (75%). Daher ist davon auszugehen, daß sich selbst hochkonzentrierte Lösungen im Porenraum aufgrund hygroskopischer Wasseraufnahme nicht übersättigen und es zu keiner Kristallisation des Salzes kommt. Die Abb. 85, Abb. 86 und Abb. 87 geben einen Eindruck von der Morphologie der gefundenen Halitkristalle. Die stark angelöst erscheinenden Kristalle der Abb. 85 befinden sich in einem Porenraum im Inneren einer Neuputzprobe aus der Kirche in Eilsum. Sie sind vermutlich während einer Trok-

kenphase innerhalb des Porenraumes kristallisiert und wurden aufgrund der hohen relativen Luftfeuchte zum Zeitpunkt der Probennahme durch hygroskopische Wasseraufnahme angelöst. Derselben Probe entstammt der Halit der Abb. 86. Der Halit-"Teppich" in Abb. 87 wurde direkt auf der Tüncheoberfläche einer Neuputzprobe aus der "Alten Kirche" in Idensen gefunden. Die beiden Beispiele in Abb. 86 und Abb. 87 zeigen keine in-situ Ausscheidungen. Hier war das Salz bei der Probenahme noch nicht kristallisiert, sondern lag in gelöster Form im Porenraum vor. Durch die veränderten Umgebungsbedingungen (Vakuumtrocknung in der Sputteranlage) ist die Lösung an die durch Probenpräparation erzeugte "neue" Oberfläche gedrungen und dort auskristallisiert. Die Morphologie dieses Halit-"Zuckergusses" deutet darauf hin, daß das Salz sehr schnell abgeschieden wurde.

Abb. 85: NaCl-Kristalle (N) im Porenraum einer Neuputzprobe.

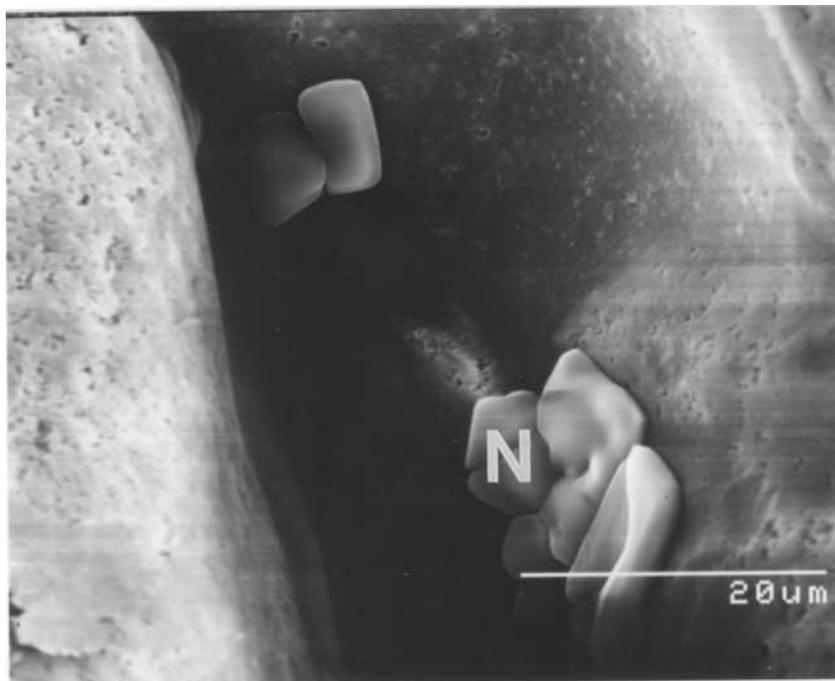


Abb. 86: NaCl-Ausscheidung (N) auf der Calcitmatrix im Neuputz.

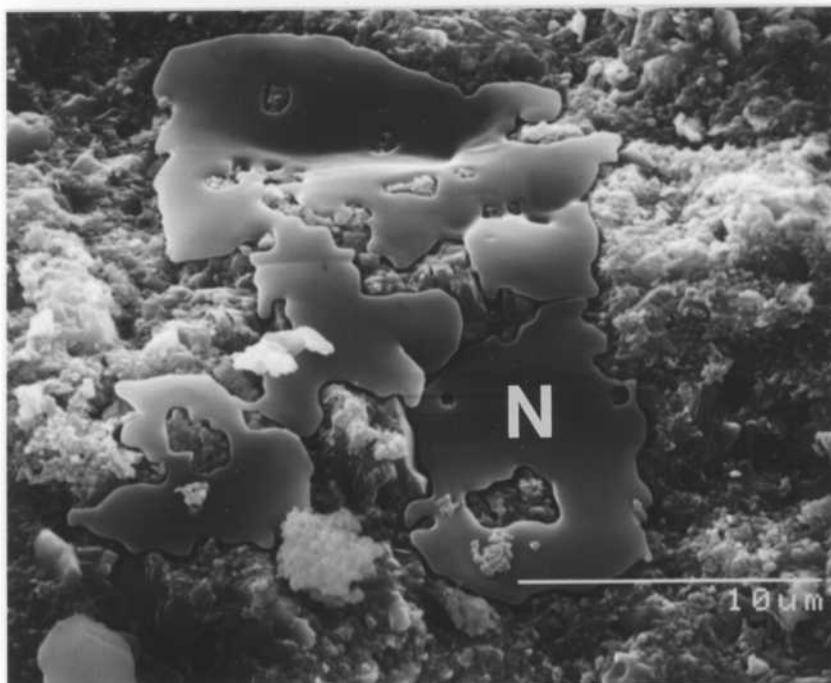
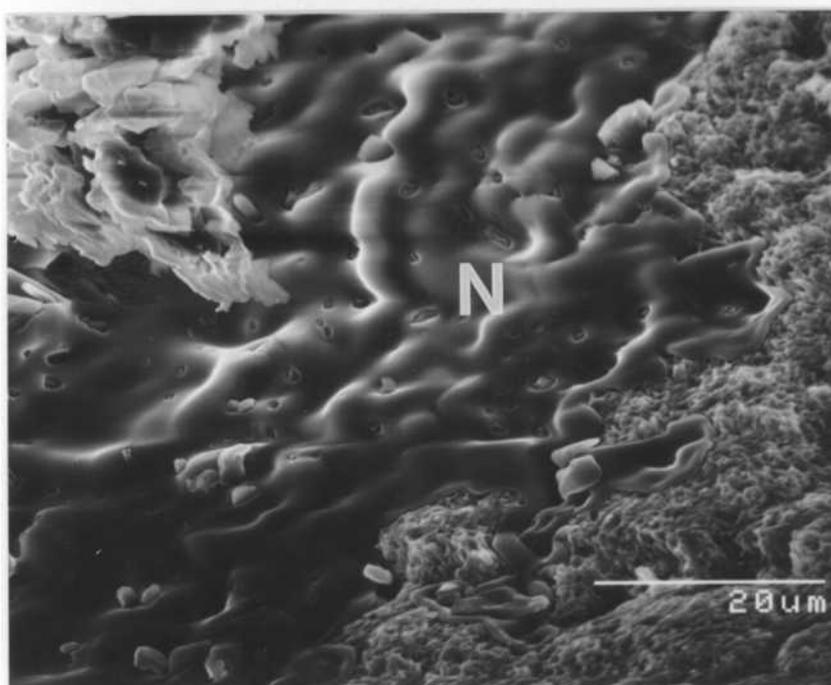


Abb. 87: NaCl-Ausscheidung (N) auf der Oberfläche einer Tünche im Neuputz.



Eine dem Halit-"Zuckerguss" vergleichbare Morphologie wurde bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von salzhaltigen Bohrkernproben beobachtet (BERNHARD 1991). Die im Inneren der Proben enthaltene Salzlösung wurde durch das Vakuum in der Sputteranlage und im Rasterelektronenmikroskop an die "neue" Probenoberfläche gesogen und kristallisierte dort sehr schnell aus. Die gesamte Probenoberseite wurde mit einem "Teppich" aus NaCl bedeckt. Eine Trocknung der relativ großen Proben im Vakuum des Rasterelektronenmikroskopes war jedoch nach dieser ersten Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Nachträglich durchgeführte Untersuchungen mit dem REM zeigten, daß sich weiteres Salz aus dem Inneren der Probe oberhalb der beim ersten Sputtervorgang aufgetragenen Goldschicht abgeschieden hatte. Hieraus geht eindeutig hervor, daß die Kristallisation von Salz mit einer derartigen Morphologie eine sekundäre, durch die klimatische Veränderung der Umgebung erzwungene Abscheidung darstellt.

Da Natriumchlorid folglich in den Klimata der Kirchen hauptsächlich in gelöster Form in den Porenräumen der Wände vorliegt, kann es als relativ unschädlich für die Wandmalereien in den Innenräumen der Objekte in Idensen und Eilsum angesehen werden. NaCl führt allerdings infolge seiner Hygroskopizität unter den klimatischen Verhältnissen in Kirchenräumen zu einer Feuchtezunahme in der Wand.

6. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der Versuch, vom Zerfall bedrohte Wandmalereien bzw. Baudenkmäler durch Sicherungs- und Konservierungsmaßnahmen wieder instandzusetzen, erfolgte bislang zumeist ohne vorherige, eingehende Untersuchungen der Eigenheiten des Denkmals und der für die Schäden verantwortlichen Ursachen. Durch falsche Behandlungsmethoden und -mittel wurden hierbei in der Vergangenheit vielfach mehr Schäden angerichtet als durch den eigentlichen Verwitterungsprozeß erfolgt wären. Die Annahme, daß sich die an einem Objekt erfolgreich angewandten Restaurierungsmethoden als "Rezept" auf alle weiteren Objekte übertragen lassen, erwies sich dabei als unzutreffend. Die Schadensformen und -mechanismen sind, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, abhängig von den jeweiligen Gegebenheiten, wie z.B. Standort des Objektes, Beschaffenheit des Untergrundes, Baumaterial oder Belastung durch bestimmte Salzarten und können nicht ohne weiteres auf andere Objekte übertragen werden. Für eine erfolgversprechende und dauerhafte Restaurierung von Baudenkmalern müssen daher nicht nur kunsthistorische, sondern auch individuelle naturwissenschaftliche Untersuchungen zu den beobachteten Schäden am jeweiligen Objekt vorausgehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Augenmerk auf den Zerfall von romanischen Wandmalereien zweier Kirchen in Norddeutschland gerichtet und die speziell diese Kirchen betreffenden Schadensursachen ermittelt. Die Wandmalereien beider Kirchen sind besonders durch die Kristallisation von Gips in ihrem

Erhalt gefährdet. In der ev.-ref. Kirche in Eilsum bedecken massive Gipskrusten großflächig die in den aufgehenden Apsiswänden noch vorhandenen Malereifragmente und haben die Pigmente vollständig eingeschlossen. In der "Alten Kirche" in Idensen sind die durch Gipskristallisation hervorgerufenen Schadensformen im Malereibereich vielfältiger und stets punktuell.

An Salzkrusten malereifreier, neuverputzter Sockelbereiche (Neuputz) beider Kirchen wurde die Kristallisation von Salz in Kalkputz untersucht. Die Bildungsbedingungen der vielfältigen Kristallmorphologien lassen sich mit dem Modell von ZEHNDER & ARNOLD (1988) sinnvoll interpretieren. Dieses ursprünglich für leichtlösliche Salze aufgestellte Modell kann auch auf den relativ schwerlöslichen Gips übertragen werden. Die Ergebnisse der an einer Vielzahl von Proben aus dem Neuputzbereich durchgeführten Untersuchungen über die einzelnen Mechanismen der Salzkristallisation und der hierdurch hervorgerufenen Schäden können auf die salzbelasteten Malereibereiche, von denen eine sehr begrenzte Probenanzahl zu Verfügung stand, übertragen werden.

Es wird zwischen Schadensfällen an der Wandoberfläche und solchen im Putzinneren unterschieden. Schäden durch Salzkristallisation an der Wandoberfläche lassen sich durch Verdunkelungen, Pusteln und Whisker charakterisieren. Dabei ist Gips Hauptbestandteil der Schadensformen im Altputz- und Malereibereich. Weitere Salze (Natriumsulfat, Kaliumnitrat) werden lediglich im Sockelbereich angetroffen, wo sie zu beträchtlichen Schäden führen. Die Salzkristallisation im Inneren des Putzes macht sich durch eine Aufwölbung der Wandoberfläche bemerkbar. In späteren Stadien folgt ein Abplatzen der obersten Putzschichten und schließlich ein Herausheben des Zuschlagkornes.

Die vielfältigen, makroskopisch häufig nicht unterscheidbaren Morphologien eines Salzes zwingen dazu, Laborexperi-

mente zu Schadensbildungen an Kirchenwänden erst nach vorheriger, genauester Untersuchung der Wandproben anzusetzen. Die Untersuchungen zeigen, daß die beobachteten Schäden auf die Kristallisation von Salz zurückgeführt werden können.

Eine Restaurierung der Wandmalereien in Form eines HerauslöSENS von Gips aus der Putzoberfläche scheint aufgrund der Mächtigkeit der Krusten weder möglich noch sinnvoll zu sein, da es hierbei auch zu einem Verlust der Malereipigmente kommen würde. Eine Möglichkeit, den Zerfall der Malereien zumindest zu verzögern, wird daher in einer verbesserten Absperrung jeglicher Feuchtezufuhr und der Aufrechterhaltung eines konstanten Klimas gesehen, sodaß es zu keiner vermehrten Kristallisation von Salz kommen kann.

7. LITERATURVERZEICHNIS

Aktenexzerpte

im Institut für Denkmalpflege, Scharnhorststr. 1,
3000 Hannover

ALESSANDRINI, G., BONECCI, R., BUGINI, R., FEDELI, E., PONTICELLI, S., ROSSI, G., TONIOLO, L. (1989)
Bramante in Milan: The Cascina Pozzobonelli. Technical examination and restoration.
Studies in Conservation, 34, 53-66

ALESSANDRINI, G., PERUZZI, R., DI CAPITANI, L. (1975)
Investigations an the decay of Candoglia marble used in the Milan Duomo.
Conservation of Stone 1, 137-168

AMOROSO, G.G., FASSINA, V. (1983)
Stone decay and conservation.
Materials Science Monographs, 11 , Elsevier, 91

ARNOLD, A. (1991)
Pers. Mitt.
Institut für Denkmalpflege, Zürich

ARNOLD, A. (1985)
Moderne alkalische Baustoffe und die Probleme bei der Konservierung von Denkmälern.
Arbeitsheft Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, 31, 152-162

ARNOLD, A. (1985a)
Die Verwitterung von Bau- und Kunstwerken aus mineralischen Materialien.
Historische Technologie und Konservierung von Wandmalereien, Verlag Paul Haupt, Bern, 1-13

ARNOLD, A. (1981)
Salzminerale in Mauerwerken.
Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 61, 147-166

ARNOLD, A. (1976)
Behaviour of some soluble salts in stone deterioration.
2nd Int. Symp. Deterior. Build. Stones, Athen, 27-36

-
- ARNOLD, A., KUENG, A. (1985)
Crystallization and habits of salt efflorescences on walls, I.
5th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stones, Lausanne, 255-277
- ARNOLD, A., ZEHNDER, K. (1988)
Decay of stony materials by salts in a humid atmosphere.
Preprint 6th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone, Torun, Poland, 1-11
- BERNARDI, A., CAMUFFO, D. (1985)
Microclimate and weathering of a historical building: The Ducal Palace in Urbino.
The Science of the Total Environment, 46, 243-260
- BERNHARD, J. (1991)
Pers. Mitt.
Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover, Referat N2.42
- BINDA, L., BARONIO, G., CHAROLA, A.E. (1985)
Deterioration of porous materials due to salt crystallization under different thermohygrometric conditions. I. Brick.
5th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone, Lausanne, 279-288
- BLÄUER, C. (1990)
Die Ev.-ref. Kirche in Eilsum. Salze und Salzrasen. Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 8, 110-114
- BORCHARDT-OTT, W., BLASCHKE, R. (1969)
Untersuchungen von Alkalihalogenid-Whiskern mit dem Raster-Elektronenmikroskop.
Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberft., 2, 239-248
- BORCHARDT-OTT, W., KLEBER, W. (1959)
Über das Whisker-Wachstum anorganischer Salzkristalle.
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 211, 79-92
- BRÄUNING, A., ALTHAUS, E. (1989)
Mineralogische Untersuchungen an Baumaterial, Putz und Malschicht.
Erhalten historisch bedeutsamer Bauwerke, Jahrbuch, 85-90

-
- CAMUFFO, D., DEL MONTE, M., SABBIONI, C. (1983)
Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts
an urban limestone.
Water, Air and Soil Pollution, 19, 351-359
- CHAROLA, A.E. (1988)
Chemical-physical factors in stone deterioration.
Durability of Building Materials, 5, 309-316
- CHAROLA, A.E., LEWIN, S.Z. (1979)
Efflorescences an building stones - SEM in the cha-
racterization and elucidation of the mechanisms of
formation.
Scanning Electron Microscopy 1, 379-386
- CHENG, R.J., HWU, J.R., KIM, J.T., LEU, S.-M. (1987)
Deterioration of marble struktures. The role of acid
rain.
Analytical Chemistry, 59, 2, 104A-106A
- CORRENS, C.W. (1949)
Growth and dissolution of crystals under linear
pressure.
Discussions of the Faraday Society, 5, 267-271
- DRESCHER, G., EMMENEGGER, O., MÖLLER, R., PURSCHE, J.
(1990)
Die Alte Kirche in Idensen, Maltechnische Befunde.
Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 8,
75-93
- DRESCHER, G. (1989, 1992)
Pers. Mitt.
Restaurator, Paderborn
- DUTTLINGER, W. (1991)
Die Zerstörung von Naturwerksteinen durch Salze.
Untersuchung am Bauwerk und vergleichende Versuche
im Labor.
Dissertation, Freiburg i. Br.
- EBERHARD, E. (1991)
Pers. Mitt.
Institut für Mineralogie, Hannover
- EICKELBERG, U. (1990)
Zollern Institut. 1. Nachtrag zum Bericht Sieg-
wardtskirche Idensen.
im Institut für Denkmalpflege, Hannover

-
- EMMENEGGER, O. (1985)
Techniken der Wandmalerei, ihre Schäden und die typischen Schadenursachen.
Historische Technologie und Konservierung von Wandmalereien, Verlag Paul Haupt, Bern, 76-94
- FASSINA, V. (1988)
Environmental pollution in relation to stone decay.
Durability of Building Materials, 5, 317-358
- FELD, M. (1989)
Die ev.-ref. Kirche in Eilsum. Vorläufiger Bericht.
im Institut für Denkmalpflege, Hannover
- FLÖRKE, O.W., HOLLMANN, R., RAD VON, U., RÖSCH, H. (1976)
Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres.
Contrib. Mineral. Petrol., 58, 235-242
- GEILMANN, W. (1938)
Chemisch-technische Untersuchung der Wand- und Gewölbemalereien in der romanischen Kirche zu Idensen.
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, II, 5, 71-84
- GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie
Verlag Chemie GmbH, Berlin (1928) 535-557
Ergänzungsband Lieferung 3 (1966)
- GOEGE, G. (um 1979)
Schlußbericht um 1970: Restaurierungsarbeiten Kirche Eilsum.
im Institut für Denkmalpflege, Hannover
- GOEGE, G. (1969)
Zwischenbericht 10.09.1969: Bisherige durchgeführte Arbeiten, Zustandsbeschreibung Kirche Eilsum.
im Institut für Denkmalpflege, Hannover
- GRIMM, W.-D. (1990)
Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland.
Bayrisches Landesamt für Denkmalpflege, Arbeitsheft 50, 213
- Handbook of Chemistry and Physics (1981-1982)
62nd Edition, CRC Press, Inc.
- HAUPT, D., SCHUMACHER, M. (1990)
Die Ev-ref. Kirche in Eilsum. Baugeschichtliche Anmerkungen.
Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 8, 104-109

-
- HINTZE, C. (1930)
Handbuch der Mineralogie
Verlag Walter de Gruyter, Berlin Leipzig, 1, 3.2
- HOLLEMANN-WIBERG (1985)
Lehrbuch der anorganischen Chemie
Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York
- JENNINGS, J.N. (1971)
VIII. Cave deposits.
Karst, 7, 172
- JOST, H., BRAUN, M. (1986)
Über die Entstehung von Salzausblühungen, Teil 2. A
study of the formation of efflorescent salts, part
2.
Ziegelindustrie International, 11, 574-577
- KEMPE, S. (1977)
Gipssinter - zu seiner Morphologie und Mineralogie.
Die Höhle, 28, 2, 41-49
- KOLLMANN, H., STRÜBEL, G. (1979)
Untersuchungen über Ausblühungs- und Treiberschei-
nungen durch Sulfate.
Betonwerk + Fertigteil-Technik, 10, 609-613
- KOLTHOFF, I.M. (1952)
Ageing of crystalline precipitates.
Int. Congr. Analytical Chemistry, 77, 1000-1011
- KÖNIGFELD, P. (1990)
Pers. Mitt.
Institut für Denkmalpflege, Hannover
- KÜHN, H. (1981)
Wandmalerei.
Erhaltung und Pflege von Kunstwerken und Antiquitä-
ten 2
Keysersche Verlagsbuchhandlung München, 11-12
- KUSHNIR, J. (1980)
The coprecipitation of strontium, magnesium, sodium,
potassium and chloride ions with gypsum. An experi-
mental study.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 1471-1482

LAL GAURI, K., CHOWDHURY, A. N., KULSHRESHTHA, N.P., PUNURU, A.R. (1989)

The sulfation of marble and the treatment of gypsum crusts.

Studies in Conservation, 34, 201-206

LAUSMANN, M. (1989)

Niedersachsens älteste Wandmalereien in Idensen.

Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, Beiheft 2, 191-196

LEYSEN, L. ROEKENS, E., VAN GRIEKEN, R. (1989)

Air-pollution-induced chemical decay of a sandy-limestone cathedral in Belgium..

The Science of the Total Environment, 78, 263-287

MATTEINI, M. (1987)

In review: observations an recent Florentine methods of conservation.

Int. Symp. Conserv. Wall Paintings, Courtauld Institute of Art - Getty Conservation Institute

MATTEINI, M., MOLES, A. (1991)

Chemical analyses and cross-section examination of mural paintings at Eilsum.

im Institut für Denkmalpflege, Hannover

MATTEINI, M., MOLES, A. (1990a)

Chemical analyses and cross section examination of mural paintings in Idensen (Hannover).

im Institut für Denkmalpflege, Hannover

MATTEINI, M., MOLES, A. (1990b)

Analytical investigation an the green pigment.

Mural Paintings in Idensen (Hannover) - S.904/2

im Institut für Denkmalpflege, Hannover

Merck, Tabellen für das Labor

MÖKER, H. (1990)

Ingenieurgeologische Stellungnahme zum Untergrund der Kirche "Idensen"

Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, A.Z.: N3.3-568/90

MORTENSEN, H. (1933)

Die Salzsprengung und ihre Bedeutung für die regional klimatische Gliederung der Wüsten.

Petermanns Geolog. Mitt., 130-135

-
- NEUMANN, E.G., SCHWARTZ, E. (1985)
Idensen. Eine romanische Kirche und ihre Ausmalung
in Niedersachsen.
Selbstverlag: Ev.-luth. Kirchengemeinde Idensen
- PÜHRINGER, J. (1986)
Wasserlösliche Salze in Baumaterial.
Sitzung Arbeitskreis "Naturwiss. Forschung an Kunst-
gütern aus Stein", 59-75
- PÜHRINGER, J. (1985)
Hydrate salts and dehydration of materials
5th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stones, Lausanne,
231-239
- PÜHRINGER, J. (1983)
Salzwanderung und Verwitterung durch Salze.
Materials Science and Restoration, Int. Coll., 361-
366
- RAKUSIN, M.A., BRODSKI, D.A. (1926)
Entwässerungsversuche an Metallsalzhhydraten. 1. Mit-
teilung. Entwässerungsversuche am Borax, Soda und
Glaubersalz.
Z. Angew. Chemie, 39, 1346
- RÖSCH, H., SCHWARZ, H.-J. (1991)
Salz - der Intimfeind von Wandmalereien.
Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 2, 68-
71
- RÖSCH, H., SCHWARZ, H.J., MEYER, I. (1991a)
2. Arbeitsbericht zum Objekt Eilsum/Krummhörn.
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Referat B4.21, Hannover
- RÖSCH, H., SCHWARZ, H.J., MEYER, I. (1991b)
Projekt "Ursachen von Wandmalereischäden". Experi-
mente zur Schadens-Ursachenforschung, Arbeits-
bericht.
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Referat B4.21, Hannover
- RÖSCH, H., SCHWARZ, H.J., MEYER, I. (1991c)
Arbeitsbericht zum Objekt Pilsun/Krummhörn
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Referat B4.21, Hannover
- RÖSCH, H., SCHWARZ, H.J., MEYER, I. (1990a)
1. Arbeitsbericht zum Objekt Eilsum/Krummhörn.
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Referat B4.21, Hannover

-
- RÖSCH, H., SCHWARZ, H.J., MEYER, I. (1990b)
1. Arbeitsbericht zum Objekt Sigwartskirche in Iden-
sen
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Referat B4.21, Hannover
- ROSCHER, H., BAUER, G., Oel, H.-J. (1985)
Analysis of deterioration of ancient masonry, made
out of brick.
5th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stones, Lausanne,
289-298
- RÖSLER, H.J. (1983)
Lehrbuch der Mineralogie
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leip-
zig
- SAYRE, E.V., MAJEWSKI, L.J. (1963)
II. Technical investigation of the deterioration of
the paintings.
Studies in Conservation, 8, 2, 42-54
- SCHMIDT, R. (1911)
Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Ag-
gregate von Steinsalz und Gips.
Dissertation, Kiel, 27 S.
- SCHMÖLZER, A. (1936)
Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bau-
steinen.
Chemie der Erde, 10, 479-520
- SCHULTZE, K. (1936)
Das Ausblühen der Salze.
Sonderausgabe Kolloid-Beihefte, Verlag T. Stein-
kopff, Dresden und Leipzig
- SCHWARZ, H.J. (1992)
Pers. Mitt.
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Hannover
- TENNIKAT, M. (1991)
Salzkartierung in der Kirche zu Eilsum im Zeitraum
vom Februar 1990 bis Januar 1991.
im Institut für Denkmalpflege, Hannover
- TENNIKAT, M., JOHANNES, W. (1991)
Gipsbildungen in neuzeitlichen und romanischen Wand-
putzen im Zusammenhang mit Schäden an Wandmalereien.
Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberft., 24 ,
1, 173-182

-
- THURY DE, H. (1928)
Sur le procédé proposé par M. Brard pour reconnaître, immédiatement, les pierres qui ne peuvent pas résister à la gelée.
Ann. de Chimie et de Physique, 38, 160-192
- TINTORI, L. (1963)
I. The state of conservation of the frescoes and the principal technical restoration problems.
Studies in Conservation, 8, 2, 37-41
- VILES, H.A. (1990)
The early stages of building stone decay in an urban environment.
Atmospheric Environment, 24A, 1, 229-232
- WEBER, H. (1983)
Die Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeitsaufnahme an Ziegeln.
Materials Science and Restoration, Int. Coll., 355-359
- WEHLTE, K. (1964)
Technischer Bericht über den Ortstermin in der Kirche zu Eilsum (Ostfriesland) am 4. März 1964.
im Institut für Denkmalpflege, Hannover
- WINKLER, E.M., SINGER, P.C. (1972)
Crystallization pressure of salts in stone and concrete.
Geol. Soc. Amer. Bull., 83, 3509-3514
- WINKLER, E.M., WILHELM, E.J. (1970)
Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere.
Geol. Soc. Amer. Bull., 81, 567-572
- ZEHNDER, K., ARNOLD, A. (1989)
Crystal growth in salt efflorescence.
J. Crystal Growth, 97, 513-521
- ZEHNDER, K., ARNOLD, A. (1988)
New experiments an salt crystallization.
Preprint Eth Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone, Torun, Poland, 320-329
- ZEHNDER, K., ARNOLD, A., SPIRIG, H. (1986)
Zerfall von Wandmalerei durch lösliche Salze.
Maltechnik und Restauero, 2, 9-33

DEFINITIONEN UND ABKÜRZUNGEN

Definitionen

Hinweis zu den Abbildungen:

Querbruch einer Abbildung:

vom Betrachter aus gesehen, lag die untere Bruchkante der Probe der Abbildung (REM und Dünnschliff) parallel zur Kirchenwand

Putz: Verband eines Bindemittels (hier Calcit) mit einem Zuschlagkorn (zumeist Quarz)

Altputz: Kalkputz, der im Mittelalter aufgebracht wurde bzw. innerhalb der letzten Jahrhunderte

Neuputz: in diesem Jahrhundert mit Kalkputz versehene Wandabschnitte, zumeist im Sockelbereich der Kirchen

Abkürzungen

REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenanalytik
SE	Sekundärelektronen
BSE	Rückstreuelektronen
Qz	Quarz
Cc	Calcitmatrix des Putzes, der Tünche oder der Malschicht
G	Gips
P	Pigment
RF	relative Luftfeuchte

Anhang 2: Verzeichnis der Proben

Probe	Interne Nr.	Beschreibung
<u>Gips-Seidenglanz-kruste</u> nördl. Apsis Apostelreihe	Ei 900308.03	weiche, wellige, durchscheinende Kruste
	Ei 901211.08	s.o.
<u>Gips-Blumenkohl- kruste</u> nördl. Laibung Apsisfenster	Ei 900503.03	Sinter- mit Blumenkohlkruste
Apsis, nördl. des Fensters	Ei 900531.03 Ei 900531.02	Pusteln
Apsis, Nordwand in Wandaussparung	Ei 910506.01	Pusteln
Apsis, südl. des Fensters	Ei 910506.11	Pusteln
 <u>GIPS IN DER WANDMALEREI</u>		
<u>Pigmentprobe,</u> nördl. Vierungs- gewölbe	Id TA 8	Fixage auf Gips- kruste
Südgewölbe, Nord- kapelle	Id TA 7	Punktförmige Ver- dunkelung mit un- terliegendem Korn
	Id TA 7	Punktförmige Ver- dunkelung ohne unterliegendes Korn
<u>Farbpustel,</u> Westjoch, Gewölbe Nord	Id 910114.01	einzelne gelb- grüne Pustel aus Gips
	Id 910114.02	einzelne rote Pustel aus Gips

Anhang 2: Verzeichnis der Proben

Probe	Interne Nr.	Beschreibung
NATRIUMSULFAT		
<u>Neuputz mit Salz-</u> <u>ausblühungen</u> Langhaus/Nordwand Westjoch	Id 900703.03a Id 900703.03b Id 900703.03c	klares Salz auf Putzoberfläche
<u>Neuputz mit Salz-</u> <u>ausblühungen</u> Langhaus/Südwand Ostjoch	Id 900703.02	weißes Salz auf Putzoberfläche
KALIUMNITRAT		
<u>Neuputz mit Salz-</u> <u>ausblühungen</u> Südkapelle/West- wand	Id 900223.19	KNO ₃ , glasklare Whisker auf grü- nem Bewuchs
<u>Hohle Putzscholle</u> Südkapelle/Nordwand	Id 900703.04 Id 900703.05	KNO ₃ , sprengendes Salz, Gips auf Putz
NATRIUMCHLORID		
<u>Feuchtefleck,</u> Apsis, nördl. des Fensters	Ei 900502.05 Ei 900502.11	NaCl im Porenraum von Putz, nachträg- liche Ausscheidung
<u>Feuchtefleck</u> Apsis, Sockel	Id 900424.06	
<u>LABORPROBEN</u>		
BGR	SD1-3	hohle Pustel einer Salzmischung
<u>ANDERE</u>		
Salzpustel, Backsteinsäule, Vierung	Pil 910204.02	massive Pustel einer Salzmischung

LEBENS LAUF

14.07.1963 geboren in Polangen/Litauen
04.04.1966 Übersiedlung nach Deutschland
1969-1971 Grundschule Vermoor, Hamburg
1971-1973 Grundschule Bungerhof, Delmenhorst
1973-1982 Gymnasium an der Max-Planck-Str., Delmenhorst
18.05.1982 Abitur

WS 1982 Immatrikulation im Studiengang Mineralogie
der Universität Hannover

10.09.1984 Vordiplom Mineralogie, Hannover

10.84-06.85 Wissenschaftl. Hilfskraft am Institut für
und Halbleitertechnologie und Werkstoffe der
10.85-06.88 Elektrotechnik, Universität Hannover

09.11.1988 Diplom Mineralogie, Hannover, Thema der Di-
plomarbeit: "Cristobalitbildung in tonkerami-
schen Scherben"

seit
01.01.1989 Wissenschaftl. Assistentin am Institut für
Mineralogie, Hannover. Forschung in einem
Teilgebiet des BMFT-Projektes "Wandmalerei-
schäden": "Flankierende mineralogisch-physi-
kalische Untersuchungen zur Klärung von Scha-
densursachen an historischen Wandmalereien"