



Salzuntersuchungen an Baudenkmälern

Einleitung

Die Salzsprengung ist einer der häufigsten und stärksten Schadensprozesse an Baudenkmälern, weshalb die Untersuchung dieser Vorgänge ein unentbehrlicher Schritt zur Erhaltung und Pflege dieser Objekte ist. Denkmalobjekte können komplexe Gebilde sein, die während den Jahrhunderten ihrer Standzeit immer wieder verändert wurden. Sie sind vielfältig aufgebaut und bestehen aus den unterschiedlichsten Materialien wie Stein, Mörtel, Holz, Metall, Glas, u.s.w. Sie altern und zerfallen durch die verschiedensten Einwirkungen aus ihrer Umgebung wie Klimaeinflüsse, Bodenbewegungen und -feuchte, Beanspruchung durch Nutzung, u.a.m. Für ihre Untersuchung und Konservierung ist eine gesamtliche Betrachtungsweise notwendig, welche alle sich überlagernden Faktoren berücksichtigt [5], deren Zusammenspiel an jedem Objekt anders sein kann. Es kann folglich nie genügen, nur einen Faktor alleine zu untersuchen. Entscheidend ist vielmehr eine qualitative, nach den Zusammenhängen und Ursachen fragende Schadensuntersuchung. Wenn es um Schäden mit Beteiligung von Salzen geht, bildet die Untersuchung des Salzsystems gewissermaßen einen wichtigen Teil der Gesamtuntersuchung.

Denkmalpfleger, Architekten und besonders Restauratoren behandeln die Objekte als ganzes und sind darauf angewiesen, die Gesamtzusammenhänge zu kennen, um richtig und angemessen zu konservieren und restaurieren. Heute kommen sie vielfach nicht mehr ohne die Hilfe der Naturwissenschaften aus. Diese werden zur Beantwortung von bestimmten Teilfragen herangezogen, die von der Materialbestimmung bis zur Erforschung komplexer Schadensvorgänge in ihren Zusammenhängen reichen. Eine solche Frage ist zum Beispiel die nach dem Einfluß der Salze auf das Zerfallsgeschehen an einem bestimmten Objekt. Die Untersuchung einer Versalzung oder eines Salzsystems ist also ein mehr oder weniger wichtiger Teil einer Gesamtuntersuchung und ihre Ergebnisse sollten stets im Zusammenspiel mit den anderen am Objekt wirksamen Einflußfaktoren gesehen werden. Allerdings gibt es auch einfache Fragestellungen, wenn zum Beispiel nachzuweisen ist, ob Salzausblühungen aus bestimmten Reinigungsmitteln oder aus anderen Materialien, die zur Restaurierung verwendet wurden, stammen u.ä.

Der vorliegende Text möchte einfache Methoden der Salzuntersuchung so darstellen, daß der Einstieg in ihre Anwendung für Naturwissenschaftler und entsprechend vorgebildete Restauratoren erleichtert wird. Viele der Fakten und Methoden sind aus der Literatur bereits bekannt, manches wird jedoch ergänzt und es

wird versucht, den Gesamtverlauf der Untersuchung eines Salzsystems zu erläutern.

Diese Vorgehensweise zur Untersuchung eines Salzsystems hat den Nachteil, daß sie einige Zeit der Übung braucht, und dementsprechend die Resultate auch von der Erfahrung der analysierenden Person abhängen. Die Vorteile der Methode liegen in ihrer Geschwindigkeit (einige Minuten bis eine Stunde pro Probe), im relativ geringen apparativen Aufwand und in der kleinen Probenmenge, die benötigt wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß selbst wenn sich die Salze zwischen Probenahme und Analyse verändern, immer noch Aussagen zu den effektiv an der Wand ausgeblühten Salzen gemacht werden können.

Eine deutliche Warnung sei allerdings noch an den Anfang dieses Textes gestellt; die Interpretation der erzielten Resultate erfordert eingehende Kenntnisse der möglichen chemischen Reaktionen, die im Baustoff, aber auch im Verlauf der Analyse ablaufen können. So betrachtet sollten die Untersuchungsergebnisse weder von Restauratoren noch von Naturwissenschaftlern alleine interpretiert werden. Eigentlich führt erst der Dialog der beiden Disziplinen am Objekt zu sinnvollen, das heißt dem Objekt dienenden, Resultaten.

Untersuchungsablauf und Fragestellungen

Am Anfang der Untersuchung steht die Fragestellung. Es gibt Fragen, die mit einigen Stichproben beantwortet werden können. In anderen Fällen geht es um Gesamtuntersuchungen, bei welchen die Salze eine Rolle im Zerfallsgeschehen spielen.

Die Schritte, die eine restauratorische Untersuchung eines Objektes umfaßt, werden in [39] ausführlich dargelegt. In der vorliegenden Arbeit werden vor allem die Probleme besprochen, die sich stellen, wenn es darum geht, an einem Objekt, bei dem bereits festgestellt wurde, daß Salze eine wichtige Rolle beim Zerfall spielen, dieses Salzsystem eingehender zu untersuchen, das heißt eine diesbezügliche Schadensanalyse zu machen.

Eine Schadens- und Salzanalyse umfaßt die folgenden Schritte:

- a Erkennen des ganzen Denkmals (Architektur, Konstruktion, Materialien) in seiner Umgebung (Lage, Baugrund, Wetterexposition) mit seiner Geschichte (Archive, Restaurierungsgeschichte)
- b Aus diesem Zusammenhang sind die speziellen Schadenssituationen, die mit dem Salzsystem im Zusammenhang stehen (z.B. Grundfeuchte, bestimmte Wassereinträge, etc.) festzustellen.
- c Kartierung der Schadenssituationen und Schadensformen

- d Probenahmen und Feldtests
- e Laboruntersuchungen
- f Aufarbeiten der Ergebnisse (z.B. Schadenentwicklung, Beziehungen zum Raumklima, Zusammenhänge mit alkalischen Baustoffen, etc.)
- g Eventuell Labortests oder -simulationen
- h Synthese, Schlußfolgerungen (Schadensursachen, Schadenentwicklung, Beurteilung der Gefährdung)
- i Empfehlungen für die Konservierung und allenfalls Restaurierung
- k Kontrolle der Auswirkungen der Maßnahmen

Die vorliegende Arbeit behandelt schwerpunktmäßig die Punkte c bis e, das heißt für diese Punkte werden detaillierte Arbeitsanleitungen gegeben. Dabei geht es vor allem um Konzepte, die die Beantwortung der gestellten Fragen ermöglichen.

Die Fragen, die sich in der Regel bei Schadensanalysen in bezug auf die Salzsysteme stellen, sind:

- a Welche Salze und Ionen kommen wo vor?
- b In welcher Form liegen die Salze vor (Krusten, Ausblühungen oder in Lösung)?
- c Welches sind die sichtbaren oder vermutlichen Quellen für die Salze?
- d Wie sind die Mechanismen des Salz(lösungs)transports?
- e Verändern sich die Salzausblühungen mit dem Klima und, wenn ja, wie?
- f Für welche Schäden sind die Salze (mit)verantwortlich?
- g Wie entwickeln sich die Schäden?
- h Welche Schäden im Zusammenhang mit Salzen sind in Zukunft (mit oder ohne Restaurierung/Konservierung) zu erwarten (Beurteilung der Gefährdung)?
- i Wie können zukünftige Salzschaäden verhindert oder minimiert werden?

Eine Voraussetzung zur Beantwortung der obigen Fragen ist die richtige *Vorgehensweise* bei der Untersuchung des Salzsystems. Die hier vorliegende Arbeit geht dabei nur auf die Fragen a bis c eingehender ein. Die Vorgehensweise bei der Beantwortung der Fragen g bis i soll dagegen nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein, da hierbei zusätzliche Probleme wie die Art der vorkommenden Baumaterialien, Konservierungsmaßnahmen, Heizung oder Nutzung des Objektes, eine so entscheidende Rolle spielen, daß, bei der Vielzahl der Möglichkeiten, eine umfassende Diskussion den Rahmen sprengen würde.

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen ist zu beachten, daß eine Schädigung des Objektes unbedingt zu vermeiden ist. Es sei an dieser Stelle an die Berufsethik erinnert, die alle auf dem Gebiet der Denkmalpflege Tätigen dazu verpflichtet, die ihnen anvertrauten Objekte zu schützen, dazu gehört nicht zuletzt auch die Vermeidung unnötiger Probenahmen.

Kartierung und andere vor-Ort-Untersuchungen

Voruntersuchung

Die Voruntersuchung dient dazu, sich einen Überblick über die Schadenssituation zu beschaffen. Das Objekt wird dabei außen und innen während eines Rundgangs (wo nötig mit einem Feldstecher) beobachtet. Dabei können an Regen- und Windfassaden mög-

liche Quellen für Salze oder Feuchtigkeit wie Zementmörtel [4], Grundfeuchtebereiche [2], Feuchte aus der Dachentwässerung [15], Blumentöpfe [15] und vieles andere mehr erkannt werden.

Dann werden die zugänglichen Bereiche nach den auftretenden Salzen, Krusten und den zugehörigen Schäden abgesucht. Für diese Untersuchungen wird eine Lampe (z. B. Taschenlampe oder Videoleuchte) benötigt, mit deren Hilfe auch die nur im Streiflicht sichtbaren Salze (z. B. einzelne Whiskers, Salzrasen) erkannt werden können.

In der Regel sollen auch Teile des Bauwerkes in diese Untersuchung miteinbezogen werden, die nicht in direktem Zusammenhang mit dem eigentlich zu untersuchenden Objekt zu stehen scheinen, wie zum Beispiel Rückseiten der Wände, Dachstock über einer Wandmalerei oder ähnliches.

Detail-Schadens- und Salzkartierung

Die Kartierung kann nicht nach einem fixen Schema vorgenommen werden. Einiges muß sehr genau, anderes nur summarisch aufgenommen werden. Detaillierungsgrad und Maßstab müssen an die Fragestellung angepaßt sein. Es gilt, den Gesamtaufwand minimal, die wesentlichen Informationen jedoch genügend detailliert zu halten. Dazu sind gute Kenntnisse der Grundlagen des Dokumentierens von Denkmalobjekten [39] notwendig.

Bei der Kartierung können grundsätzlich zwei verschiedene Auffassungen vertreten werden, die sich allerdings in der Praxis teilweise überschneiden. Bei der einen Vorgehensweise wird versucht, nur die Schadensphänomene ohne Interpretation ihrer Entstehungsbedingungen zu kartieren [23]. Das hat die Vorteile, daß das Resultat der Kartierung relativ unabhängig von der Erfahrung der kartierenden Person und auch bis zu einem gewissen Grad quantifizierbar (zählbar) ist [21]. Von Nachteil erscheint dabei jedoch, daß auch offensichtliche Zusammenhänge mit einer Schadensursache (z. B. Grundfeuchte, Wasserläufe) auf der Kartierung oft nicht mehr erkannt werden können.

Demgegenüber stehen die Kartierungen, bei denen versucht wird, Schadenssituationen zu erfassen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß Zusammenhänge sichtbar gemacht werden, und daß bestimmte Schadenssituationen sehr schnell pauschal erfaßt werden können. Da dabei schon beim Kartieren teilweise interpretiert wird, hängt das Ergebnis von der Erfahrung der untersuchenden Person ab. Beispiele zu solchen Kartierungen finden sich in [9], [10], [12], [13], [16], [17], [44], [50].

Welche Salz- und Krustenformen (z. B. Salzrasen, Salzflaum, pulverige Ausblühungen, Pusteln, zuckerörnige Kruste, Seidenglanzkruste, Blumenkohlkruste, etc.) und anderen Phänomene (Trichterchen, Alveolen, Kondenswassertropfen, Feuchteflecken, etc.) in der Salzschaadenskartierung festgehalten werden sollen, hängt ganz von den Gegebenheiten des Objektes ab und entscheidet sich erst während der Voruntersuchung. Alle kartierten Einzelphänomene und Schadenssituationen müssen möglichst genau beschrieben werden (einige häufig auftretenden Salz- und Schadensformen werden im Anhang B1 beschrieben).

Im Verlaufe der Kartierung wird der *pH-Wert* der Salze und etwaiger Kondenswassertropfen geprüft (Test B2.1 im Anhang). Weiter kann die *Fähigkeit zur Abgabe von Kristallwasser* der Salze geprüft werden (Test B2.2 im Anhang). Mit diesen beiden

Tests können bereits vor Ort die beiden Salzminerale Natrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) festgestellt werden. Natrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ist das einzige bisher bekannte Ausblühungssalz, das sowohl alkalisch ist als auch bereits bei leichter Erwärmung im eigenen Kristallwasser gelöst wird, so daß ein Tropfen entsteht; demgegenüber ist Mirabilit das einzige häufig auftretende nicht alkalische Ausblühungssalz, das sich bei leichtem Erwärmen im eigenen Kristallwasser löst.

Es kann auch nützlich sein, mittels Teststäbchen oder mikrochemischen Methoden (Anhang D3) bereits vor Ort Tests auf Chlorid, Nitrat und Sulfat zu machen.

Manchmal ist die Unterscheidung zwischen Salzen und *biogenem Bewuchs* nicht von bloßem Auge möglich. Im Unterschied zu Bewuchs sind die meisten Salze aber wasserlöslich, respektive im Gegensatz zu den Salzen ist der Bewuchs brennbar (Tests B2.3 und B2.4 im Anhang). Zudem läßt sich Bewuchs nicht abpinseln, pappt zusammen, haftet aber auf der Unterlage.

Da Salze die Fähigkeit haben, je nach Umgebungsbedingungen auszublühen oder wieder in Lösung zu gehen, müssen die Salze regelmäßig auf ihre diesbezügliche Aktivität hin beobachtet werden [10].

Die Kartierung muß nachvollziehbar sein und wiederholt werden können. Erst so lassen sich der Schadensfortschritt, periodisches Ausblühen der Salze oder der Erfolg einer Restaurierungs- oder Entsalzungsmaßnahme nachweisen.

Probenahme

Jede Probenahme ist ein Eingriff in das Objekt. Im Regelfall sollte sie durch Restauratoren geschehen. An unbedeutenden Objektteilen kann eine Probenahme, nach Absprache mit den Objektverantwortlichen, ausnahmsweise auch durch Naturwissenschaftlern vorgenommen werden.

Es wirkt sich allerdings immer positiv auf den Erkenntnisgewinn aus, wenn die Person, die die Probe untersucht, auch bei der Probenahme dabei ist.

Probenahmen ohne angemessene Dokumentation sind wenig effizient. Zur Dokumentation für jede Salzprobe gehört insbesondere, wenn sie zur Analyse eingeschickt wird:

- Probenehmer (wichtig für etwaige Nachfragen)
- Zeitpunkt der Probenahme (Datum, Uhrzeit)
- Witterungsbedingungen
- genaue Probenahmestelle; Plan, Skizze, Foto
- Beschreibung des Substrats
- Beschreibung der Probe
- spezielle Fragestellung
- weitere für die Untersuchung und Interpretation wichtige Einzelheiten

Ob Proben entnommen werden sollen und, wenn ja, wo und zur Beantwortung welcher Fragestellungen, entscheidet sich meistens während der Schadenskartierung.

Entnahme reiner Salzproben

Die Anzahl der Proben richtet sich in jedem Fall nach den gestellten Fragen. Da aber chemisch und/oder mineralogisch verschiedene Salze in der genau gleichen Gestalt (Habitus) beziehungs-

weise gleiche Salze in unterschiedlicher Gestalt ausblühen können, empfiehlt es sich, von jeder Ausblühungs- oder Krustenform mehrere Proben zur gegenseitigen Bestätigung (oder Falsifizierung) zu entnehmen.

Reine Salzproben sind viel einfacher und eindeutiger zu analysieren als Salzmischungen oder verschmutzte Proben. Dazu werden nur gerade die Salze selber ohne ihren Untergrund entnommen, es genügen einige Körnchen (wenige mm^3), so daß diese Probenahme dem Objekt normalerweise nicht schadet.

Manchmal treten an dichten Oberflächen auch *Lösungströpfchen* aus hygroskopischen Salzen auf, die mit kleinen Plastiktüten abgenommen und in die Untersuchung miteinbezogen werden können.

Der *Zeitpunkt der Probenahme* ist so zu wählen, daß die Proben unmittelbar anschließend mikroskopisch untersucht werden können, denn je nach Zustand der Salze können diese sich sehr bald nach dem Ablösen von ihrem Substrat verändern (z. B. Kristallwasser verlieren). Aber selbst wasserfreie Salze wie zum Beispiel Kochsalz (= Halit = NaCl) können nach der Entnahme ihre Form verändern.

Als *Probengefäße* eignen sich kleine, möglichst wasserdampfdicht verschließbare Plastiktüten, Röhrchen oder Schächtelchen. Gelatine kapseln sind dagegen nicht für die Aufbewahrung von Salzproben geeignet, da durch sie Feuchtigkeit entweichen oder eindringen kann.

Transport und Lagerung von Proben: Für den Transport der Proben vom Objekt ins Labor müssen diese in einem gekühlten oder zumindest wärmeisolierten Behälter aufbewahrt werden. Wenn die Proben nicht unmittelbar anschließend untersucht werden können, müssen sie im Kühlschrank aufbewahrt werden. Weiter sollte darauf geachtet werden, daß die Proben nicht zerdrückt werden, damit die ursprüngliche Gestalt der Ausblühung erhalten bleibt.

Salzhaltige Materialien und Lösungen

(inklusive Bohrkerne und Entsalzungsproben)

Die Ausblühungssalze und Krusten widerspiegeln in gewisser Weise den Salzgehalt des Substrats. Im Substrat können sich Salze aus der Umgebung (Boden, Mauer, Luft, etc.) angereichert haben, oder die Salze wurden zusammen mit dem betreffenden Material eingeschleppt. Allerdings bedeuten zum Beispiel hohe Sulfatanteile in den Ausblühungen noch nicht, daß auch das darunterliegende Mauerwerk bis in große Tiefen hinein hohe Sulfatgehalte aufweist, und ebensowenig bedeutet das Fehlen bestimmter Salze an der Oberfläche, daß diese Salze oder ihre Ionen nicht in erhöhter Konzentration im Mauerinnern vorkommen.

In den meisten Fällen genügt es zur Beantwortung der gestellten Fragen zum Salzgehalt des Substrats bereits, Salzgehalte in *Entsalzungskompressen* zu bestimmen oder kleine *Materialproben* von Ergänzungsmörteln oder an Fehlstellen zu entnehmen und zu analysieren.

In seltenen Fällen ist eine Bohrkernentnahme, zur Bestimmung der Ionengehalte im Tiefenprofil, angezeigt. Solche Kerne dürfen höchstens an Flickstellen gebohrt werden, das heißt es gibt eigentlich keine denkmalpflegerische Indikation für Bohrungen in originalen Bereichen.

Wenn Bohrkerne entnommen werden, dann handelt es sich dabei um vergleichsweise kostbare Proben, die auch entsprechend behandelt werden müssen. Die Kerne sollten *orientiert* (Markierung für oben/unten) und *trocken gebohrt* werden, damit zum Beispiel Dünnschliffe auch orientiert hergestellt werden können, was ihre Interpretation in der Regel sehr erleichtert.

Aus den trocken gebohrten Kernen werden in verschiedenen Tiefen Proben entnommen und dazu Wasserauszüge hergestellt, in denen der pH-Wert und die Gehalte an Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- und Cl^- analysiert werden, nur die Anionen zu bestimmen, ist nicht sinnvoll.

Laboruntersuchungen

Der hier vorgeschlagene Laboranalysegang für Salzausblühungen und -krusten besteht im wesentlichen aus einer mikroskopischen und einer mikrochemischen Untersuchung. Diese beiden Untersuchungen ergänzen sich und die Kombination der Befunde erlaubt es, das Salzsystem an einem Objekt zu erfassen und zu interpretieren.

Manche der nachstehend dargestellten Untersuchungsmethoden sind sehr einfach durchführbar, das gilt zum Beispiel für die meisten mikrochemischen Tests, andere Methoden dagegen erfordern sehr viel Übung und Spezialwissen, wie zum Beispiel manche Mikroskopietechniken. Es soll hier versucht werden, den Analysegang umfassend darzustellen und gleichzeitig aufzuzeigen, welche Kenntnisse für die jeweiligen Untersuchungsmethoden erforderlich sind oder allenfalls erworben werden müßten.

Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopische Untersuchung sollte möglichst kurze Zeit nach der Probenahme erfolgen, da sich die Salzphasen unter Umständen verändern können. Wenn die Proben gelagert werden müssen, so geschieht dies am besten im Kühlschrank.

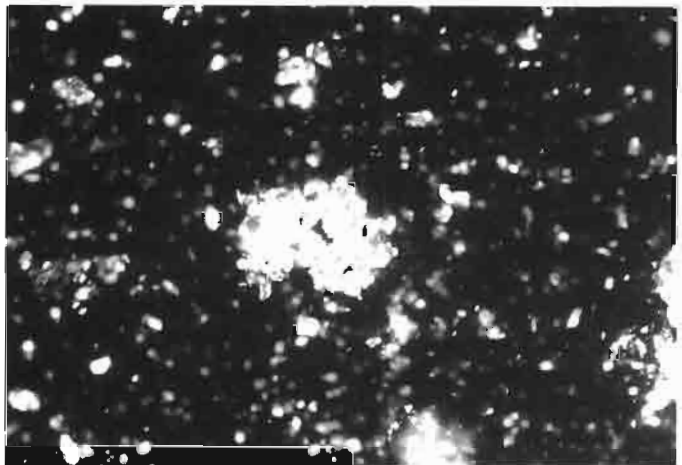
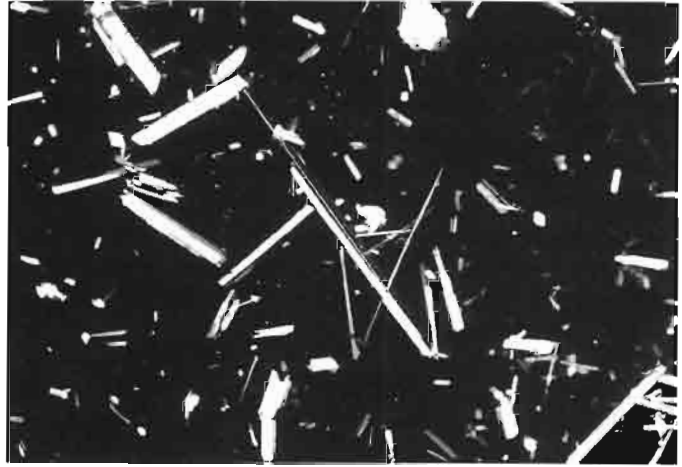
Vorbereitung der Proben und makroskopische Beschreibung

Als erstes wird das Salz unter der Binokularlupe (Vergrößerungen bis etwa 40-fach) betrachtet und soweit möglich von Verunreinigungen (z. B. Mörtelteilchen, Sandkörnern etc.) getrennt. Dabei kann neben der äußeren Gestalt (siehe Anhang B1) und der Größe festgestellt werden, ob es sich um glasklare oder weiße, opake Kristalle handelt.

Darauf werden einige Salzkörner auf einen Glasprobenträger gebracht, falls nötig, leicht zerdrückt und in ein Öl von bekannter Lichtbrechung eingebettet (siehe Anhang C2).

Mineralogische Analyse

Voraussetzung für die erfolgreiche Bestimmung von Mineralphasen ist, daß alle gängigen durchlichtmikroskopischen Untersuchungen [35] bekannt sind. Wer gewohnt ist, vor allem Dünnschliffe zu mikroskopieren, wird sich zudem an die Betrachtung von Streupräparaten gewöhnen müssen, wo nicht mehr von einer festgelegten Korndicke ausgegangen werden kann. Es empfiehlt sich auf jeden Fall, die Methoden vorerst an bekannten Salzen zu erproben. Der vollständige mikroskopische Analysegang wird im Anhang C8 dargestellt und die optischen Eigenschaften einiger



1 Zwei Beispiele für Gipskristalle unter gekreuzten Polarisatoren in Streupräparaten (siehe Text).

- a) oben Marienglas aus einem faserigen Gipsstein (Bildbreiten = 1,4 mm)
b) unten Gips aus einer dunklen Gipskruste (Bildbreite 0,7 mm)

häufiger Salzminerale sind in Tabelle C6 aufgelistet. Die Tabelle C7 stellt zusätzlich die Licht- und Doppelbrechungsdaten der verschiedenen Salze grafisch dar.

Einige der häufigsten Salze lassen sich wegen ihren charakteristischen optischen Eigenschaften schon mit geringem Aufwand voneinander unterscheiden. Ihre eindeutige Bestimmung muß aber immer mikrochemisch abgesichert werden. Das Vorgehen beim Erkennen dieser Salzphasen und die dazu nötige Ausrüstung werden im folgenden etwas ausführlicher beschrieben.

Falls kein voll ausgerüstetes Polarisationsmikroskop für Durchlicht zur Verfügung steht, kann ein Standardmikroskop wie folgt modifiziert werden. Auf die Lichtquelle wird ein Blaufilter (Tageslicht) gelegt. In den Tubus wird eine Polarisationsfolie eingepaßt. Ein weiteres Stück Polarisationsfolie wird, sobald gekreuzte Polarisation benötigt wird, auf die Lichtquelle gelegt und so lange gedreht, bis Auslöschung eintritt (Öl oder Objektträger sehen schwarz aus; Mikroskopskizze, siehe Anhang C1). Mit einem solchen Mikroskop ist es immerhin möglich, neben der relativen Lichtbrechung auch die Interferenzfarben (Doppelbrechung) zu beobachten, womit sich bereits recht viele Salzphasen unterscheiden lassen (siehe Anhang C4 bis C8).

Eine *Vergleichssammlung* von Dauerpräparaten (siehe Anhang C3) muß im Kühlschrank aufbewahrt werden. Die Erstellung solcher Proben und ihre Lagerung hat sich bis jetzt allerdings für Salze, die viel Kristallwasser enthalten (z.B. Natrit = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Mirabilit = $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und Epsomit = $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nicht bewährt. Vergleichspräparate anderer Salze (z.B. Gips = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Halit = NaCl , Nitronatrit = NaNO_3 , etc.) lassen sich dagegen relativ leicht dauerhaft aufbewahren.

Eine solche Vergleichssammlung sollte wenn möglich nicht nur aus gekauften Salzen bestehen, sondern vor allem auch Proben von an Untersuchungsobjekten gewonnen Salzen enthalten, denn gerade für Ungeübte ist das Abschätzen der verschiedenen optischen Merkmale (vor allem der Doppelbrechung) schwierig, wenn sich die Korngröße ändert. Als Beispiel dazu sind in Figur 1 zwei Formen von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren abgebildet.

Bei der Betrachtung der Präparate gilt es, sich zuerst einen Überblick über die Probe zu verschaffen. Dabei wird vorerst festgehalten, ob die Probe aus einer oder aus mehreren Salzphasen zusammengesetzt ist. Anschließend werden die optischen Eigenschaften (Doppelbrechung siehe Anhang C4; Lichtbrechung siehe C5) der einzelnen Salze nacheinander, entsprechend dem im Anhang C8 angegebenen Ablaufschema, bestimmt, und die Salzphasen soweit wie möglich zugeordnet. Für den sicheren Nachweis sind immer noch mikrochemische Tests erforderlich.

Mikrochemische Untersuchung

Da bei der qualitativen mikrochemischen Untersuchung im wesentlichen die Anwesenheit von Ionen im Wasserauszug nachgewiesen wird, muß diese, im Gegensatz zu den mikroskopischen Untersuchungen, nicht unbedingt sofort nach der Probenahme durchgeführt werden, denn die Art der vorhandenen Ionen kann sich unter den gegebenen Bedingungen kaum verändern. Trotzdem empfiehlt es sich, die Proben so rasch wie möglich zu untersuchen oder zumindest im Kühlschrank aufzubewahren, um zu vermeiden, daß sich leichter lösliche Salze zu schwerer löslichen umwandeln.

Die einzelnen Testmethoden sind im Anhang D3 aufgeführt und der Analysegang ist aus dem Ablaufschema D4 ersichtlich. Einige generelle Hinweise zu den Analysen finden sich unter D1 und die benötigte Ausrüstung und die Chemikalien sind unter D2 aufgelistet.

Grundsätzlich gibt es drei Arten von Testmaterialien, die mit den hier vorgestellten Methoden mikrochemisch untersucht werden können:

- reine Salzphasen (Salzminerale)
- Salzgemische; wenn eine Trennung der verschiedenen Salzphasen nicht möglich ist
- Wasserauszüge aus salzhaltigen Materialproben

Die Testmethoden sind, mit geringen Abweichungen, für alle drei Fälle die gleichen, die Aussagekraft der Resultate variiert jedoch. Bei den vorgeschlagenen Methoden werden Ionen in wässriger Lösung nachgewiesen. Voraussetzung für den Nachweis ist also, daß die Ionen überhaupt in Lösung gebracht werden können. Bereits bei diesem Vorgang können chemische Reaktionen ablaufen, die die Resultate der Untersuchung verfälschen.

Mikrochemische Untersuchung von reinen Salzphasen

Dabei geht es in der Regel darum, den mikroskopischen Befund zu bestätigen oder zu ergänzen. So lassen sich zum Beispiel Arcanit (K_2SO_4) und Glaserit ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) nur dann mikroskopisch unterscheiden, wenn es gelingt, ein interpretierbares Achsenbild zu erstellen, was nur mit einem entsprechend ausgerüsteten Mikroskop möglich ist, und auch dann nur, wenn die einzelnen Salzkörner groß genug sind, um die Erstellung eines Achsenbildes zuzulassen. Mikrochemisch lassen sich die beiden Salze jedoch sehr leicht unterscheiden.

Mikrochemische Untersuchung von Salzgemischen

Bereits während der Analyse gilt es, sich der möglichen chemischen Reaktionen bewußt zu sein. Verschiedene Salzphasen können dicht nebeneinander ausblühen. Wenn sie zusammen in Lösung gebracht werden, reagieren sie unter Umständen miteinander und andere Phasen fallen aus. Diese Reaktionen können entweder im Baumaterial selber [1] oder auch im Reagenzglas ablaufen. Da es oft nicht möglich ist, die reinen Salzphasen für die mikrochemische Analyse zu trennen, muß ein Salzgemisch in Lösung gebracht werden. Besonders zu beachten sind hierbei diejenigen Ausfällungsreaktionen, welche als Resultat wasserunlösliche Salze haben, da dabei bestimmte Ionen der Lösung zum Teil oder ganz entzogen werden. Die Probleme, die sich beim Analysieren solcher Gemische stellen, sollen im folgenden anhand des Gemisches von Calciumsulfat und Natriumkarbonat exemplarisch dargestellt werden.

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Natrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) oder Thermonatrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gehören zu den am häufigsten vorkommenden Salzgemischen. Wenn ein solches Gemisch in Lösung gebracht wird, so fällt augenblicklich Calcit (CaCO_3) aus, was meistens an der Bildung eines weißen Schleiers oder einer Trübung erkannt werden kann. Durch Ansäuern des Tropfens wird der gebildete Calcit zersetzt und geht in Lösung, dann ist aber das Karbonat in Form von CO_2 (aufbrausen) und Wasser verschwunden. Je nach dem, wie das mengenmäßige Verhältnis von Gips zu Natriumkarbonat in der Probe war, fällt das Resultat der chemischen Analyse aus:

- 1 Bei genau gleichen Mengen (stöchiometrisch) von Gips und Natriumkarbonat (ein wohl eher seltener Fall) enthält die Lösung Na^+ und SO_4^{2-} , während ihr pH neutral ist; in der angesäuerten Lösung werden Na^+ , SO_4^{2-} - und Ca^{2+} -Ionen gefunden.
- 2 Bei mehr Gips als Natriumkarbonat enthält die Lösung ebenfalls Na^+ , SO_4^{2-} und Ca^{2+} bei neutralem pH; in der angesäuerten Lösung wird etwas mehr Ca^{2+} festgestellt als im neutralen Lösungstropfen.
- 3 Bei weniger Gips als Natriumkarbonat enthält die Lösung wiederum Na^+ und SO_4^{2-} , aber der pH ist alkalisch (CO_3^{2-} !) und der angesäuerte Tropfen enthält Na^+ , SO_4^{2-} und Ca^{2+} .

Es ist wichtig, sich dieser Reaktionen bewußt zu sein, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. In solchen Fällen ist die sorgfältige mineralogische Untersuchung sehr wichtig, da sie hilft, die effektiv ausblühenden Salze zu erkennen. Da die gleichen Reaktionen auch im Baustoff ablaufen können, falls die verschiedenen Salze zusammen in Lösung gehen [1], kann das auch bedeuten, daß am

Objekt zu einem späteren Zeitpunkt andere Salzminerale ausblühen werden.

Mikrochemische Untersuchung von

Wasserauszügen salzhaltiger Materialproben

Wenn die Salzkristalle nicht von ihrem Substrat, d. h. dem Mörtel oder Stein getrennt werden können, so kann die mikrochemische Untersuchung an wässrigen Auszügen dieser Materialproben vorgenommen werden. Hier stehen keine optischen Analysen von Salzphasen zur Verfügung, da ja keine Salzkristalle separiert werden können. Das heißt, es werden einzig die mit Wasser aus der Probe extrahierbaren Ionen bestimmt.

Diese Ionen können in der Probe entweder in der Porenlösung gelöst oder als Salze im Porenraum nebeneinander auskristallisiert sein. Falls die Probe Mischungen von verschiedenen Salzen enthält, können zum Beispiel Calcit ausfällungen nicht mehr erkannt werden, da sie in der Suspension nicht vom Stein- oder Mörtelpulver zu unterscheiden sind. Die bei der Analyse solcher Proben auftretenden Schwierigkeiten sollen hier wiederum anhand einer Natriumkarbonat- und gipshaltigen Probe geschildert werden.

Aus einer solchen Probe fällt beim Lösen in Wasser Calcit aus. Da fast jeder Mörtel und viele Bausteine Calcit enthalten, läßt sich aber in der Suspension das von den löslichen Salzen stammende Calciumkarbonat nicht vom Calciumkarbonat aus dem Baumaterial unterscheiden. Je nach dem mengenmäßigen Verhältnis von Gips zu Natriumkarbonat fällt auch hier das Analyseergebnis unterschiedlich aus:

- 1 Bei genau gleichen Mengen (stöchiometrisch) Gips und Natriumkarbonat enthält die durch Filtrieren der Suspension (s. D3.0 im Anhang) gewonnene klare Lösung (Filtrat) dann Na^+ , SO_4^{2-} und ihr pH ist neutral. Das bedeutet, daß nichts mehr auf die ursprüngliche Anwesenheit von Gips und Natriumkarbonat hindeutet.
- 2 Bei mehr Gips als Natriumkarbonat enthält das Filtrat ebenfalls Na^+ und SO_4^{2-} und weiter noch Ca^{2+} ; der pH ist ebenfalls neutral. Hier deutet nichts mehr auf das ursprüngliche Vorhandensein von Natriumkarbonat hin.
- 3 Bei weniger Gips als Natriumkarbonat enthält die Lösung wiederum Na^+ und SO_4^{2-} , aber der pH ist alkalisch. Das heißt, es gibt kein Anzeichen mehr auf die ursprüngliche Anwesenheit von Gips.

Die hier geschilderten Probleme treten auch beim Erstellen und bei der Interpretation von Analysen von Wasserauszügen aus Bohrkernen und anderen salzhaltigen Materialproben auf, so daß auch hier die Resultate verfälscht werden können.

Weitere Untersuchungen

Wenn ein zuvor auf der Heizplatte eingedampfter Lösungstropfen im normalen Raumklima (in unseren Breiten meist um 50 Prozent rel. Feuchte) bereits Feuchtigkeit aufzusaugen beginnt (sichtbar unter dem Mikroskop am allmählichen Flüssigwerden des zuvor eingetrockneten Tropfenrandes), bedeutet dies, daß es sich um eine sehr hygroskopische Salzmischung handeln muß. Wurde die Probenlösung aus dem Wasserauszug aus einer Mörtel- oder Steinprobe gewonnen, und waren an der Probenahmestelle auch keine Salzausblühungen zu beobachten, so bedeutet dies, daß die

Probe:	910204,01
Objekt:	Köln, Maria im Kapitol
Stelle:	südl. Apsidiale, Kalotte, rechts, Foto 3
Untergrund:	Alveole im originalen Putz
Gestalt:	Salzrasen, lange dünne Whiskers
mikroskopische Untersuchung: 04.02.91	
Befund: Nitronatrit (>80%)	
mikrochemische Untersuchung: 02.03.91	
pH = 7;	
$\text{Na}^+=3$; $\text{K}^+=8$; $\text{Ca}^{2+}=0$; $\text{Mg}^{2+}=0$;	
$\text{CO}_3^{2-}=0$; $\text{HCO}_3^-=0$; $\text{SO}_4^{2-}=0$; $\text{Cl}^-=0$; $\text{NO}_3^-=3$	
Bemerkung: sehr gut löslich	
weitere Untersuchungen: keine	
Schlußbefund: Nitronatrit!! Kalium?	

Tabelle 1: Beispiel zur zusammenfassenden Darstellung der Salzanalyse einer Ausblühungsprobe (die Probenbezeichnung besteht hier aus dem Datum der Probenahme und einer fortlaufenden Nummer)

Mengen Mikrochemie: 0 = nicht nachweisbar; 1 = wenig; 2 = mittel; 3 = viel; 8 = Spuren; 9 = nicht bestimmt;

Legende Schlußbefund: !! = viel; ! = mittel; ? = fraglich

in der Mörtelprobe gefundenen Salze nur unter sehr trockenen Bedingungen ausblühen werden. Es kann jedoch vorkommen, daß auch aus hygroskopischen Salzmischungen Salze ausblühen. So konnte zum Beispiel in einer von uns untersuchten Salzkruste mikroskopisch einzig Halit (NaCl) beobachtet werden und die Kruste war nicht hygroskopisch, nachdem die gleiche Probe jedoch gelöst worden war, war der eingetrocknete Lösungstropfen hygroskopisch und es wurde neben Natrium und Chlorid auch noch Nitrat festgestellt.

Vor Ort angetroffene Lösungstropfen hygroskopischer Salze können mit den gleichen hier angegebenen mikrochemischen Untersuchungsmethoden analysiert werden.

Festhalten der Resultate

Im Untersuchungsbericht sollte immer angegeben werden, mit welcher Methode die Salze untersucht wurden. Weiter sollte bei den mikrochemischen Tests angegeben werden, auf welche Ionen hin geprüft wurde, damit die Analysen nachvollziehbar sind. Die Resultate der mikroskopischen und der mikrochemischen Untersuchungen müssen so festgehalten werden, daß daraus deutlich hervorgeht, welche Salze als Mineralphasen, also in fester respektive ausgeblühter Form beobachtet wurden. Wenn dagegen nur Ionen bestimmt wurden, dürfen als Schlußresultate der Untersuchung auch nur die Ionen angegeben werden. Diese Ionen sollen also nicht zu Salzen kombiniert werden. Wenn in einer Probe mikrochemisch zum Beispiel Na^+ und SO_4^{2-} nachgewiesen wurden, wird dies auch so, als Ionen oder als Natrium und Sulfat, festgehalten und niemals als Thenardit (Na_2SO_4) oder Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sofern diese Mineralien nicht auch mikroskopisch bestimmt wurden (siehe Tabelle 1).

Interpretation und Kombination der Ergebnisse

Es gibt Fragestellungen, die sich direkt aus den Resultaten der Analysen beantworten lassen. Andere Befunde lassen sich nur teilweise oder (noch) nicht erklären. Deshalb können hier im folgenden nur einige Ratschläge für die Interpretation gegeben werden.

Insbesondere die bei der Kartierung beobachteten Fakten sind sehr vielschichtig und lassen sich nicht isoliert für die Salze darstellen. Beispiele für vor-Ort-Befunde an Salzsystemen und ihre Interpretation finden sich in [7], [9], [10], [15], [16], [17], [21], [23], [29], [30], [32], [38], [40], [44], [47], [50].

Art und Zusammensetzung der Salze

In manchen Fällen läßt der Chemismus der Salze mehr oder weniger eindeutige Schlüsse auf die Salzquelle zu, diese werden im folgenden dargestellt.

Das Auftreten *alkalischer Salze* läßt mit Sicherheit auf früher einmal verwendete alkalische Baumaterialien wie Zement oder Wasserglas schließen [4]. Das Fehlen alkalischer Salze bedeutet aber nicht, daß an dem Objekt keine solchen Baumaterialien verwendet wurden, denn innerhalb eines Baumaterials können chemische Reaktionen zwischen den alkalischen und den andern in ihm enthaltenen Salze ablaufen [1]. Deshalb sollte, vor allem bei Anwesenheit von *Alkalisulfaten*, immer auch damit gerechnet werden, daß alkalische Baumaterialien als Salzquelle in Frage kommen.

Wenn viele *Calcium-* und/oder *Magnesiumkarbonate* festgestellt werden, und insbesondere wenn Sinterkrusten oder Tropfsteine vorgefunden werden, ist ebenfalls eine frühere Wasserglas- oder Beton-/Zement-Anwendung zu vermuten.

Nitratsalze sind immer biogen entstanden. Entweder gelangten sie durch die Infiltration von Grundfeuchte an ihren Ausblühungsort, oder sie befinden sich im Bereich von Abwässern (Ställe, Simse mit Vogelkot oder Blumentöpfen, lecke Kanalisation), oder die Nitrate entstehen an Ort und Stelle durch Ammonium-nitrifizierende Bakterien.

Größere Mengen von *Alkalichloriden* deuten darauf hin, daß das Objekt zum Beispiel zu früheren Zeiten als Salzlager gedient hat, daß ein Salzbergwerk oder das Meer in der Nähe ist oder war [41], oder sie weisen auf einen besonders hohen Streusalzeinfluß [17] hin. In der »normalen« Grundfeuchte sind die Chloride dagegen meist als sehr hygroskopische Kalkalkalisalze in den obersten Bereichen des Grundfeuchteaufstiegs vorzufinden [2].

Daß *Gips* in großen Mengen auf Wandoberflächen in Innenräumen vorkommt, hat oft einen speziellen Grund, wie zum Beispiel Heizungsabgase oder die Verwendung gipshaltiger Materialien (Gipsgrundierungen, gipshaltige Mörtel). Die trockene Schwefeldeposition aus der Luftverschmutzung beträgt in Innenräumen in der Regel nur einen Bruchteil dessen, was an Außenwänden abgelagert wird (in der Kathedrale von Lausanne beträgt die Schwefeldeposition im Innern nur einen Achtzigstel der Deposition an der Außenfassade [26]; laut mündlicher Mitteilung von A. Arnold ist jedoch die Gipsdeposition in Innenräumen anderer Objekte deutlich höher). Die oberflächliche Gipsanreicherung dürfte aber auch abhängig vom Substrat sein, so beobachtet Zehnder [48] einen Zusammenhang von Gipserschleiern mit dem Vorhandensein von hygroskopischen Mauersalzen. Es zeigt sich, daß die Entstehung

von Gipsausblühungen und -krusten in Innenräumen ein Problem ist, das noch viele Fragen aufwirft und auf keinen Fall als gelöst gelten kann.

Die trockene Schwefeldeposition aus der Luftverschmutzung kann dagegen als Hauptquelle für dunkle *Gipskrusten* an Außenfassaden angesehen werden. Messungen von Schwefeldepositions-raten [25] und in den Krusten enthaltene, kugelige Flugstaubpartikel [11], die diesen Krusten die dunkle Farbe verleihen, sind ein Indiz für die Richtigkeit dieser These. Wieweit Mikroorganismen an der Bildung dieser Krusten beteiligt sind, bleibt noch abzuklären. Die Interpretation der in solchen Krusten auftretenden kugelligen Gebilden als versteinerte Mikroorganismen [24] erscheint jedoch wenig glaubwürdig.

Magnesiumsulfate kommen besonders oft auf Materialien vor, die selber Magnesium enthalten. So gehören Magnesiumsulfate zum Beispiel auf Berner Sandsteinen (bis 8 Prozent Dolomit enthaltend) zu den häufig anzutreffenden Salzen [15].

Erdalkalinitrate und *-chloride* sind in unseren Breiten kaum je als Ausblühungen anzutreffen, denn sie bilden sehr hygroskopische bis deliquescente (zerfließende) Salze, die nur bei sehr tiefen Luftfeuchtigkeiten kristallisieren können. Diese Salze befinden sich mit anderen Worten meistens innerhalb des Baumaterials in Lösung.

Salzverteilung am Objekt

Wo, worauf und in welcher Form das Salz wächst, kann Hinweise geben auf spezielle Umweltbedingungen, Herkunft, Kristallisationsbedingungen oder andere Schadenszusammenhänge; zum Beispiel Kapillarkondensation in Rissen, Umwandlung der Salzphasen mit Beteiligung von Mikroorganismen, Nähe alkalischer Baumaterialien, Infiltration von Salzlösungen aus benachbarten Materialien, etc.

In manchen Fällen lassen sich auch Schlüsse aus der Form der mit Ausblühungen und/oder Krusten bedeckten Fläche ziehen (Salzausblühungen, die durch mehr oder weniger punktuelle Wassereinträge entstanden sind, breiten sich zum Beispiel manchmal über einen mehr oder weniger runden Fleck aus), deshalb sollte, wenn immer möglich, die untersuchte Wand auch von der Rückseite her betrachtet und potentielle Feuchtigkeitsquellen festgehalten werden. Nicht weiter erläutert werden muß hier die typische Schadens- und Salzverteilung im Grundfeuchtebereich [2].

Aggregat und Habitus

Der Habitus der Salze gibt Aufschluß über die Wachstumsbedingungen (Raumklima, Durchfeuchtung des Substrats) am Ort der Kristallisation [9]. Die genaue Beschreibung der einzelnen hier diskutierten Salzformen findet sich unter B1 im Anhang.

Einzelne *Whiskers*, *Salzrasen* und *Salzfläume* wachsen auf fast trockenen Untergründen.

Faserkrusten (= Whiskerkrusten) entstehen in der Regel auf einem gut durchfeuchteten Substrat [49].

Zuckerkörnige Krusten entstehen innerhalb eines Feuchtigkeitsfilms [49]. Diese Krusten kristallisieren direkt aus einer an die betreffende Stelle gelangten Salzlösung.

Oder sie können auch Rekrystallisate einer Salzausblühung sein, die bei einer entsprechenden Feuchtigkeitszunahme in der

umgebenden Luft Wasser hygroskopisch aufnehmen und in Lösung gehen und anschließend durch erneuten Klimawechsel, diesmal zu trockeneren Verhältnissen hin, wieder aus der Lösung auskristallisierte.

Dicke *Seidenglanzkrusten* aus Gips scheinen erst durch mehrmaliges Umkristallisieren und über längere Zeiträume hinweg zu entstehen [41].

Blumenkohlrusten entstehen bevorzugt an kleinen Fehlstellen (Rissen oder ähnlichem) auf der sonst relativ dichten Putzoberfläche [41].

Pulverige Ausblühungen entstehen je nach Salzart unterschiedlich. Einige Salze, insbesondere die etwas schwerer löslichen, welche dann schleierartig dicht auftreten, können von Anfang an in dieser sehr feinkristallinen Form ausblühen (dies ist manchmal bei Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) der Fall) [48].

Bei anderen Salzen (zum Beispiel bei Natriumsulfat) ist diese Form dagegen meist ein Zeichen dafür, daß es sich um ein Entwässerungsprodukt der ehemals wasserhaltigen Salzform handelt. Solche Entwässerungsprodukte lassen sich oft wie Asche wegblasen.

Einige Hinweise zur Korrelation der Ergebnisse mit Klimamessungen

Die gefundenen Salzarten geben bis zu einem gewissen Grad Auskunft über das herrschende Klima. Salzphasen mit tiefen Gleichgewichtsfeuchten werden erst bei trockenen klimatischen Verhältnissen, solche mit hohen Gleichgewichtsfeuchten jedoch schon bei feuchten Verhältnissen ausblühen [8], [10]. Dabei ist zu beachten, daß die Gleichgewichtsfeuchten ausschließlich für reine Salze (und auch da nicht für alle) bekannt sind [9], und daß sich dagegen Salzmischungen, wie sie üblicherweise an Objekten auftreten, deutlich anders verhalten können als reine Salze [10].

Wenn die Salzausblühungen vor Ort als klare, durchsichtige Kristalle entnommen wurden, bei der mikroskopischen Untersuchung aber nur feinkörnige, submikroskopische Gemenge beobachtet werden, dann muß davon ausgegangen werden, daß die Salze zwischen Entnahme und Untersuchung ihr *Kristallwasser* verloren haben.

Wenn an einem Objekt beobachtet werden kann, daß die Salze in Abhängigkeit zum Umgebungsklima ausblühen und wieder in Lösung gehen, kann aus der Frequenz dieser Vorgänge, falls die Umgebungsbedingungen unverändert bleiben, auf den zu erwartenden Schadensfortschritt geschlossen werden, respektive es können daraus wichtige Schlüsse für die Sanierung der Situation abgeleitet werden (Beispiele in [10], [50]). Voraussetzung dazu sind periodische Beobachtung der Salzausblühungen und parallel dazu, kontinuierliche Klimamessungen. Durch regelmäßige Beobachtung können auch Alterungsformen und Entwässerungsstrukturen der Salze erkannt werden.

Andere Untersuchungsmethoden für Salzsysteme und einige Bemerkungen zur quantitativen Salzanalyse

Die meisten Salze können mit der kombinierten mikroskopisch-mikrochemischen Methode einschließlich ihres Habitus, ihrer Form und Aggregate bestimmt werden. Manche Proben erfordern zu ihrer vollständigen Analyse weitere, aufwendigere Methoden.

Röntgendiffraktion (XRD)

Wegen der in der Regel sehr geringen Probenmengen braucht es speziell eingerichtete Röntgengeräte. Zudem können manche wasserhaltigen Salze beim Vorbereiten der Probe oder beim Röntgen selber ihr Kristallwasser verlieren, es braucht also gewisse Vorsichtsmaßnahmen (zum Beispiel Einschmelzen der Proben in Röhrchen aus Lindemann-Glas). Da viele Salze sehr viele Reflexlinien zeigen, sind der Interpretation von Röntgendiagrammen insbesondere von Salzmischungen Grenzen gesetzt. Zusätzlich gibt es Salze, die kryptokristallin und dadurch fast röntgenamorph auftreten (zum Beispiel Hydromagnesit).

Infrarotspektroskopie (IR)

Manche Salze lassen sich mittels IR-Spektroskopie sehr gut analysieren, auch hier sind aber der Analyse von Salzmischungen Grenzen gesetzt (mündliche Mitteilung E. Jägers). Da hierbei jedoch prinzipiell Molekülschwingungen gemessen werden, können auch röntgenamorphe Materialien nachgewiesen werden.

Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

REM-Untersuchungen von Salzen bringen analytisch meist keine zusätzlichen Informationen. Bereits bekannte Salze können allerdings mit Hilfe von REM-Beobachtungen auf den Ort ihrer Kristallisation, zum Beispiel im Porenraum, hin untersucht werden [45]. Dabei ist jedoch zu beachten, daß manche Salze im Vakuum ihr Kristallwasser verlieren und so ihren Habitus verändern können [41].

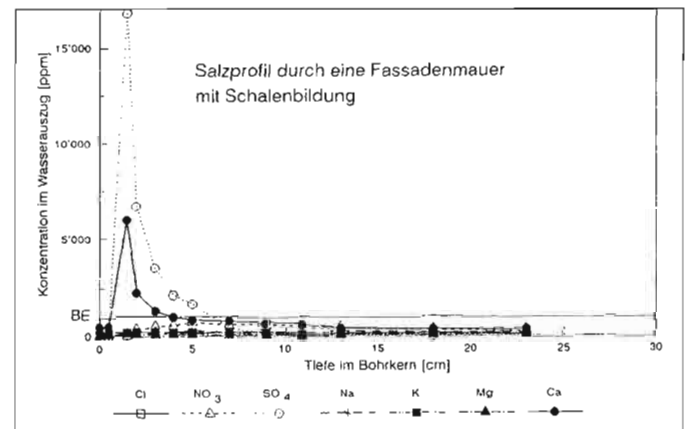
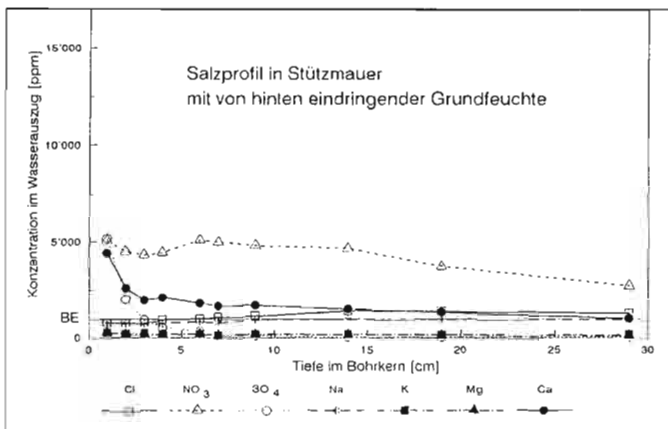
Wenn das REM mit einer elektronendispersiven Röntgenanalyse (EDX) ausgerüstet ist, können die damit gemessenen Elemente zusätzliche Indizien liefern. Leichte chemische Elemente (leichter als Natrium) lassen sich jedoch nur mit speziellen EDX-Detektoren analysieren, was insbesondere dann zu beachten ist, wenn Nitrate oder Karbonate nachgewiesen werden sollen.

Keine der drei Methoden (XRD, IR und REM mit EDX) eignet sich als Routine-Untersuchungsmethode für Salze, da sie bei den oft anfallenden relativ großen Probenmengen (siehe z.B. [17]) zu teuer sind. Die Methoden können jedoch ergänzende Informationen bei Problemfällen liefern.

Quantitative Salzanalyse

Diese Problematik soll hier nur kurz angeschnitten werden, denn eine umfassende Diskussion aller Aspekte würde den gesetzten Rahmen sprengen.

Zur quantitativen Bestimmung von Salzgehalten in Baumaterialien gibt es nur die Analyse der einzelnen Ionen im Wasserauszug, da die Salzgehalte für einen quantitativen Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie in der Regel zu gering sind (Nachweisgrenze für Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) etwa 1 Gew.-%) und viele Salzphasen in Materialgemischen nicht mit Sicherheit erkannt werden können. Das größte Problem bei der quantitativen Analyse stellt damit die *Herstellung der Wasserauszüge* dar, denn die Salze können miteinander Fällungsreaktionen eingehen [1], manche Salze sind zu gering löslich, um quantitativ in Lösung zu gehen, die Korngröße der zerkleinerten Probe spielt eine wichtige Rolle [15] und heterogene Salzverteilung in den untersuchten Proben kann zu einer Verfälschung der Resultate führen [34], um nur einige



2 Beispiele von Salzprofilen in Bohrkernen aus Berner Sandstein. Daten aus [15]. Die horizontale Linie bei BE gibt die maximale Summe der Ionenkonzentrationen aus Wasserauszügen bruchfrischer Berner Sandsteine.

- a) links Münsterplattform Stützmauer in Bern, Südseite. Noch in einer Tiefe von 29 cm ist die Salzkonzentration gegenüber den bruchfrischen Steinen stark erhöht. In diesem Beispiel sind insbesondere Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- und NO_3^- angereichert. Eine in der Nähe entnommene pulverige Ausblühung enthielt Ca^{2+} , Na^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} .
- b) rechts Matteschulhaus in Bern. Bohrkern durch eine Schale. Typisch für Schalenbildung ist dabei, daß vor allem Ca^{2+} und SO_4^{2-} in der Lockerzone hinter der Schale stark angereichert sind, und daß schon in einer Tiefe von 7 cm keine Salzanreicherung mehr zu beobachten sind.

Punkte zu nennen. Anleitungen zur Herstellung von Wasseranalysen aus Baumaterialien werden in [15] oder [47] gegeben.

Die Analyse des einmal erstellten Wasserauszugs stellt kein Problem mehr dar. Sie kann zum Beispiel mittels Ionenchromatografie, Atomabsorptionsspektroskopie und/oder auch photometrisch, also mit den üblichen Wasseranalysemethoden, erfolgen.

Salzverteilungsprofile in (trocken gebohrten) Bohrkernen (Figur 2) geben in manchen Fällen wichtige Hinweise auf die Herkunft der Salze. So sind in der Lockerzone hinter Schalen meist deutlich erhöhte Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Gehalt festzustellen, welche kurz dahinter abrupt absinken (Figur 2b, siehe auch Beispiele in [47]). Wenn dagegen Streusalze oder Abwässer von hinten in die Mauer eingedrungen sind, oder bei starker Grundfeuchte im oberen Teil, werden auch in großen Tiefen von bis zu 30 cm noch gegenüber frischen Steinen deutlich erhöhte Salzgehalte gemessen (Figur 2a).

Es ist eine verbreitete Unsitte, nur die Anionen in Wasserauszügen aus Bohrkernen zu bestimmen. Meist wird dies damit »begründet«, daß die Anionen darüber entscheiden würden, wie sich

ein Salz verhalte. Diese Aussage ist aber, wie sich anhand eines Beispiels leicht zeigen läßt, falsch. Ist zum Beispiel Chlorid in Form von Calciumchlorid vorhanden, so handelt es sich dabei um ein sehr hygroskopisches Salz mit einer Gleichgewichtsfeuchte von 30,8 Prozent bei 20° C (gilt für Antarcitit = $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), besteht es jedoch aus Natriumchlorid, beträgt seine Gleichgewichtsfeuchte 75,5 Prozent bei 20° C (Angaben nach [8]).

Zusammenfassung und Schluß

Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht aufzuzeigen, wie ein Salzsystem an einem Denkmalobjekt durch einfache mikroskopische und mikrochemische Nachweismethoden analysiert und mit Beobachtungen vor Ort kombiniert und korreliert werden kann. Im Anhang sind die analytischen Methoden im Detail beschrieben und die wichtigsten Kennwerte der häufigsten Mauersalze werden angegeben. Für die erfolgreiche Anwendung der vorgestellten Untersuchungsmethoden braucht es einige Übung und Erfahrung mit Denkmalobjekten.

Dank

Diese Arbeit wurde durch das an der Fachhochschule Köln, Fachbereich Restaurierung, angegliederte Projekt BAU 5022F (Projektleitung K. L. Dasser und E. Jägers), einem Forschungsprojekt im Rahmen des Fördervorhabens »Forschung und Entwicklung zur baulichen Substanzerhaltung und Denkmalpflege« des BMFT finanziert. Mein Dank gilt allen im Köl-

ner Projekt Mitarbeitenden für ihre stete Unterstützung. Wichtige Anregungen für diese Arbeit habe ich insbesondere durch Diskussionen mit E. Jägers und K. Häfner erhalten. Weiter möchte ich K. Zehnder und A. Arnold für ihre kritische Durchsicht des Manuskripts danken.

B Untersuchungen am Objekt

B1 Beschreibung einiger Salz- und Schadensformen

(nach [6], [10], [16], [50]. In diesen Publikationen sind auch einige Vergleichsbilder zu finden)

Es geht hier nicht darum, ein normiertes Vokabular zu geben, denn je nach Objekt müssen andere Formen unterschieden und individuell beschrieben werden. Es sollen vielmehr einige Beispiele für häufig vorkommende Phänomene gegeben werden sowie eine Erläuterung der Begriffe, wie sie in dieser Publikation verwendet werden.

Whisker (= Haarkristalle): mm- bis cm-lange, wenige μm -dünne, oft gebogene, haarähnliche Nadeln.

Salzflaum: sehr lockere, wolle- oder watteartige Salzausblüfung, bestehend aus Häufchen von meist gebogenen Haarkristallen.

Salzrasen: lockerer Belag nadeliger bis stengeliger, mehr oder weniger senkrecht auf der Unterlage stehender, 0,1 mm bis mehrere Millimeter großer Whiskerkristalle. Salzrasen sind oft erst im Streiflicht gut sichtbar.

Pulverige Salzausblüfung: weißer, mehlig, dichter oder lockerer bis flockiger Überzug.

Salzpusteln: voneinander getrennte, lockere bis kompakte, bis etwa 1 mm Durchmesser große Salzhäufchen oder -höcker.

Dunkle, feucht aussehende Flecken: dabei kann es sich um sehr dünne Salzkrusten handeln, die, ähnlich einem Feuchtigkeitsfilm, die Oberfläche dunkler erscheinen lassen.

Salzkrusten: kompakte, manchmal fest auf der Unterlage haftende, manchmal aber auch druckempfindliche Salzaggregate, mit flächigem Zusammenhalt und von sehr unterschiedlicher Dicke (einige μm bis mm).

Weißer, lockere Salzkruste (= zuckerkörnige Kruste): besteht aus Aggregaten von mit bloßem Auge oder mit einer schwachen Lupe gut erkennbaren, glasklaren Kristallen.

Seidenglanzkrusten: Flächige, beige, matt glänzende Salzkruste.

Blumenkohlruste: Kruste aus weißen, kugeligen Aggregaten, die eng zusammenliegen, so daß ihre Oberfläche derjenigen eines Blumenkohls gleicht.

Faserkruste (= Whiskerkruste): Kruste aus eng beieinander, senkrecht zur Wand stehenden Haarkristallen.

Alveolen: Fehlstellen mit mehreren mm bis cm Durchmesser, in denen der Mörtel oder Stein absandet.

Trichterchen: Kleine, meist kreisrunde Fehlstellen, die sich in der Tiefe kraterförmig verengen. Ihr Durchmesser liegt in der Regel bei 1 bis 2 mm und in ihrem Zentrum befindet sich oft ein einzelnes Zuschlagkorn.

B2 Feldtests

B2.0 Benötigte Utensilien:

- Lupe
- Plastiktütchen (ca. 3 x 5 cm und 7 x 10 cm groß)
- Löschpapierstreifen zum Aufnehmen von Salztröpfchen
- pH-Papier (pH 1-14)
- Messer oder Skalpell
- Nadel
- Pinsel
- Taschenlampe
- Feuerzeug
- evtl. Teststäbchen für Chlorid, Nitrat und Sulfat

B2.1 pH-Test:

Einige Körnchen Salz auf ein feuchtes pH-Papier (gewöhnliches Wasser oder Spucke genügen) legen und sie so lösen. Der pH-Wert wird auf der Vergleichsskala abgelesen.

B2.2 Prüfung der Fähigkeit, Kristallwasser abzugeben:

Salzprobe in kleine Plastiktüte bringen und zum Beispiel in der Hand, an

einer handwarmen Kaffeetasse oder warmen (nicht heißen! 36° C genügen) Lampe, leicht erwärmen.

B2.3 Test auf Salz:

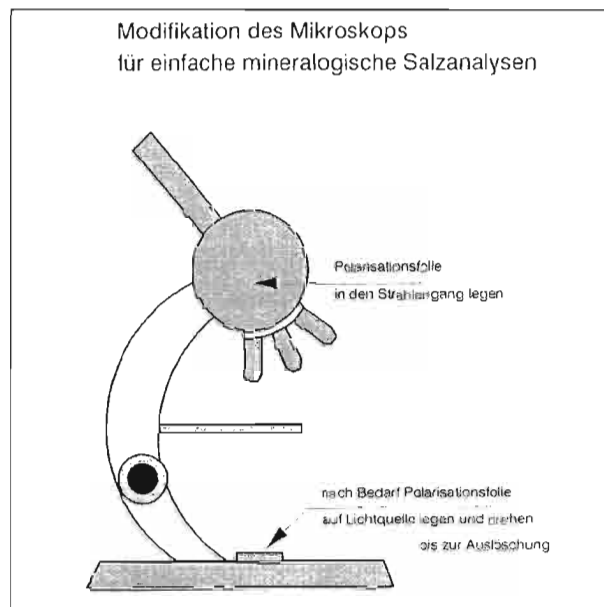
Wenig Probe am besten in einem Tütchen mit etwas Wasser mischen; wenn sie sich auflöst, handelt es sich um ein Salz, wenn nicht, Test 4 auf biogenes Material machen.

B2.4 Test auf biogenes Material:

Probe auf eine Messerspitze legen, mit dem Feuerzeug die Messerklinge von unten erhitzen. Wenn die Probe verkohlt oder verbrennt, handelt es sich um biogenes Material, Salze dagegen schmelzen oder sie bleiben unverändert weiß.

C Analysegang Mikroskopie

C1 Mikroskopskizze



C2 Erstellen der Präparate

C2.1 Geeignete Immersionsöle

ZEISS Immersionsöl, PCB-frei, $n_D = 1,518$

Zedernholzöl, $n_D = 1,516$

Nelkenöl, riecht stark, $n_D = 1,544$ (etwas hoch)

C2.2 Einbetten

Einige Körnchen Salz werden auf einen Objektträger gebracht und leicht zerdrückt. Die einzelnen Körner sollten nicht zu groß sein ($< 0,1$ mm; ideal 30-50 μm), da die zu beobachtenden Doppelbreichungsfarben von der Korndicke abhängen. Die Einzelkörner sollten sich so wenig wie möglich überlappen. Darauf wird ein Tropfen Immersionsöl gegeben, ein Deckglas darüber gelegt und etwas heruntergedrückt.

C3 Erstellung von Dauerpräparaten

An Stelle des Immersionsöls wird ein trocknendes Einbettungsmittel verwendet, dessen Lichtbrechung – damit Vergleiche angestellt werden können – möglichst nahe an derjenigen des Immersionsöls sein sollte. Wir ver-

wenden Corbit-Balsam, ein in Xylol gelöstes Acrylpolymer mit einer Lichtbrechung von 1,494. Weitere mögliche Einbettungsmittel sind:

- Kanadabalsam $n = 1,546$
- Caedex $n = 1,55$

Das Einbetten erfolgt wie das Einbetten in Öl (siehe C2.2). Luftblasen im Einbettmittel sollten entfernt werden, denn sie verkürzen die Haltbarkeit der Präparate. Die Luftblasen können, falls sie groß genug sind, mit einer Nadel aufgestochen werden. Die kleineren Luftblasen können durch einseitiges Herunterdrücken des Deckglases an den Rand außerhalb des Deckglases getrieben werden.

C4 Bestimmung der Doppelbrechung

Ein oder mehrere Salzkörner scharf einstellen und unter senkrecht zueinander schwingenden (gekreuzten) Polarisatoren beobachten. Wird ein umgebautes einfaches Mikroskop verwendet – wie in C1 dargestellt – so wird eine Polarisationsfolie auf die Lichtquelle gelegt und so lange gedreht, bis das die Salzkörner umgebende Öl auslöscht (schwarz erscheint).

Falls das beobachtete Salzkorn schwarz (= ausgelöscht) erscheint, muß die Probe um einen Winkel $< 90^\circ$ gedreht werden. Ist die Probe auch in dieser etwas gedrehten Stellung schwarz, handelt es sich um ein optisch isotropes (nicht doppelbrechendes), also kubisches Salz.

Optisch anisotrope Salze zeigen dagegen je nach Grad der Anisotropie mehr oder weniger hohe Interferenzfarben. Die Höhe der Interferenz kann anhand einer Farbtabelle nach Michel-Lévy (Anhang in fast jedem Mikroskopiebuch) abgeschätzt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Doppelbrechungsfarben von der Korndicke und von der Ausrichtung des Kornes abhängig sind, deshalb sollten immer mehrere Körner beobachtet werden. Für die Abschätzung der Doppelbrechung wäre es nötig, die genaue

Korndicke des beobachteten Salzkornes zu kennen. Als Faustregel kann davon ausgegangen werden, daß die Korndicke bei gedrunghenen Körnern ungefähr dem beobachteten Durchmesser und bei länglichen Körnern etwa dem kürzeren Korndurchmesser entspricht.

Manche Mineralien zeigen sogenannt *anomale Interferenzfarben* und sind daran leicht zu erkennen. Anomale Interferenzfarben sind nach [35] »lederbraune, rotbraune, blaugraue, tintenblaue bis violette Interferenzfarben, die sich nicht in das Interferenzfarbenspektrum einordnen lassen«. Dies gilt insbesondere für den Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), der anomal blaugraue oder braune Doppelbrechungsfarben aufweist und daran sehr leicht von anderen Salzen zu unterscheiden ist.

C5 Abschätzung der Lichtbrechung

Ein Salzkorn wird scharf eingestellt, die Beleuchtungsintensität wird etwas verringert. An der Grenze zweier verschieden brechender Medien (Grenze Salz/Öl) kann ein heller Saum (Becke-Linie) beobachtet werden, der sich beim leichten Unschärfstellen durch Heben und Senken des Tubus (= Defokussieren) ins höher respektive tiefer brechende Medium bewegt. Daraus ergibt sich die 3H-Regel [35]: »Der helle Saum wandert beim Heben des Tubus in das höher lichtbrechende Medium.« (dabei ist das Heben des Tubus gleichbedeutend mit dem Absenken des Mikroskopisches).

Optisch stark anisotrope Mineralien, d.h. solche mit einer hohen Doppelbrechung, zeigen je nach Lage des Kristalls große Lichtbrechungsunterschiede. Deshalb sollten die Kristalle um einen Winkel $< 90^\circ$ gedreht werden und die Lichtbrechung in verschiedenen Lagen des Kristalls abgeschätzt werden. Wenn kein drehbarer Mikroskopisch zur Verfügung steht, wie beim Mikroskop in C1, muß die Probe manuell gedreht werden.

C6 Tabelle der optischen Eigenschaften der wichtigsten Ausblüungssalze

(nach [3], [18], [33], [36], [37], [42], [43], [46]; die »Bemerkungen« wurden dabei nach eigenen Erfahrungen ergänzt; so handelt es sich bei den pH-Angaben um die im Lösungstropfen empirisch ermittelten pH-Werte)

Name/ Formel	Mol. Gew./ Krist.- system	Lichtbrechung/ Doppelbre- chung	opt. Orient./ Winkel opt. Ach- sen	Bemerk.
Calcit CaCO_3	100,09 trig	$n_0=1,658$ $n_E=1,486$ $\Delta=0,172$	(-) einachsige anomal 2V bis 25°	nicht wasserlös. sehr gut lös. in 2M HCl
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	184,41 trig	$n_0=1,679-1,698$ $n_E=1,502-1,513$ $\Delta=0,177-0,185$	(-) einachsige	nicht wasserlös. langsam lös. in 2M HCl
Magnesit MgCO_3	84,32 trig	$n_0=1,700-1,719$ $n_E=1,509-1,527$ $\Delta=0,191-0,199$	(-) einachsige	nicht wasserlös. sehr lang- sam lös. in 2M HCl
Nesquehonit $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	138,37 mcl	$n_x=1,417$ $n_y=1,503$ $n_z=1,527$ $\Delta=0,110$	(-) 2V $_x=53^\circ$	schlecht wasserlös. alkalisch pH ca. 10
Lansfordit $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	174,40 mcl	$n_x=1,456$ $n_y=1,469$ $n_z=1,508$ $\Delta=0,052$	(-) {manch- mal (+)}	schlecht wasserlös. alkalisch pH ca. 10

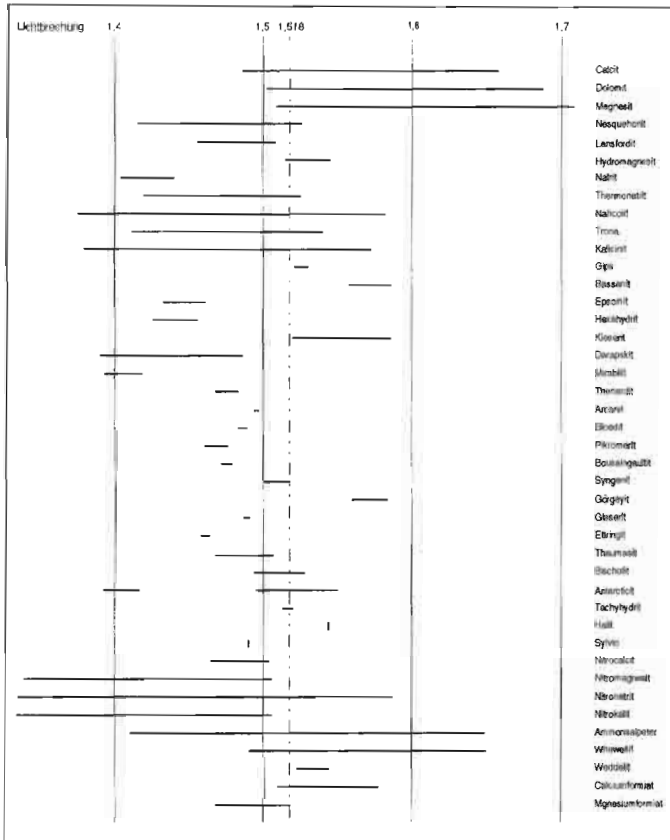
Hydromagnesit $\text{Mg}_5(\text{OH}(\text{CO}_3)_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	365,34 mcl	$n_x=1,515-1,523$ $n_y=1,530-1,527$ $n_z=1,544-1,545$ $\Delta=0,029-0,022$	(-)(+) 2V $_x=70^\circ$ 90° 2V $_z=50^\circ$	kaum wasserlös.
Natrit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,14 mcl	$n_x=1,405$ $n_y=1,425$ $n_z=1,440$ $\Delta=0,035$	(-) 2V $_x=71^\circ$ $r > v$	alkalisch pH ca. 12
Thermonatrit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	124,00 orh	$n_x=1,420$ $n_y=1,509$ $n_z=1,525$ $\Delta=0,105$	(-) 2V $_x=48^\circ$ $r < v$	alkalisch pH ca. 12
Nahcolit NaHCO_3	84,00 mcl	$n_x=1,376$ $n_y=1,500$ $n_z=1,582$ $\Delta=0,206$	(-) 2V=75°	leicht alkalisch pH ca. 8
Trona $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	226,03 mcl	$n_x=1,412$ $n_y=1,492$ $n_z=1,540$ $\Delta=0,128$	(-) 2V $_x=76^\circ$ $r < v$	alkalisch pH ca. 10
Kalicinit KHCO_3	100,12 mcl	$n_x=1,380$ $n_y=1,482$ $n_z=1,573$ $\Delta=0,193$	(-) 2V $_x=81^\circ$	leicht alkalisch pH ca. 8
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17 mcl	$n_x=1,521$ $n_y=1,523$ $n_z=1,530$ $\Delta=0,009$	(+) 2V $_z=58^\circ$ je nach Temp.	schlecht wasserlös.
Bassanit $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	145,15 hex	$n_0=1,558$ $n_E=1,586$ $\Delta=0,028$	(+) 2V=10- 15°	schlecht wasserlös.

Epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,48 orh	$n_x=1,433$ $n_y=1,455$ $n_z=1,461$ $\Delta=0,028$	(-) $2V_x=51^\circ$ $r > v$	gelatinearti- ger Ring beim Ein- trocknen des Lösungs- tropfens
Hexahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	212,47 mcl	$n_x=1,426$ $n_y=1,453$ $n_z=1,456$ $\Delta=0,030$	(-) $2V_x=38^\circ$ $r > v$	gelatinearti- ger Ring beim Ein- trocknen des Lösungs- tropfens
Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138,39 mcl	$n_x=1,523-1,520$ $n_y=1,535-1,533$ $n_z=1,586-0,064$ $\Delta=0,063-0,064$	(+) $2V_z=57^\circ$ $r > v$	gelatinearti- ger Ring beim Ein- trocknen des Lösungs- tropfens
Darapskit $\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	245,05 mcl	$n_x=1,391$ $n_y=1,481$ $n_z=1,486$ $\Delta=0,095$	(-) $2V_x=27^\circ$ $r > v$	
Mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,19 mcl	$n_x=1,394-1,396$ $n_y=1,396-1,410$ $n_z=1,398-1,419$ $\Delta=0,004-0,023$	(-) $2V_x=76^\circ$ $r > v$	anomale braune od. blaue Inter- ferenzfar- ben
Thenardit Na_2SO_4	142,04 orh	$n_x=1,468$ $n_y=1,473$ $n_z=1,483$ $\Delta=0,015$	(+) $2V_z=83^\circ$ $r > v$	
Arcanit K_2SO_4	142,04 orh	$n_x=1,494$ $n_y=1,495$ $n_z=1,497$ $\Delta=0,003$	(+) $2V_z=67^\circ$ $r > v$	
Bloedit (Astrakanit) $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	334,48 mcl	$n_x=1,483-1,486$ $n_y=1,486-1,488$ $n_z=1,487-1,489$ $\Delta=0,004-0,003$	(-) $2V_x=71^\circ$ $r < v$	
Pikromerit $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	402,76 mcl	$n_x=1,461$ $n_y=1,463$ $n_z=1,476$ $\Delta=0,015$	(+) $2V_z=48^\circ$ $r > v$	
Boussingaultit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360,60 mcl	$n_x=1,472$ $n_y=1,473$ $n_z=1,479$ $\Delta=0,007$	(+) $2V=51^\circ$	
Syngenit $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	328,42 mcl	$n_x=1,501$ $n_y=1,517$ $n_z=1,518$ $\Delta=0,017$	(-) $2V_x=28^\circ$ je nach Temp. $r < v$	
Görgeyit $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	872,96 mcl	$n_x=1,560$ $n_y=1,569$ $n_z=1,584$ $\Delta=0,024$	(+) $2V_z=79^\circ$	
Glaserit (Aphthitalit) $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	332,42 trig	$n_0=1,487-1,491$ $n_E=1,492-1,499$ $\Delta=0,005-0,008$	(+) einachsig $2V [18]$	2-achs, kl.

Ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	1255,10 hex	$n_0=1,464$ $n_E=1,458$ $\Delta=0,006$	(-) s. Bem. einachsig	nach [46] beim Erhit- zen: Wech- sel (-) (+) nicht wasserlös.
Thaumasit $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	622,62 hex	$n_E=1,468$ $n_0=1,507$ $\Delta=0,039$	(-) einachsig	nicht wasserlös.
Bischofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,31 mcl	$n_x=1,494$ $n_y=1,507$ $n_z=1,528$ $\Delta=0,034$	(+) $2V_z=79^\circ$	hygrosko- pisch bis zerfließend
Antarcticit $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219,08 trig	a) ; b) $n_0=1,417; 1,495$ $n_E=1,393; 1,550$ $\Delta=0,024; 0,055$	(-) einachsig	a) laut [3] und [33] b) laut [3] hygrosko- pisch bis zerfließend
Tachyhydrat $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	517,59 trig	$n_0=1,520-1,522$ $n_E=1,512-1,513$ $\Delta=0,008-0,009$	(-) einachsig	hygrosko- pisch bis zerfließend
Halit NaCl	58,44 kub	$n=1,544$	isotrop	
Sylvin KCl	74,56 kub	$n=1,490$	isotrop	
Nitrocalcit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15 mcl	$n_x=1,465$ $n_y=1,498$ $n_z=1,504$ $\Delta=0,039$	(-) $2V_x=50^\circ$	hygrosko- pisch
Nitromagnesit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,41 mcl	$n_x=1,34$ $n_y=1,506$ $n_z=1,506$ $\Delta=0,166$	(-) $2V_x=5^\circ$ wahrsch. großer	
Nitronatrit (engl. Nitratite) NaNO_3	84,99 trig	$n_0=1,587$ $n_E=1,336$ $\Delta=0,251$	(-) einachsig	
Nitrokalicit (engl. Niter) KNO_3	101,11 orh	$n_x=1,335$ $n_y=1,505$ $n_z=1,506$ $\Delta=0,171$	(-) $2V_x=7^\circ$	
Ammonsalpeter NH_4NO_3	80,04 orh	$n_x=1,411-1,416$ $n_y=1,605-1,623$ $n_z=1,630-1,649$ $\Delta=0,219-0,233$	(-) $2V_x=35^\circ$ $r < v$	leicht sauer pH ca. 5
Whewellit $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,12 mcl	$n_x=1,491$ $n_y=1,555$ $n_z=1,650$ $\Delta=0,159$	(+) $2V=84^\circ$	nicht was- serlös.
Weddellit $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	164,13 tetr	$n_0=1,523$ $n_E=1,544$ $\Delta=0,021$	(+) einachsig	nicht wasserlös.
Calciumformiat $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$	130,12 orh	$n_x=1,510$ $n_y=1,514$ $n_z=1,578$ $\Delta=0,068$	(+) $2V=26^\circ$	
Magnesiumformiat $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150,38 mcl	$n_x=1,468$ $n_y=1,476$ $n_z=1,518$ $\Delta=0,050$	(+) $2V=42^\circ$	

C7 Grafische Darstellung der Licht- und Doppelbrechungsdaten der häufigsten Salzminerale

(Werte nach [3], [18], [33], [36], [37], [42], [43], [46])



C8 Analysegang Mikroskopie

Untersuchungsablauf bei Benutzung eines Immersionsöls mit einer Lichtbrechung von 1,518 (siehe S. 99 oben).

D Analysegang Mikrochemie

D1 Generelles

Die meisten Testmethoden wurden nach Arnold [3] zusammengestellt. Weitere Testmethoden und Erläuterungen wurden aus [14], [19], [20], [22], [27], [28] und [31] entnommen und durch eigene Erfahrungen mit Salzanalysen ergänzt.

Beim Arbeiten mit Chemikalien sind die Sicherheitsvorkehrungen zu beachten, insbesondere sollte auf das Rauchen, Essen und Trinken während der Arbeit verzichtet werden und es empfiehlt sich Schutzkleidung und -brille zu tragen.

Bei vielen der nachstehend beschriebenen Versuche werden Dämpfe frei, deshalb sollte unter einem geeigneten Abzug gearbeitet werden. Weiter können die Dämpfe Teile des Mikroskops korrodieren. Insbesondere die Objektive können dadurch etwas geschützt werden, daß alle metallenen Teile mit Vaseline oder Schliffett dick eingestrichen werden. Dieses Schutzfett muß jedes Jahr erneuert werden. Die mikrochemischen Reaktionsprodukte sollten auf keinen Fall unter einem teuren Polarisationsmikroskop beobachtet werden.

D2 Benötigte Ausrüstung und Chemikalien

D2.1 Chemikalien: (Lg = Lösung)

- Deionisiertes Wasser
- Salzsäure HCl 2M
- Salpetersäure HNO₃ 2M
- Schwefelsäure H₂SO₄ konz.
- Schwefelsäure H₂SO₄ 1M
- Ammoniak NH₄OH konz.
- Ammoniak-Lösung NH₄OH 2M
- Natronlauge NaOH 2M
- Silbernitrat-Lg AgNO₃ 1 % wäßrige Lg
- Wismutnitrat-Lg Bi(NO₃)₃ 1 % wäßrige Lg mit einigen Tropfen HNO₃
- Calciumchlorid-Lg CaCl₂ 1 % wäßrige Lg
- Diammoniumhydrogenphosphat-Lg (NH₄)₂HPO₄ 10 % wäß. Lg
- Dinatriumhydrogenphosphat-Lg Na₂HPO₄ 10 % wäßrige Lg
- Bariumchlorid-Lg BaCl₂ 0,5M wäßrige Lg
- Diphenylamin (C₆H₅)₂NH krist.
- Caesiumchlorid CsCl krist.
- pH-Papier (pH-Bereich 1-14)

Die Reagenzien sind regelmäßig durch Blindproben (deionisiertes Wasser) oder bekannte Salzlösungen auf ihre Reinheit zu prüfen und, wenn nötig, zu ersetzen.

D2.2 Vergleichschemikalien:

Salze p.A. soweit erhältlich

D2.3 Gegenstände:

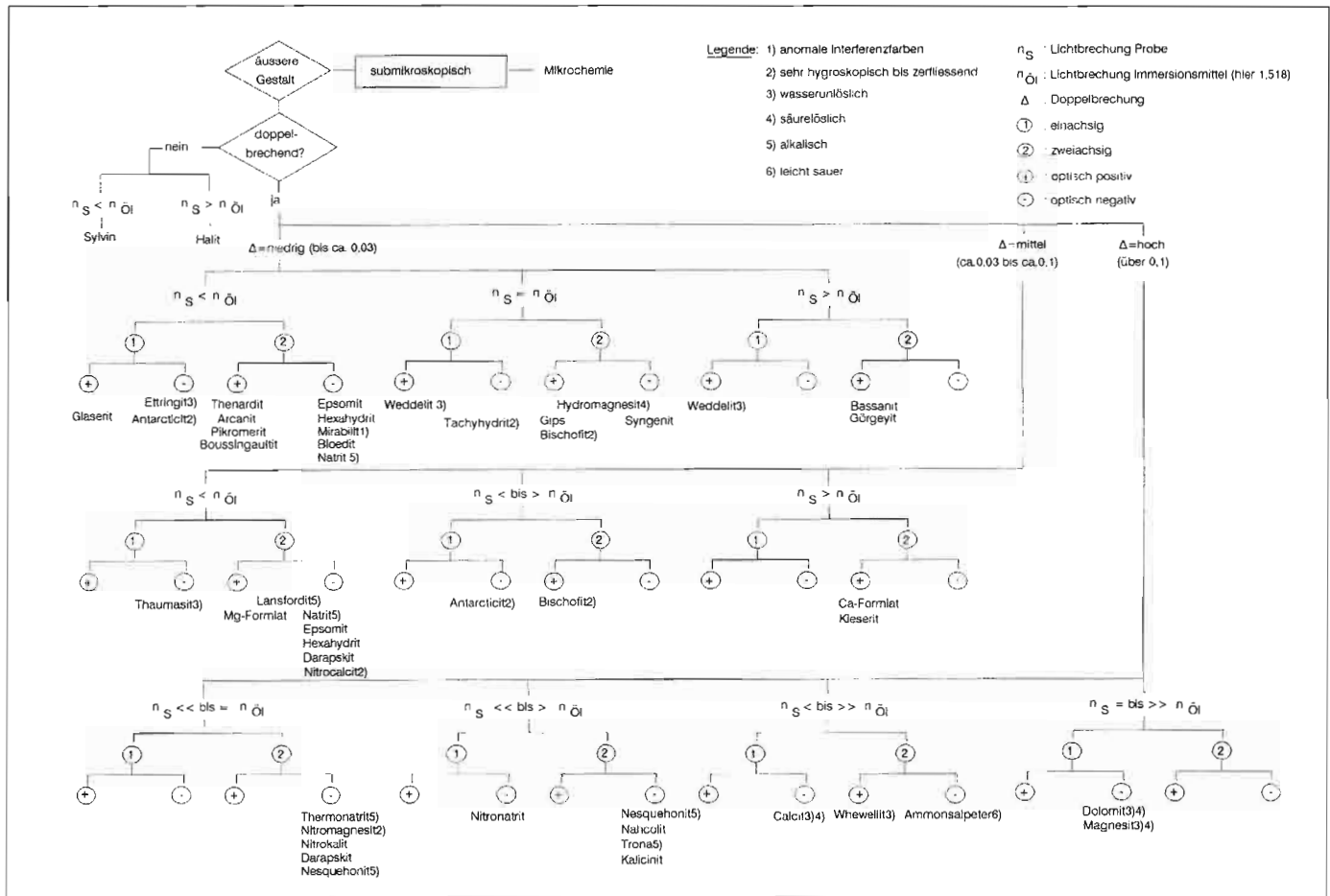
- Durch- oder Auflichtmikroskop mit einer Vergrößerung von ca. 100-fach, das in C1 skizzierte Mikroskop wäre dazu geeignet
- Pasteurpipetten mit Gummisaugern
- Objektträger mit und ohne Vertiefung
- Watte
- dünne Glasstäbe
- Mikropipetten
- Spatel und/oder Skalpell
- kleine Heizplatte, Durchmesser ca. 3 cm genügt, oder ein Spiritusbrenner zum Eindampfen der Probetropfen
- Kleenex-Tücher

D3 Testmethoden

D3.0 Probenvorbereitung und generelle Hinweise:

Wo nichts anderes gesagt wird, werden einige Salzkörner zuerst mit deionisiertem Wasser auf einem Objektträger mit Vertiefung in Lösung gebracht. Wir wählen dabei jeweils ein Verhältnis Probe : Wasser von ungefähr 1 : 5. Wenn unlösliche Rückstände zu sehen sind, werden diese abfiltriert, indem die Lösung durch eine Pasteurpipette, die vorne mit einem kleinen Wattebausch verstopft wurde, hochgezogen wird. Als Probelösung wird in der Regel nur das Filtrat verwendet. Ein Teil der Probe sollte für Versuche an der Festsubstanz (Nachweis auf Ammonium, Karbonat und Hydrogenkarbonat) zurückbehalten werden.

Bereits das Beobachten der Probe beim Lösen kann wichtige Hinweise geben. So können unter Umständen Gemische verschieden gut löslicher Salze (zum Beispiel Gips = CaSO₄·2H₂O und Halit = NaCl) oder wasserunlösliche Rückstände erkannt werden.



Zu C8: Analysegang Mikroskopie

Je nach Fragestellung, zum Beispiel, wenn schwerlösliche Salze wie Mg-Karbonate oder ähnliches vermutet werden, kann der Rückstand weiter mit einer *Säure* (z.B. Salzsäure oder Salpetersäure) versetzt werden und die so entstandene Lösung auf die in ihr enthaltenen Ionen hin überprüft werden. In dieser Lösung sind dann natürlich nicht mehr alle Tests sinnvoll, da ja durch die Säure zusätzlich Ionen eingebracht werden, die nichts mit der Probe zu tun haben.

Von der klaren Lösung wird für jeden Test ein Tropfen auf einen Objektträger gebracht. Am besten wird mit *sehr kleinen Tropfen* gearbeitet, denn in großen Tropfen ist es oft schwierig, die bei den Versuchen entstandenen Reaktionsprodukte zu finden. Kleine Tropfen können dadurch erreicht werden, daß ein dünner Glasstab (Durchmesser etwa 2 mm) oder eine zugeschmolzene Pasteurpipette kurz in die Probelösung getaucht und die daran hängengebliebene Lösung auf einen Objektträger getupft wird, oder die Probelösung wird mit einer Mikropipette kapillar aufgesogen und anschließend auf den Objektträger getupft.

Es ist nicht nötig, für jeden Test einen neuen Objektträger zu verwenden. Wenn mehrere *verschiedene Tests auf dem gleichen Objektträger* vorgenommen werden, muß allerdings darauf geachtet werden, daß eine bestimmte Reihenfolge der Versuche eingehalten wird, damit vermieden werden kann, daß die Resultate verfälscht werden. So muß zum Beispiel der Cl^- -Test (D3.8) vor dem Test auf Ca^{2+} und SO_4^{2-} (D3.4) durchgeführt

werden, weil beim Eindampfen eines mit HCl versetzten Tropfens HCl-haltige Dämpfe frei werden, welche in die benachbarten Tropfen gelangen können.

Die Erfassungsgrenze (EG) wird bei den nachstehenden Versuchen wie in [28] definiert angegeben.

D3.1 pH-Wert:

Als erstes wird der *pH* der wäßrigen Probelösung mit einem pH-Papier gemessen. Je nach pH-Wert wird die im Ablaufschema unter D4 angegebene Reihenfolge der Untersuchung gewählt.

D3.2 Natrium- und Kalium (Na^+ , K^+):

Probelösungstropfen eindampfen; mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 aufnehmen; Wismutnitrat-Lösungstropfen daneben setzen und so mit einem dünnen Glasstab in den schwefelsauren Probetropfen ziehen, daß die beiden Tropfen eine ausgefüllte Acht formen, d.h. daß sie nur in einem sehr schmalen Bereich zusammenfließen.

Falls Na^+ in der Lösung ist, bilden sich im kalten Tropfen (Erwärmen kann verfälschen!) längliche oder überkreuz stehenden Natriumwismut-sulfat-Kristalle (= $3Na_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$; siehe Figur 3) bevorzugt dort, wo die beiden Tropfen zusammenfließen und in der Probetropfenmitte. Es kann einige Zeit dauern, bis sich diese Kristalle bilden. EG für Na^+ = 0,1 µg.

Bei Anwesenheit von K^+ bilden sich sechseckige Kaliumwismutsulfat-Plättchen ($K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$) am Rand des Probentropfens, siehe Figur 4. EG für $K^+ = 0,2 \mu g$.

Sowohl Na als auch K lassen sich auch anhand ihrer typischen Flammenfärbung erkennen [28].

D3.3 Ammonium (NH_4^+):

Beim Lösen des Salzpulvers in NaOH entwickeln sich Ammoniak-Dämpfe mit typischem Geruch, die feuchtes, gelbes Universalindikatorpapier grünlich bis bläulich färben (alkalisch). Beim Versuch wird wie folgt vorgegangen: zum Probenlösungstropfen wird ein Tropfen Natronlauge hinzugegeben und sofort ein mit deionisiertem Wasser befeuchtetes Universalindikatorpapier dicht über den Tropfen gehalten, oder ein Salzkörnchen wird direkt in Natronlauge gelöst und noch während des Lösen wird das befeuchtete pH-Papier darübergehalten.

Der pH einer wässrigen Ammoniumnitratlösung liegt im leicht sauren Bereich, bei ca. 5.

D3.4 Calcium (Ca^{2+}):

Einen Probentropfen mit einem Tropfen 1M Schwefelsäure versetzen, durch Erwärmen etwas antrocknen und die entstehenden Kristalle am Tropfrand unter dem Mikroskop beobachten. Wenn Ca^{2+} vorhanden ist, entstehen am Tropfrand typische langnadelige Gipskristalle, siehe Figur 5. EG für $Ca^{2+} = 0,05 \mu g$.

Zur Abschätzung des $Ca^{2+} : SO_4^{2-}$ -Verhältnisses einen Probentropfen mit einem Tropfen 2M Salzsäure (oder Salpetersäure) versetzen und, nach kurzem Erwärmen, beim langsamen Eintrocknen unter dem Mikroskop beobachten. Wenn neben Ca^{2+} auch SO_4^{2-} anwesend ist, entstehen auch hier beim Eintrocknen Gipskristalle am Tropfrand. Aus dem Vergleich der in diesem Tropfen gebildeten Menge Gips mit der unter Zugabe von Schwefelsäure gebildeten Gipsmenge, läßt sich abschätzen, ob $Ca^{2+} > SO_4^{2-}$ oder $Ca^{2+} < SO_4^{2-}$ oder $Ca^{2+} \approx SO_4^{2-}$ gilt.

Wenn im mit HCl versetzten Lösungstropfen auch Na^+ oder K^+ vorhanden ist, bilden sich beim Eintrocknen am Tropfrand optisch isotrope Würfel von NaCl oder KCl (siehe auch D3.8).

D3.5 Magnesium (Mg^{2+}):

D3.5A Der Probentropfen wird mit sehr wenig 2M Salzsäure angesäuert und mit Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung versetzt. Der so vorbereitete Tropfen wird entweder mit 2M Ammoniaklösung versetzt, oder er wird über die Dämpfe von konz. Ammoniak gehalten (Objektträger umdrehen). Wenn Mg-Ionen in der Lösung vorhanden sind, bilden sich typische Magnesiumammoniumphosphat-Kristalle ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), siehe Figur 6. Wenn Ca-Ionen in der Lösung sind, bilden diese eine weiße, schleierähnliche Ausfällung von Calcium-Phosphat, die aber gut vom Magnesiumammoniumphosphat zu unterscheiden ist. EG für $Mg^{2+} = 0,05 \mu g$.

D3.5B Bei einem anderen Test auf Mg wird etwas Natriumhydrogenphosphat-Lösung zum Probentropfen gegeben und danach ein Körnchen CsCl dazugegeben. Es bilden sich dabei sehr kleine oktaedrische Caesiummagnesiumphosphat-Kristalle ($CsMgPO_4 \cdot 6H_2O$), siehe Figur 7. Ionen der Elemente Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Pb, Ag und Cu stören oder maskieren die Reaktion. EG für $Mg^{2+} = 1 \mu g$.

D3.6 Karbonat (CO_3^{2-}):

Wenn der Lösungstropfen oder ein Salzkorn mit Salz- oder Salpetersäure versetzt wird, zersetzt sich das Karbonat mit der Säure zu CO_2 und H_2O , was an der Blasenbildung erkennbar ist.

Ca- und Mg-Karbonate sind in Wasser schlecht- bis unlöslich. $MgCO_3$ (Magnesit) löst sich in Salzsäure 2M nur sehr zögernd, jedenfalls deutlich weniger schnell als Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$), der sich wiederum weniger gut als Calcit ($CaCO_3$) löst.

Wenn Natrium- oder Kaliumkarbonat vorhanden ist, wird der pH der wässrigen Probenlösung alkalisch (ca. pH 12).

Die Lösungen von Magnesiumkarbonathydraten (Lansfordit = $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, Nesquehonit = $MgCO_3 \cdot 3H_2O$) sind alkalisch mit einem pH von ca. 10.

Wenn die Probenlösung mit $CaCl_2$ -Lösung (Sulfatnachweis D3.10) versetzt wird, fällt, wenn CO_3^{2-} in der Lösung war, sofort sehr feinkristalliner Calcit ($CaCO_3$) aus, der einen weißen Schleier bildet und sich in 2M Salzsäure unter Blasenbildung rasch löst.

Wird ein nicht angesäuertes Probentropfen mit $AgNO_3$ -Lösung versetzt, entsteht mit dem Karbonat eine weiße Ausfällung von Silberkarbonat.

D3.7 Hydrogenkarbonat (HCO_3^-):

Werden Hydrogenkarbonatsalze oder ihre wässrigen Lösungen mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, so wird CO_2 frei, was eine Blasenbildung zur Folge hat.

Der pH der wässrigen Probenlösung von Alkalihydrogenkarbonaten liegt bei ungefähr 8.

Sind nur Hydrogenkarbonate und keine Karbonate im Lösungstropfen vorhanden, so ergibt sich bei der Zugabe von $CaCl_2$ -Lösung (Versuch D3.10) keine Ausfällung (vergleiche Karbonatnachweis D3.6).

Bei Alkalikarbonat- und Hydrogenkarbonat-Mischsalzen (z.B. Trona = $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$) liegt der pH bei etwa 10.

Da sich die mikrochemische Unterscheidung von Karbonat und Hydrogenkarbonat in der Praxis jedoch als schwierig erweist, muß entweder auf die Resultate der mikroskopischen Untersuchung zurückgegriffen werden, oder es ist in manchen Fällen sogar eine Röntgenuntersuchung durchzuführen, wenn der genaue Befund benötigt wird.

D3.8 Chlorid (Cl^-):

Der zu untersuchende Tropfen wird mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert und anschließend mit einem Tropfen Silbernitrat-Lösung versetzt. Wenn Chlorid vorhanden ist, zeigt sich augenblicklich eine weiße feinpulverige Ausfällung von $AgCl$, die am Licht mit der Zeit braun wird.

Iodide und Bromide verursachen auch Ausfällungen mit Ag -Nitrat-Lösung, diese Ionen sind aber in aller Regel in bauschädlichen Salzen nicht zu erwarten. EG für $Cl^- = 0,05 \mu g$.

Im so entstandenen Tropfen können, wenn Sulfat in der Lösung vorhanden ist, typische Silbersulfatkristalle beobachtet werden (s.a. D3.10).

Wenn neben Chlorid auch Natrium oder Kalium in der Lösung vorhanden sind, bilden sich beim Eintrocknen am Tropfenrand der reinen Lösung optisch isotrope Würfel von NaCl oder KCl.

D3.9 Nitrat (NO_3^-):

Auf den eingetrockneten Lösungstropfen werden einige wenige Kristalle Diphenylamin gelegt und dann konz. Schwefelsäure dazugegeben oder umgekehrt. Vorhandene Nitratsalze bilden sofort eine deutliche blau-violette Verfärbung.

Die Reaktion ist sehr empfindlich, aber nicht sehr spezifisch, so zeigen zum Beispiel Nitrite und andere Oxidationsmittel wie Chlorate und auch organische Verunreinigungen die gleiche Farbreaktion. Für unsere Zwecke ist die Methode aber meist genügend, besonders dann, wenn es nur darum geht, einen mikroskopischen Befund abzustützen.

Diphenylamin ist giftig. Deshalb sollten die damit untersuchten Probentropfen in einem separaten Abfallgefäß gesammelt werden und entsprechend entsorgt werden (nicht in die Kanalisation). Da je Versuch nur einige ml dieser giftigen Abfälle anfallen, ist es meist einfach, ein größeres Labor zu finden, das die Abfälle zur sachgemäßen Entsorgung entgegennimmt.

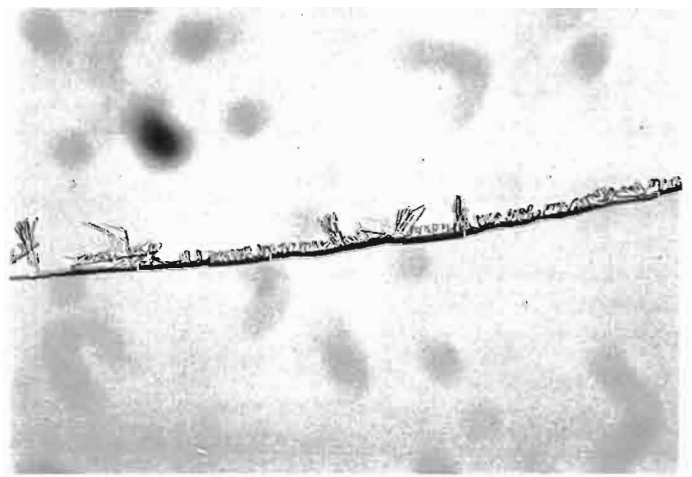
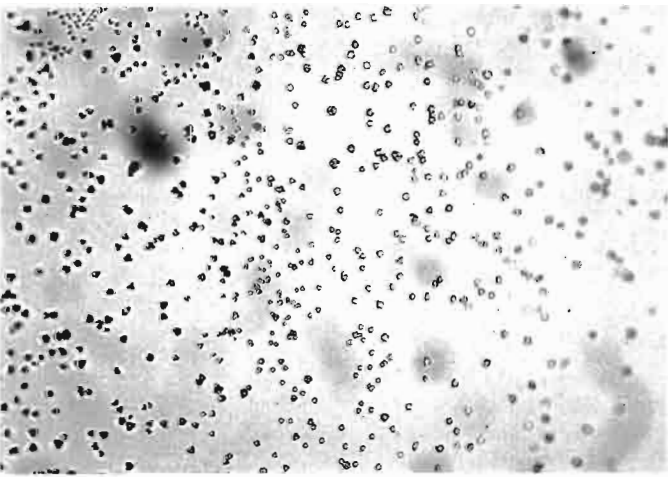
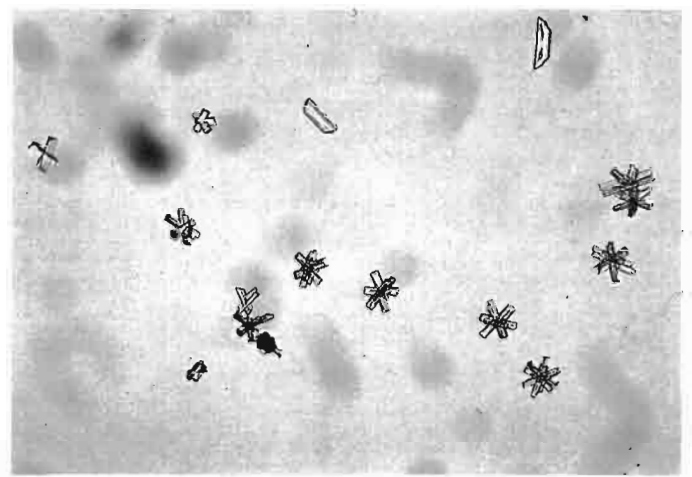
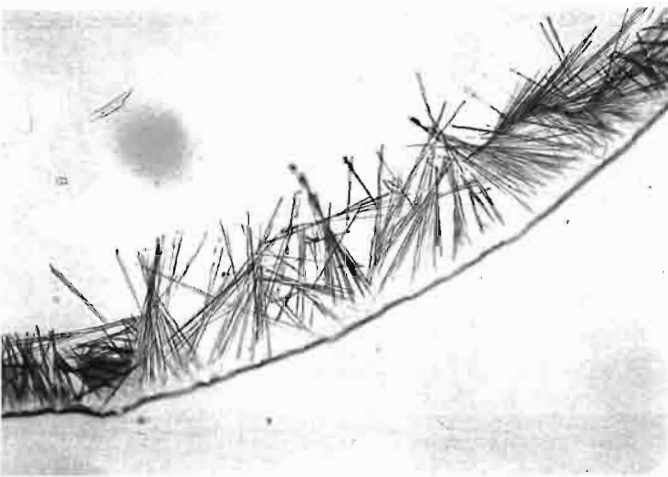
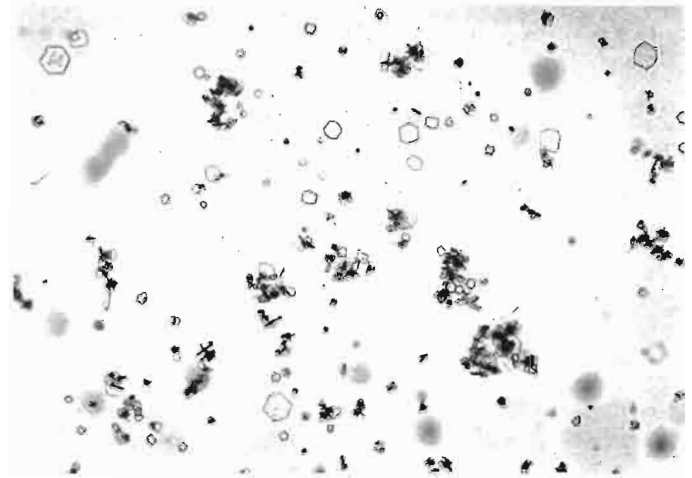
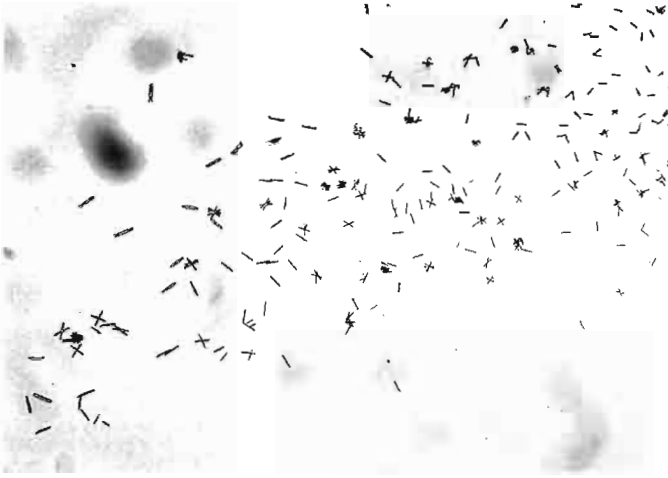
D3.10 Sulfat (SO_4^{2-}):

Zur Probenlösung wird ein Tropfen $CaCl_2$ -Lösung gegeben. Beim Eintrocknen (durch Erwärmen etwas antrocknen) bilden sich, falls Sulfat in der Lösung vorhanden war, Gipskristalle ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), die an ihren typischen Schwalbenschwanz-Zwillingen gut zu erkennen sind, siehe Figur 8.

Abschätzung des $Ca^{2+} : SO_4^{2-}$ -Verhältnisses durch Vergleich mit einem Tropfen, dem nur Salzsäure beigegeben wurde (s. unter D3.4).

Ein weiterer Sulfattest ergibt sich aus der Bildung von Silbersulfat im mit Silbernitrat versetzten Tropfen (siehe unter D3.8).

Zum mit 2M Salzsäure angesäuerten Probentropfen einen Tropfen $BaCl_2$ -Lösung geben. Bei Anwesenheit von Sulfat fällt weißes, sehr feinkristallines $BaSO_4$ aus.



3 Links oben Natrium-Wismuth-Sulfat-Kristalle. Bildbreite = 1,4 mm

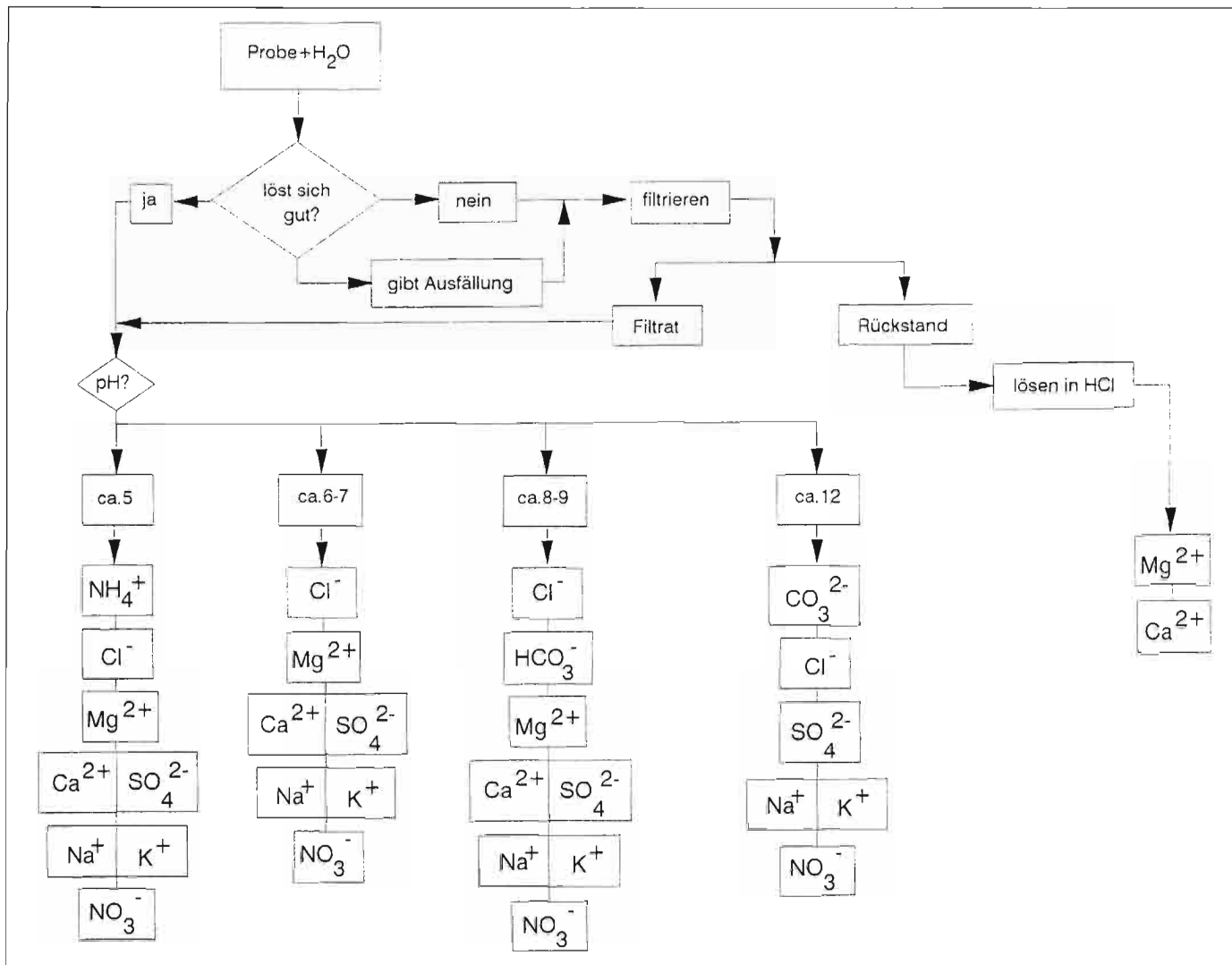
4 Rechts oben Kalium-Wismuth-Sulfat-Kristalle. Bildbreite = 1,4 mm

5 Links Mitte Gipskristalle ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) beim Nachweis von Calcium mittels Zugabe von 1 M Schwefelsäure. Bildbreite = 1,4 mm

6 Rechts Mitte Magnesiumammoniumphosphat-Kristalle, Bildbreite = 1,4 mm

7 Links unten Caesium Magnesium Phosphat-Kristalle, Bildbreite = 1,4 mm

8 Rechts unten Gipskristalle ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) beim Nachweis von Sulfat mittels Zugabe von Calciumchloridlösung. Bildbreite = 1,4 mm



Literatur

- [1] ARNOLD, A. (1981): Salzminerale in Mauerwerken. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 61, 147-166.
- [2] ARNOLD, A. (1982): Rising damp and saline minerals. – 4th Int. Congr. on Deterioration a. Preservation of Stone Objects, July 7.-9., Louisville, Kentucky, 11-28.
- [3] ARNOLD, A. (1984): Determination of mineral salts from monuments. – Studies in Conservation, 29, 129-138.
- [4] ARNOLD, A. (1985): Moderne alkalische Baustoffe und die Probleme bei der Konservierung. – Arbeitsheft 31, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 152-162.
- [5] ARNOLD, A. (1991): Naturwissenschaft und Denkmalpflege. – Denkmalpflege, Tendenzen im Umgang m. hist. Bauten i. Graubünden. Verl. Bündner Monatsbl. Chur, S. 127-150.
- [6] ARNOLD, A., KÜNG, A. (1985): Crystallization and habits of salt efflorescences on walls I. Methods of investigation and habits. – 5th Int. Congr. Deterior. Conserv. of Stone, Lausanne, 25.-27. Sept., 255-267.
- [7] ARNOLD, A., ZEHNDER, K. (1983): Verwitterungsschäden durch Ameisensäure. – Schweiz. Ing. u. Architekt, Vol. 36.
- [8] ARNOLD, A., ZEHNDER, K. (1990): Salt weathering on monuments. – Advanced workshop on anal. methodologies for the invest. of damaged stones, Pavia, Italy, 14.-21. Sept.
- [9] ARNOLD, A., ZEHNDER, K. (1991): Monitoring wall paintings affected by soluble salts. – The Conserv. of Wall Paintings, Sympos. by Courtauld Inst. of Art at the Getty Conserv. Inst., Lond., July 13-16, 1987, p. 103-135.
- [10] ARNOLD, A., ZEHNDER, K., KÜNG, A., EMMENEGGER, O. (1991): Wandmalereizerfall, Salze und Raumklima in der Klosterkirche von Müstair. – Ztschr. f. Kunsttechnol. u. Konservier., H. 2, Jg. 5, S. 171-200.
- [11] AUSSET, P., BANNERY, F., LEFÈVRE, R. (1992): Les microparticules dans l'air et dans une croûte noire de Saint-Trophime d'Arles. – 7th Int. Congr. Deter. Conserv. Stone, Port., 15.-18. Jun. '92, Vol. 1, p. 325-334.

- [12] BEEGER, D. (1988a): Zur Dokumentation der in Architektur und Plastik verwendeten Gesteinsarten und der auftretenden Verwitterungsformen. – Abh. Staatl. Museum. Mineral. Geol. Dres., Leipzig., Bd. 35, 129-137.
- [13] BEEGER, D. (1988b): Steininventar und Verwitterungsschäden an der Südfassade der Stadtkirche St. Marien in Zwickau. – Abh. Staatl. Museum. Mineral. Geol. Dresden, Leipzig, Bd. 35, 21-31.
- [14] BLASIUS, E., JANDER, G. (1984): Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. – S. Hirzel Verl. Stuttg., 12. Aufl.
- [15] BLÄUER, C. (1987): Verwitterung der Berner Sandsteine. – Unpubl. Diss. Univ. Bern.
- [16] BLÄUER, C. (1990): Salze und Salzkrusten in der Ev.-ref. Kirche in Eilsum. – in H.-H. Möller (Hrsg.): Wandmalerei-Schäden. Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 8, 110-114.
- [17] BLÄUER BÖHM, C. (1992): Weathering of the Nydegg Bridge in Berne, Switzerland. 7th Int. Congr. Deterioration Preserv. Stone, Lisbon, 16.-19.6. 979-988.
- [18] BRAITSCH, O. (1971): Salt deposits. Their origin and composition. – Springer-Verl., Berl. Heidelb. N. Y.
- [19] CHAMOT, E. M., MASON, C. W. (1957): Handbook of Chemical Microscopy, Vol. I, third Edition. – John Wiley & Sons Inc. New York.
- [20] CHAMOT, E. M., MASON, C. W. (1958): Handbook of Chemical Microscopy, Vol. II, second Edition. – John Wiley & Sons Inc. New York.
- [21] EICKELBERG, U., HERPPICH, S., ZALLMANZIG, J. (Hrsg.) (1990): Die Dokumentation in der Bestandesaufnahme – Untersuchung, Bewertung und Restaurierung denkmalpflegerischer Objekte. Bericht der Arbeitsgruppe »Bestandesaufnahme« des BMFT-Projektes »Steinzerfall«, 1990. Sonderdr. aus: Bautenschutz Bausanierung.
- [22] FEIGL, F., ANGER, V. (1972): Spot tests in inorganic analysis. – Elsevier Publ. Co., Amst., 6. Ed.
- [23] FITZNER, B., KOWNATZKI, R. (1990): Bauwerkskartierung, Schadensaufnahme an Naturwerksteinen. – Sonderdr. aus: Der Freiberufl. Restaurator, H. 4, 25-40.
- [24] FRENZEL, G., MÜHE, R. (1991): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Zwingers und der Hofkirche in Dresden (BRD). Chemie der Erde, 51, 1-12.
- [25] FURLAN, V., GIRARDET, F. (1988): Vitesse d'accumulation des composés atmosphériques du soufre sur diverses natures de pierre. – Proc. VIth Int. Congr. Deterior. Conserv. of Stone, 12.-14. 9., Torun, Pol., 187-196.
- [26] GIRARDET, F., FURLAN, V. (1982): Mesure de la vitesse d'accumulation des composés soufrés sur des éprouvettes en atmosphère rurale et urbaine. – 4th Int. Congr. Deterior. Preserv. Stone Objects, July 7.-9., Louisville, Ky., 159-168.
- [27] GEILMANN, W. (1954): Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. – Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- [28] HOFMANN, H., JANDER, G. (1972): Qualitative Analyse. – Sammlung Göschen, Bd. 2619, W. de Gruyter, Berlin, New York.
- [29] KAISER, E. (1907): Über die Verwitterungserscheinungen an Bausteinen, I. – N. Jb. Mineral. Geol. Paläont., 2, 42-64.
- [30] KAISER, E. (1930): Über die Grundfrage der natürlichen Verwitterung und die chemische Verwitterung der Bausteine im Vergleich mit der freien Natur. – Chem. d. Erde, 4, 290-342.
- [31] KEUNE, H. (1967): Bilderatlas zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [32] KIESLINGER, A. (1932): Zerstörungen an Steinbauten, ihre Ursachen und ihre Abwehr. – Verl. Deuticke, Leipz.-Wien.
- [33] LIDE, D. R. (1991): Handbook of chemistry and physics. – 71th Ed. weast, R. C., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.
- [34] MATTEINI, M. (1987): In review: an assessment of florentine methods of wall painting conservation based on the use of mineral treatments. – The Conserv. of Wall Paintings, Sympos. by the Courtauld Inst. of Art and the Getty Conserv. Inst., London, July 13-16, 1987, p. 137-148.
- [35] MÜLLER, G., RAITH, M. (1987): Methoden der Dünnschliffmikroskopie. – Clausthaler tekton. H. 14.
- [36] PALACHE, C., BERMAN, H., FRONDEL, C. (1951): Dana's System of Mineralogy – 7th Ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney.
- [37] PC-PDF-Datei (1989): PC-Powder Diffraction File – Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, version 2. 10, 25. Okt.
- [38] QUERVAIN, F. de (1945): Verhalten der Bausteine gegen Witterungseinflüsse in der Schweiz, Teil 1. – Beitr. Geol. Schweiz. geotech. Ser., 23.
- [39] SCHIESSL, U. (1991): Untersuchen und Dokumentieren von bemalten Holzdecken und Tafelungen. – Verlag Paul Haupt Bern.
- [40] SCHMÖLZER, A. (1936): Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bausteinen. – Chemie der Erde, 10, 479-520.
- [41] TENNIKAT, M. (1992): Wandmalereischäden durch Salzkristallisation. REM-Untersuchungen und Laborexperimente zu Salzausscheidungen in romanischen Kirchen. – Diss. Univ. Hannover.
- [42] TRÖGER, W. E. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil 2, Textband. – E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- [43] TRÖGER, W. E. (1982): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil 1 Bestimmungstabellen. Bearbeiter: Bambauer, H. U., Taborszky, F., Trochim, H. D. – 5. neubearb. Aufl.
- [44] VERGES-BELMIN, V. (1992): Repartition des sels et cartographie de l'altération sur la façade de l'église Notre-Dame-La-Grande à Poitiers, France. – 7th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone, 15-18 June, Lisbon, Portugal.
- [45] WEISS, G. (1992): Die Eis- und Salzkristallisation im Porenraum von Sandsteinen und ihre Auswirkungen auf das Gefüge unter besonderer Berücksichtigung gesteinspezifischer Parameter. – Münchner Geowiss. Abh., R. B, Allg. u. Angew. Geologie, Verl. F. Pfeil.
- [46] WINCHELL, N., WINCHELL, H. (1964): The microscopical characters of artificial inorganic substances. – Academic Press, New York and London.
- [47] ZEHNDER, K. (1982): Verwitterung von Molassesandsteinen an Bau- und Naturdenkmälern und Naturaufschlüssen. – Beitr. Geol. Schweiz., geotech. Ser., 61.
- [48] ZEHNDER, K. (1993): New aspects of decay caused by crystallization of gypsum. Proc. Int. Congr. RILEM/UNESCO, 29.6.-1.7., 107-114.
- [49] ZEHNDER, K., ARNOLD, A. (1988): New experiments on salt crystallization. – Proc. VIth Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone, 12. -14. 9., Torun, Poland, 320-329.
- [50] ZEHNDER, K., ARNOLD, A., SPIRIG, H. (1985): Zerfall von Wandmalerei durch lösliche Salze am Beispiel der Krypta des Grossmünsters Zürich. – Histor. Technol. u. Konservierung v. Wandmalerei. Paul Haupt Verl. Bern, 14-39.