

Umwelteinflüsse bedrohen viele wertvolle Bauten

Vogelsberger Basalt kann den Kölner Dom retten / Von Günter Strübel

Es gibt heute kaum einen Industriezweig, in dem nicht ein mineralischer Rohstoff unmittelbar, als verarbeitetes Produkt oder auch zunehmend als synthetisches Erzeugnis Anwendung findet. Die Angewandte Mineralogie beschäftigt sich deshalb neben der Grundlagenforschung keramischer Rohstoffe und ihrer Erzeugnisse mit der Entwicklung neuer Werkstoffe, Aufbereitungstechniken und umweltrelevanten Fragestellungen. Mit dem folgenden Beitrag über Sulfatreaktionen, die Minerale Ettringit und Thaumazit und deren Mischkristallbeziehungen wird ein umweltrelevanter Forschungsschwerpunkt der Angewandten Mineralogie in Gießen dargestellt.

- Am 8. Februar 1974 brachen innerhalb weniger Stunden in der Schwimmhalle der Sir-John-Cass's-Foundation and Red Coat Church of England School in Steffney (England) zwei Deckenstreben aus Beton und brachten dadurch das mächtige Dach zum Einsturz.
- Das im Jahre 1127 gegründete Reichsstift Kloster Walkenried, erbaut aus Dolomit, gemauert mit einem gipshaltigen Mörtel, zeigte schon bald nach seiner Fertigstellung Bauschäden und zerfällt seitdem trotz umfangreicher Restaurierungsarbeiten unaufhaltsam.
- Ein Materialschaden neueren Datums eignete sich in einem westdeutschen Baustoffwerk, wo eine große Anzahl hydrothermal gehärteter Werksteine kurz nach ihrer Fertigstellung ohne äußerlich erkennbaren Anlaß zersprangen (Bild 1).
- An öffentlichen Hochbauten und Wohnhäusern traten nach ihrer Fertigstellung in unregelmäßigen Abständen eine Vielzahl kleiner Beulen im Innenputz der Decken und Wände auf, trotz einwandfreien Baumaterials von Seiten der Hersteller (Bild 3).
- Berühmte alte Bauwerke, die viele Jahrhunderte – wie der Kölner Dom –, oder gar Jahrtausende – wie die Akropolis in Athen – überdauerten, zerrieseln und zerfallen heute aufgrund der Zersetzung der Gesteine, aus denen sie ursprünglich errichtet worden sind.

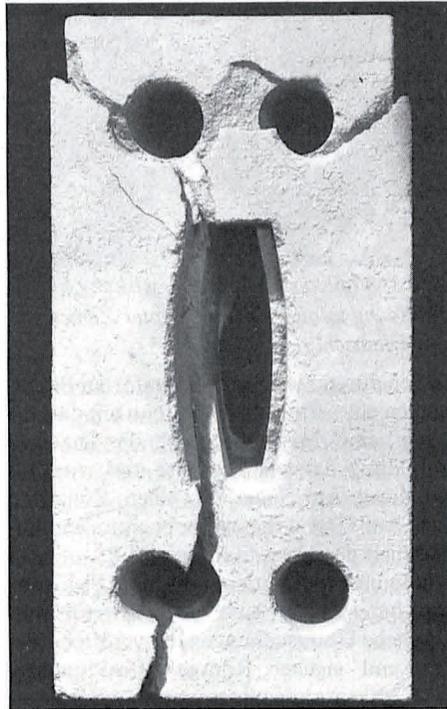


Bild 1: Im Anschluß an die hydrothermale Härtung zersprengter Kalksandstein. Die Schadensursache: Anthropogene Kontamination des zur Herstellung verwandten Sandes durch Magnesiumoxid, das sich durch Aufnahme von Wasser in Magnesiumhydroxid umgewandelt hat.

Allen Schäden und Katastrophen liegt eine gemeinsame Ursache zugrunde. Es handelt sich stets um Umwandlungen oder Neubildungen der in den Baustoffen enthaltenen Mineralphasen, die dort von Natur aus vorgegeben sind oder die sich durch äußere Einflüsse nachträglich gebildet haben. Fast immer sind es Kristallisationsreaktionen der beteiligten Bausteine oder der Baustoffbindemittel Zement, Kalk und Gips, die zu den Bauschäden führen.

Die teilweise recht komplexen Wirkungsmechanismen lassen sich vielfach nur auf Grund detaillierter mineralogischer und kristallographischer Kenntnisse über die Verhaltensweisen der beteiligten Mineralphasen und aufwendiger Untersuchungen aufklären. Ein weites Feld nehmen dabei die in

jüngster Zeit zunehmenden Verwitterungsschäden an historischen Bauwerken ein, wo mineralogisch-kristallographische Arbeitsmethoden wie Mineralanalysen, Gefügeuntersuchungen, aber auch Mineralsynthesen oft erst eine Klärung der Ursachen und des Verwitterungsverhaltens der Bausteine erbringen, aus der schließlich verwertbare Rückschlüsse auf bautechnische Maßnahmen und Konservierungsverfahren abgeleitet werden können.

Die für solche Untersuchungen erforderlichen Kenntnisse und Fertigkeiten, die auch für das spätere industrielle Berufsleben der Studierenden wesentlich sind, setzen voraus, daß diese bereits während ihrer Tätigkeit an der Universität mit den Problemen der Praxis konfrontiert werden und Erfahrungen in den einschlägigen Berufszweigen und den aktuellen Fragestellungen sammeln können.

Ettringit und Thaumazit

Bei den oben genannten Beispielen handelt es sich zum Teil um Oxid-Hydroxid-Reaktionen, meistens jedoch um die Um- oder Neubildung von Mineralphasen sulfathaltiger Verbindungen. Wissenschaftlich besonders interessant und reizvoll sind dabei solche Reaktionen, bei denen in gips- und zementhaltigen Baustoffen die komplex zusammengesetzten Sulfatminerale Ettringit und Thaumazit gebildet werden. Das Reaktionsverhalten dieser Phasen und ihre Mischkristallbeziehungen konnten im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsprogramms am Gießener Mineralogischen Institut untersucht und aufgeklärt werden.



Bild 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Tobermorit-Kristallen.

DFG-Forschungsprogramm

Der Autor dieses Aufsatzes ist Leiter eines DFG-Forschungsprogramms, das sich in enger Zusammenarbeit mit dem 1. Physikalischen Institut der Universität Gießen (Prof. Dr. Arthur Scharmann), der Bergbau-Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und medizinischen Institutionen mit der Untersuchung von Feinstaubproben aus Abbaubetrieben des Ruhr- und Saarreviers beschäftigt. Dabei wird im Bereich der Mineralogie die epidemiologisch nachgewiesene, spezifische Schädlichkeit der Gesteinsstäube hinsichtlich der unterschiedlichen Gefüge- und Verwachsungsverhältnisse der Mineralpartikel und deren kristallographische Eigenschaften untersucht.

Die in der Natur nur selten auftretenden Kristalle spielen bei natürlichen und synthetischen Baustoffen vor allem durch ihre Neigung zu Ausblühungs- und Treiberscheinungen eine materialentscheidende Rolle. Spektakuläre Zusammenbrüche von großen öffentlichen Gebäuden und Brückenbauwerken lassen sich auf die bei den Kristallisationsreaktionen auftretende Volumenexpansion und die dabei hervorgerufenen Kräfte zurückführen.

Sowohl Ettringit als auch Thaumasit finden sich auf natürlichen Vorkommen als sekundäre Bildungen in Klüften kontaktmetamorpher Kalke, beispielsweise in Kalksteineinschlüssen des Ettringer Bellerberges, dem Originalfundpunkt von Ettringit, der 1874 erstmals beschrieben wurde. Ettringitsuspensionen werden heute auch als „Satinweiß“ großtechnisch für die Papierindustrie hergestellt.

In einer Reihe weiterer natürlicher Vorkommen treten Ettringit und Thaumasit nebeneinander auf und selbst orientierte Aufwachsungen von Thaumasit auf Ettringit sind beschrieben worden.

Als Schadensursache von zersetzendem Zementmörtel fand man eine kristalline Phase, die nicht eindeutig dem Thaumasit oder Ettringit zugeordnet werden konnte und deswegen als „T-E“ bezeichnet wurde, wobei die Vermutung nahe lag, daß es sich möglicherweise um einen Si-haltigen Ettringit handeln könnte. Auch ein natürlicher Silizium- und Karbonat-führender Ettringit, der als „Woodfordit“ bezeichnet wurde, taucht in der Literatur auf. Diese Bezeichnung wurde von den Autoren später jedoch widerrufen. Auf Grund einer ähnlichen Phase

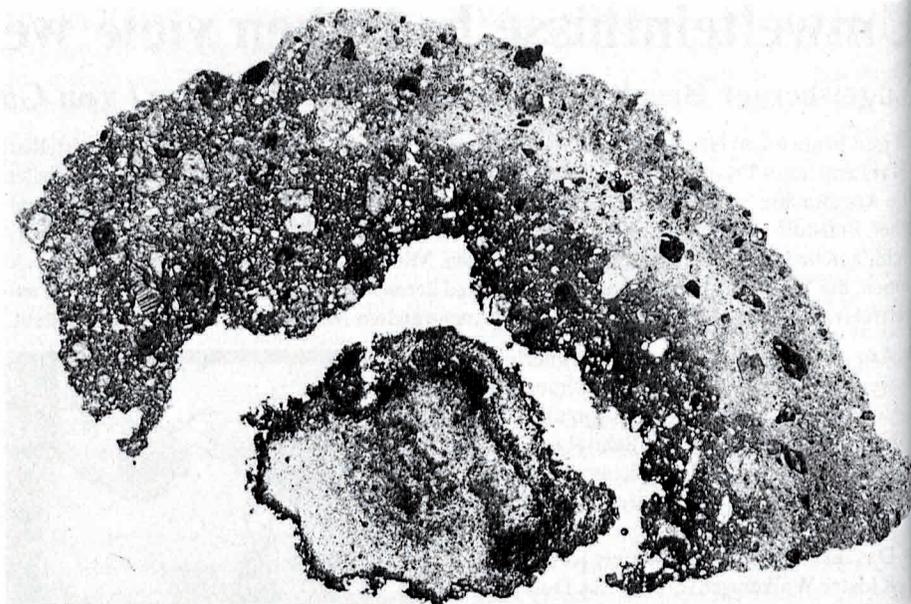


Bild 3: Treibkern und Sprengwirkung in einem Kalk-Gips-Putz durch Ettringit und Thaumasitbildung infolge eingeschleppter Zementteilchen. Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Dünnschliffs.

in den durch Sulfatangriff zerstörten Betonsohlen eines Stollens nahm man an, daß Ettringit eine Zwischenstufe bei der Thaumasitbildung darstellen könnte und wies auf mögliche Anzeichen für einen Zonarbau hin. Auf Grund dieser Beobachtungen hinsichtlich der Umwandlung von Ettringit in Thaumasit wurde dann eine als „Si-Ettringit“ bezeichnete Phase synthetisiert. Nachträgliche Untersuchungen der veröffentlichten und eigener Röntgendiffraktometer- und Mikrosondendiagramme von Synthesen (Bild 4) lassen jedoch zwingend den Schluß zu, daß es sich bei dem „Si-Ettringit“

um ein Gemisch aus Ettringit und Thaumasit handelt.

Um weitere Informationen über die Bildungsmechanismen und Reaktionen dieser Mineralphasen zu erhalten, haben wir sie bei ganz unterschiedlichen und zum Teil auch von den natürlichen Bildungsbedingungen abweichenden Zustandsvariablen synthetisiert. Die Ergebnisse dieser Versuche erbrachten Aufschlüsse über die vielfältigen Möglichkeiten der Bildung dieser Phasen nicht nur in der Natur, sondern auch in Baustoffen und Bauwerken.

Trotz Vorschriften schwere Schadensfälle

Obwohl seit langem und heute in zunehmendem Maße sowohl von Seiten der Baustoffhersteller als auch vom Gesetzgeber versucht wird, Bauschäden durch Normvorschriften und besondere Produktions- und Prüfverfahren auszuschließen, treten doch wie die Praxis beweist – immer wieder schwere Schadensfälle durch Ausblühungs- und Treiberscheinungen auf. Daß die Ursachen mitunter nur ungenau oder falsch erkannt werden, liegt in den methodischen Schwierigkeiten, die eine exakte mineralogische Phasenanalyse nicht selten beinhaltet. Wenngleich in vielen Fällen schon die polarisationsmikroskopische Bestimmung an einem Streupräparat oder Gesteins-Dünnschliff wertvolle Hinweise liefert, müssen doch oft sehr viel aufwendigere Methoden, die komplizierte Großgeräte erfordern, zu den Untersuchungen herangezogen werden. Hierzu zählen neben der Röntgenfeinstrukturanalyse der Kristalle die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Atomabsorptions-spektralanalyse, Differential-Thermoanalyse

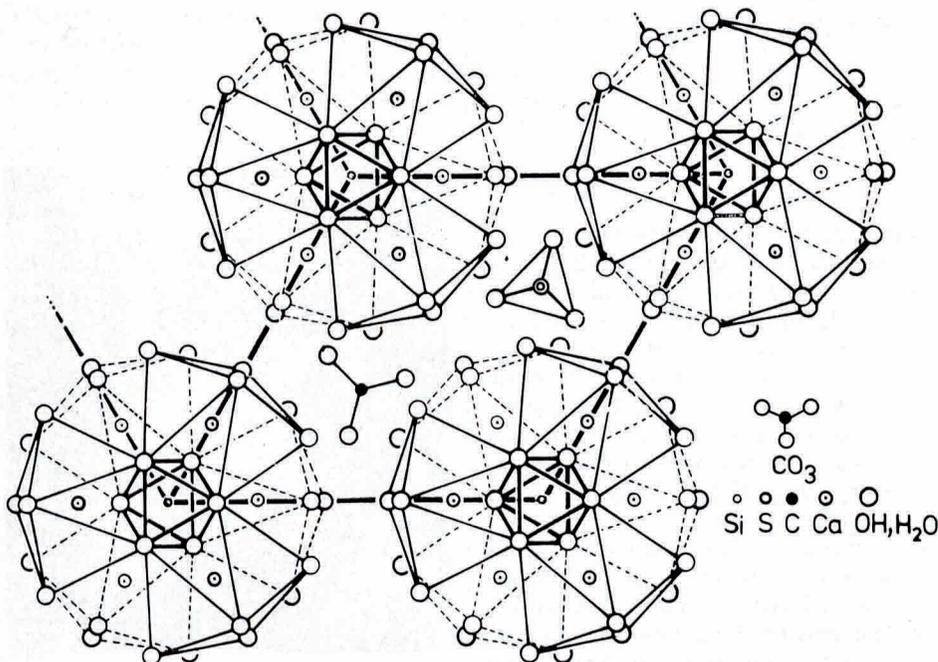


Bild 4: Elementarzelle von Thaumasit: Beim Ettringit sind die Siliciumpositionen durch Aluminium und die Karbonatpositionen durch Sulfat ersetzt.

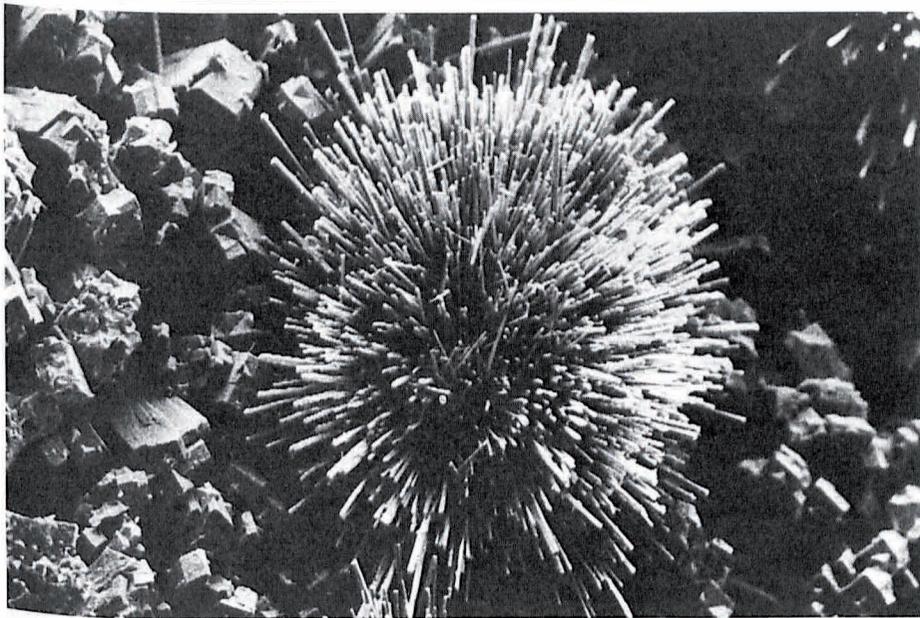


Bild 5: Büschel von Ettringit-Thaumasit-Mischkristallen neben Phillipsit vom Schellkopf bei Brenk in der Eifel (REM-Aufnahme).

Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopie, Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde, elektronische Bildanalysegeräte u. a. m.

Auf diese Weise ist es auch gelungen, die strukturellen Beziehungen zwischen Ettringit und Thaumasit aufzuklären und die Mischkristallbildung zwischen diesen Phasen eindeutig nachzuweisen. Es war zwar schon lange bekannt, daß die Struktur des Ettringits aus Ketten von Calcium- und Aluminiumhydroxid-Ionen besteht, zwischen denen sich Sulfat-Ionen und Wassermoleküle befinden. Die Struktur des Thaumasits war dagegen nicht so einfach zu erklären, denn hier tritt die Schwierigkeit auf, daß beim gegenseitigen Ersatz von Aluminium und Silicium im Kristallgitter das Silicium nicht in der möglichen und üblichen Vierer-Koordination der Silikate eingebaut werden kann. Aufgrund infrarotspektroskopischer Untersuchungen des Thaumasits ließ sich jedoch nachweisen, daß Silicium hier in oktaedrischen Gruppen mit der Koordinationszahl 6 auftritt. Dies ist sehr ungewöhnlich und war bisher nur von dem seltenen Mineral Stichovit bekannt, das sich unter extrem hohen Drucken bildet und in der Natur daher bislang nur in Meteoritenkratern und in Gesteinen, die durch Atombombenexplosionen beeinflusst worden sind, nachgewiesen werden konnte.

Die strukturelle Ähnlichkeit von Ettringit und Thaumasit wird aber verständlich, wenn man ihre etwas komplexen Formeln umformuliert und die Elementarzellen betrachtet. So wird auch deutlich, daß eine Mischkristallbildung zwischen Ettringit und Thaumasit nicht nur kristallchemisch, sondern auch kristallgeometrisch möglich ist.

Während schon die im Rahmen einer Dissertation durch Helmut Kollmann in Gießen durchgeführten Arbeiten Hinweise auf Mischkristallmöglichkeiten erbrachten, konnte durch unsere Untersuchungen die Existenz einer unbeschränkten Mischkristallreihe zwischen Ettringit und Thaumasit eindeutig nachgewiesen werden. Es war darüber hinaus auch möglich, erstmals Mineralphasen dieses Typs in der Natur zu finden und zu beschreiben.

Fundort dieser Kristalle ist eine Noseanphonolitkuppe bei Brenk in der Eifel, nordwestlich des Laacher Sees. Der Phonolit

wird in der Literatur als porphyrisch dichter Selbergit bezeichnet und beschrieben. Das in devonischen Schiefen stehende Gestein überragt die Landoberfläche um 50–60 m. An den Kontakten zum Selbergit ist das Nebengestein zerdrückt und teilweise zu tonigem Grus zerrieben, weist jedoch keine thermischen Veränderungen auf. Der Selbergit ist am Außenrande stärker zerklüftet oder dünnplattig zerschert. Tiefreichende Taschen sind mit brekzienartigen Gemengen aus Selbergittuff und Stücken von Selbergit sowie devonischen Schiefen und Grauwacken gefüllt, wobei die einzelnen Bestandteile kaustisch oder durch Gasexhalationen verändert, der Schiefer rotgebrannt und der Selbergit gebleicht und teilweise bimssteinartig aufgebläht sind. Es wird vermutet, daß am Schellkopf zuerst Tuffausbrüche stattfanden und das nachdrängende hochviskose Magma den Tuff vor sich hergestoßen und zum größten Teil aus dem Schlottrichter entfernt, an manchen Stellen ihn aber auch umwickelt hat. Beim Selbergit handelt es sich um ein dichtes, gelbgrau bis schwarzbraunes Gestein; in der dichten Grundmasse liegen bis zu mehrere Millimeter große blaugrau bis blauweiß gefärbte idiomorphe Noseaneinsprenglinge. Daneben treten größere Leucite und seltener auch Sanidineinsprenglinge auf. Auf den Klüftflächen haben sich Kristalle von klarem Calcit, Phillipsit, Radiophyllit (=Zeophyllit) sowie Augit, Thomsonit und Ettringit gebildet. Die von uns untersuchten Kristalle finden sich in etwa 0,5 mm großen Büscheln, zum Teil neben Chabasit aufgewachsen auf Phillipsit in den Klüften des Noseanphonoliths (Bild 5).

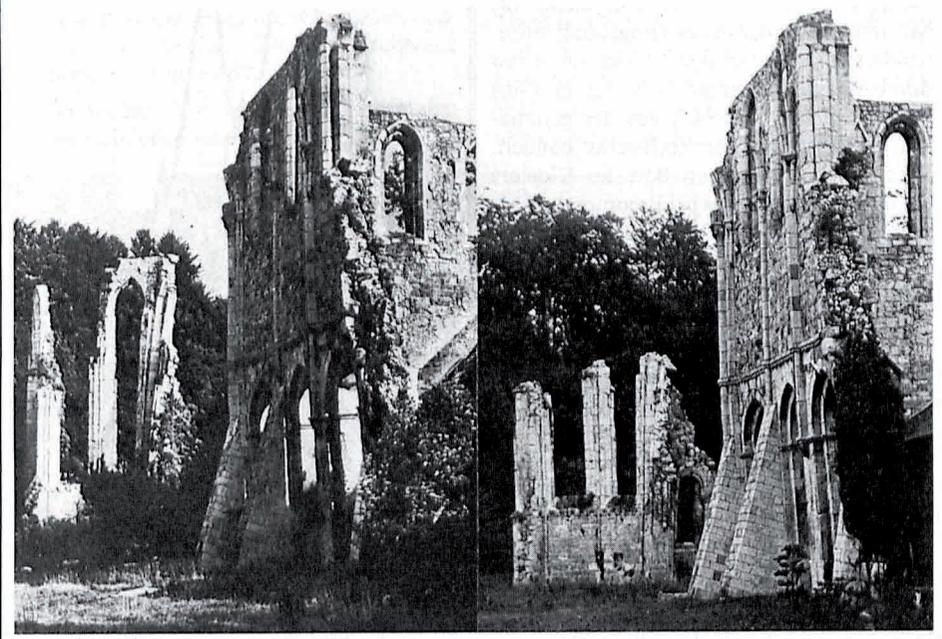


Bild 6: Klostersruine Walkenried (Teilbereich): Der Vergleich einer älteren käuflichen Ansichtskarte (links) mit einer neueren Aufnahme (rechts) zeigt, daß der Zerfall des Bauwerkes auch heute noch fort dauert.

Dieses Vorkommen von Ettringit auf Klüften eines vulkanischen Gesteins ist recht ungewöhnlich, da dieser auf den übrigen bisher beschriebenen Fundorten meist auf Klüften in kontaktmetamorphen Kalken gebildet worden ist und nur in Franklin/USA vergesellschaftet mit Silikaten auf einem Gang des Erzkörpers gefunden wurde, wobei seine Bildung durch zirkulierende Lösungen erklärt wird.

Wie vielfältig die Bildungsumstände von Ettringit und Thaumazit in der Natur sein können, geht auch aus der Tatsache hervor, daß diese bei gleichzeitigem Auftreten keineswegs immer Mischkristalle bilden, sondern nebeneinander durchaus existieren können, und es wurden auch orientierte Aufwachsungen von Thaumazitkristallen auf Ettringit beobachtet. Schließlich muß aus den Untersuchungen geschlossen werden, daß es zwei Arten von Ettringit geben muß, einen reinen Aluminium-Ettringit und einen Ettringit, der als Zwischenstufe bei der Thaumazitbildung unter tieferen Temperaturen entsteht. Auch unterbleibt eine Thaumazitbildung aus Ettringit, wenn das zur Thaumazitbildung benötigte Silicium nicht von Anfang an vorhanden war, sondern später beispielsweise durch siliciumhaltige Lösungen zugeführt wird.

Umkristallisation des Anhydrits

Beim Zisterzienser-Kloster von Walkenried im Harz, das 1129 gegründet, 1290 geweiht und heute nur noch als Ruine vorhanden ist (Bild 6), läßt sich die Zerstörung des Bauwerkes auf die Umkristallisation des im Mörtel vorgegebenen Anhydrits in Gips erklären. Während das Dolomit-Mauerwerk aus einem wenige Kilometer entfernten Steinbruch bei Nüxei stammt, diene als Mörtelmaterial der in der Umgebung anstehende Gipsstein, bei dem es sich um einen durch Wasseraufnahme teilweise in Gips umgewandelten Anhydrit aus der geologischen Formation des Zechsteins handelt. Wenngleich schon beim Bau des Klosters bekannt war, daß Gips bei Brenntemperaturen über 1000 °C in Calciumoxid übergeht und dann über Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat abbindet, so wurden doch offenbar die erforderlichen Temperaturen vielfach nicht erreicht, so daß ein anhydrit-haltiger Mörtel entstand. Da aus diesem mit Wasser wieder Gips gebildet wurde, was eine Volumenexpansion zur Folge hatte, konnten die Schäden nicht ausbleiben.

Da die Ursachen aber bis heute nicht klar erkannt worden sind, sind auch die Restaurierungsmaßnahmen immer wieder mit dem gleichen Material durchgeführt worden, wobei stets der in der Umgebung anstehende Gips abgebaut worden ist. Da man nach wenigen Metern auf den unbrauchbaren Anhydrit stieß, wurde der Abbau wieder aufgegeben. Weil sich jedoch nach einigen Jahren

durch den Einfluß der feuchten Atmosphäre und der Regenfälle der Anhydrit des Steinbruches oberflächlich erneut in Gips umgewandelt hatte, wurde erneut abgebaut. Auch heute sind die wirklichen Schadensursachen offenbar immer noch nicht allgemein bekannt, denn in dem offiziell käuflichen Führer ist auch noch 1976 bei J. G. Kirchner zu lesen: „Trotz vermutlich sehr sorgfältiger Erkundung des Baugrundes ist aber in diesem, insbesondere in dem sehr hohen Grundwasserspiegel, die Ursache für den späteren Einsturz der Kirche zu finden.“

Über fünfzig Natursteinarten beim Kölner Dom

Bei den wohl bekanntesten Bauwerken, die durch Sulfatreaktionen in ihrer Existenz bedroht sind, Akropolis und Kölner Dom, ist der zur Gipsbildung führende Schwefel jedoch nicht im Baumaterial vorgegeben. Die Ursachen für diese Schäden liegen in atmosphärischen Gasen und Stäuben, die auf die Baustoffe einwirken. Diese können aus der unmittelbaren Umgebung stammen, vielfach werden sie jedoch aus weiter entfernten Gebieten herantransportiert. Durch die Oxidation der schwefelhaltigen Gase zu schwefliger Säure und Schwefelsäure werden die kalkigen Gesteine angegriffen und in Gips übergeführt. Besonders

gefährdet sind dabei unter den mehr als 50 Natursteinarten, die am Kölner Dom verwandt worden sind, die kalkgebundenen, relativ grobkörnigen, hellen Keuper-Sandsteine, die u. a. von Schleitdorf bei Stuttgart, Heilbronn und Trier kommen (Bild 7). Heute werden die befallenen Partien mit Steinschutzmitteln behandelt, wobei es sich meist um Kieselsäureester handelt, die in Alkoholen oder Ketonen gelöst sind und nach der Hydrolyse durch ausfallende Kieselsäure eine Verkitzung des lockeren Gesteinsmaterials bewirken. Durch eine anschließende Hydrophobierung mit Hilfe von Produkten auf Silikon- oder Silanbasis werden die Gesteine dann so imprägniert, daß Wasser und damit auch Schwefelsäure nicht mehr von außen in das Material eindringen können, jedoch die im Gestein vorhandene Feuchtigkeit trotzdem entweichen kann. Aufgrund solcher Maßnahmen läßt sich der Verfall so lange aufhalten, bis die schadhafte Teile durch geeignete Gesteine erneuert worden sind. Als besonders widerstandsfähig gegen Umwelteinflüsse hat sich dabei der blasige Basalt von Londorf (Lungstein) im Vogelsberg erwiesen, aus dem auch die Gießener Marktaulen und zahlreiche andere Gebäude in Gießen erbaut worden sind und seit 1952 als Ersatzbaustoff für den Kölner Dom eingesetzt wird.

Die wichtigsten Gesteinsarten des Kölner Domes

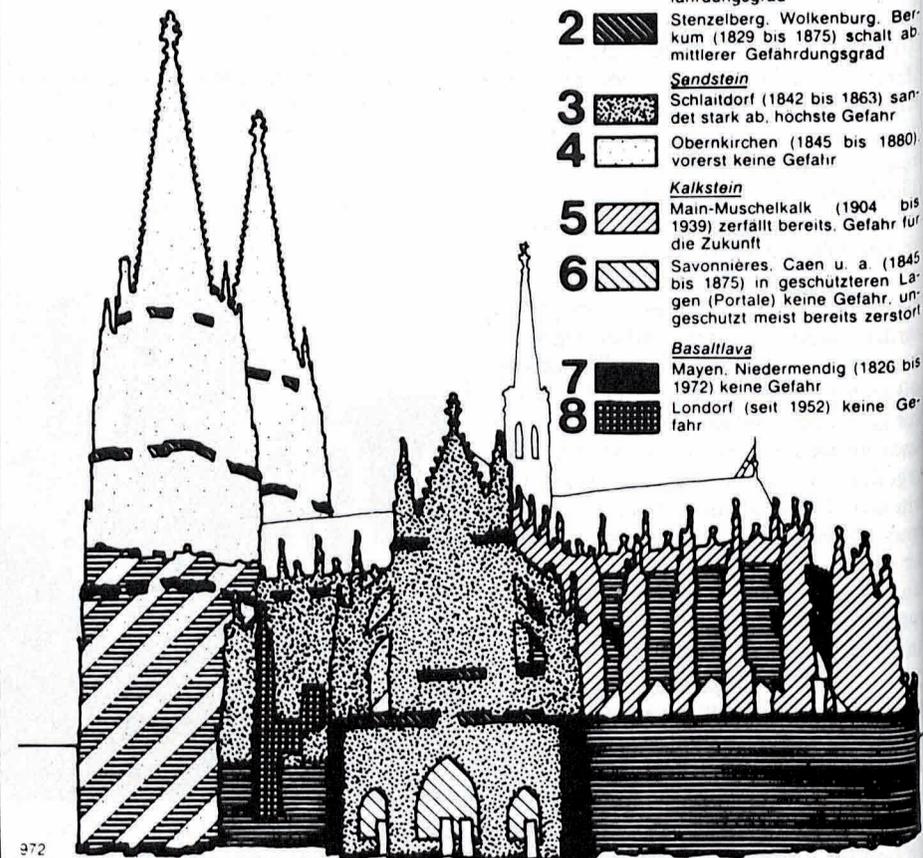


Bild 7: Die Gesteinsarten des Kölner Doms (Südseite, nach A. Wolf).