



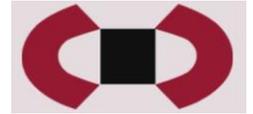
Institut für Diagnostik
und Konservierung an Denkmälern
in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de



Förderprojekt 34464/01 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Bericht HAL 30/2022

**Praxisorientierte Methodenentwicklung
zur frühzeitigen Detektion von
Wiederversalzungsprozessen
am Beispiel des Heiligen Grabes
der Stiftskirche St. Cyriakus in Gernrode**

Abschlussbericht

Berichterstattung:

Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.

Henning Kersten, Uwe Kalisch, Matthias Zötzl

Restaurierung und Konservierung von Stein, Diplomrestauratorin

Corinna Grimm-Remus

NIR- und Ramanspektroskopie: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart

Dr. Judit Zöldföldi

1.	Zusammenfassung	4
2.	Überblick über die Untersuchungsmethoden	5
3.	Untersuchungen an Probekörpern	6
3.1	Probekörper.....	6
3.1.1	Auswahl der Probekörper.....	6
3.1.2	Induzierte Versalzung von Probekörpern.....	7
3.2	Low-Tech Methoden.....	14
3.2.1	Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen.....	14
3.2.2	Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz.....	26
3.2.3	Ultraschalluntersuchungen.....	32
3.2.4	Direkte Beprobung.....	37
3.2.4.1	Mineralische „Dauerkompressen“ als Indikator.....	37
3.2.4.2	Schnelltest mittels Schwammkompressen.....	40
3.3	High-Tech Methoden.....	43
3.3.1	Aufgabenstellung und Auswahl der Messpunkte.....	43
3.3.2	Raman-Spektroskopie.....	43
3.3.3	Nah-Infrarot-Spektroskopie.....	44
3.3.4	Ergebnisse der Untersuchungen an Probekörpern.....	44
4.	Untersuchungen am Denkmal	49
4.1	Untersuchungen am Heiligen Grab der Stiftskirche St. Cyriacus in Gernrode.....	49
4.1.1	Historischer Überblick.....	49
4.1.2	Restaurierungsmaßnahmen im Vorfeld.....	50
4.1.3	Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen.....	54
4.1.4	Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz.....	56
4.1.5	Ultraschalluntersuchungen.....	57
4.1.6	Direkte Beprobung.....	57
4.1.6.1	Mineralische „Dauerkompressen“ als Indikator.....	57
4.1.6.2	Schnelltest mittels Schwammkompressen.....	59
4.2	Untersuchungen in der Krypta der Konradsburg bei Ermsleben.....	60
4.2.1	Historischer Überblick.....	61
4.2.2	Restaurierungsmaßnahmen im Vorfeld.....	63
4.2.3	Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen.....	66
4.2.4	Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz.....	68
4.2.5	Ultraschalluntersuchungen.....	72
4.2.6	Direkte Beprobung.....	74
4.2.6.1	Mineralische „Dauerkompressen“ als Indikator.....	74
4.2.6.2	Schnelltest mittels Schwammkompressen.....	76
5.	Gegenüberstellung der Laboruntersuchungen und der Untersuchungen am Denkmal..	78
6.	Fazit	79
7.	Öffentlichkeitsarbeit	90
8.	Literatur	90
9.	Anhang	92

1. Zusammenfassung

Bei zahlreichen Materialuntersuchungen, die zwischen 1995 und 2008 am Heiligen Grab durchgeführt wurden, konnten in vielen Bauteilen starke Belastungen mit leichtlöslichen Salzen nachgewiesen werden. Die Salzreduzierung der Oberflächen erfolgte im Rahmen von Restaurierungsarbeiten mit Hilfe von Kompressen. Diese Art der Entsalzung wirkt oberflächennah. Tiefere Bereiche werden nicht erreicht. Mit Hilfe permanent durchgeführter Raumklimamessungen wurden starke Schwankungen der Raumtemperatur und der Luftfeuchte im Kirchenschiff detektiert. Zeitweise kam es zu massiver Kondensatbildung. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der raumklimatischen Situation Salze wieder in Lösung gehen und erneut an die Oberflächen wandern. Zudem ist der Feuchteintrag über den Boden und den Kreuzgang nicht vollständig abgestellt. Dadurch ist ein hohes Risiko der Wiederversalzung gegeben.

Das Hauptziel des Projektes ist die frühzeitige Erkennung von Wiederversalzungsprozessen am Heiligen Grab mit Hilfe kostengünstiger innovativer Methoden. Hiermit soll die Notwendigkeit von Pflegemaßnahmen zeitlich genauer eingegrenzt und so ein weiterer Informationsverlust der Oberflächen verhindert werden. Ein weiteres Projektziel ist die Entwicklung eines, auch auf andere Objekte übertragbaren Baukastensystems für Restauratoren und Denkmalpfleger mit praxistauglichen 'Werkzeugen' und Methoden zur frühzeitigen Erkennung von Versalzungsprozessen. Durch die Erarbeitung kostengünstiger Monitoring-Konzepte sollen Anreize geschaffen werden, in der Folge von Restaurierungsmaßnahmen ein regelmäßiges Monitoring durchzuführen.

Dazu erfolgten zunächst zahlreiche Laboruntersuchungen an verschiedenen Probekörpern. Es wurde eine Methodik erprobt die verschiedenen Probekörper mit einer möglichst definierten Salzbelastung auszustatten.

An diesen, mit verschiedenen schadensrelevanten Salzen belasteten Probekörpern wurden dann die verschiedenen Untersuchungsverfahren erprobt. Leitfähigkeitsmessungen erfolgten bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten und Lufttemperaturen. Es wurde eine Methode entwickelt, die solche Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen äußeren Bedingungen besser vergleichbar macht. Bei bestimmten Materialien bzw. Schadsalzen konnte ein sehr empfindlicher Nachweis erfolgen.

Weiterhin wurden die salzbelasteten Oberflächen der Probekörper mit kurzweiligem UV-Licht zur Lumineszenz angeregt und gleichzeitig mit Hilfe von Langzeitaufnahmen fotografisch erfasst. Ein Vergleich der Aufnahmen kann visuell aber auch mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware erfolgen. Unter bestimmten Umständen konnte auch hier ein einfacher und sicherer Nachweis zunehmender Salzbelastung an Oberflächen erprobt werden.

Die Modifikation eines Ultraschallmesssystems zur Erfassung steigender Schadsalzkonzentrationen an Oberflächen konnte in ersten Schritten ebenfalls erfolgreich erprobt werden. Eine Zunahme des höherfrequenten Anteils des Ultraschallsignals mit steigender Salzbelastung des Untersuchungsmaterials konnte nachgewiesen werden.

Es erfolgte die Entwicklung eines innovativen mineralischen Kompressensystems als indirekte Untersuchungsmethode zum Salznachweis in der oberflächennahen Zone des Objektes. Dieses auch farblich anpassbare Kompressensystem konnte auf einer definierten Oberfläche und festzulegenden Zeiträumen auf dem Objekt, im Sinne einer „Opferschicht“, verbleiben und die mögliche Wiederversalzung aufnehmen. Ebenfalls wurde die Anwendung von Schwammkompressen als Schnelltest zu Detektion einer Salzbelastung an den Probekörpern getestet. Dadurch konnte aus mehreren Materialien das geeignete Schwammmaterial ermittelt werden.

Anschließend erfolgte die Anwendung der Untersuchungsmethoden am Heiligen Grab in der Stiftskirche St. Cyriakus in Gernrode und später auch noch zusätzlich in der Krypta der Konradsburg bei Ermsleben.

2. Überblick über die Untersuchungsmethoden

Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen

An der Oberfläche des zu untersuchenden Materials wird die elektrische Leitfähigkeit mit Hilfe eines Materialfeuchtemessgerätes erfasst. Um eine zuverlässige und reproduzierbare Ankopplung an die Oberfläche zu erreichen, müssen die Elektroden dieser Geräte optimiert werden. Hierzu kommen spezielle Gel-Elektroden oder auch Bürstenelektroden zum Einsatz. Sehr erfolgreich wurde ein speziell für diese Anwendungen konstruiertes Elektrodenpaar erprobt.

Zur Steigerung der Genauigkeit solcher Leitfähigkeitsmessungen erfolgen zahlreiche Einzelmessungen auf einer festgelegten Fläche mit anschließender Mittelwertbildung.

Während der Messungen sollen verschiedene Rahmenparameter verändert werden. So erfolgt die Erfassung der oberflächlichen Leitfähigkeit unter definierten klimatischen Bedingungen.

Auf der Basis dieser Messergebnisse erfolgt die Anfertigung von Referenzkurven um Messungen bei verschiedenen äußeren Bedingungen vergleichbar zu machen.

Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz

Im Projekt erfolgte die Beobachtung der Lumineszenz der Oberflächen in kurz- und langwelligem UV-Licht. In den Zwickeln zwischen den Mineralkörnern können so Kristallisationsprozesse von Schadsalzen frühzeitig sichtbar gemacht werden. Im Labormaßstab soll die Erfassung der Änderung der Lumineszenz definiert versalzter Oberflächen erfolgen. Durch fotografische Erfassung der Lumineszenz mit festgelegten Einstellungen und einem zusätzlichen Referenzmaterial können auch geringe Veränderungen der Lumineszenz dokumentiert werden. Die Auswertung dieser Abbildungen mit spezieller Bildanalysesoftware bietet eine weitere Verbesserung der Nachweismöglichkeiten.

Ultraschall

Die Frequenzanalyse breitbandiger Ultraschallimpulse wird in der sowohl in der Denkmalpflege als auch allgemein im Bauwesen zur Ermittlung materialtechnischer Kennwerte wie z.B. des dynamischen Elastizitätsmoduls eingesetzt. Dieses Verfahren soll so modifiziert werden, dass Aussagen über Kristallisationsprozesse von Schadsalzen möglich werden. Anhand der Dämpfung bzw. Zunahme Hochfrequenter Anteile des ermittelten Frequenzspektrums kann der Wiederversalzungsprozess charakterisiert werden. Dazu erfolgte die Erfassung der Frequenzspektren bei Oberflächen- und Durchschallungsmessungen zunächst an Probekörpern. Anschließend wurde ein Vergleich der Frequenzspektren in Abhängigkeit vom Grad der Versalzung durchgeführt, wobei eine Zunahme des hochfrequenten Anteils auf eine Salzanreicherung schließen lässt.

Direkte Beprobung

Im Rahmen des Projekts wurde die direkte Beprobung festgelegter Musterflächen optimiert. Ziel war es, oberflächennah kristallisierte Schadsalze mit Hilfe einer einfach zu handhabenden Methode zu beproben. Hierzu wurde die Beprobung von Oberflächen durch Schwammkompressen im Sinne eines Schnelltests entwickelt.

Anschließend erfolgte eine Laboranalytik, wie sie auch bei anderen Kompressenmaterialien üblicherweise angewendet wird. Diese Art der Beprobung soll auch Vergleichswerte für andere Messverfahren bieten.

Kompressen

Zusätzlich erfolgte die Entwicklung eines innovativen Kompressensystems als indirekte Untersuchungsmethode zum Salznachweis in der oberflächennahen Zone des Objektes. Dieses Kompressensystem konnte auf einer definierten Oberfläche und festzulegenden Zeiträumen auf dem Objekt, im Sinne einer „Opferschicht“, verbleiben und die mögliche Wiederversalzung aufnehmen. Die Komresse wurde dann quantitativ und qualitativ auf ihre Belastung hin untersucht. Die Kompressenmaterialien unterscheiden sich hier je nach Anwendung von bisherigen Kompressensystemen. So wurde zum Beispiel eine Anfälligkeit für Schimmelpilzbelastung Cellulose durch die Verwendung rein mineralischer Systeme erreicht. Eine ästhetische Beeinflussung des Objektes beim Verbleib der Komresse wurde durch individuelle farbliche Anpassung minimiert. Ihre Abnahme, auch auf geschädigten Untergründen, konnte rückstandslos und vollständig zerstörungsfrei erfolgen.

3. Untersuchungen an Probekörpern

3.1 Probekörper

Um definierte Salzbelastungen im Labormaßstab zu untersuchen, ist zunächst die Auswahl geeigneter Materialien für die Herstellung von Probekörpern bedeutsam. Für erste Untersuchungen wurde handelsüblicher, industriell hergestellter „Kalksandstein“ verwendet, da dieses feinkörnige Material eine hohe Homogenität und hohes Wasseraufnahmevermögen besitzt. Dadurch ist eine möglichst gleichmäßige Verteilung von Schadsalzen, auch mit hohen Konzentrationen im Probekörper möglich. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden dann Sandstein- und Kalksteinprobekörper verwendet. Diese Probekörper besitzen die Maße 25 x 15 x 4 cm. Die Oberfläche von 15 x 15 cm bietet ausreichend Fläche für die verschiedenen Laboruntersuchungen. Mit einer Höhe von 4 cm ist ebenso ausreichend Steighöhe für die verschiedenen Salzlösungen vorhanden.

3.1.1 Auswahl der Probekörper

Die eigentliche Praxisrelevanz wird durch die Untersuchung von Probekörpern aus Cottaer Sandstein und Freyburger Kalkstein erreicht.

Cottaer Sandstein wurde für die Herstellung definiert salzbelasteter Probekörper verwendet, da leichtlösliche Schadsalze bei diesem Material ein besonderes Schadpotential besitzen. In der Praxis sind zahlreiche Schäden zu beobachten. Das Gestein wurde und wird regional und überregional im Denkmalbereich häufig verwendet.

Freyburger Kalkstein wurde als regionales Kalksteinmaterial, mit den entsprechenden Eigenschaften ausgewählt, dass zudem dem an der Westwand des Heiligen Grabes verwendeten Materials möglichst nahe kommt.

Um das Wasseraufnahmevermögen der Materialien zu charakterisieren erfolgte die Bestimmung des W-Wertes nach 60 Minuten.

Tab 1: Bestimmung der Wasseraufnahme der verwendeten Probekörper

	Cottaer Sandstein	Freyburger Kalkstein
Masse trocken [g]	2363,84	2278,56
Grundfläche in [mm²]	30000,00	29000,00
Masse nach 60 min [g]	2427,88	2349
WA Gesamt in [g]	64,04	70,44
W-Wert 60min in kg/m²·√h	2,13	2,43

3.1.2 Induzierte Versalzung von Probekörpern

Um die verschiedenen Untersuchungen im Labormaßstab durchführen zu können, ist eine Herstellung von definiert salzbelasteten Probekörpern Voraussetzung. Für erste Versuche kam ein handelsüblicher homogener Kalksandstein zum Einsatz. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen folgten dann die wirklich denkmalrelevanten Probekörper aus Cottaer Sandstein und Feyburger Kalkstein.

Um einen Praxisbezug der Laborversuche zu gewährleisten, wurden die häufig anzutreffenden Schadsalze Kaliumnitrat und Magnesiumsulfathydrat verwendet. Für Lumineszenzuntersuchungen an salzbelasteten Probekörpern wurde zusätzlich das ebenfalls praxisrelevante Schadsalz Thenardit (Na₂SO₄) eingesetzt.

Für die Salzbeaufschlagung wurde eine Fläche des Probekörpers in einer bestimmten Zeit mit einer definiert konzentrierten Salzlösung befeuchtet. Durch kapillaren Aufstieg bis zu einer bestimmten Höhe wird ein definiertes Volumen des Probekörpers mit der entsprechenden Salzlösung getränkt. Anhand der gemessenen Gewichtszunahme des Probekörpers, der eingewogenen Salzmenge und der vorher berechneten Dichte der Salzlösung kann die eingebrachte Salzmenge bzw. die Menge bestimmter eingebrachter Ionen pro Volumeneinheit berechnet werden. Somit enthält der Probekörper eine definierte Salzbelastung.

Da Lösungs-, Migrations- und Rekristallisationsprozesse innerhalb des Probekörpers nur schwer kontrollierbar sind, wurde in der ersten Projektphase entschieden, dass der Salztransport an die Oberfläche eines Materials durch die Herstellung verschieden stark belasteter Probekörper nachgestellt werden soll. Die angestrebten Salzkonzentrationen orientieren sich an den Vorgaben des WTA-Merkblatts „Mauerwerksdiagnostik“. Alle nachfolgenden Analysen und Messungen wurden an diesen Probekörpern vorgenommen.

Methodik:

Zuerst erfolgt die Bestimmung des Volumens des Probekörpers. Da es sich bei den untersuchten Probekörpern ausschließlich um quaderförmige Körper handelt, kann das Volumen einfach anhand der gemessenen Seitenlängen bestimmt werden.

Um eventuell enthaltene Feuchtigkeit zu entfernen werden die Probekörper im Trockenschrank bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Direkt nach dem Abkühlvorgang wird die Masse der Probekörper mit Hilfe einer Laborwaage ermittelt.

Anhand der vorher bestimmten Messwerte, kann nun die Trockendichte des Probekörpers berechnet werden.

Anschließend wird der Probekörper mit der größten Fläche nach unten wenige mm tief in ein Wasserbad gestellt. Dabei wird der Körper auf schmalen Stegen positioniert, so dass die entsprechende Lösung von unten durch die Kapillarkräfte frei eindringen kann. Nach ca. 1h wird die Steighöhe der Flüssigkeit gemessen. Da diese meist nicht ganz gleichmäßig ist, erfolgt die Bestimmung eines Mittelwertes. Die Trocknung des Probekörpers erfolgt langsam, bei Raumtemperatur mit der befeuchteten Seite nach unten. So soll einer Anreicherung des Salzes an der Oberfläche entgegengewirkt werden.



Abb. 1: Behälter zur Herstellung definiert salzbelasteter Probekörper mit Stegen zur Auflage der Probekörper



Abb. 2: Behälter zur Herstellung definiert salzbelasteter Probekörper mit Salzlösung und Probekörper aus Cottaer Sandstein



Abb. 3: Mit Salzlösung durch kapillaren Aufstieg befeuchteter Probekörper aus Cottaer Sandstein

Weitere wichtige Arbeitsschritte zur Ermittlung der nötigen Reagenzien für die Einstellung bestimmter Ionengehalte sind:

- anhand der Steighöhe des Wassers das befeuchtete Volumen berechnen
- Masse des befeuchteten Probekörpers bestimmen, Masse des trockenen Probekörpers subtrahieren und so die Masse der eingedrungenen Flüssigkeit berechnen
- anhand des befeuchteten Volumens und der Dichte des trockenen Probekörpers die Masse des befeuchteten Volumens im trockenen Zustand berechnen
- anhand der Masse des befeuchteten Volumens im trockenen Zustand die Massen berechnen, die den angestrebten Ionengehalten entsprechen (z.B. 0,1%, 0,5%, 1% usw.)
- Massen der benötigten Salze berechnen: anhand des Verhältnisses der Molmassen von An- und Kationen die Gesamtmasse des Salzes berechnen, das den Massen der angestrebten Ionengehalte entspricht
- für die Versalzung notwendige Lösung herstellen

Tab. 2: Zur definierten Versalzung von Probekörpern hergestellte Magnesiumsulfat-Lösungen

	PK_01/11/21	PK_02/12/22	PK_03/13/23	PK_04/14/24
Einwaage $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g]	395	252,8	168,1	84,3
Einwaage H_2O [g]	305	357	406,2	453,7
Volumen der Lösung [cm^3]	536	500	500	500
Dichte der Lösung [g/cm^3]	1,31	1,22	1,15	1,08

Tab. 3: Zur definierten Versalzung von Probekörpern hergestellte Kaliumnitrat-Lösungen

	PK_05/15/25	PK_06/16/26	PK_07/17/27	PK_08/18/28
Einwaage KNO_3 [g]	106,8	53,6	32,1	10,66
Einwaage H_2O [g]	456,6	479,2	486,6	494,1
Volumen der Lösung [cm^3]	500	500	500	500
Dichte der Lösung [g/cm^3]	1,13	1,07	1,04	1,01

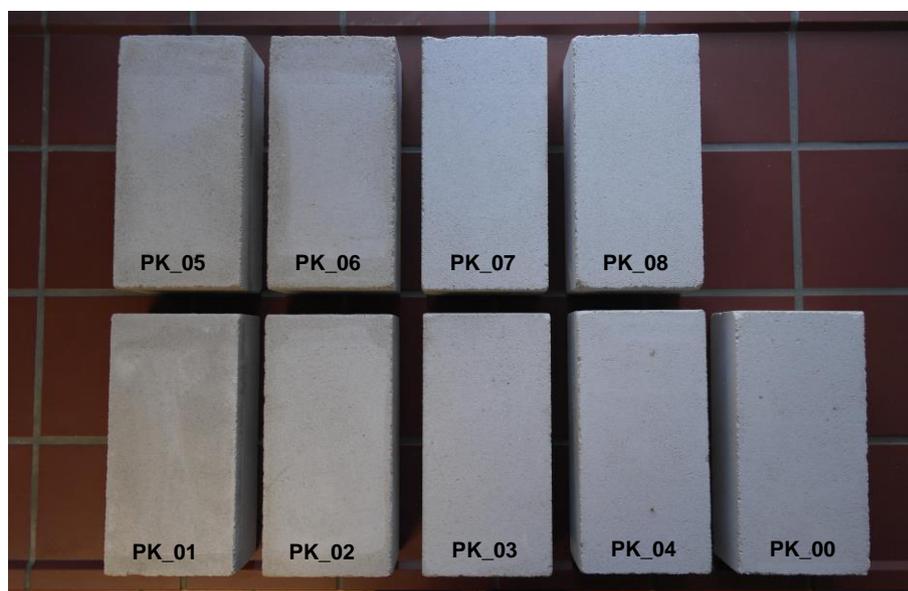


Abb. 4: Handelsüblicher „Kalksandstein“ mit verschiedenen Salzbelastungen; die angegebenen Gehalte entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Anionen; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: PK_01: >2% Sulfat, PK_02: 1,5% Sulfat, PK_03: 1% Sulfat, PK_04: 0,5% Sulfat; KNO_3 : PK_05: 1% Nitrat, PK_06: 0,5% Nitrat, PK_07: 0,3% Nitrat, PK_08: 0,1% Nitrat, PK_00: unbelastet

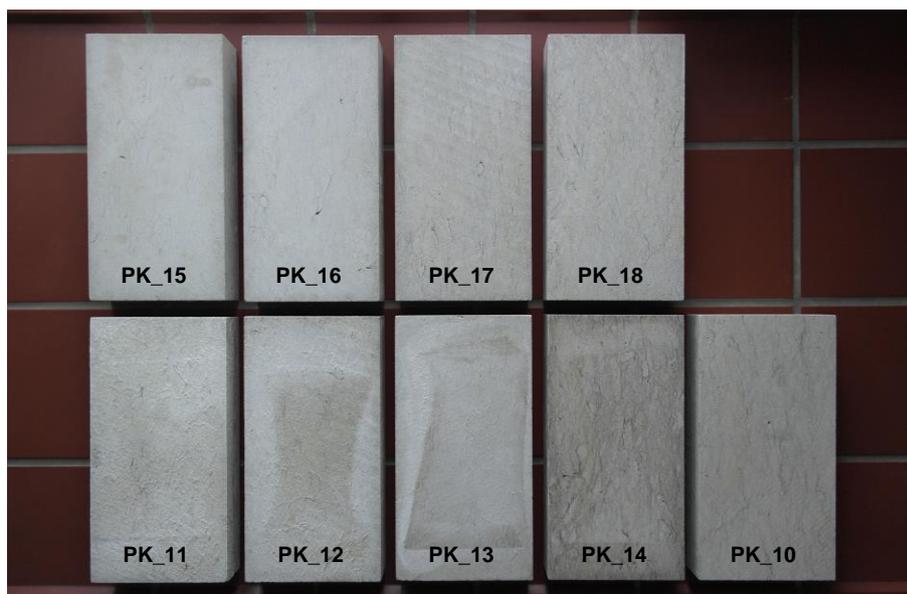


Abb. 5: Cottaer Sandstein mit verschiedenen Salzbelastungen; die angegebenen Gehalte entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Anionen; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: PK_11: >2% Sulfat, PK_12: 1,5% Sulfat, PK_13: 1% Sulfat, PK_14: 0,5% Sulfat; KNO_3 : PK_15: 1% Nitrat, PK_16: 0,5% Nitrat, PK_17: 0,3% Nitrat, PK_18: 0,1% Nitrat, PK_10: unbelastet



Abb. 6: Freyburger Kalkstein mit verschiedenen Salzbelastungen; die angegebenen Gehalte entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Anionen; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: PK_21: >2% Sulfat, PK_22: 1,5% Sulfat, PK_23: 1% Sulfat, PK_24: 0,5% Sulfat; KNO_3 : PK_25: 1% Nitrat, PK_26: 0,5% Nitrat, PK_27: 0,3% Nitrat, PK_28: 0,1% Nitrat, PK_20: unbelastet

Tab. 4: Übersicht über die angestrebten Anionengehalte aller Proberkörper

Bezeichnung	Material	Salz	Berechneter Anionengehalt [M%]
PK_00	Kalksandstein	unbelastet	-
PK_01	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%
PK_02	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%
PK_03	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%
PK_04	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%
PK_05	Kalksandstein	KNO ₃	1,0%
PK_06	Kalksandstein	KNO ₃	0,5%
PK_07	Kalksandstein	KNO ₃	0,3%
PK_08	Kalksandstein	KNO ₃	0,1%
PK_09/1	Kalksandstein	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	0,5%
PK_09/2	Kalksandstein	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1,0%
PK_10	Cottaer Sandstein	unbelastet	-
PK_11	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%
PK_12	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%
PK_13	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%
PK_14	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%
PK_15	Cottaer Sandstein	KNO ₃	1,0%
PK_16	Cottaer Sandstein	KNO ₃	0,5%
PK_17	Cottaer Sandstein	KNO ₃	0,3%
PK_18	Cottaer Sandstein	KNO ₃	0,1%
PK_20	Freyburger Kalkstein	unbelastet	-
PK_21	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%
PK_22	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%
PK_23	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%
PK_24	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%
PK_25	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	1,0%
PK_26	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	0,5%
PK_27	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	0,3%
PK_28	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	0,1%

Tab. 5: Laboranalysen der Probekörper aus Cottaer Sandstein und Freyburger Kalkstein

Bezeichnung	Material	Salz	Analysierter Anionengehalt [M%] 0-1cm
PK_10	Cottaer Sandstein	unbelastet	SO ₄ ²⁻ : 0,00285 NO ₃ ⁻ : 0,00149
PK_11	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 1,3
PK_12	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 0,75
PK_13	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 0,93
PK_14	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 0,29
PK_15	Cottaer Sandstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,69
PK_16	Cottaer Sandstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,26
PK_17	Cottaer Sandstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,16
PK_18	Cottaer Sandstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,076
PK_20	Freyburger Kalkstein	unbelastet	SO ₄ ²⁻ : 0,00436 NO ₃ ⁻ : 0,00116
PK_21	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 1,8
PK_22	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 1,2
PK_23	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 0,82
PK_24	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	SO ₄ ²⁻ : 0,36
PK_25	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,95
PK_26	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,42
PK_27	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,099
PK_28	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	NO ₃ ⁻ : 0,086

Fazit:

Um die angestrebten Ionengehalte zu überprüfen, wurden nach dem Abschluss aller weiteren Untersuchungen an den Probekörpern Bohrmehlproben in den Tiefenstufen 0-1 cm und 1-2,5 cm entnommen und die Anionengehalte im Eluat mit der Ionenspektroskopie analysiert. Anhand der Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass die angestrebten Ionengehalte circa in Größenordnungen erreicht wurden. Bei den Probekörpern aus Freyburger Kalkstein ist die beste Annäherung an das Versalzungsziel, besonders bei den höheren Gehalten erfolgt, wobei alle Gehalte immer leicht unter den Vorgaben liegen. Bei den Probekörpern aus Cottaer Sandstein liegen die nachgewiesenen Ionengehalte z.T. deutlich unter den Vorgaben. Folgende Umstände könnten für diese Abweichungen verantwortlich sein:

- Migration und Anreicherung der Salze hin zu allen Oberflächen des Probekörpers – dieser Effekt könnte wiederum beim feinporösen Sandstein eine besondere Rolle spielen
- zu geringer Salzeintrag, besonders bei dem feinporösen Sandstein, aufgrund der hohen Viskosität der höher konzentrierten Salzlösungen und der dadurch verringerten Kapillarwirkung
- zu geringer Salzeintrag aufgrund der hohen Dichte höher konzentrierter Salzlösungen und der stärker wirkenden gravitativen Komponente

- ungleichmäßige Verteilung der Salze in den Probekörpern aufgrund verschiedener Inhomogenitäten des Materials

Direkte Oberflächenbelastungen mit Effloreszenzen können mit der Methode nicht bestimmt werden.

3.2 Low-Tech Methoden

3.2.1 Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen

Messverfahren

Das verwendete Messverfahren beruht auf der elektrischen Leitfähigkeit. Sie ist ein Maß für die Feuchtigkeit eines Stoffes und das Vorhandensein von Ladungsträgern zwischen zwei Elektroden. Bei konstanter Feuchtigkeit ist somit der Gehalt eines Stoffes an leichtlöslichen Salzen die entscheidende Einflussgröße.

Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der meisten bauschädlichen Salze ist die Leitfähigkeit des kontaminierten Stoffes im trockenen Zustand von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Durch die Anlagerung von Wassermolekülen an die vorhandenen Salze entsteht ein Elektrolyt der den elektrischen Leitungsvorgang ermöglicht. Dies erfolgt besonders stark beim Erreichen der entsprechenden Deliqueszenzfeuchte der Salze und führt bis zu vollständigen Lösung. Aber auch unterhalb dieser Feuchte lagern sich Wassermoleküle an und beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit des salzbelasteten Materials. Demzufolge ist die Leitfähigkeit eines trockenen Materials neben dem Salzgehalt zusätzlich von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig.

Da sich im Verlauf der Untersuchungen außerdem eine Temperaturabhängigkeit der Messergebnisse zeigte, ist davon auszugehen, dass eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der absoluten bzw. spezifischen Luftfeuchtigkeit besteht.

Die Erfassung der Leitfähigkeit erfolgte mit dem Holz-/Materialfeuchtemessgerät hygrotest 6500 der Firma Testo als dimensionslose Größe.



Abb. 7: Holz-/Materialfeuchtemessgerät hygrotest 6500

Die Messung der Leitfähigkeit wurde mit verschiedenen Gerätespezifischen Einstellungen durchgeführt. Die in den nachfolgenden Diagrammen verwendeten Kurvenbezeichnungen 2/1 und 8/1 stehen für bestimmte Schalterstellungen am Messgerät, die verschiedene Messbereiche zu Folge haben.

Tab. 6: Einstellungen am Messgerät hygrotest 6500 und die daraus resultierenden Messbereiche

Einstellung Schalter 1	Einstellung Schalter 2	Messbereich
8	1	0-155
2	1	0-200

Anfangs wurden die Messungen mit beiden Einstellungen durchgeführt, sie beinhalten allerdings das gleiche Ergebnis. Aufgrund des größeren Messbereiches hat sich die Einstellung 2/1 als praktikabler erwiesen und wurde dann für alle folgenden Leitfähigkeitsmessungen ausschließlich verwendet.

Bei dem Einsatz anderer Messgerätetypen muss natürlich im Vorfeld der Messungen die Suche nach den passenden Einstellungen und eine Eichung erfolgen.

Da zur Erfassung von Wiederversalzungsprozessen ausschließlich vergleichende Messungen nötig sind, ist die Messung einer realen physikalischen Größe nicht erforderlich. Die Leitfähigkeit des salzbelasteten Materials wurde bei verschiedenen relativen Luftfeuchten erfasst.

Konstruktion der Elektroden

Zu Beginn der Leitfähigkeitsuntersuchungen stand die Frage nach der Ankopplung der elektrischen Kontakte an die zu untersuchende Materialoberfläche. Dazu mussten geeignete Elektroden konstruiert werden.

Erste Versuche erfolgten mit Gelelektroden aus dem medizinischen Bereich. An relativ intakten Oberflächen wiesen sie eine sehr gute Haftung auf. Entsprechend schlecht war dadurch jedoch die Wiederablösbarkeit dieser Elektroden. Da die Leitfähigkeit der Elektroden auf im Gel eingelagerten Salzionen basiert, verließen nach dem Entfernen der Gelelektroden Salz- bzw. Gelreste auf den untersuchten Oberflächen. Dadurch ist ein Einsatz auf empfindlichen Denkmaloberflächen nicht möglich. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Einsatz dieser Art von Elektroden im Rahmen des Projektes nicht weiter verfolgt.

Anstelle dessen wurde das Prinzip von Bürstenelektroden aufgegriffen. Um Elektroden zu konstruieren, die für empfindliche Denkmaloberflächen einsetzbar sind, erschienen kleine Messing-Topfbürsten aus dem Heimwerkerbereich geeignet. Die Vielzahl der feinen Drähte gewährleistet einen sicheren elektrischen Kontakt. Die Verwendung von Messing kann aufgrund seiner relativ geringen Härte Beschädigungen an empfindlichen Oberflächen verhindern. Mit Hilfe von Spiralfedern wird eine reproduzierbare Andruckkraft erzeugt, die sehr wichtig für reproduzierbare Messergebnisse ist.

Die Messingbürsten wurden zunächst aufgrund der guten Isolationseigenschaften an einer Konstruktion aus Glasstäben befestigt. Im Verlauf der Untersuchungen wurde diese Konstruktion modifiziert, anstelle der Glasstäbe kam ein Vierkant-Kunststoffprofil zum Einsatz. Für dieses Messverfahren sind die isolierenden Eigenschaften mit denen der Glasstäbe vergleichbar.

Mit Hilfe der Konstruktion sind die Messingbürsten in einem festen Abstand von 160 mm auf die zu untersuchende Oberfläche aufzusetzen. Die Konstruktion wird so stark angedrückt, bis die Spiralfedern an den Bürsten komplett eingefedert sind. Dadurch wird eine reproduzierbare Andruckkraft erzeugt und der Messwert kann am Messgerät abgelesen werden.

Bei den verschiedenen Leitfähigkeitsmessungen konnte festgestellt werden, dass die konstruierten Elektroden eine äußerst zuverlässige Ankopplung an die zu untersuchende Materialoberfläche ermöglichen. Dazu erfolgte der Vergleich verschiedener Nullmessungen an den Probekörpern aus Cottaer Sandstein und Freyburger Kalkstein. Alle ermittelten Messwerte weichen lediglich um maximal 2,6% voneinander ab.

Tab. 7: Mit dem Elektrodenpaar Erzeugte Nullwertmessungen

Bezeichnung Probekörper	Leitfähigkeit					
	Messung im Oktober 2019			Messung im März 2022		
	RH 45%	RH 70/80%	RH 85%	RH 45%	RH 70/80%	RH 85%
PK_10	11,6	16,5	16,2	11,7	16,2	16,0
PK_20	12,4	11,7	11,8	12,6	11,6	12,1

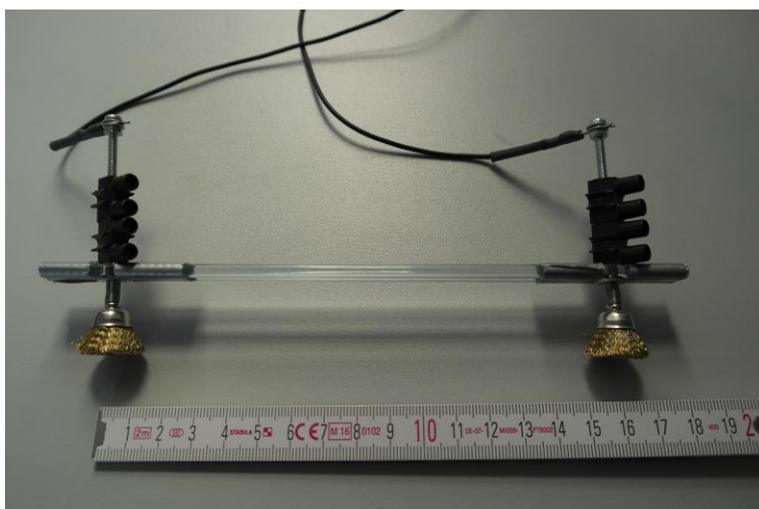


Abb. 8: Konstruierte Bürstenelektroden mit definiertem Abstand; die Befestigung der Elektroden erfolgt aufgrund der geringen Leitfähigkeit mit Hilfe von Glasstäben

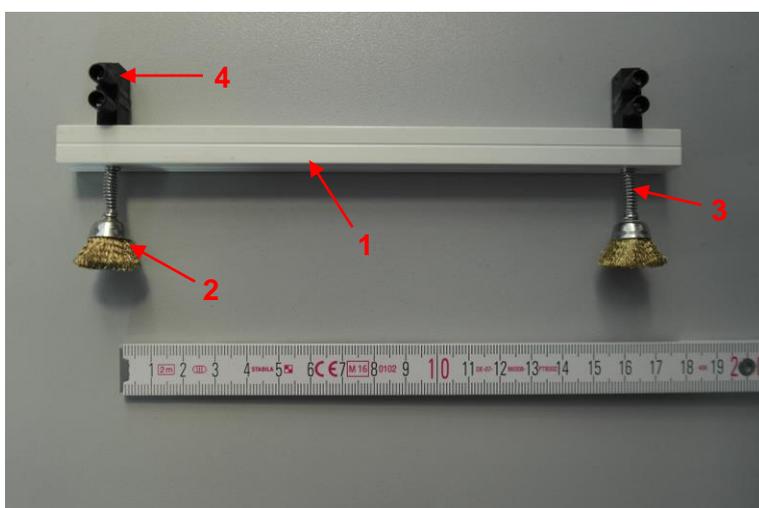


Abb. 9: Überarbeitete Konstruktion der Bürstenelektroden; die Befestigung der Elektroden erfolgte diesmal mit Hilfe eines Kunststoffprofils; die Federn an den Bürsten sorgen für eine reproduzierbare Andruckkraft; Kunststoff-Vierkantprofil (1), Messing-Topfbürste (2), Spiralfeder (3), Lüsterklemme zum Anschluss eines Kabels (4)

Untersuchung der Probekörper

Zunächst wurden alle Leitfähigkeitsmessungen an den Probekörpern aus Kalksandstein durchgeführt. Vor allem bei denen mit KNO_3 (Nitrokalit) belasteten Probekörpern ist eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Salzkonzentration und höheren Raumluftfeuchten zu beobachten. Besonders deutlich fallen die Schritte zwischen unbelastet, 0,1% und 0,3% Nitratgehalt aus (PK_unbel., PK_08, PK_07). Somit ist dieses Messverfahren sehr gut in der Lage bereits geringe Konzentrationsanstiege von Nitraten an Oberflächen deutlich nachzuweisen.

An Sand- und Kalkstein Probekörpern erfolgte ebenfalls die Untersuchung der Leitfähigkeit. An den feinkörnigen, relativ homogenen Probekörpern aus Cottaer Sandstein wurden ähnliche Ergebnisse wie bei Kalksandstein beobachtet. Auch hier lässt sich eine klare Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Grad der Versalzung bei vergleichbaren Luftfechtigkeiten nachweisen. Abweichend davon, sind die Messergeb-

nisse bei den Probekörpern aus Freyburger Kalkstein schwerer zu interpretieren. Hier spielt die weniger homogene, aufgrund der z.T. größeren Hohlräume weniger kapillar aktive Struktur dieses Kalksteins eine wichtige Rolle.

Bei allen Probekörpern wurde die Leitfähigkeit bei verschiedenen Raumluftfeuchten gemessen. Geringe Luftfeuchten wurden teilweise durch das Einbringen einer übersättigten Salzlösung, zusammen mit den Probekörpern in einen abgeschlossenen Behälter erzeugt. Andere Luftfeuchten wurden in verschiedenen Räumen, zu verschiedenen Jahreszeiten erreicht.

Von besonderer praktischer Bedeutung sind Luftfeuchten ab 70% aufwärts, da diese vielfach in nicht beheizten Räumen oder Gebäuden auftreten und hier kritische Salzulagerungsprozesse beginnen.

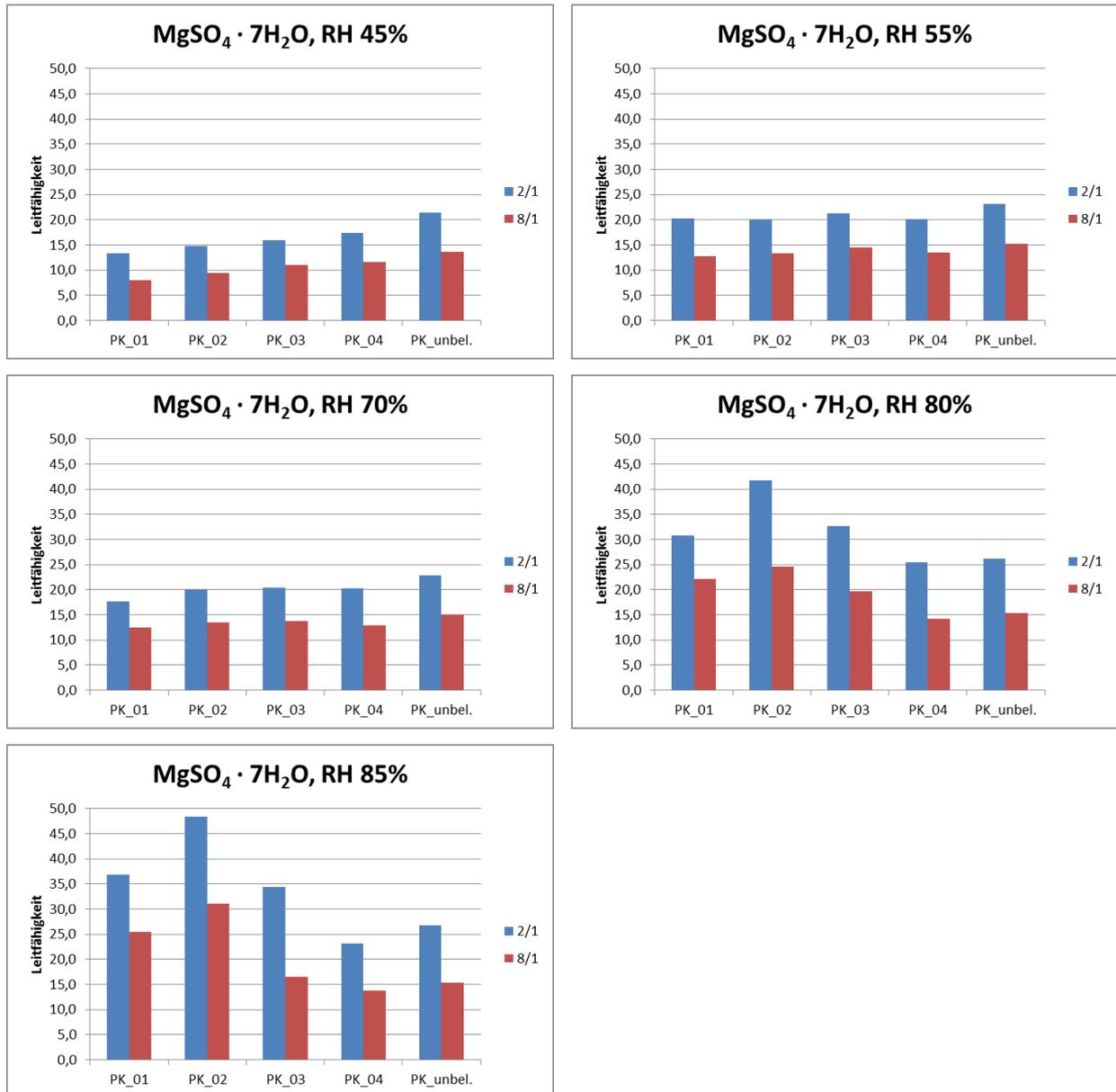


Abb. 10: Änderung der Leitfähigkeit mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der relativen Raumluftfeuchte; Die beiden Datenreihen 2/1 (blau) und 8/1 (rot) ergeben sich lediglich aus zwei verschiedenen Einstellungen des Leitfähigkeitsmessgerätes und beziehen sich auf ein und dieselbe Messung. Aufgrund der deutlicheren Unterscheidbarkeit der Messwerte wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur noch die Messwerte mit der Einstellung 2/1 (blau) verwendet.

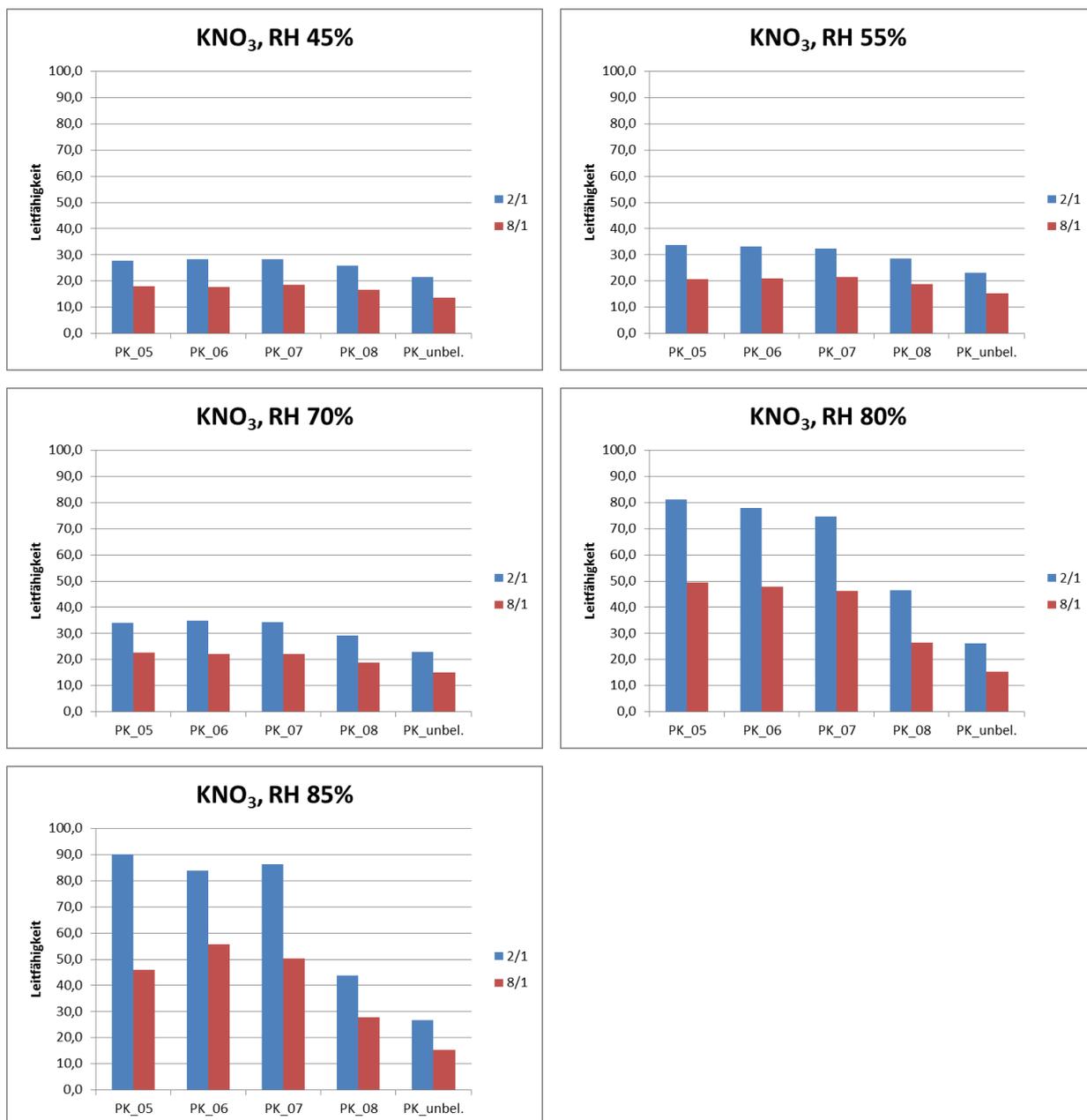


Abb. 11: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der relativen Raumluftfeuchte

Ein Ziel der Untersuchungen ist, Messungen mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen vergleichbar zu machen. Bei genauerer Betrachtung der obigen Säulendiagramme fällt auf, dass eine Abhängigkeit der Messwerte allein von der relativen Luftfeuchte nur bedingt gegeben ist (z.B. vergleich KNO₃, RH 55% und KNO₃, RH 70%). Gerade zu Beginn des kritischen Luftfeuchtebereichs bei ca. RH 70% ist noch kein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeitswerte zu erkennen.

Deshalb wurde im nächsten Schritt aus der relativen Luftfeuchte und der, bei der Messung herrschenden Temperatur die spezifische Luftfeuchte in g (Wasser)/kg (Luft) mit Hilfe eines Mollier-h,x-Diagramms ermittelt. Die Darstellung der Messreihen erfolgte nun in Abhängigkeit von der spezifischen Luftfeuchte.

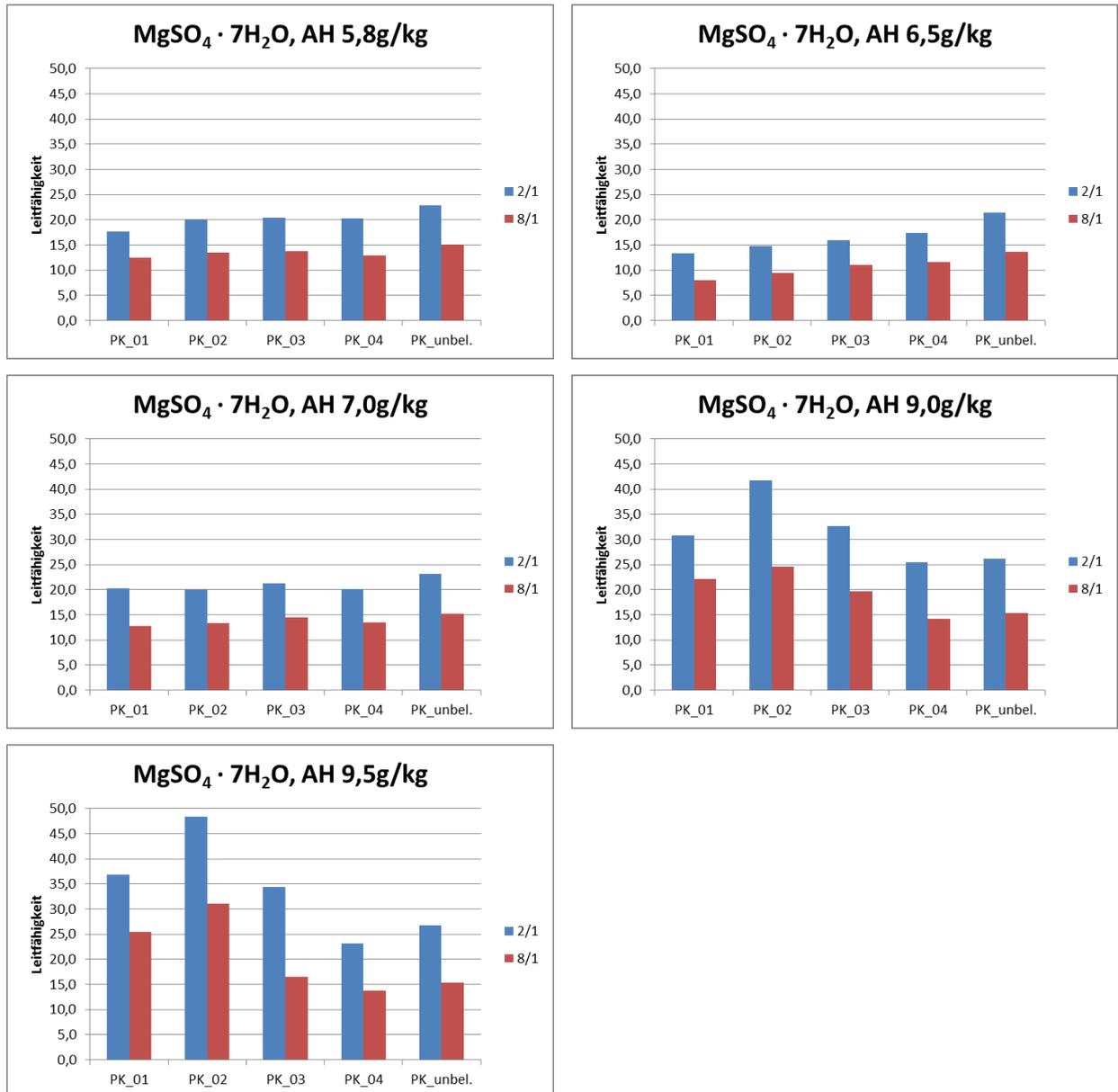


Abb. 12: Änderung der Leitfähigkeit mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der spezifischen Raumluftfeuchte

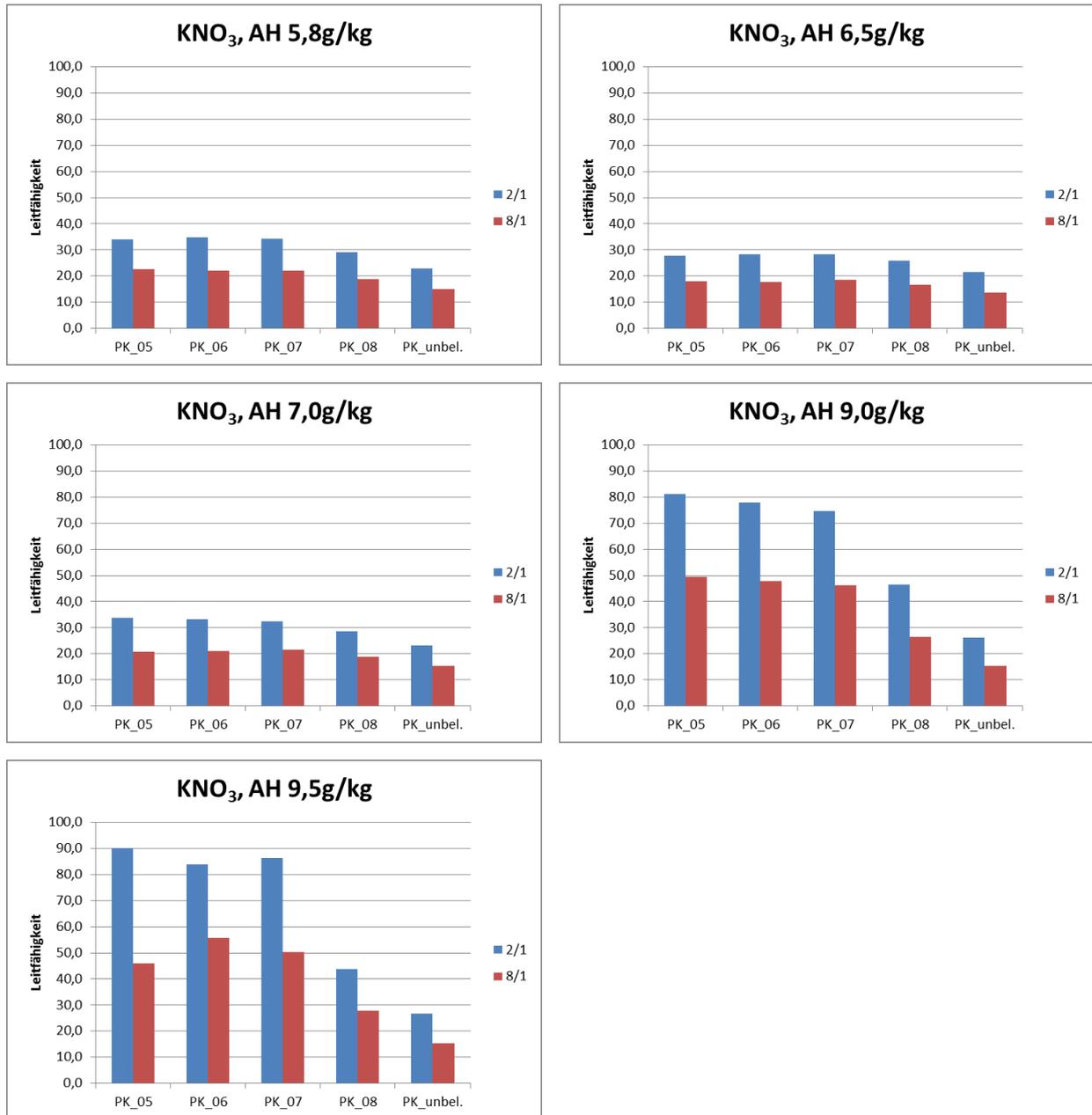


Abb. 13: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO_3 (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der spezifischen Raumlufteuchte

Auch die Abhängigkeit der Messwerte von der spezifischen Raumlufteuchte ist nicht klar erkennbar (z.B. vergleiche KNO_3 , AH 5,8g/kg, KNO_3 , AH 6,5g/kg und KNO_3 , AH 7,0g/kg). Da aber offensichtlich Abhängigkeiten von beiden Größen vorhanden sind, wird eine neue, theoretische Größe eingeführt, die das Produkt von relativer und spezifischer Raumlufteuchte darstellt. Werden die Messwerte in Anhängigkeit zu dieser neuen Größe gebracht, ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang.

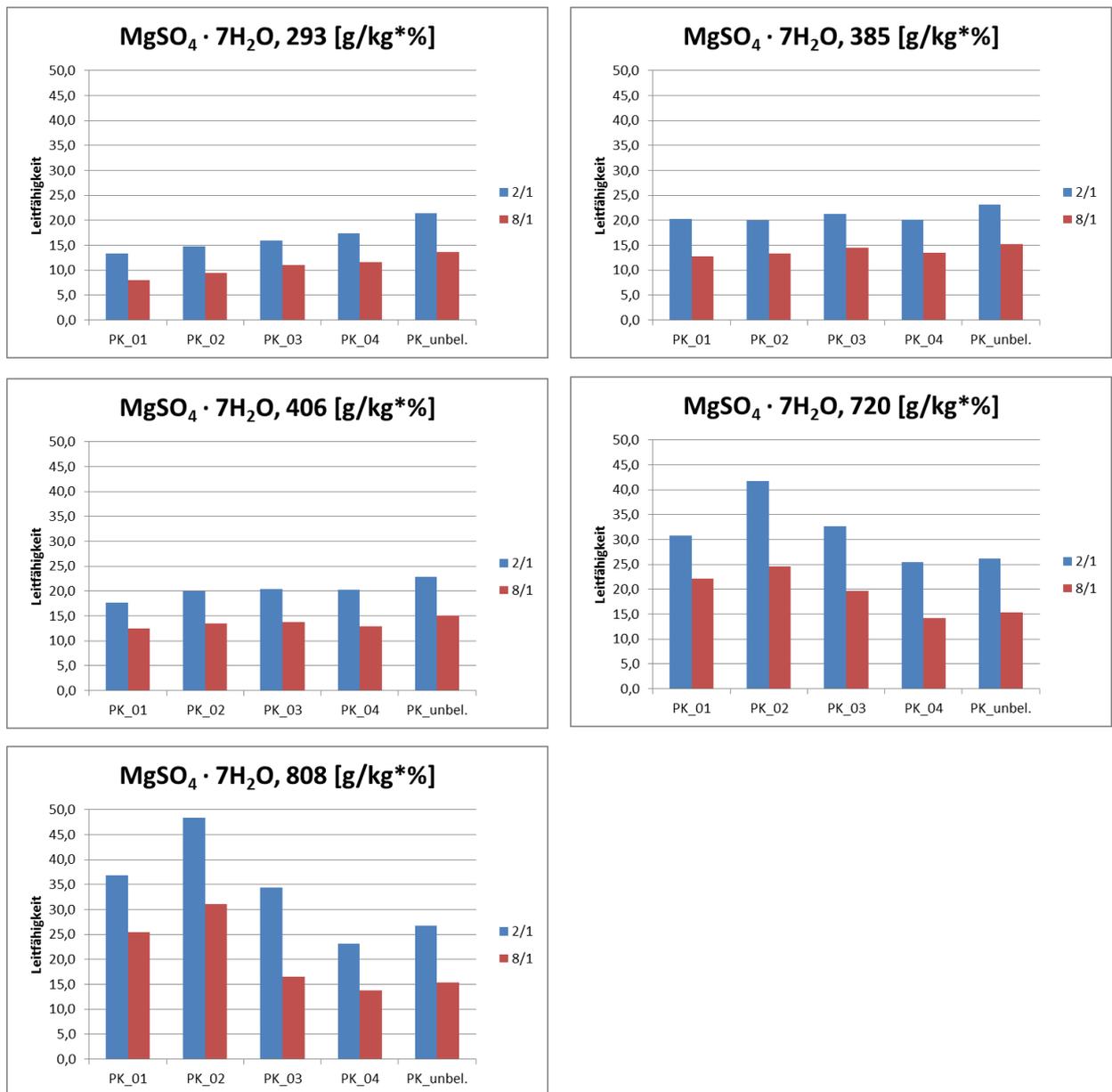


Abb. 14: Änderung der Leitfähigkeit mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit vom Produkt der relativen und der spezifischen Raumluftfeuchte

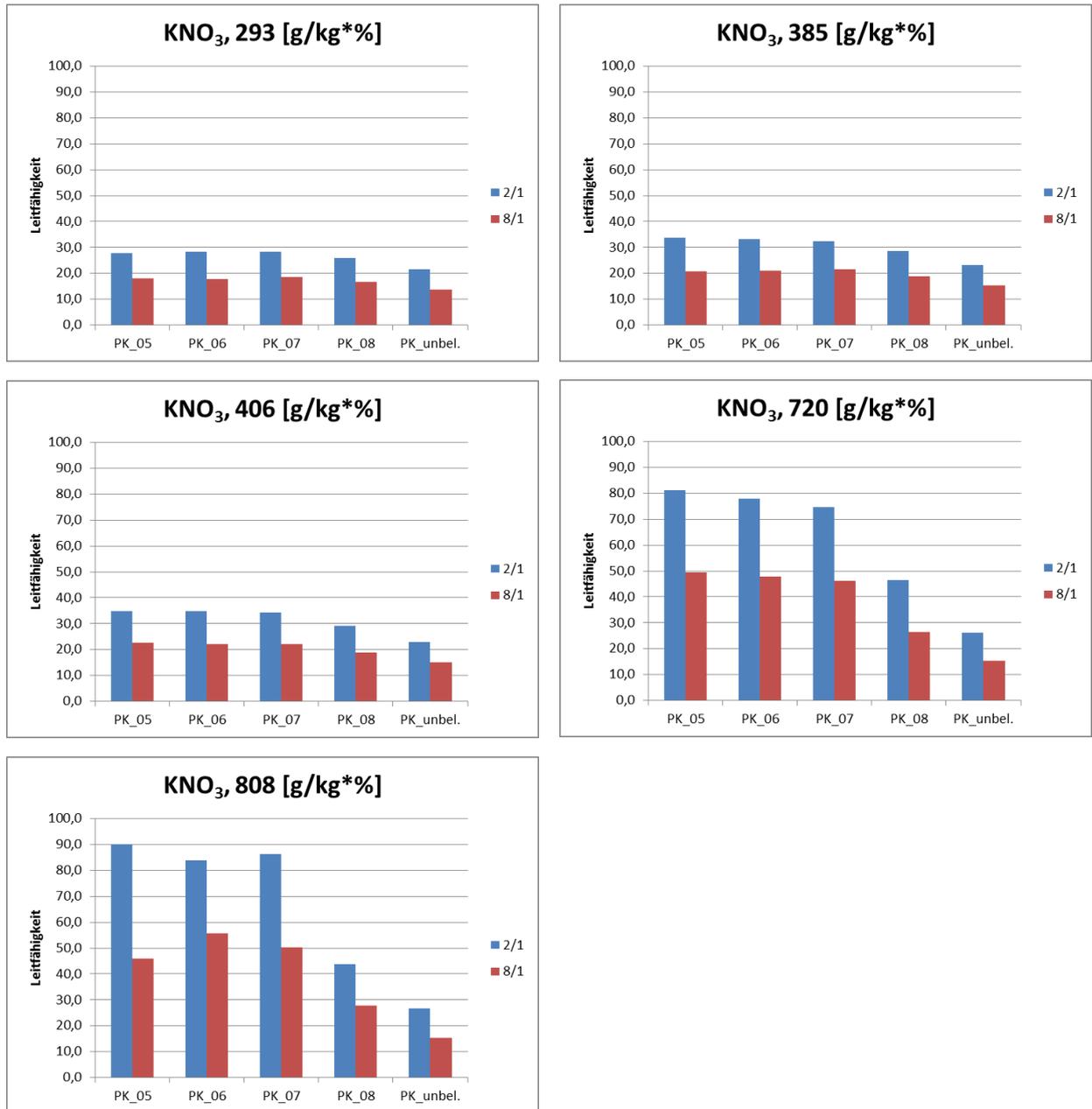


Abb. 15: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit vom Produkt der relativen und der spezifischen Raumluftheuchte

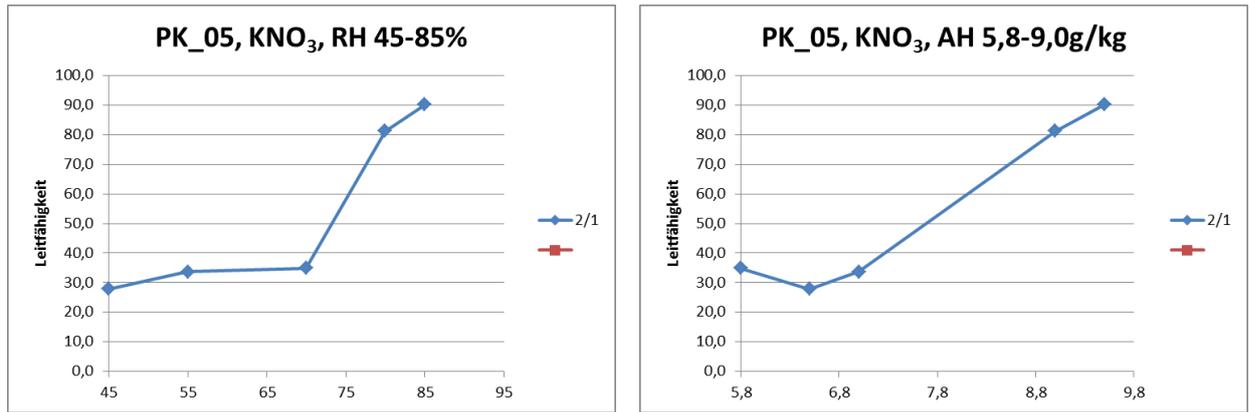


Abb. 10 Leitfähigkeit des mit 1% KNO₃ (Nitrokalit) belasteten Probekörpers aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der relativen Raumluftheuchte (links) und der spezifischen Raumluftheuchte (rechts); der Zusammenhang weist einen irregulären, nichtlinearen Verlauf auf.

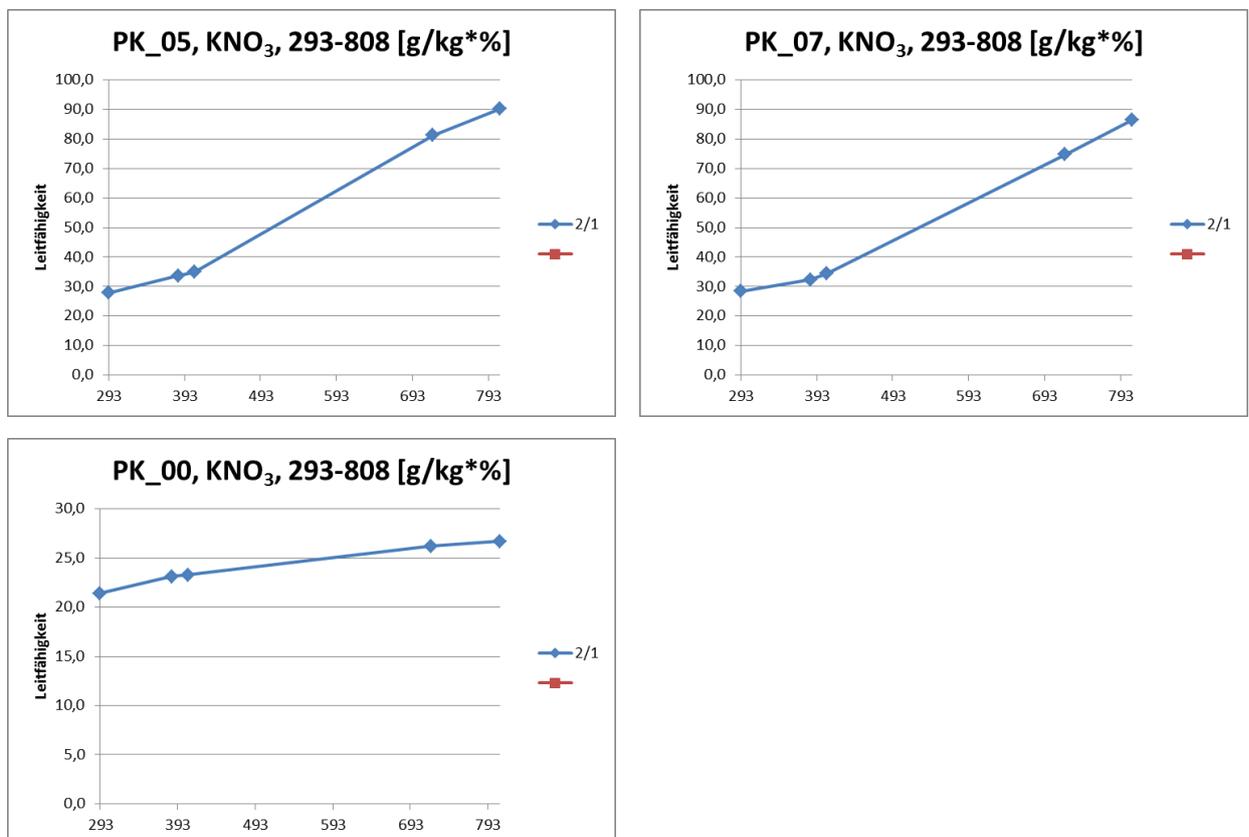


Abb. 16: Leitfähigkeit des mit 1% KNO₃ (Nitrokalit) belasteten Probekörpers aus Kalksandstein (links oben), des mit 0,3% KNO₃ (Nitrokalit) belasteten Probekörpers (rechts oben) und des unbelasteten Probekörpers (links unten) in Abhängigkeit vom Produkt der relativen Raumluftheuchte und der spezifischen Raumluftheuchte; Der Zusammenhang nähert sich einem linearen Verlauf an.

Fazit

Die Leitfähigkeitsmessungen sind sehr gut geeignet um bei bestimmten Salzen beginnende Wiederversalzungsprozesse zu detektieren. Besonders bei mittleren Luftfeuchten zwischen 50 und 75% rel. F. ist es eine sehr empfindliche Methode. Voraussetzung ist jedoch, dass ein restaurierter Zustand im Vorfeld dokumentiert worden ist.

Durch die Untersuchungen an den verschiedenen Probekörpern wurden verschiedene Grade der Salzbelastung an trockenen Bauteilen simuliert. Die Messungen der Leitfähigkeit erfolgten bei verschiedenen definierten Raumluftfeuchten.

Bei allen mit Kaliumnitrat belasteten Probekörpern aus Kalksandstein und Cottaer Sandstein lässt sich ein sehr deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Luftfeuchte bzw. steigender Salzkonzentration feststellen. Da reines Kaliumnitrat bei 0 bis 30°C eine Deliqueszenzfeuchte von über 90% rel. F. aufweist, ist davon auszugehen, dass andere, im Sandstein vorhandene Ionen eine deutliche Absenkung der Deliqueszenzfeuchte verursachen. In einer abschließenden Untersuchung der Leitfähigkeit konnte zudem eine starke Zunahme der Leitfähigkeit auf der, der eigentlichen salzbelasteten Oberfläche gegenüberliegenden Fläche festgestellt werden. Dies weist auf Lösungs- und damit verbundene Migrationsprozesse hin. Weiterhin könnte die relativ gleichmäßige Textur des Sandsteins elektrische Leitungsprozesse begünstigen.

Diese Effekte sind bei den mit Kaliumnitrat belasteten Kalksteinen kaum zu beobachten. Es muss davon ausgegangen werden, dass hier eine Absenkung der Deliqueszenzfeuchte nicht erfolgt. Außerdem kann die unregelmäßige Textur der untersuchten Kalksteine mit größeren Hohlräumen und sehr dichten Bereichen die elektrische Leitfähigkeit behindern.

Alle mit Epsomit belasteten Probekörper weisen keinen proportionalen Zusammenhang zwischen Luftfeuchte bzw. Salzkonzentration und Leitfähigkeit auf. Bei diesem Salz ist das Messverfahren für die Detektion von Wiederversalzungsprozessen weniger geeignet.

Um Leitfähigkeitsmesswerte bei unterschiedlichen äußeren Bedingungen vergleichbar zu machen muss neben der relativen Luftfeuchte auch die Lufttemperatur erfasst werden. So kann die spezifische Luftfeuchte (z.T. auch absolute Luftfeuchte genannt) ermittelt werden. Das Produkt aus relativer und spezifischer Luftfeuchte hat sich beim Vergleich von Messwerten als praktikabel erwiesen.

Da die Belastung von Kulturgut mit Nitraten eine sehr häufige Problemstellung darstellt, ist dieses Verfahren trotz der oben genannten Einschränkungen vielfach einsetzbar. Wichtig ist eine genaue Analyse der Schadsalze zum Restaurierungszeitpunkt um im Anschluss bei einem Monitoring das entsprechende Verfahren auswählen zu können.

3.2.2 Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz

Verschiedene fotografische Aufnahmen der mit UV-Licht bestrahlten Materialoberflächen unter definierten Bedingungen wurden durchgeführt. Dazu erfolgte die UV-Bestrahlung der Oberfläche des Probekörpers bei gleichzeitiger fotografischer Langzeitbelichtung unter Ausschluss jeglicher weiterer Beleuchtung. Auf jedem Foto ist ein Graustandard vorhanden, um die Vergleichbarkeit der Aufnahmen zu gewährleisten. An der verwendeten Kamera wurden sämtliche Autofunktionen deaktiviert. Die Fotos wurden mit folgenden Einstellungen aufgenommen:

Kamera:	Samsung NX 20
Fokus:	Manuell
Brennweite:	34mm
Belichtungszeit:	30s
Blende:	4,5
ISO:	400
Weißabgleich:	5500K



Abb. 17: Handelsüblicher „Kalksandstein“ unter langwelligem UV-Licht; die Oberfläche des unbelasteten Probekörpers weist nur minimale, punktuelle Lumineszenz auf. Dagegen zeigt die Unterlage aus Papier eine deutliche Lumineszenz



Abb. 18 u. 19: Aufbau zur Aufnahme von UV-Langzeitfotos; zur Vermeidung störender Lumineszens aus der Umgebung des Probekörpers wird statt einer Papierunterlage eine schwarze Kunststoffunterlage verwendet

Zur Bestrahlung der Probekörper kam die UV-Lampe UV-4 S/L der Firma Herolab mit einer Leistung von 2x4 Watt zum Einsatz. Die Lumineszenz der verwendeten Salze wurde selektiv am besten durch kurzwelliges UV-Licht mit einer Wellenlänge von ca. 254nm (UV-C) angeregt. Deshalb kam ausschließlich UV-Licht dieser Wellenlänge bei der Fotografie zum Einsatz.

Bei den UV-Langzeitaufnahmen ist zu beachten, dass sich in der Nähe der Untersuchungsobjekte keine Gegenstände aus Papier oder Pappe befinden, da diese eine starke UV-Lumineszenz aufweisen und so das Bild aufhellen würden. Die bei der Fotografie der Probekörper verwendete Unterlage besteht daher aus Kunststoff. Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass bei allen Arbeiten mit UV-Licht eine geeignete Schutzbrille getragen werden muss.

Das Maß der auftretenden Lumineszenz ist bei den Probekörpern aus Kalksandstein und aus Cottaer Sandstein relativ gering, so dass eine rein visuelle Beobachtung kaum Erfolg hat. Erst durch Fotografie mit längeren Belichtungszeiten lässt sich die Lumineszenz der verwendeten Salze deutlich abbilden und unterschiedliche Salzkonzentrationen differenzieren. Die UV-Langzeitfotografie der Probekörper fand in einem komplett abgedunkelten Raum statt. In der Praxis ist dies meist nicht möglich. Selbst in den Nachtstunden ist häufig so viel Umgebungslicht vorhanden, das die Aufnahmen aufgrund der langen Belichtungszeit stark aufgehellt werden. Daher ist es bei praktischer Anwendung sinnvoll, eine Abdunkelungsvorrichtung zu verwenden, die einen bestimmten Bereich der zu untersuchenden Oberfläche komplett abdunkelt und dadurch reproduzierbare Ergebnisse ermöglicht. Eine solche einfache Konstruktion wurde bei den Untersuchungen in der Krypta der Konradsburg verwendet.

Im Gegensatz zu den Kalksandstein- und Sandsteinprobekörpern weisen die Probekörper aus Freyburger Kalkstein eine sehr starke eigene UV-Lumineszenz auf. Dadurch wird die schwache Lumineszenz enthaltener Salze komplett überstrahlt. Ein Nachweis der Salzbelastung ist dadurch auf diesem Weg nicht möglich.

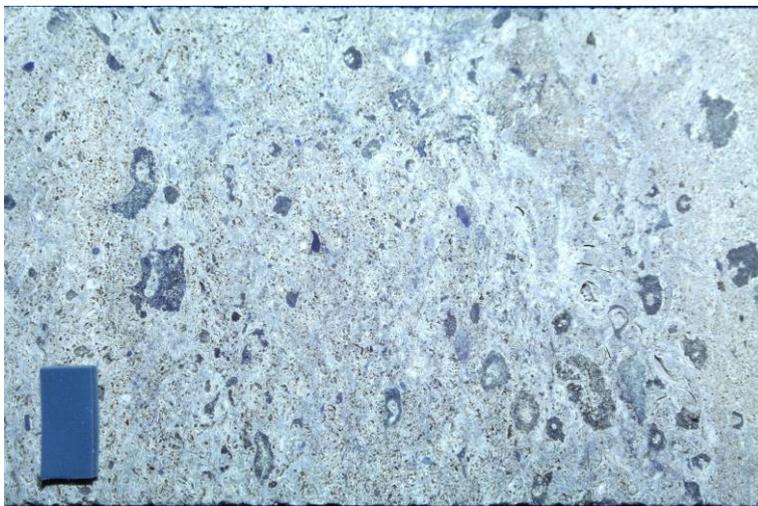


Abb. 20: Starke Lumineszenz eines Probekörpers aus Freyburger Kalkstein

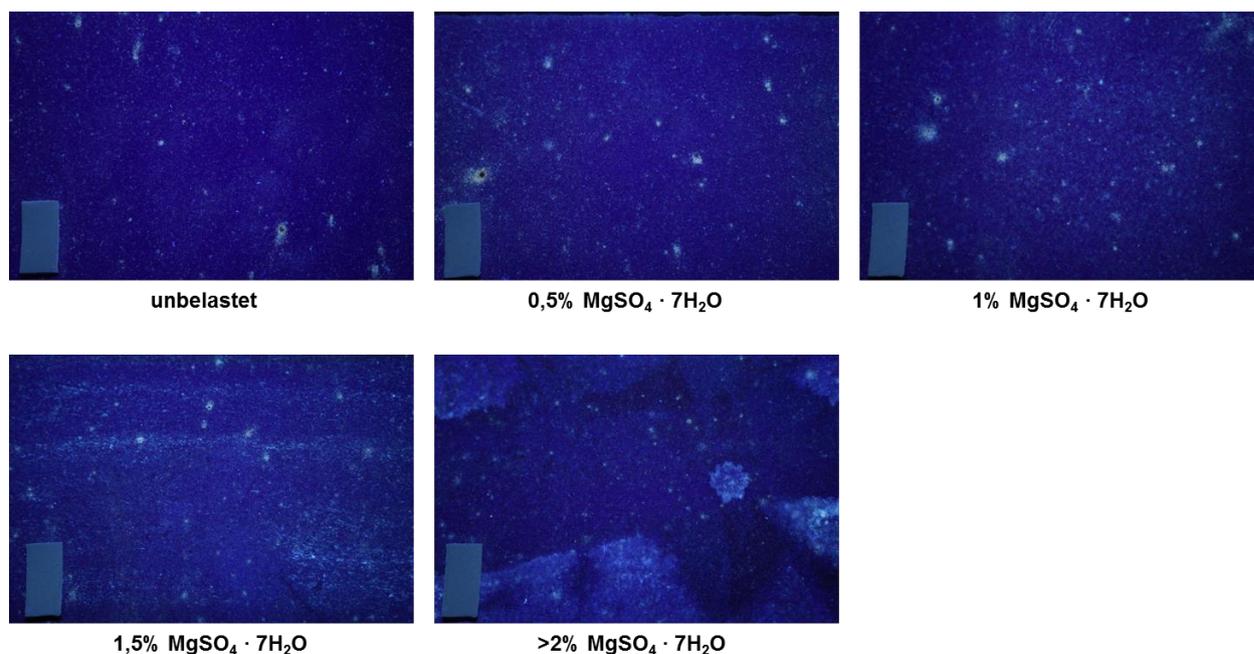


Abb. 21: Änderung der UV-Lumineszenz mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

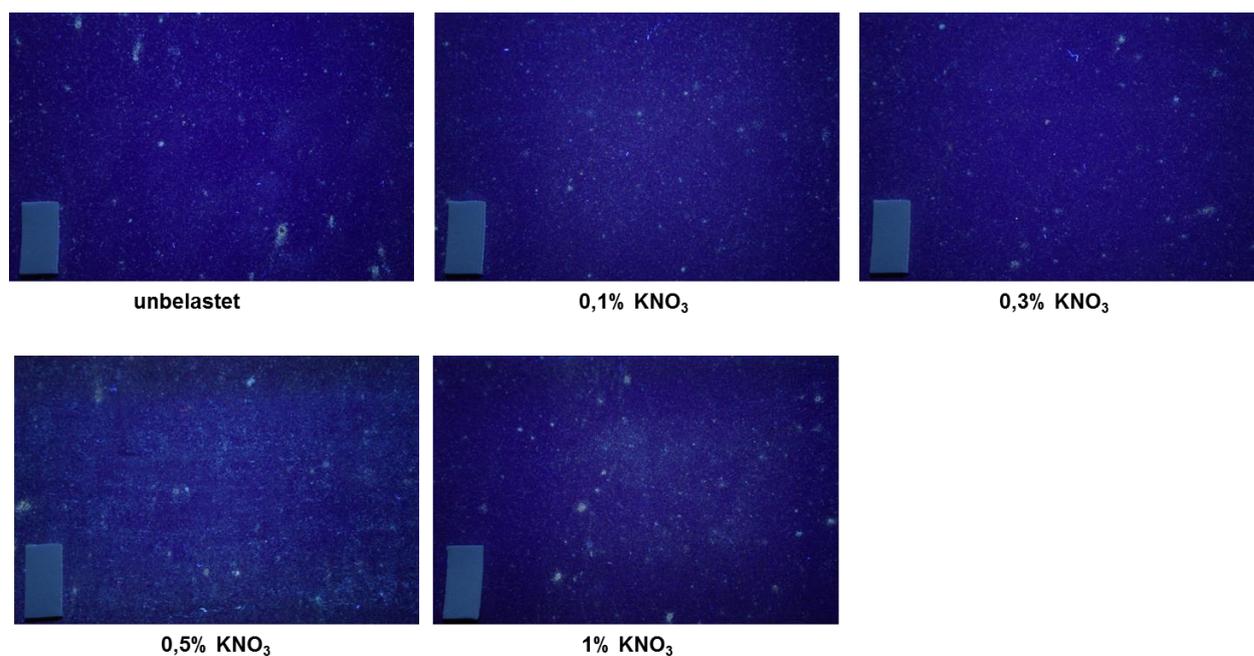


Abb. 22: Änderung der UV-Lumineszenz mit KNO_3 (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

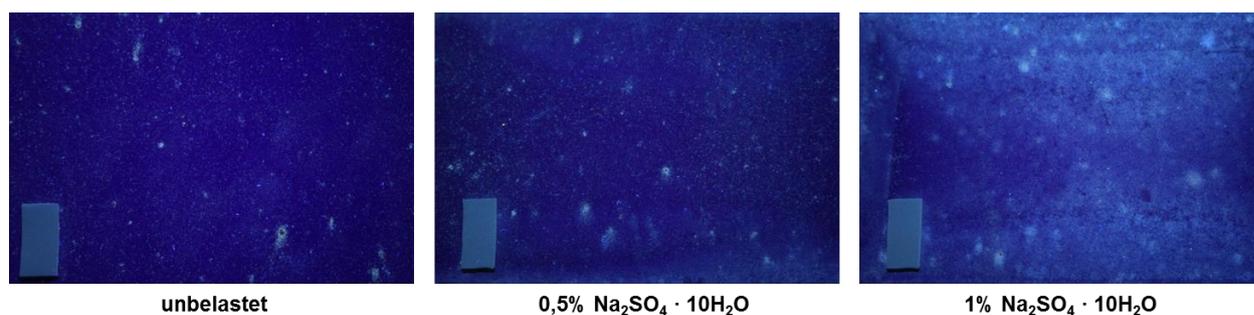


Abb. 23: Änderung der UV-Lumineszenz mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Mirabilite) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

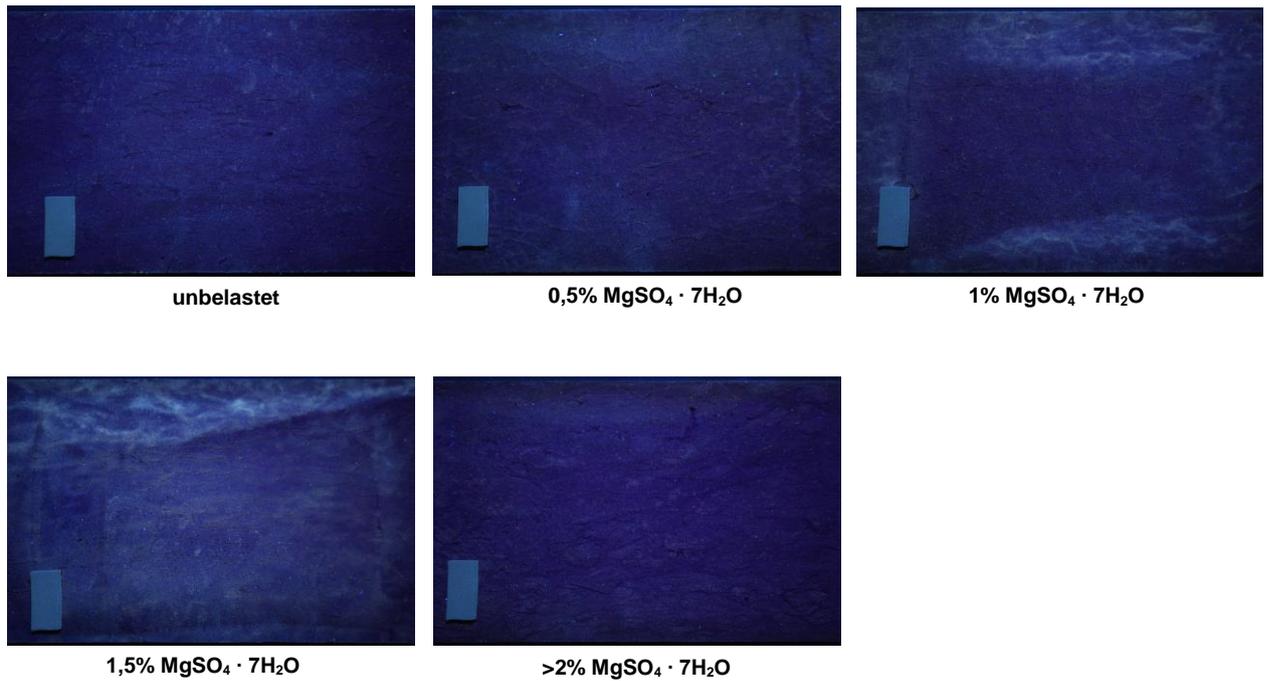


Abb. 24: Änderung der UV-Lumineszenz mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Cotter Sandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Besonders bei den mit Epsomit und Mirabillit (Abb. 21, 23 u. 24) belasteten Probekörpern ist eine deutliche Veränderung und Zunahme der Lumineszenz zu beobachten. Beim Vergleich der Fotos im Großformat werden auch geringe Unterschiede bei niedrigen Konzentrationen sichtbar. Wichtig ist hierbei ein Vergleich mit vorhergehenden Aufnahmen um auch geringe Veränderungen zu erfassen.

Eine andere Methode diese geringen Unterschiede zu erfassen und auch zu quantifizieren, kann die Auswertung der UV-Langzeitaufnahmen mit einer Bildbearbeitungssoftware sein. Hier wurde zur Auswertung die frei verfügbare Bildbearbeitungssoftware GIMP genutzt. Mit dieser (aber auch anderen) lässt sich ein Histogramm des geöffneten Bildes erzeugen. Es beinhaltet verschiedene statistische Informationen zur Verteilung von Farb- und Helligkeitswerten im Bild. Für diese Untersuchungen wurden die Häufigkeit aller 255 Helligkeitsstufen betrachtet woraus sich ein durchschnittlicher Helligkeitswert des Bildes ergibt. Für andere Anwendungen ist beispielsweise auch der Anteil einer bestimmten Farbe im Bild analysierbar. Bei farbig lumineszierenden Salzen könnte dies eine mögliche Untersuchungsmethode sein. Weiterhin kann eine Auswertung mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware auch für die Detektion von geringen unterschieden bei normalen Fotografien im sichtbaren Licht genutzt werden. Voraussetzung ist auch hier eine vollständige Abkopplung von der Außenbeleuchtung und die Schaffung identischer Beleuchtungs- und Aufnahmeparameter.

Tab. 8: Vergleich der UV-Langzeitaufnahmen verschieden salzbelasteter Probekörper mit den durchschnittlichen Bildhelligkeitswerten, die von einer Bildbearbeitungssoftware ermittelt wurden

Probekörper	Salz	Berechneter Anionengehalt [M%]	Durchschnittlicher Helligkeitswert
PK_10	MgSO ₄ ·7H ₂ O	-	0,317
PK_14	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%	0,328
PK_13	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%	0,334
PK_12	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%	0,393
PK_00	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	-	0,414
PK_09/1	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	0,5%	0,417
PK_09/2	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1,0%	0,571

Allerdings sind auch Abweichungen in der Lumineszenz der hergestellten Probekörper zu beobachten. Auffällig ist beispielsweise, dass der Probekörper PK_11 mit dem höchsten Salzgehalt nur eine geringe Lumineszenz aufweist. Hintergrund dieses Effekts könnten die kristallinen Eigenschaften des jeweiligen Salzes sein. Bei der Herstellung der Probekörper erfolgt die Kristallisation der Schadsalze aus der Lösung sehr schnell. Ergebnis davon sind sehr kleine, häufig in eine Kristallisationsrichtung bevorzugt gewachsene Kristalle, die dann auch nur geringe lumineszierende Eigenschaften aufweisen. Am Objekt laufen solche Kristallisationsprozesse meist wesentlich langsamer ab, so dass größere besser kristallisierte Salzkristalle entstehen, die demzufolge auch bessere lumineszierende Eigenschaften besitzen.

Fazit:

Das Verfahren der UV-Langzeitfotografie ist gut geeignet um am Objekt auch schon geringe Veränderungen der Schadsalzkonzentration an den Oberflächen nachzuweisen. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von Lumineszenz bei der Bestrahlung der entsprechenden Salze mit Licht des UV-Spektrums. Einige Salze, wie z.B. Natriumchlorid, weisen eine sehr starke Lumineszenz auf und können schon bei einfacher Bestrahlung der Oberfläche mit einer UV-Lampe nachgewiesen werden. Eine Vielzahl von Salzen weist eine deutlich geringere Lumineszenz auf, so dass ihr Nachweis nur mit Hilfe von Fotografie mit langen Belichtungszeiten möglich ist.

Die Fotos der verschiedenen Zustände können rein visuell miteinander verglichen werden. Allerdings kann zum Vergleich, gerade geringer Unterschiede auch eine Bildbearbeitungssoftware eingesetzt werden. Dieses Verfahren kann auch für die Fotografie von Oberflächen bei sichtbarem Licht eingesetzt werden. Voraussetzung ist in beiden Fällen die Schaffung einer identischen Beleuchtungssituation durch Abkopplung der zu untersuchenden Oberfläche von der Außenbeleuchtung und identische Kameraeinstellungen.

Da das Lumineszenzverhalten der einzelnen Salze ist auch abhängig von ihren Kristallisationsbedingungen. So führt eine sehr schnelle Kristallisation zu kleinen, häufig in eine Kristallisationsrichtung bevorzugt gewachsenen Kristallen, die dann auch nur geringe lumineszierende Eigenschaften aufweisen. Die Kristallisationsprozesse am Objekt laufen meist langsamer ab. Das Ergebnis davon sind besser gewachsene Salzkristalle mit stärkerer Lumineszenz.

Wichtig für ein solches Monitoring ist die Erfassung lumineszierender Salze im Vorfeld einer Restaurierung. Sind lumineszierende Salze vorhanden, ist davon auszugehen, dass bei Wiederversalzungsprozessen diese Salze wieder auftreten und entsprechend nachweisbar sind.

3.2.3 Ultraschalluntersuchungen

Um Versalzungsprozesse mit Ultraschallmessungen zu erfassen, schienen die im Allgemeinen in der Denkmalpflege angewandten Durchschallungsmessungen mit schmalbandigen Ultraschallimpulsen eher ungeeignet. Versuche zeigten, dass eine zunehmende Versalzung von Gesteinsmaterialien nur zu einer minimalen Änderung der Geschwindigkeit der P-Welle führt, die im Bereich des Messfehlers liegt.

Der hier verfolgte Messansatz nutzt breitbandige Ultraschallimpulse, wie sie zur Bestimmung von Materialkennwerten wie z.B. dem dynamischen E-Modul Verwendung finden. Abhängig vom untersuchten Material ergeben sich Spektren mit verschiedenen Resonanzfrequenzen. Anhand der Veränderung dieser Frequenzspektren sollen Versalzungsprozesse dargestellt werden.

Grundlage dieser Untersuchungen ist, dass jeder von einem Ultraschallimpuls durchlaufene Körper, akustisch betrachtet einen Tiefpassfilter darstellt. Niedrigfrequente Anteile werden übertragen bzw. es treten in diesem Bereich Resonanzen auf, während höherfrequente Anteile zunehmend gedämpft werden (www.geotron.de). Das Maß dieser Dämpfung hängt von der Porosität bzw. der Entfestigung der Materialstruktur ab. Eine Kompaktierung der Struktur durch Salzkristallisation bewirkt dagegen eine Zunahme des höherfrequenten Anteils des Signals.

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Ultraschallmesssystem der Firma GEOTRON. Zum Einsatz kam der Ultraschallgenerator USG 20 gekoppelt mit dem Picoscope 4262, den Dehnwellen-Ultraschallmessköpfen und der Software „Dehnwelle“. Für erste Versuche an Probekörpern wurde die pneumatische Ankoppelvorrichtung des Dehnwellenmesssystems verwendet. Im weiteren Verlauf wurden die Ultraschalluntersuchungen dann in Form von Oberflächenmessungen durchgeführt. Diese Messmethode erweist sich am praxisnächsten, da von einem zu untersuchenden Material häufig nur die Oberfläche zugänglich ist.

Dazu erfolgte die Konstruktion einer Montageschiene, in der die verwendeten Dehnwellen-Messköpfe in den dazugehörigen Aufnahmebechern im festen Abstand fixiert sind und so problemlos an die zu untersuchende Oberfläche angedrückt werden können.

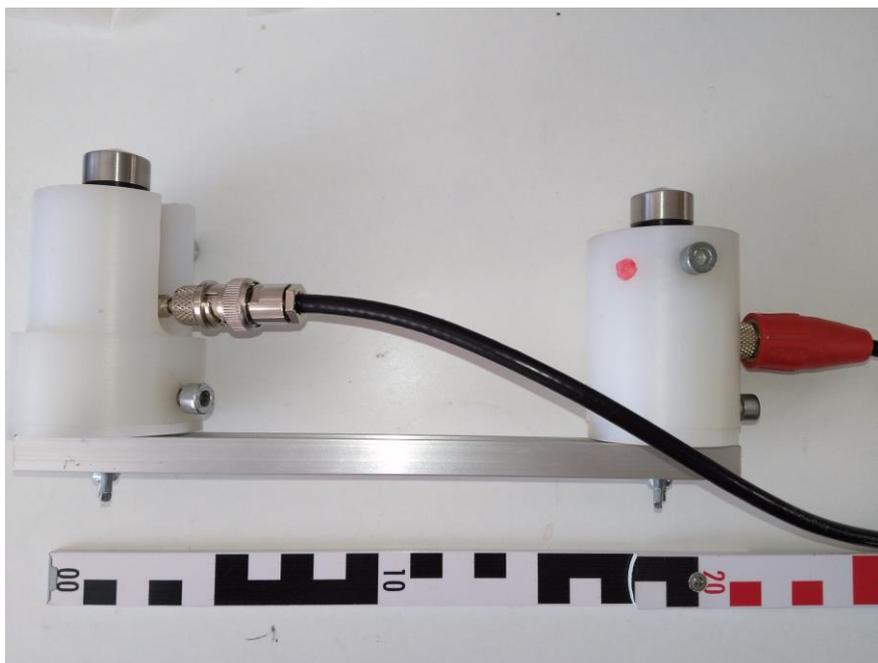


Abb. 25: Mit Hilfe einer Montageschiene für Oberflächenmessungen im festen Abstand modifizierte Ultraschall-Messköpfe einer Dehnwellen-Messvorrichtung der FA Geotron, Abstand der Messköpfe 200 mm



Abb. 26: Für Oberflächenmessungen im festen Abstand modifizierte Ultraschall-Messköpfe einer Dehnwellen-Messvorrichtung der FA Geotron auf einem Probekörper aus Cottaer Sandstein

Die Dehnwellen-Messköpfe wurden ohne den Einsatz von Koppelmittel direkt auf die Oberflächen der zu untersuchenden Probekörper aufgesetzt.

Besonders bei den mit KNO_3 (Nitrokalit) belasteten Kalksandstein-Probekörpern ist eine deutliche Zunahme des hochfrequenten Anteils des Signals oberhalb 30kHz bei steigender Salzkonzentration erkennbar.

Im weiteren Verlauf des Projektes wurden nun auch sämtliche Sandstein und Kalkstein-Probekörper mit Hilfe von Ultraschallsignalen untersucht. Da die Amplituden der erhaltenen Messdiagramme Unterschiede aufwiesen, erfolgte eine Normalisierung aller Frequenzdiagramme einer Messreihe auf einen Peak mittlerer Frequenz. Dieser Peak befindet sich bei ca. 15kHz und war bei allen Messungen deutlich identifizierbar. Um eine Vergleichbarkeit der Frequenzdiagramme zu ermöglichen, wurde dieser Frequenzpeak auf ein Spannungsniveau von $200\mu\text{V}$ angeglichen. Dies erfolgte durch Multiplikation der Funktionswerte mit dem jeweils erforderlichen Faktor.

Bei allen untersuchten Sandsteinen ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Grad der Salzbelastung und dem höherfrequenten Anteil im Resonanzfrequenzspektrum nachweisbar. Aufgrund der relativ homogenen Struktur des untersuchten Sandsteins und der dadurch gleichmäßigen Verteilung der Salzlast, tritt dieser Effekt direkt proportional auf. Besonders auffällig ist das Auftreten eines Resonanzpeaks bei ca. 40 kHz bei steigender Salzbelastung der Probekörper.

Bei den untersuchten Kalksteinen ist aufgrund der relativ heterogenen Struktur mit größeren Holräumen sowie sehr dichten Bereichen, und der daraus resultierenden ungleichmäßigen Verteilung der Salzlast ein solcher Zusammenhang nicht nachweisbar.

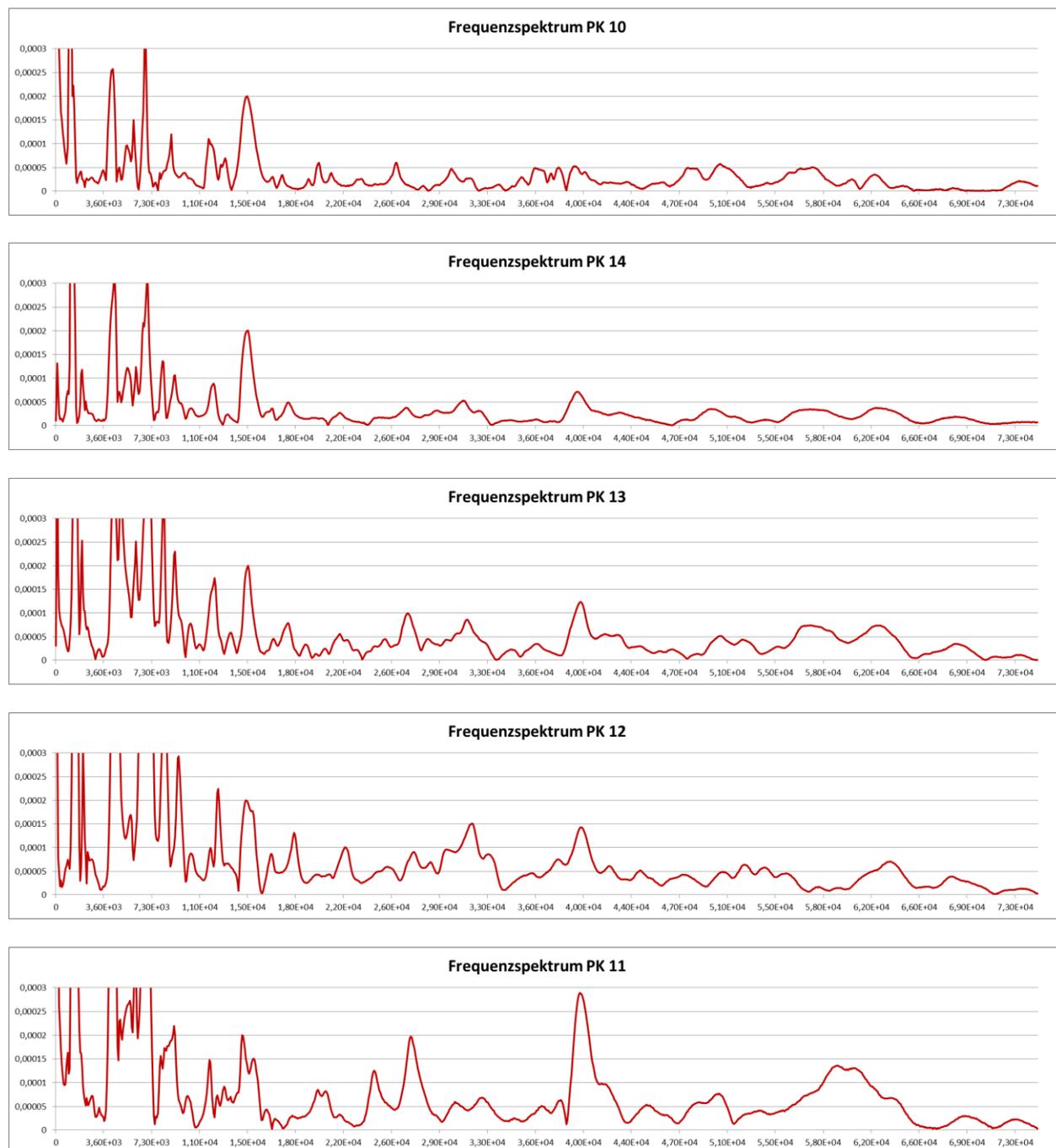


Abb. 27: Änderung des Resonanzfrequenzspektrums einer Ultraschall-Oberflächenmessung mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (unbelastet, 0,5%, 1%, 1,5%, >2% - von oben nach unten)

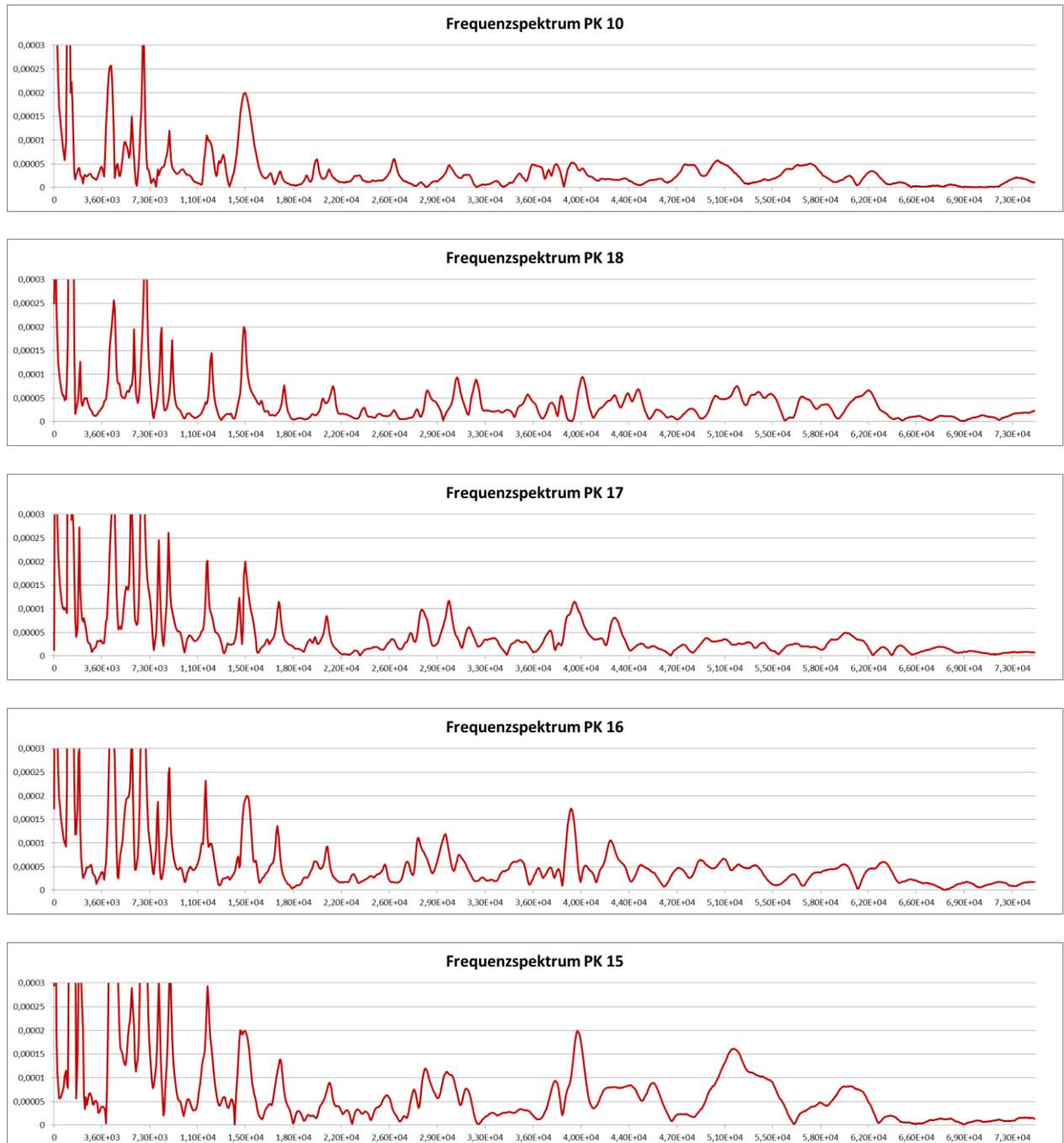


Abb. 28: Änderung des Resonanzfrequenzspektrums einer Ultraschall-Oberflächenmessung mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (unbelastet, 0,1%, 0,3%, 0,5%, 1% - von oben nach unten)

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit des Ultraschall-Frequenzspektrums von Grad der Versalzung von Probekörpern im Rahmen dieses Projektes stellen lediglich eine erste Annäherung an das Thema dar. Zur tiefgreifenderen Untersuchung dieser Zusammenhänge müssen zunächst jedoch zahlreiche physikalische und technische Grundlagen erforscht werden. Auf einer solchen Basis könnten dann praxisrelevante Lösungen erarbeitet werden.

3.2.4 Direkte Beprobung

3.2.4.1 Mineralische „Dauerkompressen“ als Indikator

Allgemein können bei einer Kompressenentsalzung zwei Ausführungsvarianten unterschieden werden: dauerfeuchte Kompressen und trocknende Kompressen. Da trocknende Kompressen pro Zyklus effektiver sind und die Belastung der Objekte möglichst zu reduzieren ist, wurde diese Variante ausgewählt. Zudem war im Sinne des Feststellens einer „Wiederversalzung“ ein längerer Verbleib auf den Oberflächen, über Monate, angestrebt, im Sinne einer „Opferschicht“. Auf die versalzungsgefährdeten Oberflächen sollten deshalb nur rein mineralische, trocknende Kompressen aufgebracht werden. Diese weisen häufig auch langfristig eine gute Haftung und zudem im Gegensatz zur klassischen Cellulosekompressen keine Gefährdung durch Schimmelpilze auf.

Aus diesem Grund wurden zwei „Grundmischungen“ vorerst im Labor auf ihre spätere Praktikabilität vor Ort beprobt. Im Vordergrund dieser Erprobung standen die Applikation, das Trocknungsverhalten und das möglichst schonende, rückstandsfreie Entfernen der Kompressen vom Objektuntergrund. Der Transport und die Speicherung bauschädlicher Salze in die Kompressen stand außer Frage, da es sich um in der Restaurierung bewährte Kompressengrundmaterialien handelt.

Getestet wurden:

- Grundmischung I: 4RT Quarzsand 0,1-0,25mm
- 3RT Quarzsand 0,4-0,5mm
- 3RT Acematt
- 2RT Sepiolith



Abb. 29: Grundmischung I.

Grundmischung II: 1 RT Bentonit
1 RT Quarzsand F36



Abb. 30: Grundmischung II.

Die Grundmischung II musste bereits bei ersten Versuchen im Labor ausscheiden, da sie bei der Trocknung eine zu hohe Festigkeit und Haftung am Objektuntergrund zeigte. Dies ist einerseits für den Salztransport von Vorteil, andererseits für vorgeschädigte Oberflächen an Denkmalobjekten ungeeignet. Zudem war der hinterbliebene Grünschleier nicht akzeptabel. Auch die Alternative von Kaolinit anstatt Bentonit ist hier unzureichend, da hier ein Weißschleier hinterbleibt. Dies durch Cellulosebahnen im Untergrund zu reduzieren, kommt bei einer längeren „Dauerkompresse“ nicht in Frage, da die Cellulose wiederum anfällig für eine Schimmelpilzbelastung und die Haftung über Monate sehr reduziert wäre.

Aus diesem Gründen wurde die Grundmischung I ausgewählt. Durch die Zusammenstellung weist die Kompresse zudem eine sehr gute farbliche Integration auf.

Es wurde am Objekt folgender Arbeitsablauf durchgeführt:

- ggf. schonende Trockenreinigung, Entfernung loser Staubauflagen, Schmutz etc.
- Nässen des zu entsalzenden Bereiches mit Aqua dest.
- Aufbringen des mit Aqua dest. angeteigten Kompressenmaterials
- Belassen der Kompresse (ca. 6 Monate)



Abb. 31: Beispiel einer Anwendung vor Ort,

Die Dauerkompressen wurden an verschiedenen Stellen des Heiligen Grabes an der äußeren Westwand, sowie im Innenraum an West- und Südwand direkt auf die Objekt Oberfläche aufgebracht. Auf der Konradsburg erfolgte dies ebenso exemplarisch an allen Wandbereichen (W,O,S,N), jedoch hier nach der Putzbeprobung, d.h. direkt auf den Mauerwerksuntergrund nach Putzabnahme. Dabei handelte es sich immer um Bereiche, die vor der Restaurierung eine starke Salzbelastung aufwiesen. Die Komresse konnte beliebig groß aufgetragen werden, in der Stärke hat sich eine Dicke von ca. 8mm bewährt.

Nach ca. 6 Monaten konnte an allen Objektversuchen beobachtet werden, dass die Komresse immer noch sehr gut am Untergrund haftet. Auch funktioniert sie als „Opferschicht“ und gibt einen guten Hinweis auf das Potential einer Wiederversalzung. Am Objekt ließ sie sich problemlos entfernen, auffangen und analysieren. Außerdem war es möglich auch nur Teile der Komresse zur Analyse abzunehmen und einen Teil weiter auf dem Objekt zu belassen, was die Aussagen zur zeitlich abhängigen Wiederversalzung zusätzlich erweitert.

Optisch wurden die Kompressen kaum wahrgenommen und wirkten keinesfalls störend.



Abb. 32: Die Komresse mit erkennbar eingelagertem Salzen.

Auf der Konradsburg wurde zudem beobachtet, dass die Kompressen so viel Salz aufgenommen hatte, dass sie oberflächlich bereits absandete, aber weiterhin am Untergrund haftete.

3.2.4.2 Schnelltest mittels Schwammkompressen

Im Sinne eines ersten Schnelltestes, ob eine Salzbelastung vorliegt und welche Salze an der Oberfläche vorhanden sind, wurde getestet, ob eine definierte, kurze Schwammauflage als erster „Schnelltest“ erfolgen kann. Ziel war also, eine einfache Methode zu testen, die eine Erstaussage erlaubt. Es ist nicht angestrebt gewesen, konkrete Belastungswerte einzuordnen, eher ein „ob“ oder „ob Nicht“. Weitere Untersuchungen müssen bei einer positiven Aussage dann folgen.

Für diese Methode wurden vorerst 3 in der Restaurierung erprobte Schwammmaterialien ausgewählt.

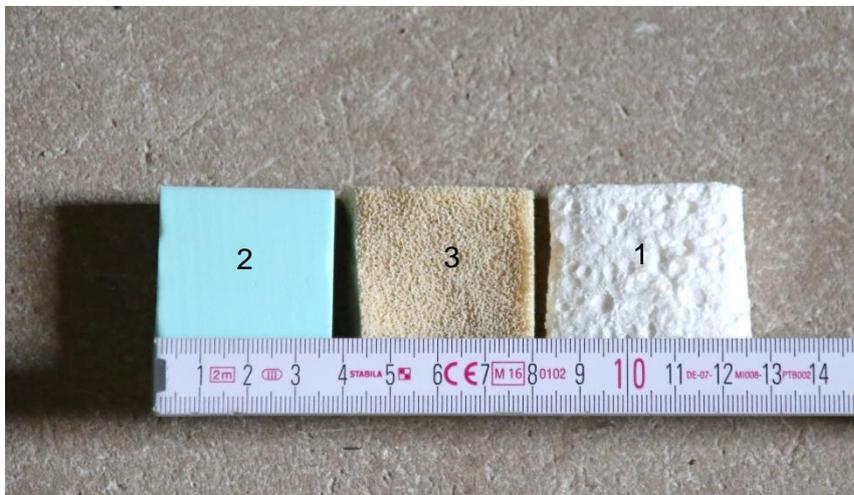


Abb. 33: Die drei verschiedenen Schwammmaterialien im Vergleich.

- 1** Hochkapillare Viskoseschwammpressplatte, aus Zellulose, (26mm), Hersteller Spontex (vergleichbar mit Visponga-Schwamm) – Weiß
- 2** Super- Saugschwamm oder sog. Blitzfix- Grünblau aus Polyvinylalkohol
- 3** Wallmaster - Elastischer Schwamm aus 100 % Natur-Latex – Gelb

Mit dieser Vorauswahl erfolgten Tests im Labor an definiert salzbelastete Probekörpern aus Cottaer Sandstein, um zu ermitteln, welches Schwammmaterial unter identischen Bedingungen die größtmögliche Menge an Salzen aufnehmen kann. Es wurden Flächen von 40x40mm zugeschnitten, diese in Aqua dest. getaucht, leicht ausgewrungen und für 60 Sekunden auf die Oberfläche gedrückt. Dies erfolgte an jeweils 3 Probekörpern (PK_11, PK_12, PK_13, Salzbelastung mit $MgSO_4 \cdot 7H_2O = 1-2\%$).

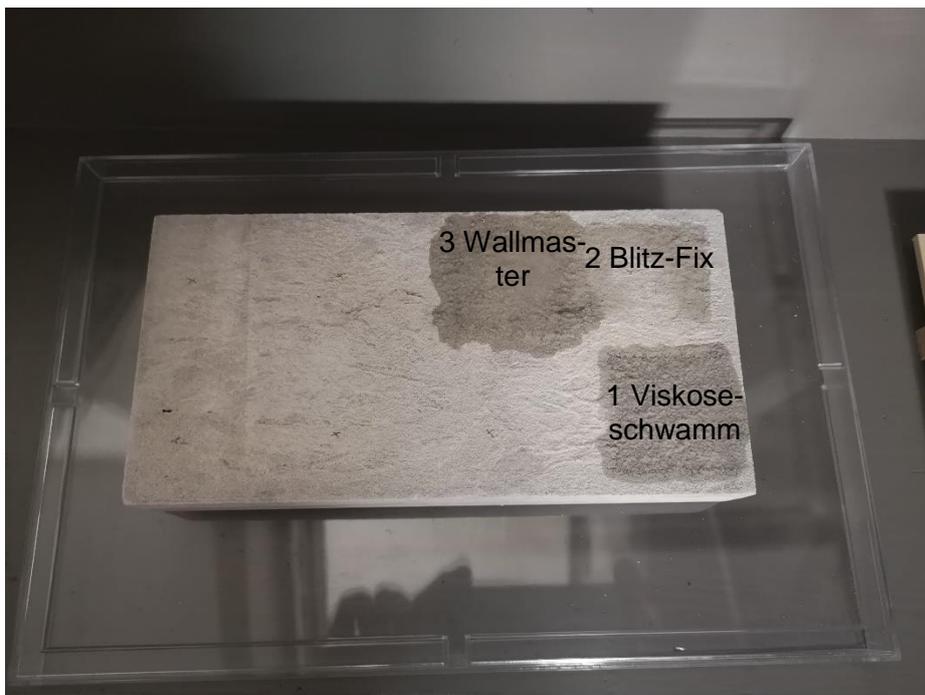


Abb. 34: Definiert salzbelasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein.

Anschließend wurde das Schwammmaterial analysiert:



Abb. 35: Zur Analyse bereitetes Schwammmaterial.

Als Ergebnis konnte eindeutig festgestellt werden, dass die hochkapillare Viskoseschwammplatte die größte Menge an Salzen aufgenommen hat.

Tab. 9: Vergleich der durch die verschiedenen Schwammmaterialien aufgenommenen Salzmenngen aus den Probekörpern.

<i>Probe</i>	<i>Einwaage</i>	<i>Lf₂₅₀</i>	<i>pH</i>	Σ <i>wasserlösli. Bestandteile</i>	<i>Feuchte</i>
	[g]	[μ S/cm]	[-]	[M.%]	[M.%]
<i>PK_11_Blitzfix</i>	3,11	36	7,33	0,43	-
<i>PK_11_Viskoseschwamm</i>	2,11	216	6,19	3,72	-
<i>PK_11_Wallmaster</i>	10,64	202	6,25	0,67	-
<i>PK_12_Blitzfix</i>	2,84	95	7,08	1,41	-
<i>PK_12_Viskoseschwamm</i>	2,14	197	6,25	3,46	-
<i>PK_12_Wallmaster</i>	8,17	213	6,22	1,01	-
<i>PK_13_Blitzfix</i>	6,28	58	7,28	0,45	-
<i>PK_13_Viskoseschwamm</i>	2,20	137	6,95	2,12	-
<i>PK_13_Wallmaster</i>	7,84	146	6,85	0,73	-

Somit wurde dieses Schwammmaterial auch an den Objekten erfolgreich angewendet.



Abb 36: Beispiel für eine Beprobung vor Ort am Heiligen Grab in Gernrode.

Fazit:

Der Einsatz von Schwammkompressen als Schnelltest ist eine sehr einfach zu Handhabende praxisnahe Methode entstehende Salzbelastungen an Oberflächen zu detektieren. Eine Differenzierung der Salzlast der Untersuchungsoberfläche ist grob möglich, geht jedoch über eine Anwendung der Untersuchungsmethode als Schnelltest in diesem Rahmen hinaus. Eine Unterscheidung des analysierten Salzgehaltes in „gering“, „mittel“ und „stark“ belastet wäre jedoch denkbar.

3.3 High-Tech Methoden

Die erst lange nach Projektbeginn zu Vergleichszwecken angestrebten Oberflächenmessungen mit modernen Methoden (Messung von Effloreszenzen) wurden in Zusammenarbeit mit der MPA Stuttgart, im Labor der MPA von Frau Dr. Judit Zöldföldi durchgeführt.

3.3.1 Aufgabenstellung und Auswahl der Messpunkte

Das Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e. V. vertreten durch Herrn Dipl.-Min. Matthias Zötzl, beauftragte die Materialprüfungsanstalt der Universität Stuttgart mit der zerstörungsfreien Untersuchung der Salzbelastung von Probekörper aus Kalksandstein, Cottaer Sandstein und Freyburger Kalkstein. Die Probekörper wurden im Rahmen vom DBU-Projekt AZ 34464/01, Praxisorientierte Methodenentwicklung zur frühzeitigen Detektion von Wiederversalzungsprozessen am Beispiel des Heiligen Grabes der Stiftskirche St. Cyriakus in Gernrode, mit unterschiedlichen Konzentrationen an bauschädlichen Salzen künstlich belastet (siehe Tab. 4).

Die Probekörper wurden an jeweils 3 Seiten untersucht, wobei folgende Bezeichnungen in den Messnummern für die Messpunkte verwendet worden:

„unten“ – die Fläche, die sichtlich versalzen wurde

„seitlich“ – Messpunkt an der Seite, in dem Bereich, welcher vermutlich in der Salzlösung lag

„oben“ – auf der oberen Seite, die von Salzen sichtlich nicht belastet worden sind.

An jeder Seite wurden 3 Messungen durchgeführt.

Zerstörungsfreie in-Situ Untersuchungen

Um möglichst viele Informationen zur Art und Verteilung von Salzen zu erhalten, wurden die zerstörungsfreien In-situ-Verfahren mobile Raman- und Nah-Infrarot-Spektroskopie eingesetzt.

3.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liefert - ähnlich der IR-Spektroskopie - Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Die physikalischen Grundlagen und die Anregung der Probe sind jedoch unterschiedlich. Der Raman-Effekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und der Elektronenhülle der Moleküle. Zur Anregung wird eine intensive monochromatische Laserstrahlung auf die Probe gerichtet. Der größte Teil (99,99 %) des Laserlichtes durchstrahlt die Probe, ein sehr kleiner Anteil wird von der Substanz in alle Raumrichtungen gestreut (sog. Rayleigh-Streuung). Ein noch viel geringerer Teil (ca. 10⁻⁶ %) wird dagegen unelastisch gestreut (sog. Raman-Streuung), die Information über die Probe enthält. Verantwortlich dafür ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle des Moleküls (sog. Polarisierbarkeit) während des Schwingungsvorgangs (periodische Verschiebung der Bindungselektronen im Molekül - Schwingung des Kerngerüsts). Meistens wird dieser Frequenzunterschied in Wellenzahlen relativ zur Laserfrequenz, dem sog. Raman-Shift angegeben (die Wellenzahl des Lasers wird dabei gleich Null gesetzt).

Aus der Lage der Wellenzahl einer Schwingung kann auf charakteristische Gruppen im Molekül geschlossen werden. Wegen der sehr geringen Raman-Aktivität von Wasser können auch Proben oder Oberflä-

chen mit erhöhtem Feuchtigkeitsgehalt untersucht werden. Da keine Probenvorbereitung nötig ist, ist in einigen Sekunden ein gutes Raman-Spektrum zu erzielen.

Bei den Untersuchungen in dieser Studie kam das Messgerät Mira XTR DS, mobiles Raman-Spektrometer, von der Firma Metrohm (Laserwellenlänge 780 nm, Leistung max. 100 mW) zum Einsatz.

3.3.3 Nah-Infrarot-Spektroskopie

Nahinfrarotspektroskopie, NIR-Spektroskopie oder NIRS, ist eine physikalische Analysetechnik auf spektroskopischer Basis im Bereich des kurzwelligen Infrarotlichts. Die Nahinfrarotspektroskopie basiert wie andere Schwingungsspektroskopien auf der Anregung von Molekülschwingungen durch elektromagnetische Strahlung. Bei der NIRS findet die Detektion im nahen Infrarot (760–2500 nm bzw. Wellenzahlen von ca. 13.000–4.000 cm^{-1}) statt. In diesem Bereich befinden sich Oberton- bzw. Kombinationschwingungen der Molekülgrundschwingung aus dem mittleren Infrarot. NIRS ist eine Absorptionsspektroskopie, d. h. Teile der Strahlung werden durch die Probe absorbiert. Das Ergebnis der Messung, die Auftragung der von der Probe abgeschwächten Strahlungsenergie (y -Achse) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (x -Achse), wird als „Spektrum“ bezeichnet. Spektren weisen eine hohe Redundanz an Informationen und Überlagerungen verschiedener Absorptionsbanden auf, was eine „klassische“ Auswertung nahezu unmöglich macht. Die Auswertung in der NIRS erfolgt daher fast immer mit Hilfe multivariater, chemometrischer Methoden, bei denen ein statistischer Zusammenhang zwischen Messdaten und Zielgröße hergestellt wird. Die Vorteile der NIR Spektroskopie sind vor allem, dass die Untersuchungen ohne jegliche Probenaufarbeitung durchgeführt werden können. Auf Grund der höheren Energie des nahinfraroten Lichts im Vergleich zum mittleren Infrarot und der geringeren Absorptionskoeffizienten ergibt sich eine größere Eindringtiefe und damit größere Ausbeute an Informationen (Millimeter statt Mikrometer). Die Nachteile gegenüber der IR-Spektroskopie im mittel- und ferninfraroten Bereich sind breitere Absorptionsbanden und dadurch eine stärkere Überlappung.

Bei den Untersuchungen an den Probekörpern kam das Messgerät ARCoPtiX FT-NIR Rocket-Spektroskop zum Einsatz. Für die Darstellung bzw. Auswertung der Spektren wurde die Software SpectraGryph eingesetzt. Dazu musste eine Referenzdatenbank speziell für die unterschiedlichen Gesteinsmaterialien entwickelt werden.

3.3.4 Ergebnisse der Untersuchungen an Probekörpern

Ergebnisse der Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Kalksandstein-Probekörpern

Die Untersuchungen haben ergeben, dass bauschädliche Salze an jedem Probekörper an der unteren Seite (die Seite, die direkt mit Salzen befrachtet wurde) und an der Seite (bis zu der Höhe, die durch kapillaren Aufstieg mit Salzen befrachtet wurde), detektiert worden.

Sowohl Magnesium-Sulfat-Hydrat (Epsomit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) als auch Kaliumnitrat (Niter, KNO_3) wurden identifiziert, die sind die Salzarten, die zur Versalzung angewendet worden sind. Anders ist es beim Natriumsulfat: Für die Versalzung wurde Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) verwendet, als bauschädliches Salz auf der Oberfläche konnte Thenardit (Na_2SO_4), das wasserfrei Natriumsulfat identifiziert, was durch die ge-

ringe relative Luftfeuchte zu erklären ist. Weiterhin ist auffallend, dass vereinzelt Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefunden wurde (siehe Tab. 10).

Ergebnisse der Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Probekörpern aus Cottaer Sandstein

Die Untersuchungen haben ergeben, dass Magnesium-Sulfat-Salze (Epsomit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) an jedem Probekörper aus Cottaer Sandstein an der unteren Seite (die Seite, die direkt mit Salzen befrachtet wurde) und an der Seite (bis zu der Höhe die durch kapillaren Aufstieg mit Salzen befrachtet wurde), detektiert worden. Wobei die Identifizierung bei einer Befruchtung mit 0,5%iger Salzlösung deutlich unsicherer ist, als bei den anderen Probekörpern.

Der zuverlässige Nachweis vom Niter (KNO_3) konnte bei den Proben aus Cottaer Sandstein bei einer Salzbe-frachtung mit 1% und 0,5% erbracht werden. Bei einer Befruchtung mit 0,3%iger Salzlösung ist der Nachweis mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie eindeutig, mittels Raman-Spektroskopie unsicher. Auffallend ist hier, dass bei dem Probekörper PK17-1 Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) gefunden wurde, was auf eine Kontamination hindeutet. Bei einer Befruchtung mit 0,1%iger Salzlösung konnten weder mit Nah-Infrarot- oder Raman-Spektroskopie bauschädliche Salze festgestellt werden (siehe Tab. 11).

Ergebnisse der Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Probekörper aus Freyburger Kalkstein

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Magnesium-Sulfat-Salze (Epsomit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) an jedem Probekörper aus Freyburger Kalkstein an der unteren Seite (die Seite, die direkt mit Salzen befrachtet wurde) und an der Seite (bis zu der Höhe die durch kapillaren Aufstieg mit Salzen befrachtet wurde), detektiert wurden.

Der zuverlässige Nachweis vom Niter (KNO_3) konnte bei den Probekörpern aus Freyburger Kalkstein, bei einer Salzbe-frachtung mit 1%iger und 0,5%iger, an der Seite der Probekörper gemessen, mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie erreicht werden. Mittels Raman-Spektroskopie wurde Niter (KNO_3) sowohl an der Seite als auch an der Unterseite Niter (KNO_3) bei einer Salzbe-frachtung mit 1%iger und 0,5%iger nachgewiesen.

Bei einer Befruchtung mit 0,3%iger und 0,1%iger Salzlösung konnte weder mit Nah-Infrarot- noch Raman-Spektroskopie bauschädliche KNO_3 -Salze nachgewiesen werden (siehe Tab. 12).

Tab. 10: Ergebnisse der Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Probekörpern aus Kalksandstein

Messnummer	Messpunkt	Salzbelastung	Anionen	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KNO ₃	KNO ₃	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Bemerkung
				NIR	Raman	NIR	Raman	NIR	Raman	
PK00-1	oben	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK00-2	seitlich	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK00-3	unten	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK01-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	-	-					
PK01-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	+	+					
PK01-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	+	+					
PK02-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	-	-					
PK02-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	+	-					
PK02-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	+	+					Gips
PK03-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	-	-					
PK03-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	+	+					Gips
PK03-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	+	-					
PK04-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	-	-					
PK04-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	+	+					
PK04-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	n.d.	+					
PK05-1	oben	KNO ₃	1,0 %			-	-			
PK05-2	seitlich	KNO ₃	1,0 %			+	+			
PK05-3	unten	KNO ₃	1,0 %			+	+			
PK06-3	oben	KNO ₃	0,5 %			-	-			
PK06-2	seitlich	KNO ₃	0,5 %			+	+			
PK06-1	unten	KNO ₃	0,5 %			+	+			
PK07-1	oben	KNO ₃	0,3 %			-	-			
PK07-2	seitlich	KNO ₃	0,3 %			+	+			
PK07-3	unten	KNO ₃	0,3 %			+	+			
PK08-1	oben	KNO ₃	0,1 %			-	-			
PK08-2	seitlich	KNO ₃	0,1 %			+	+			
PK08-3	unten	KNO ₃	0,1 %			+	+			
PK09/1-1	oben	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0,5 %					-	-	
PK09/1-2	seitlich	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0,5 %					+	+	Thenardit
PK09/1-3	unten	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0,5 %					+	+	Thenardit
PK09/2-1	oben	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1 %					-	-	
PK09/2-2	seitlich	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1 %					+	+	
PK09/2-3	unten	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1 %					-	+	

Tab. 11: Ergebnisse der Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Probekörpern aus Cottaer Sandstein

Messnummer	Messpunkt	Salzbelastung	Anionen	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KNO ₃	KNO ₃	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Bemerkung
				NIR	Raman	NIR	Raman	NIR	Raman	
PK10-1	oben	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK10-2	seitlich	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK10-3	unten	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK11-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	-	-					
PK11-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	+	+					
PK11-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	+	+					
PK12-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	-	-					
PK12-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	+	+					
PK12-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	+	+					
PK13-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	-	-					
PK13-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	+	+					
PK13-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	+	+					
PK14-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	-	-					
PK14-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	(+)	+					
PK14-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	-	-					
PK15-1	oben	KNO ₃	1,0 %			-	-			
PK15-2	seitlich	KNO ₃	1,0 %			+	+			
PK15-3	unten	KNO ₃	1,0 %			+	+			
PK16-1	unten	KNO ₃	0,5 %			+	+			
PK16-2	seitlich	KNO ₃	0,5 %			+	n.d.			
PK16-3	oben	KNO ₃	0,5 %			-	-			
PK17-1	oben	KNO ₃	0,3 %			-	(+)			Epsomit?
PK17-2	seitlich	KNO ₃	0,3 %			+	(+)			
PK17-3	unten	KNO ₃	0,3 %			+	(+)			
PK18-1	oben	KNO ₃	0,1 %			-	-			
PK18-2	seitlich	KNO ₃	0,1 %			-	-			
PK18-3	unten	KNO ₃	0,1 %			-	-			

Tab. 12: Ergebnisse der Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Probekörpern Freyburger Kalkstein

Messnummer	Messpunkt	Salzbelastung	Anionen	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KNO ₃	KNO ₃	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Bemerkung
				NIR	Raman	NIR	Raman	NIR	Raman	
PK20-1	oben	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK20-2	seitlich	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK20-3	unten	unbelastet		-	-	-	-	-	-	
PK21-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	-	-					
PK21-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	+	+					
PK21-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	+	n.d.					
PK22-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	n.d.	-					
PK22-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	+	+					
PK22-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 %	+	+					
PK23-1	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	-	-					
PK23-2	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	+	+					
PK23-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 %	+	+					
PK24-2	oben	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	-	n.d.					
PK24-1	seitlich	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	+	+					
PK24-3	unten	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5 %	+	n.d.					
PK25-1	oben	KNO ₃	1,0 %			-	+			
PK25-2	seitlich	KNO ₃	1,0 %			+	+			
PK25-3	unten	KNO ₃	1,0 %			-	+			
PK26-1	oben	KNO ₃	0,5 %			-	-			
PK26-2	seitlich	KNO ₃	0,5 %			+	+			
PK26-3	unten	KNO ₃	0,5 %			-	+			
PK27-1	oben	KNO ₃	0,3 %			-	-			
PK27-2	seitlich	KNO ₃	0,3 %			-	-			
PK27-3	unten	KNO ₃	0,3 %			-	-			
PK28-1	oben	KNO ₃	0,1 %			-	-			
PK28-2	seitlich	KNO ₃	0,1 %			-	-			
PK28-3	unten	KNO ₃	0,1 %			-	-			

4. Untersuchungen am Denkmal

4.1 Untersuchungen am Heiligen Grab der Stiftskirche St. Cyriakus in Gernrode

4.1.1 Historischer Überblick

938, ein Jahr nach seiner Königskrönung, ordnete Otto d. Große die Verhältnisse im Grenzgebiet von Elbe und Saale neu. Im Zuge dessen wurde Graf Gero Markgraf im Gebiet der mittleren Elbe und Saale. Ende der 950er Jahre starben Geros Söhne und so stiftete Gero 959 ein Kanonissenstift für junge Frauen. Die Bestätigung durch Otto I. erfolgte am 17. Juli 961 durch ein königliches Diplom. Dieses verwandelte das adlige Kloster in ein königliches Kloster, was seine Bedeutung erhöhte. Nach Geros Rückkehr aus Rom 963, von wo er einige Reliquien des heiligen Cyriakus mitbrachte, weihte er das Kloster dem heiligen Cyriakus.

Die Schwiegertochter Geros, Hathui, die Witwe Siegfrieds, wurde als erste Äbtissin eingesetzt. Sie leitete das Konvent 55 Jahre bis zu ihrem Tode im Jahre 1014. Das Damenstift stand bei seiner Gründung auf einer gleichwertigen Stufe mit den anderen bedeutenden Frauenstiften im Reich (Quedlinburg, Gandersheim und Essen) 965 wurde Markgraf Gero in seiner Stiftskirche beigesetzt.

Der Baubeginn der Stiftskirche dürfte mit der Stiftsgründung 959 stattgefunden haben, die Vollendung sollte noch im 10. Jahrhundert geschehen sein.

Der Bau der Stiftskirche Gernrode ist eine kreuzförmige, flach gedeckte Basilika. Unter dem Ostchor, der sich in Apsis und Chorquadrat gliedert, befindet sich eine Krypta.

Das Grabmahl Geros bildet das Zentrum der Kirche vor den Stufen des Ostchores. Ein Gemälde des Markgrafen befindet sich im südlichen Querhaus (Jacobsen 2003).

Vermutlich im 11. Jahrhundert wurde das Heilige Grab in die beiden östlichen Joche des südlichen Seitenschiffes eingebaut. Es gilt als die älteste Nachbildung des Heiligen Grabes in Deutschland und ist mit seiner bauplastischen Ausstattung als einzigartig zu bezeichnen.



Abb. 37: Ansicht des Heiligen Grabes von Nordwesten

4.1.2 Restaurierungsmaßnahmen im Vorfeld

2003 wurde aufgrund der offenkundig massiven Schadensentwicklung der Verfasser mit einer ersten restauratorischen Zustandserfassung der Natursteinelemente des Heiligen Grabes beauftragt. Daraufhin erfolgte im August 2008 mit der Einhausung des Grabbaus ein vorläufiger Stopp der dort festgestellten Schadensprozesse durch das behutsame und kontrollierte Stabilisieren des Klimas, denn bauschädliche Salze wurden als Hauptschadensursache ermittelt.

In einem nächsten Schritt konnte dann die schonende Trocken- Reinigung der Oberflächen umgesetzt werden. Nach Abschluss der Reinigung waren vor allem im Kalksteinbereich die zahlreichen Schalen, Schuppen und Risse zu sichern, um eine nachfolgende Salzreduzierung substanzschonend zu ermöglichen. Hierfür erfolgen Hinterfüllungen, Injektagen und kleine Stützenböschungen mit eigens rezeptierten Materialien.

Für den Sandstein war durch Bindemittelverlust eine massive Lockerung des Kornverbandes festzustellen, weshalb hier eine Vorfestigung mit einem Kieselsäureester erfolgen musste. Ziel dieser strukturellen Festigung ist es, den Verlust an Kornbindungen wieder herzustellen. Dabei wird vom Kieselsäureester ein rein mineralisches Bindemittel im Porenraum des entfestigten Steines abgeschieden. Im Vorfeld dieser Maßnahme erfolgten an eigens hergestellten Probekörpern aus salzbelasteten Gestein Messungen zu den Erfolgsaussichten der Festigung. Im Bereich des Kalksteines erfolgte dies mit einem modifizierten Kieselsäureesterprodukt, was im Innenraum nachgewiesen positive Eigenschaften zeigt. Insgesamt waren alle Maßnahmen auf eine Verbesserung des Objektzustandes, nicht auf dessen Veränderung, ausgerichtet. Dies bedeutete, dass alle Sicherungsmaßnahmen keine wesentliche optische Änderung der Oberflächen zur Folge haben sollten und der teilweise fragmentarische Zustand erhalten blieb (Grimm 2015).



Abb. 38: Westwand vor und nach der Konservierung und zurückhaltenden restauratorischen Eingriffen.

Neben diesen rein konservierenden Maßnahmen war jedoch die durchgeführte Salzreduzierung das Hauptziel des nachhaltigen Konzeptes. Die hohe Salzbelastung mit ihren wiederkehrenden Lösungs- und Kristallisationsvorgängen am Objekt konnte eindeutig als Hauptschadensursache ermittelt werden. Um diese Prozesse zu minimieren, war es notwendig, die Salze zu reduzieren.

Als ausblühendes Salz konnte das leicht lösliche Kaliumnitrat ermittelt werden, weshalb unter den gegebenen Bedingungen eine Kompressenentsalzung als geeignete Methode zur Salzreduktion ausgewählt

wurde. So erfolgte nach einem adäquaten „Spülen“ der Oberfläche eine Kompressenauflage, die bis zur Trocknung auf der Oberfläche belassen wurde.

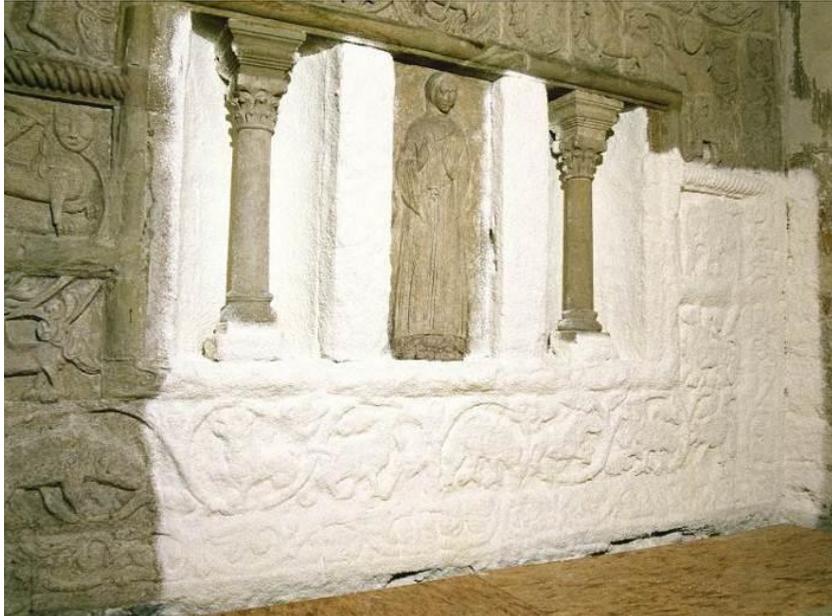


Abb. 39: Kompressenauflage auf der Westwand.

Das ausgewählte und angewendete Kompressenmaterial sowie auch das aufgefangene Ablaufwasser vom Spülvorgang wurden für jeden Arbeitsabschnitt im Labor des Instituts für Diagnostik und Konservierung e. V. Halle analysiert, als Vergleichsmaterial wurde eine Nullprobe ausgewertet. Neben einem relevanten Salzgehalt im Ablaufwasser enthielten die Kompressen nach der Abnahme Nitrate, Sulfate und auch Chloride.

Die Reduzierung konnte insgesamt als sehr gut bewertet werden. Bereits mit einem Kompressenzyklus wurden die löslichen Salze im Gestein erheblich reduziert. Im zweiten und dritten Zyklus waren die Werte bereits deutlich niedriger. Die Werte wurden für alle Zonen ermittelt und je nach Belastung bis zu 4 Zyklen im Rahmen des Projektes durchgeführt. Zusätzlich erfolgte für alle äußeren Bereiche des Heiligen Grabes eine Salzreduzierung der freigelegten Fundamentzone.

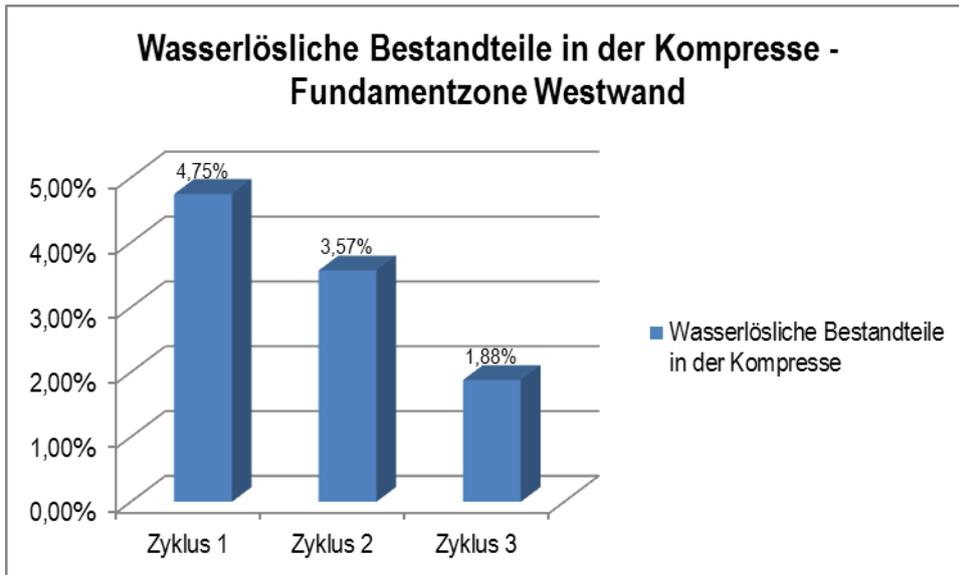


Abb. 40: Salzentwicklung innerhalb der Kompresse am Beispiel der südlichen Fundamentzone der Westwand.

Während die Maßnahmen 2012 abgeschlossen wurden, musste jedoch schon dort für das Heilige Grab mit einem kontinuierlichen Pflegebedarf gerechnet werden. Der hohe Salzgehalt konnte durch verschiedene Maßnahmen (Kompressen, Absaugen) lediglich über einen längeren Zeitraum reduziert werden, wird jedoch nie vollständig behoben sein. Aus diesem Grund war die Frage nach einer Rückversalzung der Oberflächenzonen hier besonders interessant (Grimm 2015).

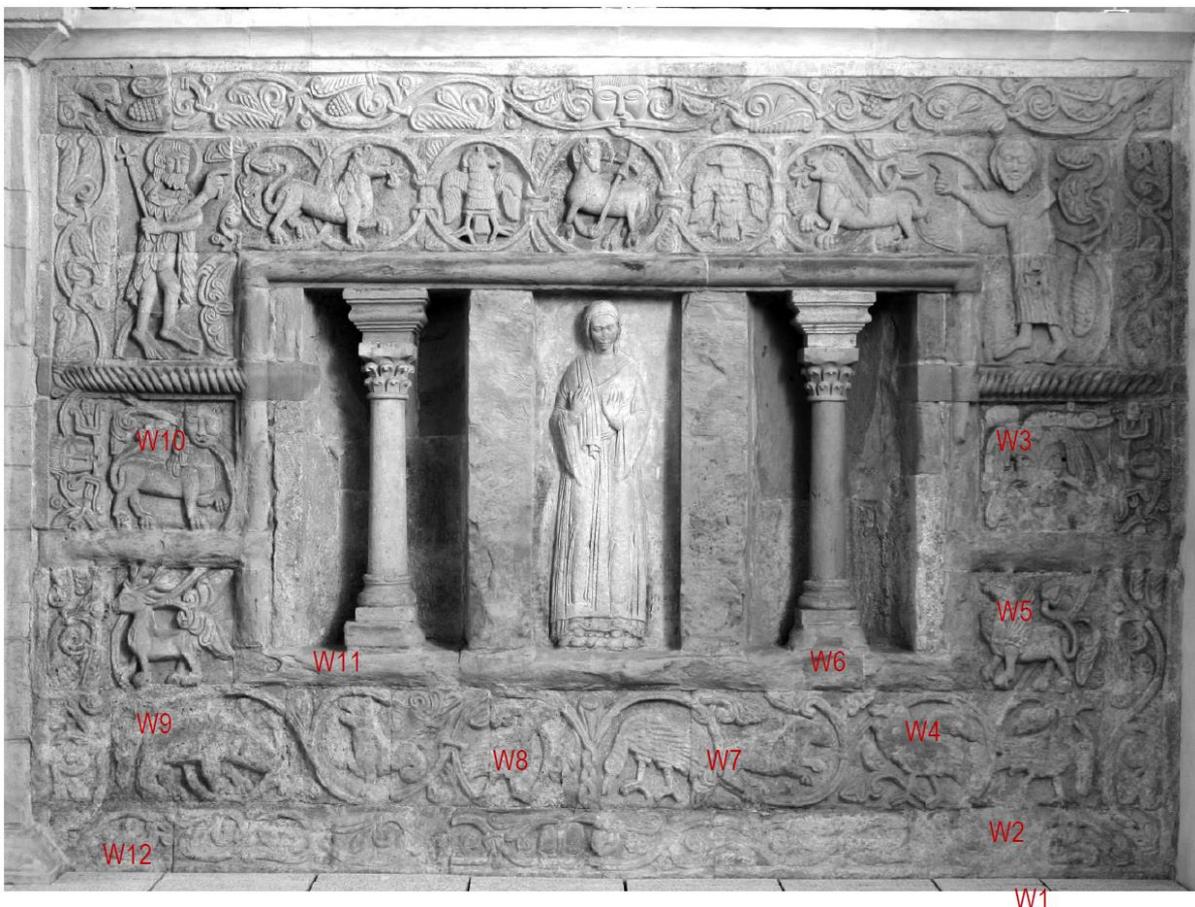


Abb. 41: Westwand des Heiligen Grabes während der Konservierung 2008-2012: markierte Bereiche der Kompressenproben (Grimm 2015)

Tab. 13: Westwand und Grabkammer des Heiligen Grabes während der Konservierung 2008-2012: Gesamtsalzgehalte der Kompressenproben und des Ablaufwassers (Grimm 2015)

Bereich der Westwand	Bezeichnung	Gesamtsalzgehalt 1. Zyklus in Gew. %	Gesamtsalzgehalt 2. Zyklus in Gew. %	Gesamtsalzgehalt 3. Zyklus in Gew. %
Graben, Westwand, Süden	W1	4,75	2,98	1,15
Westwand, Süden, Kalksteinrahmung	W2	2,45	1,68	0,72
Westwand, Süden, Kalksteinrelief, Adler	W3	3,57	1,10	0,21
Westwand, Süden, Kalksteinrelief, Vogel	W4	1,68	1,31	0,49
Westwand, Süden, Kalksteinrelief, Tier	W5	2,29	1,33	0,32
Westwand, Süden, Sandstein-Rundstab (Monitoring)	W6	3,32	2,78	1,23
Westwand, Süden, Kalksteinrelief, (Monitoring)	W7	2,05	1,39	0,45
Westwand, Norden, Kalkstein, Mitte	W8	3,13	1,39	0,84
Westwand, Norden, Kalkstein unten	W9	2,89	2,81	1,31
Westwand, Norden, Kalkstein oben	W10	3,25	2,85	1,12
Westwand, Norden, Sandsteinprofil unten	W11	3,79	2,87	1,13
Westwand, Norden, Graben	W12	4,05	3,91	2,59
Ablaufwasser 1. Zyklus				
Ablaufwasser, Westwand, Norden	4260,0mg/Liter (Verbrauch 12 Liter) = ca. 51,12g reduziertes Salz			
Ablaufwasser Westwand, Mitte	3060,1mg/Liter (Verbrauch 8 Liter) = ca. 24,48g reduziertes Salz			
Ablaufwasser, Westwand, Süden	4346,6mg/Liter (Verbrauch 10 Liter) = ca. 43,47 g reduziertes Salz			

Bereich Grabkammer	Bezeichnung	Gesamtsalzgehalt 1. Zyklus in Gew. %
Grabkammer, Arkosole, Säule, Westen	Gr1	6,88
Grabkammer, Arkosole, Säule, Osten	Gr2	4,39
Grabkammer, Ostwand, Säule, Süden	Gr3	6,05
Grabkammer, Ostwand, Säule, Norden	Gr4	4,32
Grabkammer, Nordwand, Säule, Osten	Gr5	2,57
Grabkammer, Nordwand, Säule, Westen	Gr6	2,81
Grabkammer, Westwand, Säule, Norden	Gr7	2,39
Grabkammer, Westwand, Säule, Süden	Gr8	5,94
Südwand, Westen, untere Zone	Gr9	1,88
Ablaufwasser, Südwand, Grabkammer	3240mg/Liter (Verbrauch 9 Liter) = ca. 29,16g reduziertes Salz	
Ablaufwasser, Südostecke, Grabkammer	4850mg/Liter (Verbrauch 4,5 Liter) = ca. 21,83g reduziertes Salz	

4.1.3 Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen

Die Untersuchungen zur Leitfähigkeit am Heiligen Grab erfolgten an der Westwand und im Inneren der Grabkammer. Im Fundamentbereich direkt vor der Westwand befindet sich ein Graben, der die Verdunstung von aufsteigender Feuchtigkeit aus dem unterlagernden Boden ermöglichen soll, bevor diese die bereits stark geschädigte Ornamentik am untersten Teil der Westwand erreicht.

Wie die Untersuchungen während der zurückliegenden Restaurierung belegen, ist der untere Bereich der Wand stark Salzbelastet. Im Zuge der Restaurierung konnten diese Salze oberflächennah durch Kompressen entfernt werden, sind allerdings in größeren Materialtiefen noch vorhanden. Um einen Salztransport an die Oberflächen durch aufsteigende Feuchte zu verhindern, erfolgte mit Hilfe des Grabens eine Verlagerung der Verdunstungszone und somit des Kristallisationsbereiches der Schadsalze in den Fundamentbereich. Ein dort aufgebracht Opferputz soll zudem Salzschäden an den Steinoberflächen verhindern. Etwa 10 Jahre nach Abschluss der Restaurierungsarbeiten ist direkt aufsteigende Feuchte im Graben nicht mehr vorhanden.

In diesem Bereich konnten mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen unterschiedliche Grade der Salzbelastung nachgewiesen werden. Es erfolgte der Vergleich mit Labor ermitteltem Gesamtsalzgehalt der Schwammkompressen an den entsprechenden Stellen. Diese Art der Kompressen erfassen am besten die direkt an der Oberfläche befindlichen Salze, die auch bei den Leitfähigkeitsmessungen die entscheidende Rolle spielen. Der Vergleich mit den Salzgehalten der mineralischen „Dauerkompressen“ ist dagegen wenig sinnvoll, da hier sich über längere Zeiträume und auch aus tieferen Bereichen Salze in der Komresse anreichern.

Tab. 14: Vergleich der Salzlast der Schwammkompressen mit den Leitfähigkeitsmessungen in diesen Bereichen

	Gesamtsalzgehalt d. Schwammkompressen [M%]			Leitfähigkeit auf dem Opferputz		
	05.09.2019 RH 90% T 19,4°C	09.01.2020 RH 94% T 7,4°C	06.05.2021 RH 92% T 9,0°C	05.09.2019 RH 90% T 19,4°C	09.01.2020 RH 94% T 7,4°C	06.05.2021 RH 92% T 9,0°C
GER_SK_01	1,33	0,64	1,24	154	82,6	126
GER_SK_02	1,10	0,58	0,78	148	83,4	119



Abb. 42: Messung der Leitfähigkeit einer salzbelasteten Oberfläche im Graben unterhalb der Westwand des Heiligen Grabes

Bei den ersten Untersuchungen am 05.09.2019 war die Opferputzschicht aufgrund der Kristallisationsprozesse schon sehr mürbe. Auf der Putzoberfläche wurde die Leitfähigkeit gemessen, Schwammkompressen kurzzeitig angeedrückt sowie „Dauerkompressen“ aufgebracht.

Anschließend erfolgte die Abreinigung der Opferputzschicht im Rahmen einer Pflegemaßnahme für das Heilige Grab. Die zweite und dritte Leitfähigkeitsmessung fand auf dem gereinigten Putz statt. Deutlich ist der Rückgang des löslichen Kompresseninhalts sowie der gemessenen Leitfähigkeit beim zweiten Messeinsatz am 09.01.2020 zu erkennen. Ein Wiederanstieg des analysierten Schwammkompresseninhalts sowie der gemessenen Leitfähigkeit ist zum dritten Messeinsatz am 06.05.2021 zu beobachten (siehe Tab. 14, 15 und 16).

Des Weiteren wurden an allen drei Messeinsätzen Leitfähigkeitsmessungen auf dem Relief des Vogels durchgeführt. Um die Messwerte einordnen zu können erfolgte an den entsprechenden Stellen das auch hier das Aufbringen von Schwammkompressen zur Salzanalyse.

Tab. 15: Vergleich der Salzlast der Schwammkompressen mit den Leitfähigkeitsmessungen in diesen Bereichen

	Gesamtsalzgehalt d. Schwammkompressen [M%]			Leitfähigkeit auf dem Relief		
	05.09.2019 RH 54% T 20,6°C	09.01.2020 RH 76% T 8,1°C	06.05.2021 RH 71% T 9,8°C	05.09.2019 RH 54% T 20,6°C	09.01.2020 RH 76% T 8,1°C	06.05.2021 RH 71% T 9,8°C
GER_SK_03	1,53	1,34	2,42/1,47	98,6	76,4	76,9
GER_SK_04	0,95	1,03	0,88	55,4	53,9	49,8

Im inneren der Grabkammer war eine Sandsteinsäule mit Bodenkontakt besonders für Untersuchung der Methode der Leitfähigkeitsmessungen geeignet. Hier ist ein Wiederversalzungsprozess der oberflächennahen Bereiche seit längerer Zeit zu beobachten. Auch hier erfolgte zum Vergleich an den entsprechenden Stellen das Aufbringen von Schwammkompressen zur Salzanalyse.

Tab. 16: Vergleich der Salzlast der Schwammkompressen mit den Leitfähigkeitsmessungen in diesen Bereichen

	Gesamtsalzgehalt d. Schwammkompressen [M%]			Leitfähigkeit auf der Oberfläche		
	05.09.2019 RH 69% T 20,3°C	09.01.2020 RH 79% T 8,7°C	06.05.2021 RH 75% T 9,8°C	05.09.2019 RH 69% T 20,3°C	09.01.2020 RH 79% T 8,7°C	06.05.2021 RH 75% T 9,8°C
GER_SK_05	1,59	1,07	1,54	106	99,9	105
GER_SK_06	0,94	1,02	1,27	98,2	87,2	100

Für alle Leitfähigkeitsmessungen erfolgte die Erfassung der relativen Luftfeuchte und der Lufttemperatur direkt über der zu messenden Oberfläche. Um Messfehler zu minimieren, stellt jeder Messwert den Mittelwert aus 5 Einzelmessungen dar.

Fazit:

Die Leitfähigkeitsmessungen sind sehr gut geeignet um beginnende Wiederversalzungsprozesse zu detektieren. Besonders bei mittleren Luftfeuchten zwischen 50 und 75% rel. F. ist es eine sehr empfindliche Methode. Voraussetzung ist jedoch, dass ein restaurierter Zustand im Vorfeld dokumentiert worden ist.

Entscheidend für den Erfolg der Messungen ist die genaue Erfassung der relativen Luftfeuchte und der Lufttemperatur direkt über den untersuchten Oberflächen. Weisen zu untersuchende Bauteile jedoch, z.B. durch aufsteigende Feuchte, kapillares Wasser auf, kann das Messverfahren fehlerhafte Ergebnisse liefern. Durch die gelösten Salze treten dann schon bei geringen Konzentrationen hohe Leitfähigkeitsmesswerte auf. Daher sollte das Messverfahren nur an trockenen Oberflächen angewendet werden.

Zwischen den Messwerten der Leitfähigkeit und den Gesamtsalzgehalten der Schwammkompressen ist eine relativ gute Korrelation zu erkennen. Um jedoch vom Leitfähigkeitsmesswert auf den genauen Salzgehalt der Oberfläche zu schießen, wäre eine sehr genaue Eichung des Messverfahrens für den Einzelfall, sowie eine längerfristige, regelmäßige Beobachtung notwendig. Da dieser Aufwand in den meisten Fällen jedoch zu hoch ist, sollte die Messmethode als erste grobe Einordnung dienen, an die sich dann im weiteren Verlauf genauere Untersuchungen anschließen können.

4.1.4 Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz

Das Heilige Grab, insbesondere dessen Ornamentik besteht hauptsächlich aus einem graugelben, feinkristallinen, algenführenden Kalkstein (Grimm-Remus 2015). Dieses Material weist eine starke Lumineszenz sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen UV-Bereich auf. Dadurch überstrahlt die Eigenlumineszenz des Werksteins die deutlich schwächere Lumineszenz der Schadsalze auf dessen Oberflächen. Um das Verfahren der UV-Langzeitfotografie in der Praxis zu erproben, wurden die Untersuchungen deshalb an Putz und Natursteinoberflächen in der romanischen Krypta der Konradsburg bei Ermsleben durchgeführt.

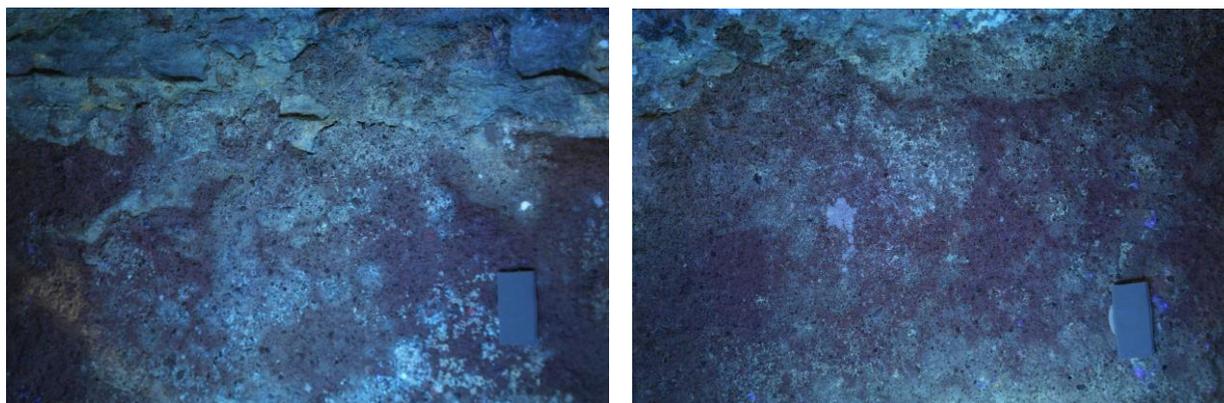


Abb. 43: UV-Lumineszenz im Graben an der Westwand des Heiligen Grabes: Besonders im oberen Teil der Aufnahmen aber auch fleckig in der gesamten Fläche verteilt ist der lumineszierende Kalkstein zu erkennen. Welche lumineszierenden Bereiche von Schadsalzen herrühren lässt sich nicht differenzieren.

4.1.5 Ultraschalluntersuchungen

Nachdem das Verfahren der Detektion von Salzbelastungen an Oberflächen durch die Verwendung von Ultraschallimpulsen im Labormaßstab erprobt worden war, sollte der Einsatz am Heiligen Grab in Gernrode erfolgen. Leider konnten mit Hilfe dieses Messverfahrens in Gernrode, aufgrund des vorliegenden Kalksteins keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden (siehe 3.2.3). Daher erfolgte die Erprobung dieses Messverfahrens an Oberflächen in der Krypta der Konradsburg bei Ermsleben.

4.1.6 Direkte Beprobung

4.1.6.1 Mineralische „Dauerkompressen“ als Indikator

Auch in Gernrode zeigen die mineralischen Dauerkompressen eine Salzaufnahme. Auch hier ist sie deutlich vom Untergrund abhängig und weist an der Südwand bzw. südwestlichen Säule der Grabkammer die höchsten Werte auf, wie übrigens auch die Kurzzeit- Schwammkompressen.

Tab. 17: Gernrode, Heiliges Grab, Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Langzeitkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten 2019.

Probe	Lf_{250}	pH	Σ wasserlös. Bestandteile
	[μ S/cm]	[-]	[M.%]
GER_MK_01 äußerer Westwand, Relief	277	8,64	3,66
GER_MK_02 äußere Westwand, Belüftungsgraben	563	8,89	3,79
GER_MK_03 innere Südwand, nahe Wandmalerei	255	8,59	3,81
GER_MK_04 innere Südwand, Mauerwerksfuge	230	8,63	1,50
GER_MK_05 innere Westwand, südliche Säule, Sandstein	63	9,05	0,34
GER_MK_06 innere Westwand, südliche Säule, Kalkstein	985	7,78	12,15
GER_MK_07 innere Westwand, Sandstein	1586	6,95	13,17

Tab. 18: Gernrode, Heiliges Grab, Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Langzeitkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten 2020.

Probe	Lf_{250}	pH	Σ wasserlös. Bestandteile
	[μ S/cm]	[-]	[M.%]
GER_MK_01	854	5,78	6,71
GER_MK_02	2020	6,04	2,67
GER_MK_03	628	6,29	4,82
GER_MK_06	1237	6,09	11,14
GER_MK_07	260	6,76	0,39

Fazit:

Der Einsatz von „Dauerkompressen“ als Indikator wurde besonders am Heiligen Grab in Gernrode erprobt. Die kompressen hatten auch auf schwierigen, stark absandenden Untergründen ausreichende Haftung, so dass nach einer Verweildauer von ca. 6 Monaten, alle applizierten Kompressen noch haften. Sie konnten zur Analyse komplett oder in Teilen problemlos abgenommen werden. Zum Teil enthielten sie sehr hohe Salzlasten.

Die Kompressen können mit Hilfe von Erdpigmenten farbig den Oberflächen angepasst werden. So kann die optische Beeinträchtigung des Denkmals minimiert werden.

Am Heiligen Grab ist eine großflächigere Anwendung des Kompressenmaterials denkbar. Die Kompressen könnten an der südwestlichen Säule oder im Graben für längere Zeiträume verbleiben und so eine zusätzliche, unauffällige Opferschicht bilden.

4.1.6.2 Schnelltest mittels Schwammkompressen

Die Beprobung an der Westwand des Heiligen Grabes erfolgte auf Grundlage der Ergebnisse der Salzuntersuchungen im Rahmen der Konservierungsarbeiten zwischen 2008 und 2012 (siehe Tab. 4).

In Gernrode sind, verglichen mit der Konradsburg, höhere Werte zu verzeichnen, was zeigt, dass eine vom Untergrund abhängige Salzbelastung mit der kurzzeitigen Schwammauflage detektiert werden kann. Hier waren in einigen Bereichen auch Effloreszenzen in Form von „Salzflaum“ erkennbar, so im Belüftungsgraben und deutlich auch auf der Südwand innerhalb der Grabkammer. Die höchsten Werte wurden so auch an der inneren Südwand in der Grabkammer gemessen.

Gut zu sehen ist, dass die Werte im Winter 2021, also unter vergleichsweise trockenen Raumbedingungen am höchsten sind.

Tab. 19: Gernrode, Heiliges Grab, Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Kurzzeit- Schwammkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten 2019.

<i>Probe</i>	<i>Lf₂₅₀</i>	<i>pH</i>	<i>Σ wasserlösl. Bestandteile</i>
	[µS/cm]	[-]	[M.%]
GER_SK_01 westlicher Belüftungsgraben	104	7,96	1,33
GER_SK_02 westlicher Belüftungsgraben	86	7,63	1,10
GER_SK_03 äußere Westwand, Relief	103	7,18	1,53
GER_SK_04 äußere Westwand, Relief	65	7,68	0,95
GER_SK_05 innere Westwand, südwestliche Säule	121	6,82	1,59
GER_SK_06 innere Westwand, südwestliche Säule	56	7,16	0,94
GER_SK_07 innere Südwand	58	7,07	0,68
GER_SK_08 innere Südwand	44	6,64	0,61

Tab. 20: Gernrode, Heiliges Grab, Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Kurzzeit- Schwammkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten 2020.

Probe	Lf₂₅₀	pH	∑ wasserlösl. Bestandteile
	[µS/cm]	[-]	[M.%]
GER_SK_01 westlicher Belüftungsgaben	28	8,31	0,64
GER_SK_02 westlicher Belüftungsgaben	31	8,28	0,58
GER_SK_03 äußere Westwand, Relief	64	7,64	1,34
GER_SK_04 äußere Westwand, Relief	29	7,55	1,03
GER_SK_05 innere Westwand, südwestliche Säule	57	7,28	1,07
GER_SK_06 innere Westwand, südwestliche Säule	31	7,11	1,02
GER_SK_07 innere Südwand	54	6,76	1,58
GER_SK_08 innere Südwand	43	6,93	1,43

Tab. 21: Gernrode, Heiliges Grab, Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Kurzzeit- Schwammkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten 2021.

Probe	Lf₂₅₀	pH	∑ wasserlösl. Bestandteile
	[µS/cm]	[-]	[M.%]
GER_SK_01	57	7,23	1,24
GER_SK_02	39	7,38	0,78
GER_SK_03	142	6,55	2,42
GER_SK_03A	88	6,77	1,47
GER_SK_04	28	7,32	0,88
GER_SK_05	68	6,93	1,54
GER_SK_05A	56	6,90	1,68
GER_SK_06	48	6,94	1,27
GER_SK_07	77	6,65	1,81
GER_SK_07A	85	6,57	1,77
GER_SK_08	49	6,89	1,52

4.2 Untersuchungen in der Krypta der Konradsburg bei Ermsleben

Da im Heiligen Grab in Gernrode der vorherrschende Werkstein ein Kalkstein ist, an dem nicht alle Untersuchungsmethoden eingesetzt werden können, wurde mit der Krypta der Konradsburg ein Denkmal zusätzlich untersucht, bei dem eine ähnliche Salzproblematik vorliegt und eine Restaurierungsmaßnahme ebenfalls schon einige Jahre zurückliegt. Allerdings ist hier der vorwiegend verwendete Werkstein ein Sandstein.

4.2.1 Historischer Überblick

Auf einem Bergsporn 1,5km südlich der Stadt Ermsleben befand sich bereits im frühen 11. Jahrhundert die Burg des Herrn von Konradsburg. Heute finden sich auf der Konradsburg Reste des ehemaligen Benediktinerklosters. Dieses Kloster wurde zwischen 1120 und 1133 gegründet. Die heute erhaltenen Bauteile der Klosteranlage gehören zu einem vollständigen Neubau des Klosters aus der Zeit um 1200 und mehreren Wirtschaftsgebäuden aus der Zeit zwischen 1849-1864. Älter sind lediglich ein Wohnhaus und die Reste der Klosterkirche.

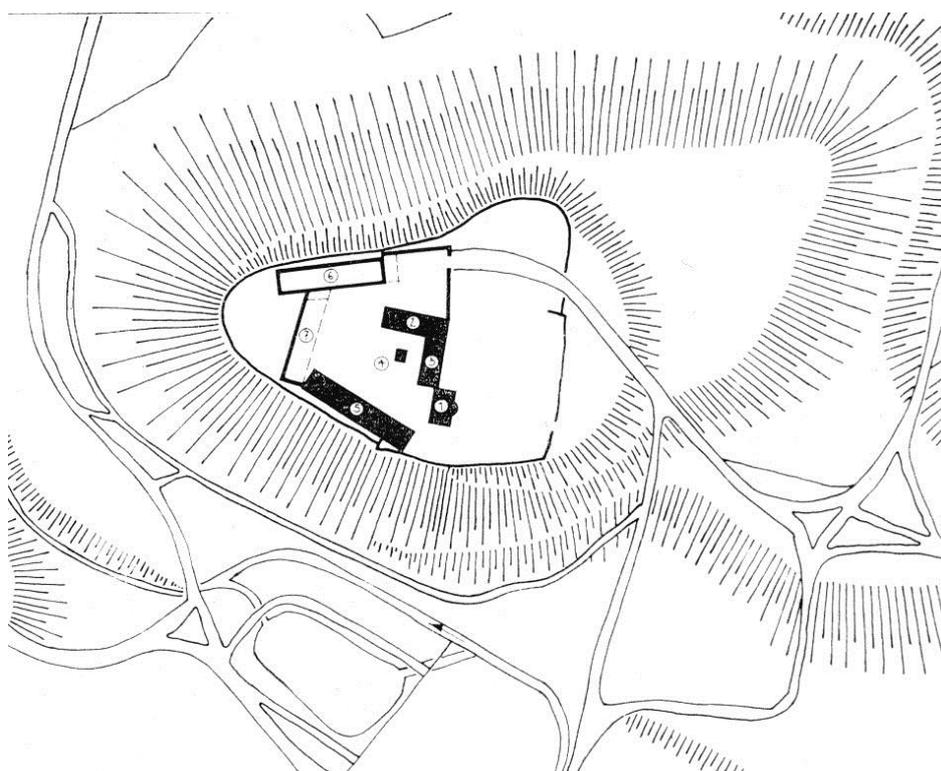


Abb. 44: Lageplan des Burgberges. 1 Rest der Klosterkirche mit Krypta, 2 Wohnhaus, 3 Ställe, 4 Brunnenhaus, 5 Ställe und Scheunen, 6 Nordscheune, 7 Westscheune (Schmitt 1989)

Von dieser Klosterkirche, einer kreuzförmigen und mindestens in den O- Teilen gewölbten Basilika, sind das Sanktuarium (Chor), ein Teil der nördlichen Querschiffwand und die Krypta erhalten geblieben. Das Sanktuarium ist dreischiffig und im Osten mit drei Apsiden geschlossen.



Abb. 45: Blick von Südosten auf den erhalten Chor und die darunter befindliche Krypta.

Die fünfschiffige Hallenkrypta befindet sich unter dem hoch gelegenen Chor. Wegen ihrer reichen Gestaltung gehört sie zu den bedeutendsten Denkmälern der spätromanischen Architektur im Harzgebiet. Nach außen zeigt sich die Krypta mit einem ungegliederten Sockel mit fünf Fenstern im Osten und jeweils drei Fenstern im Norden und Süden.



Abb. 46: Blick in die Krypta nach Westen, Zustand nach den Konservierungsmaßnahmen.

Im Inneren enden die durchgehenden Gratgewölbe über Gurten auf Pilastern an den Wänden und der Apsis der Krypta. Die Krypta besaß ursprünglich zwei Zugänge in der Westwand, der nördlich wurde zugemauert ist jedoch eindeutig am Mauerwerk ablesbar.

Zu genauen Restaurierungsgeschichte der Krypta ist wenig bekannt. 1525 brennt die Klosterkirche aus, welchen Schaden hier die Krypta genommen hat, ist nicht genau überliefert. Für 1566/67 existieren Hinweise auf Bauarbeiten in der Kirche, wenige Jahre zuvor wurden vermutlich die Ostteile der Kirche abgemauert und Reste des Langhauses abgebrochen. Für das Jahr 1720 wird zumindest die Kirche als baufällig beschreiben. 1827 schreibt der Königlich Preußische Kanzleidirektor von Horn in Zeitz an die „Deutsche Gesellschaft für Erforschung Vaterländischer Sprache und Altertümer zu Leipzig“ und weist auf die Wichtigkeit der ehemaligen Klosterkirche hin. 1829 wurde dann die Kirche durch den Herausgeber der „Denkmale deutscher Baukunst des Mittelalters in Sachsen“ besichtigt. Hier zeigte sich die Baufälligkeit, **die Nutzung der Kirche als Strohmagazin und die Nutzung der Krypta als Schweinestall:** „...mehr als ein halbes Hundert Schweine...“. Nachdem dies der Königlich Preußische Regierung zu Merseburg mitgeteilt wurde, wurde dieser Zustand beseitigt und „...die Crypta gesäubert, und überhaupt zur Herstellung des Beschädigten ...das Erforderliche verfügt“. Genauer gibt Hinweise gibt es über die „...Restauration“ der zwei kannelierten Säulen. Leider werden die Massnahmen, welche mit „...grösster Sorgfalt...“ ausgeführt wurden, nicht näher beschrieben. Bereits 1931 wird die Kirche wieder als schadhaft beschrieben. Ab 1952 lassen sich erneut Massnahmen in der Krypta nachweisen: 1952 wird durch Fa. Hense der Fußboden des 19.Jh. in der Krypta aufgenommen: „In der Krypta habe ich das Ziegelsteinpflaster vollständig aufnehmen und die Kiesschicht bis zu 20cm abtragen lassen, soweit nicht auf Felsen gestoßen wurde.“ Die gleiche Firma bietet auch die Erneuerung der Gewölbeputze und der Krypta-Aufgangsstufen an. 1953 tauchen als Materialanforderung Treiberkalk aus Glöthe, Stuckgips und Giersleber oder Harzgeröder Ziegelsteine auf. Am 27.02.1958 ist man fast mit dem Fußboden in der Krypta fertig. Für den Gewölbeputz taucht der Hinweis auf Gips-Kalkmörtel mit Kuhhaar auf. Die Fenstergitter wurden nach 1988 erneuert. Klappläden an den Innenseiten, vor 1952 vorhanden, wurden nicht wieder ausgeführt. 1989 gab es erneut Ausbesserungen am Gewölbe.

4.2.2 Restaurierungsmaßnahmen im Vorfeld

2003 wurden in der Krypta eine Bestands- und Zustandsaufnahme der Pfeiler und Säulen durchgeführt. Hier erfolgte gleichzeitig eine vollständige Schadenskartierung und die Schadensursachen, vorrangig eine massive Salzbelastung mit Kaliumnitrat hervorgerufen durch die vorangegangene Stallnutzung, wurden ermittelt.

2005 erfolgte die Abnahme von Salzkrusten an den Lisenen und die Erprobung der Salzreduzierung anhand einer sog. Mustersäule im Injektionskompressenverfahren. Das Wasser zur Lösung der Salze innerhalb der Säule wird dabei innerhalb eines definierten Bereiches eingebracht, der vom übrigen Kompressenbereich getrennt ist. Das eindringende Wasser verdunstet über die Kompressenoberfläche und transportiert hier gleichzeitig die Salze in die Kompressen. So entsteht eine stationäre kapillare Strömung. Der kontinuierliche Wasserzufluss wurde so reguliert, dass genügend Wasser für die kapillare Wasseraufnahme durch das Gestein zur Verfügung steht. Der Wasserüberschuss wurde im unteren Säulenbereich aufgefangen. Die Wasserzufuhr wurde dem jeweiligen Grad der Salzbelastung angepasst, d.h. erst wenn im Ablaufwasser kein Salz mehr enthalten war, wurde die Wasserzufuhr gestoppt. Dies bedeutete, dass eine regelmäßige Überwachung des Salzgehaltes stattfand, d.h. es wurden Wasserproben entnommen und eingedampft. So wurde für jede Säule/Pfeiler die individuelle notwendige Wassermenge festgestellt. Gleichzeitig wurde so die Belastung des Materials reduziert (Grimm 2005).



Abb. 47: Blick in die Krypta während der Arbeiten 2007.

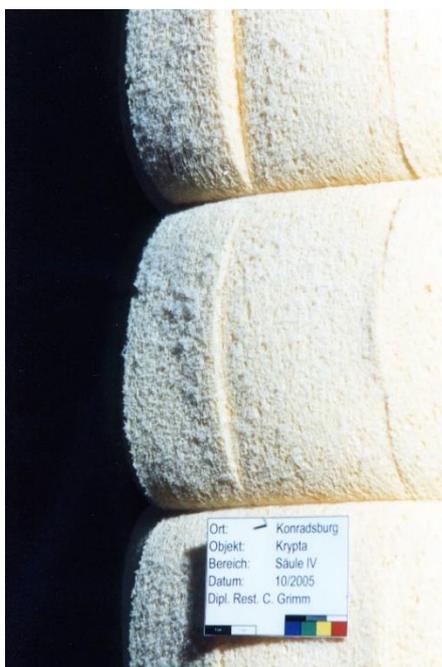


Abb. 48: Detail einer Kompressenauflage während der Trocknung mit sichtbaren Effloreszenzen.

2006 erfolgten der Neuperputz und die Anlage einer ersten Vertikalsperre in Verbindung mit einer Drainage an der Westwand durch die Fa. DPS, Leipzig.

- **Unterputz Krypta:** Sumpfkalk/Otterbeiner Kalk "Hydradur" (4:1); Barleber Sand (0-4mm); Dragon-Fasern 4mm BZV = 1:3)

- **Deckputz Krypta:** Sumpfkalk /Otterbeiner Kalk "Hydradur" (4:1); Schinzel Sand/ Barleber Sand (0-2mm, 1:1,5); Dralon- Fasern 4mm

Die Vertikalsperre wurde 2008-2009 für die Westwand nochmals optimiert und auf die weiteren Fassadenbereiche erweitert.

2007-2008 konnte ebenso die vollständige Salzreduzierung der Säulen und Pfeiler, sowie die weitere Konservierung erfolgen. Resümierend kann gesagt werden, dass die Methode für eingebaute Säulen/Pfeiler effektiv und schonend war. Während die Säulen und Pfeiler einer optimalen Salzreduzierung unterzogen werden konnten, war dies für die Gründungsteine nicht möglich. Hier lag weiterhin eine Salzbelastung vor. Aus diesem Grund wurde in der Folge eine Horizontalsperre für die Säulen und Pfeiler eingebaut, der salzbelasteten Bodenaufbau entfernt und durch einen neuen Fußboden ersetzt.



Abb. 49: An der Ostseite abgegrabener Sockelbereich.

2011 wurde letztmalig der der bereits nach 5 Jahren stark belastete Opferputz an der Westwand erneuert. Eine Salzreduzierung der ca. 1m starken Wände wurde nicht durchgeführt.

- **Unterputz Westwand Krypta neu:** Kompressenputz Fa. Remmers, Sonderfarbton
- **Deckputz Westwand Krypta neu:** Sumpfkalk/Otterbeiner Kalk "Hydradur" (4:1); Schinzel Sand/ Barleber Sand (0-2mm, 1:1,5); Dralon- Fasern 4mm

BZV = 1:4

Abschließend erfolgten Maßnahmen zur klimatischen Verbesserung: so erfolgte der Einbau von Fenstern, es wurde eine Lüftungssteuerung, ein Windfang und ein Entfeuchter (aktiv >70%rel. F.) installiert.

Seitdem erfolgten keine weiteren Nachuntersuchungen, inwieweit einer Wiederversalzung an den Säulen und Pfeilern oder dem sog. Opferputz erfolgt ist.

4.2.3 Leitfähigkeits-/Feuchtemessungen

In der Krypta der Konradsburg wurden an der Ostwand (nahe P01), der Westwand (nahe P02) und am Schaft der nordöstlichsten Säule Leitfähigkeitsmessungen auf den Putz- bzw. Sandsteinoberflächen durchgeführt. Beide Messpunkte an den Wänden zeigten eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit der Oberflächen.

Hier kann ein Vergleich mit den entnommenen Bohrmehlproben erfolgen. An beiden Probenahmepunkten ist ein hoher bzw. erhöhter Gehalt an löslichen Salzen analysiert worden.

Am Schaft der nordöstlichsten Säule hingegen wurden nur sehr leicht erhöhte Leitfähigkeitswerte nachgewiesen.

Bei einer ersten Probenahme im Juni 2020 herrschte in der Krypta aufgrund eines defekten Luftentfeuchters eine relative Luftfeuchte von 92%. Sowohl an P01 als auch an P02 war die Deliqueszenzfeuchte der dominierenden Schadsalze überschritten, so dass die im Putz befindlichen Salze teilweise oder vollständig in Lösung waren. Dies erklärt die hohen Leitfähigkeiten an beiden Messpunkten.

Zu einem zweiten Ortstermin im Juli 2021 war die relative Luftfeuchte auf einen Wert von 61,5% abgesunken, was sich auch in den deutlich niedrigeren, aber immer noch deutlich erhöhten Leitfähigkeitswerten niederschlägt (siehe Tab. 22).

Da an beiden Messpunkten unterschiedliche Salze dominieren (siehe Abb. 51 u. 52), weichen die gemessenen Leitfähigkeiten etwas vom Trend der Bohrmehlanalysen ab. In jedem Fall sie den hohen Salzgehalt der untersuchten Oberflächen wieder.

Am Schaft der untersuchten Säule sind die gemessenen Leitfähigkeitswerte trotz der hohen Luftfeuchte verhältnismäßig gering (siehe Tab. 23). Nach dem wiederabsinken der Luftfeuchte konnten an dieser Stelle noch geringere Messwerte ermittelt werden. Dies zeigt, wie auch die nachfolgenden UV-Langzeitaufnahmen, dass die aufwendigen Entsalzungsmaßnahmen an den romanischen Säulen nachhaltig waren. Trotz eines temporär ungünstigen Raumklimas ist an der Oberfläche der Säule nur eine sehr geringe Salzbelastung nachweisbar.

Tab. 22: Vergleich der an den salzbelasteten Wänden der Krypta gemessenen Leitfähigkeiten mit den Ergebnissen der Bohrmehlproben

	Gesamtsalzgehalt d. Bohrmehlproben [M%], Tiefe 0-1cm/1-2cm/2-3cm	Leitfähigkeit auf der Oberfläche nahe der Probenahmepunkte P01 und P02	
		Juni 2020 RH 92% T 17,9°C	Juli 2021 RH 61,5% T 19,3°C
KO_P1_TP1/1 bis 1/3	3,25 / 1,53 / 1,26	116	86,5
KO_P2_TP2/1 bis 2/3	0,95 / 1,48 / 3,72	128	96,7

Tab. 23: Vergleich der an der südöstlichen Säule der Krypta gemessenen Leitfähigkeiten mit der Salzlast der dort aufgetragenen Schwammkompressen

	Gesamtsalzgehalt d. Schwammkompressen an der nordöstlichen Säule [M%]	Leitfähigkeit auf der Oberfläche nahe der Probenahmepunkte P01 und P02	
		Juni 2020 RH 92% T 17,9°C	Juli 2021 RH 61,5% T 19,3°C
KO_SK_05	0,22	39,4	27,6
KO_SK_06	0,26	36,8	27,1
KO_SK_07	0,14	37,7	28,3
KO_SK_08	0,21	40,4	29,0



Abb. 50: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Messung der elektrischen Leitfähigkeit auf dem salzbelasteten Putz

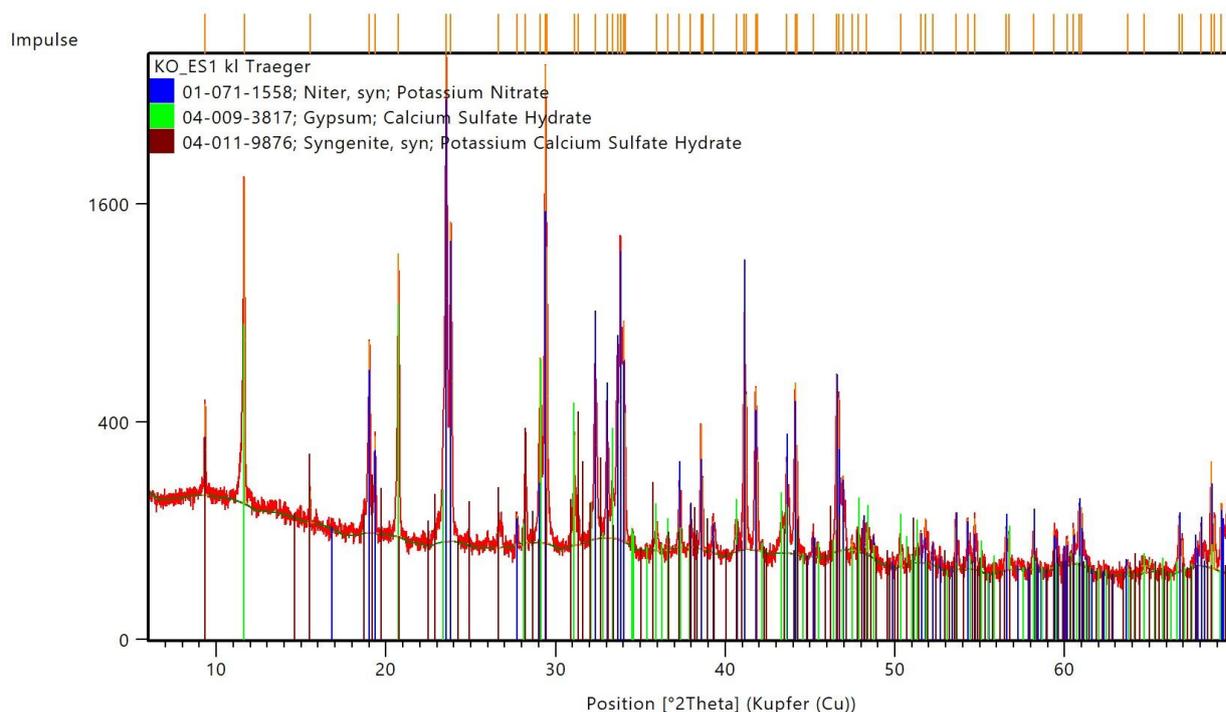


Abb. 51: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Ausblühsalze nahe Probenahmepunkt P01

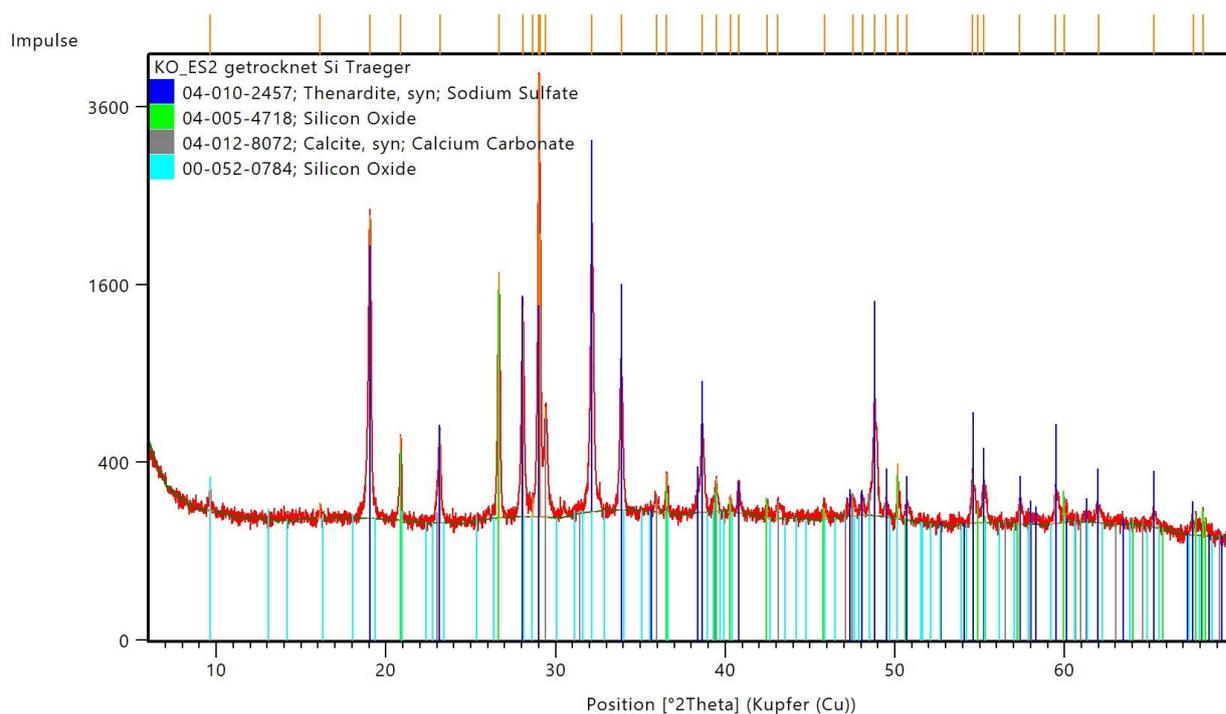


Abb. 52: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Ausblühsalze nahe Probenahmepunkt P02

4.2.4 Beobachtung/Messung der UV-Lumineszenz

Zur Untersuchung der Oberflächen auf den Gehalt an lumineszierenden Salzen ist die Arbeit bei völliger Dunkelheit notwendig. Da eine Schaffung dieser Rahmenbedingungen in der Praxis sehr aufwendig oder

gar nicht möglich ist, wurde eine einfache Vorrichtung konstruiert, die ein partielles, komplettes Abdunkeln ermöglicht.

Es handelt sich um eine einfache Box aus Sperrholz, die auf der Innenseite mit mattschwarzem Sprühlack eingefärbt wurde und die auf einem Stativ montiert werden kann. Eine Mehrlagige Stofflippe ermöglicht eine lichtdichte Anbindung an die zu untersuchende Oberfläche. Auf einem Steg im Inneren kann die Kamera positioniert werden, darunter die UV-Lampe. Während der Langzeitaufnahme wird die Rückseite mit einem lichtdichten, mehrlagigen Tuch bedeckt. Vor dem Einsatz der Konstruktion wurde überprüft, dass die schwarze Farboberfläche auf der Innenseite der Box keine lumineszierenden Eigenschaften aufweist.

Diese Box kann auch zur Erstellung von Fotos im sichtbaren Licht genutzt werden. Durch eine völlige Abkopplung der zu untersuchenden Oberfläche von der Außenbeleuchtung, können definierte und reproduzierbare Beleuchtungsbedingungen geschaffen werden.

Bei völliger Abdunklung wird die zu untersuchende Oberfläche mit UV-Licht bestrahlt und dabei fotografiert. Folgende Einstellungen wurden dabei verwendet:

Kamera:	Samsung NX 20
Fokus:	Manuell
Brennweite:	38mm
Belichtungszeit:	30s
Blende:	4,5
ISO:	400
Weißabgleich:	5500K



Abb. 53: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Vorrichtung zur langzeitfotografischen Erfassung der UV-Lumineszenz von salzbelasteten Oberflächen. Im unteren Teil befindet sich die UV-Lampe, darüber ist die Kamera positioniert. Zur Erstellung der Aufnahme wird die rückseitige Öffnung lichtdicht verschlossen.

Der zu untersuchende Bereich wurde vor der UV-Langzeitaufnahme im Tageslicht fotografiert. Hier waren nur geringe Versalzungsspuren erkennbar. Bei der Langzeitfotografie im UV-Licht wurden ausgedehnte versalzte Bereiche sichtbar. Im Vorfeld wurden diese Ausblühsalze mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht und als Hauptmineralphase Thenardit (Na_2SO_4) charakterisiert. Da Thenardit eine UV-Lumineszenz aufweist, konnte das Ausblühsalz sehr hell, deutlich und detailreich fotografisch abgebildet werden.

Es trat eine wesentlich deutlichere Lumineszenz als an den untersuchten Probekörpern auf. Daher ist anzunehmen, dass langsame Kristallisationsprozesse in Situ, bessere Kristalleigenschaften und damit auch eine stärkere UV-Lumineszenz hervorrufen als die sehr schnell kristallisierten Salze an den Probekörpern.

Bei den UV-Langzeitaufnahmen ist zu beachten, dass für die zu untersuchenden Salze Kristallisationsbedingungen vorliegen. Ist beispielsweise, wie zum ersten Untersuchungstermin auf der Konradsburg, die Luftfeuchtigkeit zu hoch und die Salze befinden sich in Lösung, können sie nicht oder nur unzureichend fotografisch erfasst werden.

Da in der Krypta der Konradsburg der Versalzungsprozess schon sehr weit fortgeschritten war, sind beginnende Versalzungsprozesse hier nicht zu beobachten.



Abb. 54: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: salzbelasteter Putz (Westwand, Mitte)

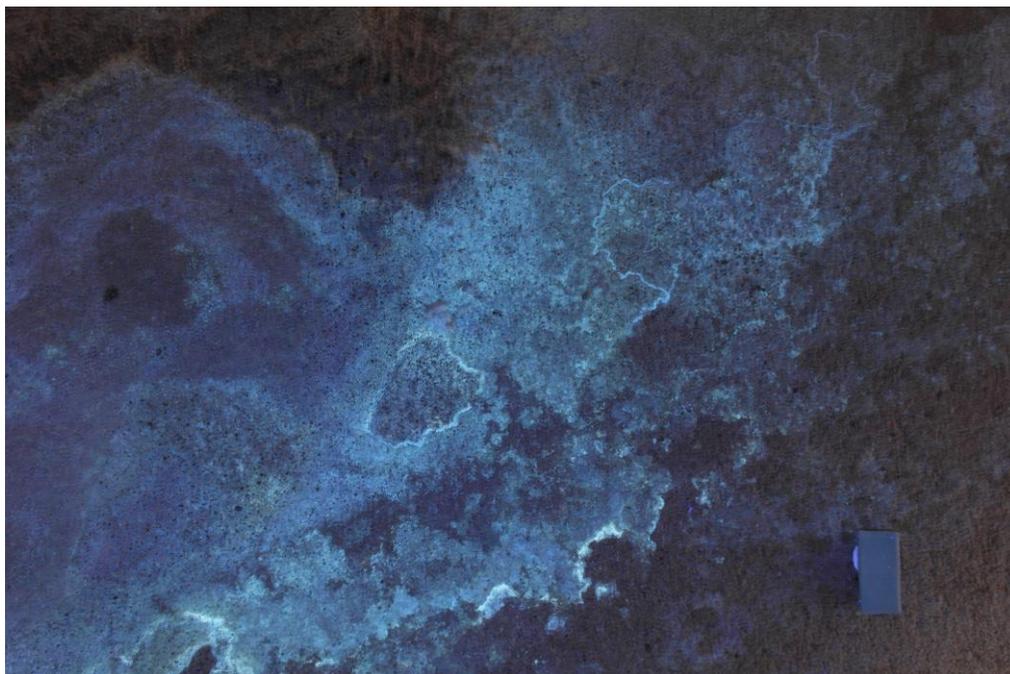


Abb. 55: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: salzbelasteter Putz in einer UV-Langzeitfotografie (Westwand, Mitte)

Weiterhin wurde der Schaft der nordöstlichsten Säule mit Hilfe von UV-Langzeitfotografie untersucht. Während der Restaurierungsmaßnahmen zwischen 2003 und 2011 wurden diese extrem stark salzbelasteten Säulen sehr aufwendig entsalzt. An diesem Säulenschaft konnte nachgewiesen werden, dass die Entsalzungsmaßnahmen nachhaltig waren. Trotz eines ungünstigen Raumklimas sind an der Oberfläche nur sehr geringe Salzscheiter zu beobachten.

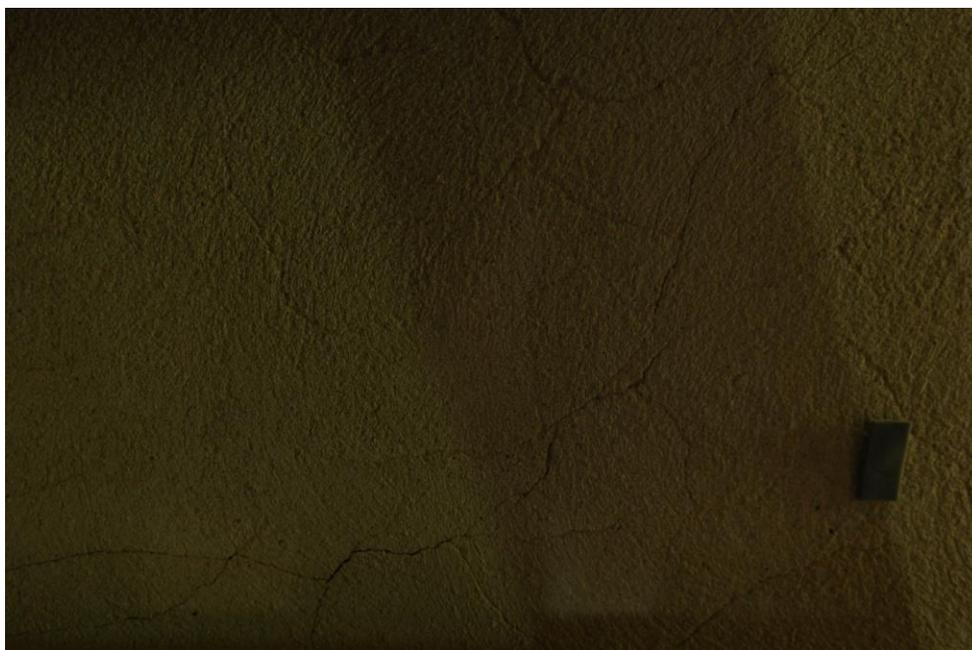


Abb. 56: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Sandsteinoberfläche des Schafts der nordöstlichsten Säule im sichtbaren Licht

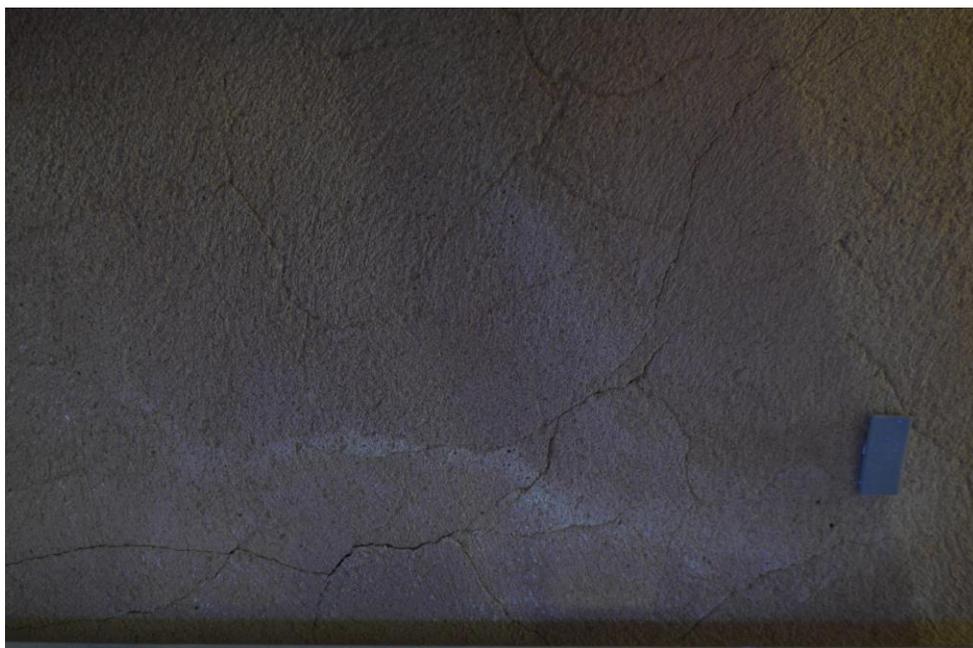


Abb. 57: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Sandsteinoberfläche des Schafts der nordöstlichsten Säule im UV-Licht. Es sind nur leichte Salzscheier erkennbar.

4.2.5 Ultraschalluntersuchungen

Weiterhin wurde in der Krypta der Konradsburg die Detektion von Salzbelastungen mit Hilfe eines Ultraschallmesssystems erprobt. Der Messzeitpunkt im Juli 2021 war günstig, da aufgrund der relativ geringen Luftfeuchte die Schadsalze in den Putzen vollständig auskristallisiert waren.

Die Messung erfolgte, indem das oben beschriebene Messkopfpaar zunächst im Untersuchungsbereich der Schwammkompressen KO_SK_03 und anschließend im Untersuchungsbereich der weniger salzbelasteten Schwammkompressen KO_SK_04 an der Westwand der Krypta aufgesetzt wurde (siehe Tab. 27). So werden die Voraussetzungen geschaffen, dass sich die grundlegenden Materialeigenschaften an den beiden Messbereichen möglichst wenig unterscheiden.

Auch hier erfolgte die oberflächliche Durchschallung des zu untersuchenden Materials mit Hilfe von breitbandigen Ultraschallimpulsen. Die durch den Ultraschallempfänger erfassten Frequenzspektren wurden anschließend, wie unter 3.2.3 beschrieben, angeglichen und ausgewertet.



Abb. 58: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Aufsetzen des Ultraschallmesskopfpaares in einem oberflächlich stark und weniger stark salzbelasteten Bereich

Auch hier lässt sich im stärker salzbelasteten Bereich, in der Nähe der Untersuchungsfläche der Schwammkompresse KO_SK_03 eine leichte Zunahme des höherfrequenten Anteils des empfangenen Frequenzpektrums erkennen. Eine Quantifizierung des oberflächennahen Schadsalzgehaltes konnte mit diesem Messverfahren zum derzeitigen Kenntnisstand noch nicht erfolgen.

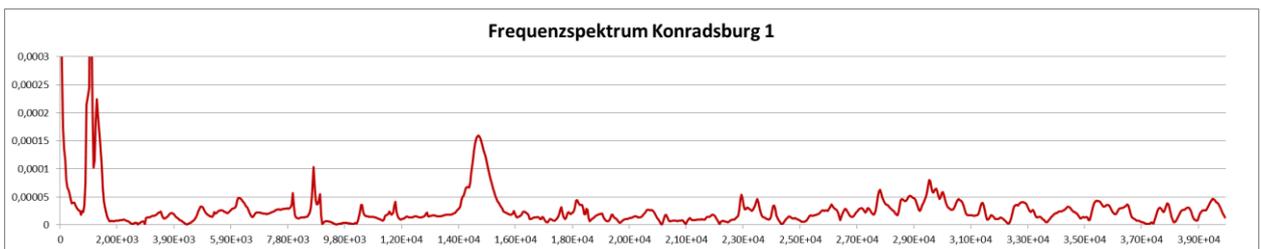


Abb. 59: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Frequenzspektrum der Putzoberfläche an der Westwand nahe der Schwammkompresse KO_SK_03

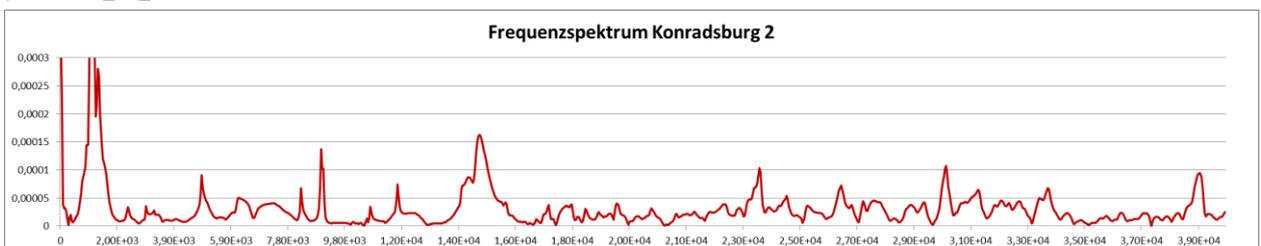


Abb. 60: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Frequenzspektrum der Putzoberfläche an der Westwand nahe der Schwammkompressen KO_SK_04; Ein leichter Anstieg im höherfrequenten Bereich ist zu erkennen.

4.2.6 Direkte Beprobung

4.2.6.1 Mineralische „Dauerkompressen“ als Indikator

Die mineralischen Dauerkompressen zeigen eine deutliche Salzaufnahme, wenn bei einer Nullprobe von <0,5% Salzgehalt auszugehen ist. Vor allem die Kompressen an der Ostwand zeigen stark erhöhte Werte, was sich wiederum sehr gut mit den ermittelten Salzbelastungen des Putzes deckt.

Tab. 24: Konradsburg, Ermsleben: Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Langzeitkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten 2020.

Probe	<i>Lf</i> ₂₅₀	pH	∑ wasserlös. Bestandteile
	[µS/cm]	[-]	[M.%]
KO_MK_01/1 Ostwand	14540	6,19	14,02
KO_MK_01/2 Ostwand	4750	6,61	15,04
KO_MK_02 Westwand	146	8,08	0,49
KO_MK_03 Nordwand	269	7,89	1,19
KO_MK_04 Südwand	263	8,01	1,02

Tab. 25: Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Putzproben an den verschiedenen Probenahmepunkten 2020.

Probenbezeichnung	Leitfähigkeit	pH	∑ wasserlös. Bestandteile
	[µS/cm]	[-]	[%]
KO_P01_OP Oberputz Ostwand	2620	8,51	2,70
KO_P01_UP Unterputz Ostwand	1381	8,68	0,54
KO_P02_OP Oberputz Westwand	270	9,09	0,35
KO_P02_UP Unterputz Westwand	268	8,43	0,35
KO_P03_OP Oberputz Nordwand	2070	7,30	1,10
KO_P03_UP Unterputz Nordwand	253	8,02	0,12
KO_P04_OP Oberputz Südwand	1080	7,68	0,72
KO_P04_UP Unterputz Südwand	247	7,77	0,15

Tab. 26: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Bestimmung löslicher Bestandteile, sowie Kat- und Anionen der Bohrmehlproben bei P01 (Ostwand) und P02 (Westwand), Tiefenstufen: 0-1cm, 1-2cm, 2-3cm, 3-5cm, 5-10cm, 10-20cm, 20-40cm

Proben- bezeichnung	Σ wasser- lösl. Be- standteile	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KO_P1_TP1/1	3,25	0,76	0,034	0,413	0,097	1,62	<0,01	0,05
KO_P1_TP1/2	1,53	0,40	0,027	0,090	0,067	0,64	<0,01	0,02
KO_P1_TP1/3	1,26	0,36	0,018	0,026	0,027	0,60	<0,01	0,01
KO_P1_TP1/4	1,31	0,34	0,018	0,038	0,103	0,84	<0,01	0,01
KO_P1_TP1/5	0,65	0,10	0,010	0,128	0,038	0,28	<0,01	<0,01
KO_P1_TP1/6	0,34	0,05	0,015	0,047	0,009	0,10	<0,01	<0,01
KO_P1_TP1/7	0,37	0,06	0,020	0,029	0,064	0,09	<0,01	<0,01
KO_P2_TP2/1	0,95	0,18	0,034	0,028	0,122	0,30	<0,01	<0,01
KO_P2_TP2/2	1,48	0,28	0,102	0,061	0,350	0,08	0,02	0,01
KO_P2_TP2/3	3,72	0,88	0,064	0,083	0,336	1,71	<0,01	0,02
KO_P2_TP2/4	1,90	0,45	0,025	0,027	0,068	0,72	<0,01	<0,01
KO_P2_TP2/5	1,01	0,19	0,025	0,030	0,038	0,42	<0,01	<0,01
KO_P2_TP2/6	0,36	0,08	0,020	0,025	0,029	0,11	<0,01	<0,01
KO_P2_TP2/7	0,46	0,09	0,020	0,021	0,029	0,14	<0,01	<0,01



Abb. 61: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Probenahmepunkt 1, Ostwand, NO-Ecke



Abb. 62: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Probenahmepunkt 1, Ostwand, NO-Ecke

4.2.6.2 Schnelltest mittels Schwammkompressen

Für die Konradsburg ist festzustellen, dass vor allem die Proben am Pfeiler unproblematisch (**SK05-SK08**) sind. Dies bestätigt auch das optische Erscheinungsbild. Hier sind keine Effloreszenzen erkennbar, wenn man von einem Salzgehalt $<0,12\%$ bei der Nullmessung ausgeht.

In den anderen Bereichen sind die Werte vergleichsweise leicht erhöht und weisen zumindest auf eine Salzbelastung hin. Es ist davon auszugehen, dass die hohe Luftfeuchte von 92% rel. F. am Tag der Probenahme zu einer Überschreitung der Deliqueszenzfeuchte und damit zur Lösung der im Putz enthaltenen Salze führte. Dadurch konnten diese nur in geringem Maße in die feuchten Schwammkompressen überführt werden.

Bei einer zweiten Probenahme bei deutlich geringerer Luftfeuchte (61,5% rel. F.) lagen die vorhandenen Salze wieder in kristalliner Form vor und konnten mittels Schwammkompressen detektiert werden.

Daraus ergibt sich das Fazit, dass bei der Anwendung der Schwammkompressen als Schnelltest auf ausreichend trockene Umgebungsbedingungen zu achten ist.

Tab. 27: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Kurzzeit- Schwammkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten, Juni 2020.

Probenbezeichnung	Leitfähigkeit	pH	∑ wasserlös. Bestandteile
	[µS/cm]	[-]	[%]
KO_SK_01 Ostwand	22	7,02	0,19
KO_SK_02 Ostwand	38	7,21	0,53
KO_SK_03 Westwand	23	7,55	0,46
KO_SK_04 Westwand	16	7,67	<0,12
KO_SK_05	27	7,56	0,22
KO_SK_06	20	7,56	0,26
KO_SK_07	17	7,54	0,14
KO_SK_08	15	7,80	0,21

Tab. 28: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Leitfähigkeit, pH-Wert und wasserlösliche Bestandteile der Kurzzeit- Schwammkompressen an den verschiedenen Probenahmepunkten, Juli 2021.

Probenbezeichnung	Leitfähigkeit	pH	∑ wasserlös. Bestandteile
	[µS/cm]	[-]	[%]
KO_SK_01/1 Ostwand	171	8,89	3,16
KO_SK_01/2 Ostwand	115	8,82	2,10
KO_SK_02 Ostwand	101	8,65	1,37
KO_SK_03 Westwand	76	8,69	1,38
KO_SK_04 Westwand	80	8,44	0,63



Abb. 63: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Probenahmepunkt P01

5. Gegenüberstellung der Laboruntersuchungen und der Untersuchungen am Denkmal

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen und der Untersuchungen direkt am Denkmal treten viele Gemeinsamkeiten, aber auch deutliche Unterschiede auf. Schon bei den Rahmenbedingungen der Untersuchungen müssen bestimmte Abweichungen in Kauf genommen werden. So wurde bei den Laborversuchen wegen der besseren Unterscheidbarkeit der Ergebnisse mit einzelnen reinen Salzen gearbeitet, in der Praxis hingegen treten meist Salzgemische und/oder Mischsalze auf.

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeiten wurden gute, reproduzierbare Ergebnisse im Labormaßstab bei einer Belastung mit Kaliumnitrat in Verbindung mit feinkörnigen relativ homogenen Materialien erreicht. Bei den Untersuchungen an den Objekten waren die Leitfähigkeiten an allen Oberflächen, die eine Salzbelastung aufwiesen deutlich erhöht. Da die Deliqueszenzfeuchte von Salzgemischen häufig deutlich unter der der reinen Salze liegt, sind die hygroskopischen Eigenschaften und damit auch die Leitfähigkeit in der Praxis oftmals höher. Bei den Messungen am Denkmal ist darauf zu achten, dass die zu untersuchenden Oberflächen trocken sind.

Bei den UV-Langzeitaufnahmen an den Probekörpern konnte bei Salzen wie Epsomit und Thenardit eine Differenzierung der verschiedenen Salzbelastungen erreicht werden. Allerdings kann bei schlecht kristallisierten Salzen an den Probekörperoberflächen das UV-Lumineszenzverhalten stark eingeschränkt sein. Bei den Untersuchungen am Denkmal konnte eine deutlich stärkere UV-Lumineszenz abgebildet werden. Es wird davon ausgegangen, dass aus langsameren Kristallisationsprozessen an den Oberflächen bessere kristalline Eigenschaften resultieren.

Bei den Ultraschalluntersuchungen konnten an den Probekörpern und am Denkmal ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Eine Quantifizierung des oberflächennahen Schadsalzgehaltes konnte mit diesem Messverfahren zum derzeitigen Kenntnisstand in beiden Fällen noch nicht erfolgen.

Bei der Anwendung der Schwammkompressen ließen sich zwischen Laborversuch und Anwendung am Denkmal Gemeinsamkeiten erkennen. An den trockenen Oberflächen werden die Salze von der Viskoseschwammplatte gut aufgenommen. Eine Differenzierung der Salzgehalte ist grob möglich. Da diese Anwendung als eine Art Schnelltest gedacht ist, ob Salze in schädlichen Konzentrationen vorhanden sind oder nicht, ist die Genauigkeit des Untersuchungsverfahrens völlig ausreichend.

Bei den Untersuchungen am Denkmal kann eine zu hohe Luftfeuchte mit einhergehender Lösung der Salze die Probenahme mittels Schwammkompressen behindern.

Die mineralischen Kompressen wurden ausschließlich am Denkmal erprobt, da es sich um in der Restaurierung bewährte Kompressengrundmaterialien handelt. Auch aufgrund der langen geplanten Verweildauer an den Untersuchungsoberflächen erfolgte keine Applikation des Kompressenmaterials auf die Probekörper.

6. Fazit

Gegenüberstellung High-Tech-Methoden und Low-Tech-Methoden

Oberflächenmessungen von Effloreszenzen an den salzbeaufschlagten Probekörpern mit modernen Methoden erfolgten erst in der Schlussphase des Projektes, im Labor der MPA Stuttgart durch Frau Dr. Judit Zöldföldi. Die Messungen wurden nur bei Laborbedingungen durchgeführt, eine Abstufung der Umgebungsbedingungen erfolgte nicht.

Zum Einsatz kamen nicht-invasive, mobile, leichte und benutzerfreundliche Geräte, die problemlos vor Ort zum Monitoring von Wiederversalzungsprozessen eingesetzt werden können. Allerdings sind, im Gegensatz zu Low-Tech-Methoden, auch heute noch erhebliche Anschaffungskosten für die Geräte zu berücksichtigen.

Die Untersuchungen erfolgten rein qualitativ mittels NIR- und Ramanspektroskopie. Eingesetzt wurden das mobile NIR-Spektrometer ARCOptix FT-NIR Rocket (Messpunkt ca. 2 mm, 10 Messungen wurden pro Messstelle gemittelt, Messzeit je Messung ca. 1 Sekunde), und das mobile Raman-Spektrometer Mira XTR DS der Firma Metrohm (Laserwellenlänge 780 nm, Leistung 100 mW, Messpunkt ca. 1,3 mm, Messzeit bis zu 10 Sekunden pro Messung).

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen eine recht unregelmäßige Verteilung der Effloreszenzen auf den salzbeaufschlagten Seiten der Probekörper. Es erfolgten, auch auf Grund der im Gegensatz zu den Low-Tech-Methoden (Flächenmethoden), geringen Messpunktgröße, jeweils Messungen an drei Messpunkten pro Probekörperseite. Es wurden pro Messpunkt 10 Messungen mit der NIR-Spektroskopie und 5 Messungen mit der Ramanspektroskopie durchgeführt. Die Messungen erfolgten zusätzlich, um die Leistungsfähigkeit der beiden Methoden auszutesten, an den nicht direkt beaufschlagten Rückseiten (ohne sichtbare Effloreszenzen) und an seitlichen Bereichen der Probekörper, in Höhe der sichtbaren kapillaren Steighöhe der Salzlösung. Des Weiteren sollte der Mineralphasenbestand der kristallisierten Effloreszenzen geklärt werden und der Einfluss einer sehr geringen Kontamination der Natursteine und der Kalksandsteine, die mit den Bohrmehluntersuchungen der unbehandelten Referenzen festgestellt wurde, berücksichtigt werden.

Die Nah-Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Probekörpern aus **Kalksandstein** zeigten alle einen Nachweis der drei Testsalze Magnesiumsulfathydrat, Kaliumnitrat und Mirabilit an der Unterseite (die direkt mit Salzen beaufschlagt wurde) und an der Seite (bis zu der Höhe, die durch kapillaren Aufstieg mit Salzen beaufschlagt wurde) bei allen Kalksandstein-Probekörpern und bei jeder Konzentration der Versalzung, was mit der hohen Porosität des Materials, im Vergleich zum Sand- und Kalkstein, in Verbindung gebracht wird.

Die Kristallisationsbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchte) im Vorfeld der Messungen lagen im Phasenstabilitätsbereich des Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bei mit Magnesium-Sulfat-Hydraten beaufschlagten Kalksandsteinen und bei mit Natrium-Sulfat-Hydraten beaufschlagten Kalksandsteinen im Phasenstabilitätsbereich des Thenardit (Na_2SO_4 , wasserfrei). Beide Phasen wurden analysiert. Auch das Kaliumnitrat, Niter (KNO_3), wurde entsprechend des Stabilitätsbereichs kristallin identifiziert. Die Abb. 64 zeigt Stabilitätsbereiche verschiedener Hydratstufen des Magnesiumsulfates in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte.

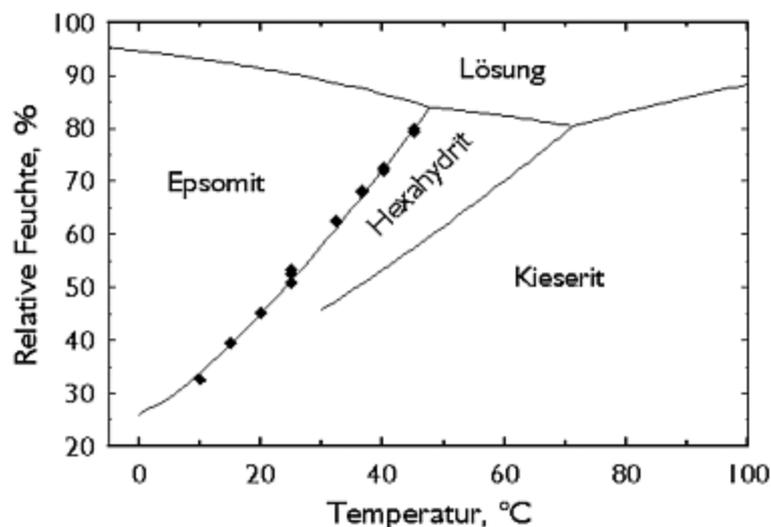


Abb. 64: Stabilitätsbereiche verschiedener Hydratstufen des Magnesiumsulfats in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte (www.salze-im-porenraum.de)

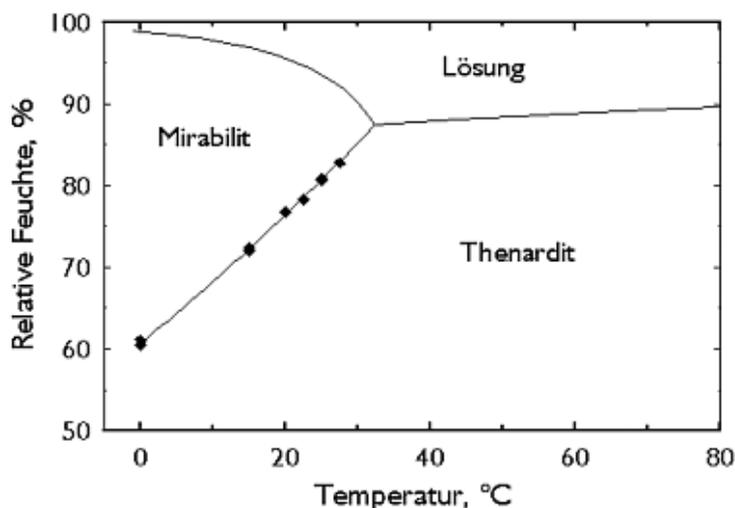


Abb. 65: Stabilitätsbereiche der Natriumsulfate Thenardit und Mirabilit in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte (www.salze-im-porenraum.de)

Weiterhin ist auffallend, dass vereinzelt Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefunden wurde, was mit einer Kontamination der Kalksandsteine in Verbindung gebracht wird.

Der gesicherte Nachweis von Magnesiumsulfathydrat an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz bei Lösungsgehalten nur bei hohen Konzentrationen bis >2 und 1,5 % möglich. Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei Magnesiumsulfatversalzungen aller Untergrundmaterialien generell nicht geeignet. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Der gesicherte Nachweis von Niter (KNO_3) an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz bei Lösungsgehalten nur bei Konzentrationen von 1% und 0,5 % unsicher und bei geringeren Konzentrationen mit 0,3 und 0,1% nicht möglich. Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei KNO_3 -Versalzungen bei allen Konzentrationen ein sicherer Nachweis. Bei Konzentrationen mit 0,3 und 0,1% bei relativen Luftfeuchten < 55 % ist der Nachweis unsicher. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Der Nachweis von Natriumsulfathydrat/Natriumsulfat an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz bei den beiden untersuchten Lösungskonzentrationen von 1% und 0,5 % sicher. Die Leitfähigkeitsmessungen sind nur bei einer Konzentration von 1% und einer relativen Luftfeuchte von 85% ein sicherer Nachweis. Bei niedrigeren Luftfeuchten und Konzentrationen ist das Verfahren nicht geeignet. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Die NIR- und Ramanspektroskopie-Untersuchungen an Probekörpern aus **Cottaer Sandstein** zeigten das Magnesium-Sulfat-Salz Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) an der Unterseite (die direkt mit Salzen beaufschlagt wurde) und an der Seite (bis zu der Höhe die durch kapillaren Aufstieg mit Salzen beaufschlagt wurde) an allen Probekörpern. Wobei die Identifizierung bei einer Befruchtung mit 0,5%-iger Salzlösung deutlich unsicherer ist, als bei den anderen Probekörpern.

Der gesicherte Nachweis von Magnesiumsulfathydrat an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz bei Lösungsgehalten nur bei hohen Konzentrationen bis >2 und 1,5 % möglich. Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei Magnesiumsulfatversalzungen aller Untergrundmaterialien generell nicht geeignet. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Der zuverlässige Nachweis vom Niter (KNO_3) konnte bei den Probekörpern aus **Cottaer Sandstein** bei einer Salzbeaufschlagung mit 1% und 0,5% erbracht werden. Bei einer Salzbeaufschlagung mit 0,3%iger Salzlösung ist der Nachweis mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie eindeutig, mittels Raman-Spektroskopie unsicher. Auffallend ist hier, dass bei dem Probekörper PK17-1 auf der Oberseite an einem Messpunkt Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) gefunden wurde, was auf eine Kontamination hindeutet. Bei einer Befruchtung mit 0,1%iger Salzlösung konnten weder mit NIR- noch Raman-Spektroskopie bauschädliche Salze festgestellt werden.

Der gesicherte Nachweis von Niter (KNO_3) an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz bei Lösungsgehalten nur bei Konzentrationen von 1% und 0,5 % unsicher und bei geringeren Konzentrationen mit 0,3 und 0,1% nicht möglich. Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei KNO_3 -Versalzungen bei allen Konzentrationen und untersuchten relativen Luftfeuchten ein sicherer Nachweis. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Die NIR- und Ramanspektroskopie-Untersuchungen an Probekörpern aus **Freyburger Kalkstein** zeigten das Magnesium-Sulfat-Salz Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) an der Unterseite (die direkt mit Salzen beaufschlagt wurde) und an der Seite (bis zu der Höhe die durch kapillaren Aufstieg mit Salzen beaufschlagt wurde) an allen Probekörpern.

Der Nachweis von Magnesiumsulfathydrat an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz auf Grund der Eigenlumineszenz des vorliegenden Kalksteins nicht möglich. Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei Magnesiumsulfatversalzungen aller Untergrundmaterialien generell nicht geeignet. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Der zuverlässige Nachweis vom Niter (KNO_3) konnte bei den Probekörpern aus **Freyburger Kalkstein**, bei einer Salzbeaufschlagung mit 1% und 0,5%, an der Seite der Probekörper gemessen, mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie erreicht werden. Mittels Raman-Spektroskopie wurde Niter (KNO_3) sowohl an der Seite als auch an der Unterseite bei einer Salzbeaufschlagung mit 1% und 0,5% nachgewiesen. Bei einer Salzbeaufschlagung mit 0,3%-iger und 0,1%-iger Salzlösung konnte weder mit NIR- noch Raman-Spektroskopie KNO_3 nachgewiesen werden.

Der Nachweis von Niter an der beaufschlagten Unterseite ist mittels UV-Lumineszenz auf Grund der Eigenlumineszenz des vorliegenden Kalksteins nicht möglich. Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei KNO_3 -Versalzen bei allen Konzentrationen und untersuchten relativen Luftfeuchten ein sicherer Nachweis. Die Ultraschallmessungen sind nicht anwendbar, da die physikalisch-technischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind.

Schwierigkeiten ergeben sich bei, aufgrund hoher Kristallisationsgeschwindigkeit, unzureichend kristallisierten Salzen. Dieses Problem tritt jedoch eher im Labormaßstab als in der Praxis auf, da Kristallisationsprozesse hier meist mit deutlich geringeren Geschwindigkeiten ablaufen.

Die modernen nicht-invasiven, mobilen, leichten und benutzerfreundlichen High-Tech-Geräte, die problemlos vor Ort zum Monitoring von Wiederversalzungsprozessen eingesetzt werden können, zeigen sichere qualitative Nachweise auf Probekörpern angereicherter Schadsalzkonzentrationen. Eine Kenntnis des Schadsalzinventars ist im Gegensatz zu den Low-Tech-Methoden nicht nötig. Mit der Messung mehrerer Messpunkte können Oberflächen in kurzer Zeit untersucht und bewertet werden.

Bei einer Beaufschlagung von Cottaer Sandstein mit 0,1%iger Niter (KNO_3)-Salzlösung konnten weder mit NIR- noch Raman-Spektroskopie ein Nachweis geführt werden. Auch bei mit KNO_3 -beaufschlagten Probekörpern aus Freyburger Kalkstein mit einer Salzbeaufschlagung mit 0,3%-iger und 0,1%-iger Salzlösung konnte die beiden Methoden keinen KNO_3 -Nachweis erbringen.

In diesem sehr geringen Konzentrationsbereichen der KNO_3 -Wiederversalzung der beiden untersuchten Gesteine funktioniert die Low-Tech-Methode der Leitfähigkeitsmessung sicher und kann (nicht nur in diesem Bereich) eine sinnvolle Anwendung finden.

Die NIR- und Ramanspektroskopie wurde erst in der Schlussphase des Projektes bei Laborbedingungen eingesetzt. Daher konnte auf viele Fragen nicht eingegangen werden. Der vermehrte Einsatz dieser Methoden im Bereich Restaurierung macht weitere Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassung der Low-Tech-Methoden

Die Tab. 31 fasst die Ergebnisse der Low-Tech-Methoden zusammen, bewertet diese und gibt Anwendungsempfehlungen zu den Einzelmethoden in Abhängigkeit von Gesteinsart und Salzkonzentration. Mit den hier vorgestellten Untersuchungs- bzw. Überwachungsmethoden kann Restauratoren und Denkmalpflegern ein Werkzeug in die Hand gegeben werden, das für eine frühzeitige Erkennung von Wiederversalzungsprozessen vielfältig einsetzbar ist. Die in diesem Projekt untersuchten Messmethoden zeichnen sich durch geringen apparativen Aufwand, einfache Anwendung und Praxisnähe aus.

Sie haben unter bestimmten Voraussetzungen ihre Stärken und können eine Zunahme der Schadsalzkonzentration an Oberflächen widerspiegeln. Bei anderen Voraussetzungen sind die gleichen Methoden dann jedoch ungeeignet.

Unabdingbar ist in jedem Fall eine sorgfältige Dokumentation des Vorzustandes, da dies die Bedingung für die korrekte Auswahl der jeweiligen Untersuchungs- und Überwachungsmethode darstellt.

Die Leitfähigkeitsmessungen sind unter bestimmten Bedingungen gut geeignet um bei bestimmten Salzen beginnende Wiederversalzungsprozesse zu detektieren.

Durch die Untersuchungen an Probekörpern aus Kalksandstein und Cottaer Sandstein und Freyburger Kalkstein wurden verschiedene Gehalte der Salzbelastung mit Magnesiumsulfathydrat und Kaliumnitrat an „trockenen“ Bauteilen simuliert. Die Messungen der Leitfähigkeit erfolgten bei definierten Raumluftfeuchten und Temperaturen. Für die Messungen wurden spezielle Elektroden zur Ankopplung an Oberflächen konstruiert.

Bei allen mit Kaliumnitrat belasteten Probekörpern aus Kalksandstein und Cottaer Sandstein lässt sich ein sehr deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Luftfeuchte bzw. und steigender Salzkonzentration feststellen. Alle mit Magnesiumsulfathydrat belasteten Probekörper hingegen weisen keinen proportionalen Zusammenhang zwischen Luftfeuchte und Salzkonzentration und Leitfähigkeit auf. Bei diesem Salz ist das Messverfahren für die Detektion von Wiederversalzungsprozessen nicht geeignet.

Die mit Kaliumnitrat belasteten Probekörper aus Freyburger Kalkstein zeigten ebenfalls einen Zusammenhang zwischen Salzlast und Leitfähigkeit, allerdings ist dieser nicht so stark ausgeprägt wie bei Kalksandstein und Cottaere Sandstein. Möglicherweise kann die unregelmäßige Textur der untersuchten Kalksteine mit größeren Hohlräumen und sehr dichten Bereichen die elektrische Leitfähigkeit behindern. Um Leitfähigkeitsmesswerte bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen vergleichbar zu machen muss neben der relativen Luftfeuchte auch die Lufttemperatur erfasst werden. So kann die spezifische Luftfeuchte (z.T. auch absolute Luftfeuchte genannt) ermittelt werden. Das Produkt aus relativer und spezifischer Luftfeuchte hat sich beim Vergleich von Messwerten als praktikabel erwiesen.

Da die Belastung mit Nitraten ein sehr häufiges Problem darstellt, ist dieses Verfahren trotz der oben genannten Einschränkungen vielfach einsetzbar. Wichtig ist eine genaue Analyse der Schadsalze vor Maßnahmenbeginn, um im Anschluss im Rahmen eines Monitorings das entsprechende Verfahren auswählen zu können.

Am Heiligen Grab, in der Stiftskirche Gernrode, zeigten sich die Leitfähigkeitsmessungen als gut geeignet, um beginnende Wiederversalzungsprozesse mit Kaliumnitrat zu detektieren. Besonders bei mittleren Luftfeuchten zwischen 50 und 75% rel. F. ist es eine sehr empfindliche Methode. Entscheidend für den Erfolg der Messungen ist die genaue Erfassung der relativen Luftfeuchte und der Lufttemperatur direkt über den untersuchten Oberflächen. Weisen zu untersuchende Bauteile jedoch, kapillares Wasser auf, kann das Messverfahren fehlerhafte Ergebnisse liefern. Durch die gelösten Salze treten dann schon bei geringen Konzentrationen hohe Leitfähigkeitsmesswerte auf. Daher sollte das Messverfahren nur an trockenen Oberflächen angewendet werden. Auch in der Krypta der Konradsburg konnten stark salzbelastete und weniger belastete Bereiche mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen unterschieden werden.

Das Verfahren der UV-Langzeitfotografie ist gut geeignet um am Objekt auch schon geringe Veränderungen der Schadsalzkonzentration bestimmter Salze an den Oberflächen nachzuweisen. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von Lumineszenz bei der Bestrahlung der entsprechenden Salze mit Licht des UV-Spektrums und ein nichtlumineszierendes Bauteil. Einige Salze, wie z.B. Natriumchlorid, weisen

eine sehr starke Lumineszenz auf und können schon bei einfacher Bestrahlung der Oberfläche mit einer UV-Lampe nachgewiesen werden. Eine Vielzahl von Salzen weist eine deutlich geringere Lumineszenz auf, so dass ihr Nachweis nur mit Hilfe von Fotografie mit langen Belichtungszeiten möglich ist.

Während bei den mit Magnesiumsulfathydrat und Natriumsulfathydrat belasteten Probekörpern aus Cottaer Sandstein und Kalksandstein eine mit dem Salzgehalt zunehmende Lumineszenz gut zu erkennen war, zeigten die mit Kaliumnitrat belasteten Probekörper keine deutliche Lumineszenz.

Die Fotos der verschiedenen Zustände können rein visuell miteinander verglichen werden. Allerdings kann zum Vergleich geringer Unterschiede auch eine Bildbearbeitungssoftware eingesetzt werden. Dieses Verfahren kann auch für die Fotografie von Oberflächen bei sichtbarem Licht eingesetzt werden. Voraussetzung ist in beiden Fällen die Schaffung einer identischen Beleuchtungssituation durch Abkoppelung der zu untersuchenden Oberfläche von der Außenbeleuchtung und identische Kameraeinstellungen. Die Probekörper aus Freyburger Kalkstein lumineszieren sehr intensiv. Damit ist das Verfahren hier nicht geeignet.

Auch am Heiligen Grab war, aufgrund des lumineszierenden Kalksteins, eine Untersuchung des Lumineszenzverhaltens der Salze nicht möglich. In der Krypta der Konradsburg hingegen, konnte der Gehalt an lumineszierenden Salzen auf Sandstein- und Putzoberflächen gut mit Hilfe von UV-Langzeitfotografie abgebildet werden.

Mit Hilfe von Ultraschalluntersuchungen konnte in Grundzügen ein Zusammenhang zwischen Salzgehalt und gemessenem Frequenzspektrum sowohl an den Probekörpern aus Cottaer Sandstein, als auch am Objekt, auf Putzoberflächen in der Krypta der Konradsburg ermittelt werden. Die Probekörper aus Freyburger Kalkstein zeigten strukturbedingt keine reproduzierbaren Ergebnisse. Für diese Untersuchungen wurde eine spezielle Montageschiene zur Fixierung der Ultraschallmessköpfe im festen Abstand konstruiert. Eine Quantifizierung des oberflächennahen Schadsalzgehaltes kann mit diesem Messverfahren mit dem derzeitigen Kenntnisstand noch nicht erfolgen.

Der Einsatz von „Dauerkompressen“ als Indikator wurde besonders am Heiligen Grab erprobt. Die Kompressen hatten auch auf schwierigen, stark absandenden Untergründen ausreichende Haftung, so dass nach einer Verweildauer von ca. 6 Monaten, alle applizierten Kompressen noch hafteten. Sie konnten zur Analyse komplett oder in Teilen problemlos abgenommen werden. Zum Teil enthielten sie sehr hohe Salzlasten.

Die Kompressen können mit Hilfe von Erdpigmenten farbig den Oberflächen angepasst werden. So kann die optische Beeinträchtigung des Denkmals minimiert werden.

Am Heiligen Grab ist eine großflächigere Anwendung des Kompressenmaterials denkbar. Die Kompressen könnten an der südwestlichen Säule oder im Graben für längere Zeiträume verbleiben und so eine zusätzliche, unauffällige Opferschicht bilden.

Der Einsatz von Schwammkompressen als Schnelltest ist eine sehr einfach einsetzbare praxisnahe Methode entstehende Salzbelastungen an Oberflächen zu detektieren. Eine Differenzierung der Salzlast der Untersuchungsoberfläche ist grob möglich, geht jedoch über eine Anwendung der Untersuchungsmethode als Schnelltest in diesem Rahmen nicht hinaus. Eine Unterscheidung des analysierten Salzgehaltes in „gering“, „mittel“ und „stark“ belastet wäre jedoch denkbar. Ein geeigneter Maßstab müsste hierfür allerdings noch festgelegt werden.

Besonders erfolgreich wurden diese Schwammkompressen am Heiligen Grab eingesetzt. Sie konnten in allen Fällen vorhandene Salzlasten detektieren.

Zwischen den Messwerten der Leitfähigkeit und den Gesamtsalzgehalten der Schwammkompressen ist eine relativ gute Korrelation zu erkennen. Um jedoch vom Leitfähigkeitsmesswert auf den genauen Salzgehalt der Oberfläche zu schießen, wäre eine sehr genaue Eichung des Messverfahrens für den Einzelfall, sowie eine längerfristige, regelmäßige Beobachtung notwendig. Da dieser Aufwand in den meisten Fällen jedoch zu hoch ist, sollte die Messmethode als erste grobe Einordnung dienen, an die sich dann im weiteren Verlauf genauere Untersuchungen anschließen können.

Bei Voraussetzungen am Objekt die eine bestimmte Untersuchungsmethode nicht gestatten (Material, auftretendes Schadsalz) ist zu überprüfen ob alternativ eine andere Untersuchungsmethode zum Einsatz kommen kann. Optimal wäre immer eine Kombination mehrerer Methoden, um eventuelle Fehler einer einzelnen Methode durch eine andere zu korrigieren oder eine Erhöhung der Messgenauigkeit zu erreichen.

Tab. 29: Bewertung der Untersuchungsmethoden an den Probekörpern: gesicherter Nachweis des beaufschlagten Salzes möglich +, unsicherer Nachweis des beaufschlagten Salzes möglich (+), Nachweis des beaufschlagten Salzes nicht möglich -

Bezeichnung	Material	Salz	Ziel der Anionenbelastung [M%]	LF [45%/70%/85% r.H.]	UV-Lumin.	Ultraschall	Bemerkungen
PK_00	Kalksandstein	unbelastet	-				
PK_01	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	(+)/(+)/+	+	(+)	LF nur bei hoher r.H., deutl. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_02	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%	(+)/(+)/+	+	(+)	LF nur bei hoher r.H., deutl. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_03	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%	(+)/-(+)	(+)	(+)	LF nur bei hoher r.H., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_04	Kalksandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%	(+)/-(+)	(+)	(+)	LF nur bei hoher r.H., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_05	Kalksandstein	KNO ₃	1,0%	+/+/+	(+)	(+)	LF sehr empfindl. Nachw., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_06	Kalksandstein	KNO ₃	0,5%	+/+/+	(+)	(+)	LF sehr empfindl. Nachw., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_07	Kalksandstein	KNO ₃	0,3%	(+)/+/-	-	(+)	LF bei geringer r.H. nur leicht erhöht, keine Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_08	Kalksandstein	KNO ₃	0,1%	(+)/+/-	-	(+)	LF bei geringer r.H. nur leicht erhöht, keine Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden

PK_09/1	Kalksandstein	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	0,5%	-/(+)/(+)	+	(+)	LF nur bei hoher r.H., deutl. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_09/2	Kalksandstein	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1,0%	(+)/(+)/(+)	+	(+)	LF nur bei hoher r.H., starke Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_10	Cottaer Sandstein	unbelastet	-				
PK_11	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	(+)/(+)/(+)	(+)	(+)	LF nur bei hoher r.H., Lumin. abh. v. Kristallinit. d. Salzes, US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_12	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%	(+)/(+)/(+)	+	(+)	LF nur bei hoher r.H., deutl. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_13	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%	(+)/(+)/(+)	+	(+)	LF nur bei hoher r.H., deutl. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_14	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%	(+)/(+)/(+)	(+)	(+)	LF nur bei hoher r.H., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_15	Cottaer Sandstein	KNO ₃	1,0%	+/+/+	(+)	(+)	LF sehr empfindl. Nachw., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_16	Cottaer Sandstein	KNO ₃	0,5%	+/+/+	(+)	(+)	LF sehr empfindl. Nachw., schw. Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_17	Cottaer Sandstein	KNO ₃	0,3%	+/+/+	-	-	LF sehr empfindl. Nachw., keine Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_18	Cottaer Sandstein	KNO ₃	0,1%	+/+/+	-	-	LF sehr empfindl. Nachw., keine Lumin., US Nachw. mögl. – Methode muss spezifiz. werden
PK_20	Freyburger Kalkstein	unbelastet	-				
PK_21	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	>2%	(+)/(+)/(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_22	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5%	-/(+)/(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_23	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,0%	-/(+)/(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_24	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5%	-/(+)/(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H., starke Eigenlumin. d.

							Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_25	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	1,0%	+ / + / +	-	-	LF sehr empfindl. Nachw., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_26	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	0,5%	+ / + / +	-	-	LF sehr empfindl. Nachw., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_27	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	0,3%	+ / + / +	-	-	LF sehr empfindl. Nachw., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.
PK_28	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	0,1%	+ / + / +	-	-	LF sehr empfindl. Nachw., starke Eigenlumin. d. Kalkst. stört, US Nachw. nicht mögl.

Tab. 30: Leitfähigkeit an verschiedenen Flächen der Probekörper nach längerer Lagerung bei wechselnden rel. Luftfeuchten

		Leitfähigkeit, RH 45%, 24,4°C ± AH 8,8g/kg ± 396 [g/kg*%]			
Probekörper			Salzbelastete Fläche	Rückseitige Fläche	Seitenfläche
PK_10	Cottaer Sandstein	unbelastet	19,2	20,3	18,3
PK_11	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	13,3	22,3	17,6
PK_12	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	12,4	26,8	15,3
PK_13	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	16,2	19,6	17,5
PK_14	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	20,6	22,1	16,1
PK_15	Cottaer Sandstein	KNO ₃	133,8	127,8	93,8
PK_16	Cottaer Sandstein	KNO ₃	94,8	67,7	64,3
PK_17	Cottaer Sandstein	KNO ₃	90,3	59,6	38,6
PK_18	Cottaer Sandstein	KNO ₃	23,4	26,2	22,6
PK_20		unbelastet	9,6	11,4	10,5
PK_21	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	14,0	13,8	12,7
PK_22	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	13,0	13,6	10,5
PK_23	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	13,8	12,9	10,0
PK_24	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	14,3	11,3	11,0
PK_25	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	21,8	22,0	21,9
PK_26	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	24,6	18,8	20,7
PK_27	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	22,2	16,5	21,2
PK_28	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	17,2	14,8	15,5

Tab. 31: Bewertung der Leitfähigkeitsmessungen an den verschiedenen Flächen der Probekörper: gesicherter Nachweis des beaufschlagten Salzes möglich +, unsicherer Nachweis des beaufschlagten Salzes möglich (+), Nachweis des beaufschlagten Salzes nicht möglich -

Probekörper			Leitfähigkeit, RH 45%, 24,4°C ± AH 8,8g/kg ± 396 [g/kg*%]			Bemerkung
			Salzbelastete Fläche	Rückseitige Fläche	Seitenfläche	
PK_10	Cottaer Sandstein	unbelastet				
PK_11	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H.
PK_12	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	(+)	(+)	LF nur bei hoher r.H.
PK_13	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H.
PK_14	Cottaer Sandstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	(+)	LF nur bei hoher r.H.
PK_15	Cottaer Sandstein	KNO ₃	+	+	+	LF empfindl. Nachw. auch bei geringer r.H., Migration durch PK erfolgt
PK_16	Cottaer Sandstein	KNO ₃	+	+	+	LF empfindl. Nachw. auch bei geringer r.H., Migration durch PK erfolgt
PK_17	Cottaer Sandstein	KNO ₃	+	+	+	LF empfindl. Nachw. auch bei geringer r.H., Migration durch PK erfolgt
PK_18	Cottaer Sandstein	KNO ₃	(+)	(+)	(+)	LF Nachw. bei geringer r.H. u. niedr. Konz. unsicher
PK_20		unbelastet				
PK_21	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	(+)	(+)	LF nur bei hoher r.H.
PK_22	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	(+)	-	LF nur bei hoher r.H.
PK_23	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	(+)	-	LF nur bei hoher r.H.
PK_24	Freyburger Kalkstein	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(+)	-	-	LF nur bei hoher r.H.
PK_25	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	+	+	+	LF empfindl. Nachw. auch bei geringer r.H., Migration durch PK erfolgt
PK_26	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	+	(+)	+	LF empfindl. Nachw. auch bei geringer r.H., Migration durch PK erfolgt
PK_27	Freyburger	KNO ₃	+	(+)	+	LF empfindl.

	Kalkstein					Nachw. auch bei geringer r.H., Migration durch PK erfolgt
PK_28	Freyburger Kalkstein	KNO ₃	(+)	(+)	(+)	LF Nachw. bei geringer r.H. u. niedr. Konz. unsicher

Tab. 31: Low-Tech-Methoden: Ergebnisse / Bewertung / Anwendungsmöglichkeiten

Untersuchungsmethode	Low-Tech-Methoden: Ergebnisse / Bewertung / Anwendungsmöglichkeiten
Leitfähigkeitsmessung	<p>Bei allen mit Kaliumnitrat belasteten Probekörpern aus Kalksandstein und Cottaer Sandstein lässt sich ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Luftfeuchte und steigender Salzkonzentration feststellen. In allen KNO₃-Konzentrationsbereichen der untersuchten Gesteine funktioniert die Leitfähigkeitsmessung sicher. Ein Einsatz kann empfohlen werden.</p> <p>Alle mit Magnesiumsulfathydrat belasteten Probekörper hingegen weisen keinen proportionalen Zusammenhang zwischen Luftfeuchte und Salzkonzentration und Leitfähigkeit auf. Bei Magnesiumsulfathydrat ist das Messverfahren für die Detektion von Wiederversalzungsprozessen nicht geeignet.</p> <p>Die mit Kaliumnitrat belasteten Probekörper aus Freyburger Kalkstein zeigten ebenfalls einen Zusammenhang zwischen Salzlast und Leitfähigkeit. Allerdings ist dieser nicht so stark ausgeprägt, wie bei Kalksandstein und Cottaer Sandstein. Auch hier kann das Verfahren empfohlen werden.</p> <p>Am Heiligen Grab zeigten sich die Leitfähigkeitsmessungen als gut geeignet, um beginnende Wiederversalzungsprozesse mit Kaliumnitrat bei unbekannter Salzkonzentration zu detektieren. Auch in der Krypta der Konradsburg konnten stark salzbelastete und weniger belastete Bereiche mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen unterschieden werden.</p>
UV-Lumineszenz	<p>Der gesicherte Nachweis von Magnesiumsulfathydrat ist bei Cottaer Sandstein nur bei hohen Konzentrationen (>2 und 1,5 %) möglich und zu empfehlen. Der Nachweis von Natriumsulfathydrat/Natriumsulfat bei Kalksandstein ist bei Konzentrationen von 1% und 0,5 % sicher und ein Einsatz der Methode möglich.</p> <p>Die mit Kaliumnitrat belasteten Probekörper aus Cottaer Sandstein und Kalksandstein zeigen keine deutliche Lumineszenz. Ein Einsatz wird nicht empfohlen. Die Probekörper aus Freyburger Kalkstein lumineszieren sehr intensiv. Damit das Verfahren nicht geeignet.</p> <p>Auch am Heiligen Grab war, aufgrund des lumineszierenden Kalksteins, eine Untersuchung des Lumineszenzverhaltens der Salze nicht möglich. In der Krypta der Konradsburg hingegen, konnte der Gehalt an lumineszierenden Salzen auf Sandstein- und Putzoberflächen gut mit Hilfe von UV-Langzeitfotografie abgebildet werden.</p>
Ultraschall	<p>Mit Hilfe von Ultraschalluntersuchungen konnte nur in Grundzügen ein Zusammenhang zwischen Salzgehalt und gemessenem Frequenzspektrum sowohl an den Probekörpern aus Cottaer Sandstein, als auch am Objekt, auf Putzoberflächen in der Krypta der Konradsburg ermittelt werden. Die Probekörper aus Freyburger Kalkstein zeigten strukturbedingt keine reproduzierbaren Ergebnisse. Für diese Untersuchungen wurde eine spezielle Montageschiene zur Fixierung der Ultraschallmessköpfe im festen Abstand konstruiert. Eine Quantifizierung des oberflächennahen Schadsalzgehaltes kann mit diesem Messverfahren mit dem derzeitigen Kenntnisstand noch nicht erfolgen.</p>
Schwammkompressen	<p>Der Einsatz von Schwammkompressen als Schnelltest ist eine einfach einsetzbare, praxisnahe Methode um entstehende Salzbelastungen an Oberflächen zu detektieren. Eine Differenzierung der Salzlast der Untersuchungsoberfläche ist grob möglich, geht jedoch über eine Anwendung der Untersuchungsmethode als Schnelltest in diesem Rahmen nicht hinaus.</p> <p>Erfolgreich wurden Schwammkompressen am Heiligen Grab eingesetzt. Sie konnten in allen Fällen vorhandene Salzlasten detektieren.</p>
Dauerkompressen	<p>Der Einsatz von „Dauerkompressen“ als Indikator wurde umfassend am Heiligen Grab erprobt. Die Kompressen hatten auch auf schwierigen, stark absandenden Untergründen ausreichende Haftung, so dass auch nach einer Verweildauer von ca. 6 Monaten, alle applizierten Kompressen noch hafteten. Sie konnten zur Analyse komplett oder in Teilen problemlos abgenommen werden. Die Kompressen können mit Hilfe von Erdpigmenten farblich den Oberflächen angepasst werden und damit die optische Beeinträchtigung des Denkmals minimiert werden.</p>

7. Öffentlichkeitsarbeit

Das Projekt wurde durch das IDK dem Ministerium für Kultur des Landes Sachsen-Anhalt und dem Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie vor Ort, in der Stiftskirche St. Cyriakus in Gernrode, im Herbst 2022 vorgestellt. Die Ergebnisse des Projekts werden dem Fachpublikum im Rahmen von Vorträgen präsentiert. Die Veröffentlichung des Abschlussberichts erfolgt auf der Webseite der DBU und über das Hornemann Institut, die Ergebnisse werden in das Wissensrepositorium SalzWiki (www.salzwiki.de) eingepflegt. Ein Beitrag in der Zeitschrift „Denkmalpflege in Sachsen Anhalt“ ist geplant.

8. Literatur

ALLMANN R., KRAUS, K. (2003): Salze im Historischen Mauerwerk. Ber. Dt Min. Gesell., Beih. Z. Eur. J. Mineral., 15, 1, 5

ARENDE, C. & SEELE, J. (2000): Feuchte und bauschädliche Salze an Gebäuden, Verlagsanstalt Alexander Koch, Leinefelden-Echterdingen.

AURAS, M. & MELISA, G. (2002): Kompressenentsalzung- Wirkungsprinzip, Materialien, Anwendung, Fallbeispiele. In: Salze im historischen Natursteinmauerwerk. IFS- Tagung. Bericht 14. S. 52

GRASSEGG, G. (1997): Die Verwitterung von Natursteinen an Bauten und Baudenkmalern, In: Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege, Hrsg. Berufsbildungswerk des Steinmetz und Bildhauerwerks e.V., Ebner Verlag Ulm, 53 S.

GRASSEGG, GABRIELE & ADAM, SIMONE (1992): Untersuchungen zur Entwicklung der mikroskopischen Gefüge von Kieselsäureester- Gelen in Porenräumen mit und ohne Salz, - Feuchtestöreffekte. In: Jahresberichte Steinzerfall- Steinkonservierung. Band 4. S. 127-133

GRIMM, CORINNA (2003): Untersuchungen zur Festigung des Halberstädter Muschelkalkes. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung. Heft 1. S. 38-52.

GRIMM, CORINNA (2003): Konradsburg- Klosterkirche St. Sixtus- Krypta: Bestandserfassung, Zustandserfassung, Klimamessung.

GRIMM, CORINNA (2005): Konradsburg- Klosterkirche St. Sixtus- Krypta: Bericht Maßnahmen 2005.

GRIMM, CORINNA (2015): Gernrode, St. Cyriakus, Heiliges Grab, Konservierung der Natursteinbereiche, 2008-2012

JACOBSEN, W. (2003): Die Stiftskirche von Gernrode und ihre liturgische Ausstattung. In: Essen und die sächsischen Frauenstifte im Frühmittelalter. Klartext Verlag, Essen

PUTTRICH, L. (1844): Mittelalterliche Bauwerke zu Eisleben und in dessen Umland. Seeburg, Sangerhausen, Querfurt, Conradsburg. S. 17

Schmitt, Reinhard (1989): Konradsburg – Burg – Kloster – Domäne. Rat des Kreises Aschersleben

STEIGER, M., NEUMANN, H.-H., GRODTEN, T., WITTENBURG, C., DANNECKER, W. (1998): Salze in Natursteinmauerwerk - Probennahme, Messung und Interpretation. In R. Snethlage, Ed. Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung II, Stuttgart, S. 61-91.

WILLEMS, W., SCHILD, K., DINTER, S., STRICKER, D. (2010): Formeln und Tabellen Bauphysik, 435 S., Springer-Verlag

WTA-Merkblatt "Mauerwerksdiagnostik" (1999): WTA-Merkblatt 4-5-99/D: Beurteilung von Mauerwerk, Mauerwerksdiagnostik. Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V.

Zöldföldi, J., Viefhaus, T., Ullmann D., Möglichkeiten und Grenzen mobiler schwingungsspektroskopischer Methoden in der Schadensanalytik am Bauwerk, in: Institut für Steinkonservierung e.V., Bericht Nr. 55-2018, S. 43-52

Internet:

www.geotron.de

www.mineralienatlas.de

www.salzwiki.de

www.salze-im-porenraum.de

Abbildungsnachweis:

Grimm-Remus, C.: Abb. 29, 30, 32, 33, 37 – 41, 45 – 49, A21 – A29

Kersten, H., IDK: Abb. 1 – 28, 31, 34 – 36, 42, 43, 50, 53 – 57, 58, 61 – 63, A1 – A20, A30 – A35

Zöldföldi, J.: Abb. A36 – A121

9. Anhang

- **Diagramme und Tabellen der Leitfähigkeitsmessungen**
- **UV-Langzeitaufnahmen**
- **Probenahmepunkte am Heiligen Grab in Gernrode**
- **Probenahmepunkte in der Krypta der Konradsburg**
- **Diagramme der Nah-Infrarot- und Raman-Spektroskopie**

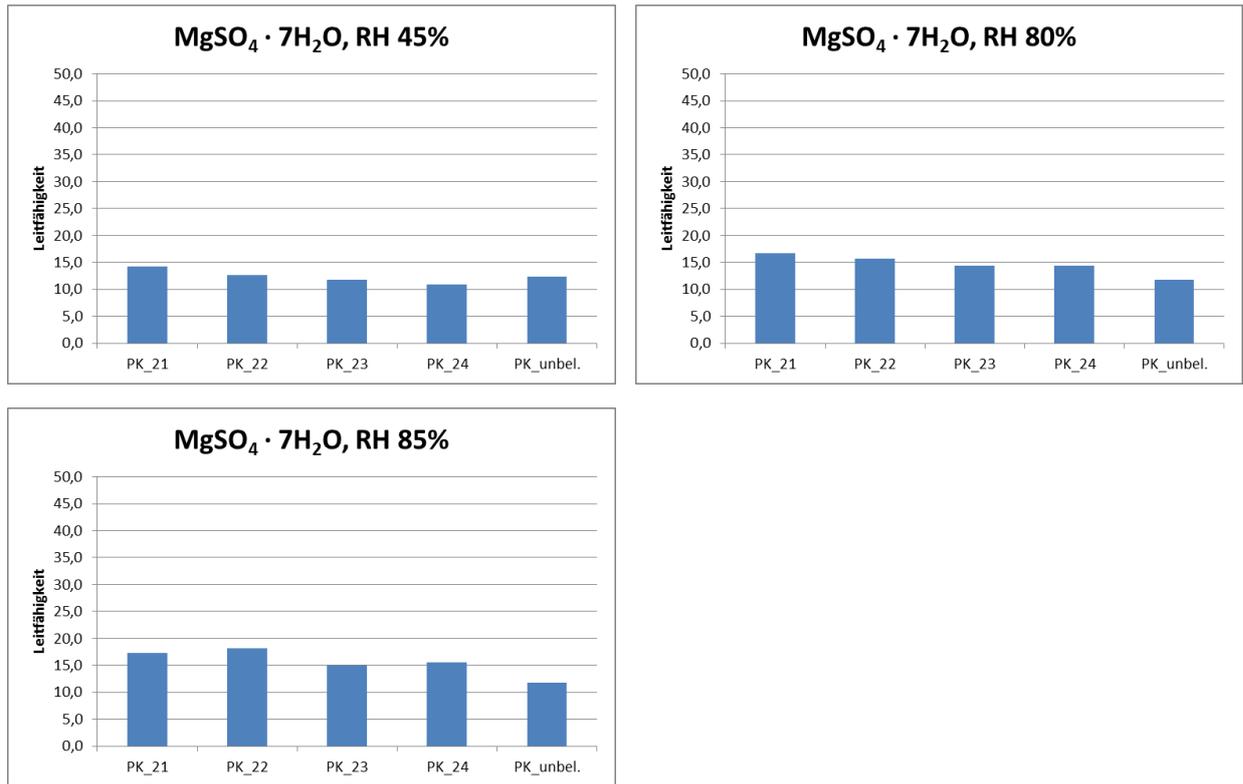


Abb. A1: Änderung der Leitfähigkeit mit MgSO₄·7H₂O (Epsomit) belasteter Probekörper aus Freyburger Kalkstein; Messung im Oktober 2019; RH 45% ≙ AH 7,4g/kg ≙ 333 g/kg*%, ; RH 80% ≙ AH 10,2g/kg ≙ 816g/kg*%; RH 85% ≙ AH 10,9g/kg ≙ 927g/kg*%

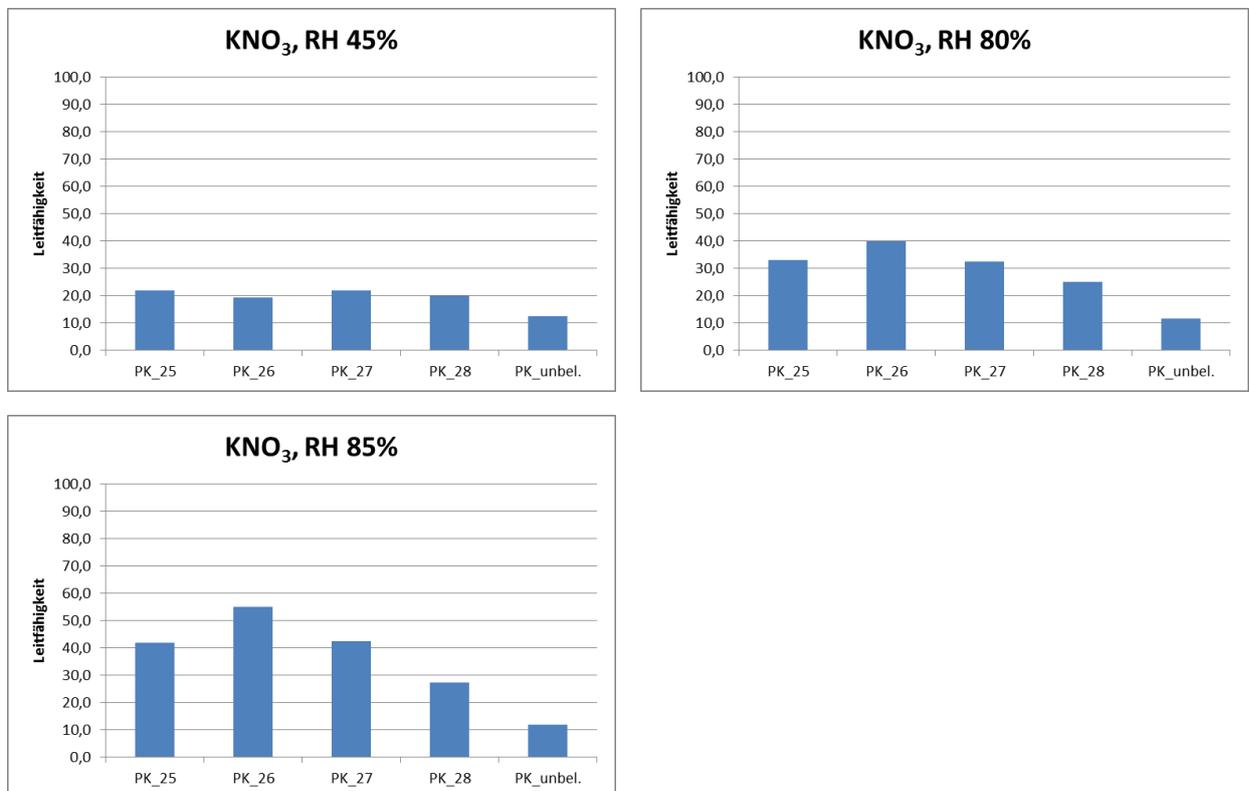


Abb. A2: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Freyburger Kalkstein; Messung im Oktober 2019; RH 45% ≙ AH 7,4g/kg ≙ 333 g/kg*%, ; RH 80% ≙ AH 10,2g/kg ≙ 816g/kg*%; RH 85% ≙ AH 10,9g/kg ≙ 927g/kg*%

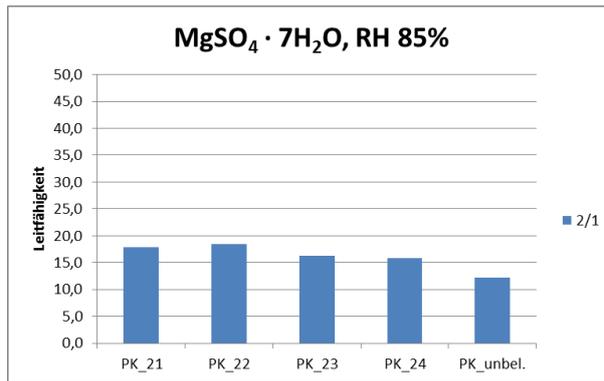
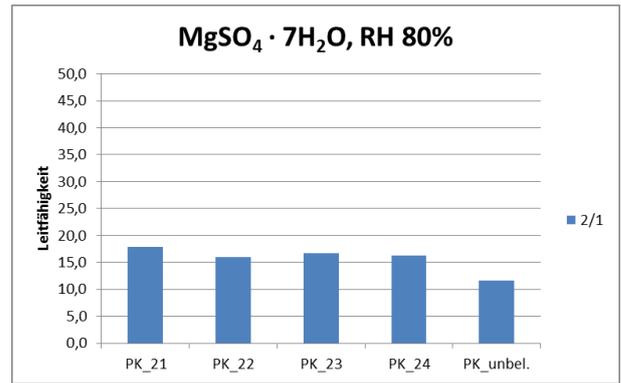
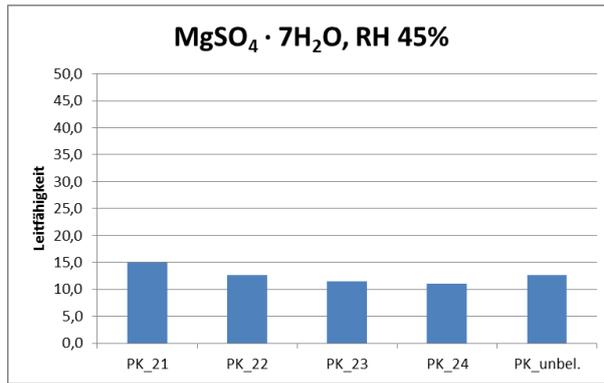


Abb. A3: Änderung der Leitfähigkeit mit MgSO₄·7H₂O (Epsomit) belasteter Probekörper aus Freyburger Kalkstein; Messung im Dezember 2021; RH 45% ≙ AH 6,9g/kg ≙ 311 g/kg*%; ; RH 80% ≙ AH 9,1g/kg ≙ 728g/kg*%; RH 85% ≙ AH 9,6g/kg ≙ 816g/kg*%

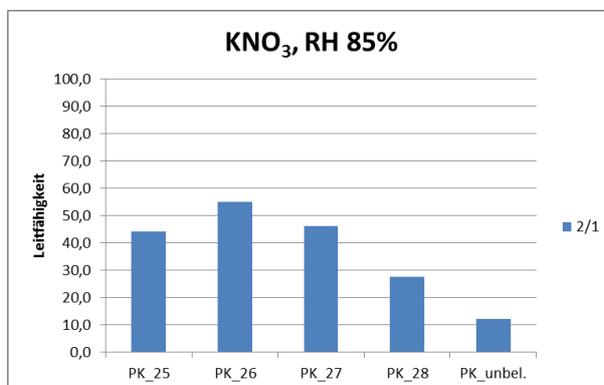
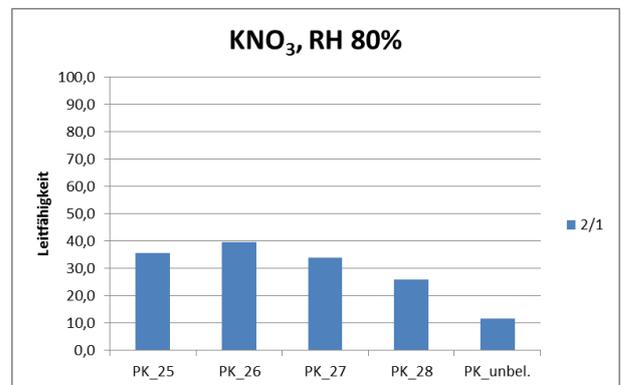
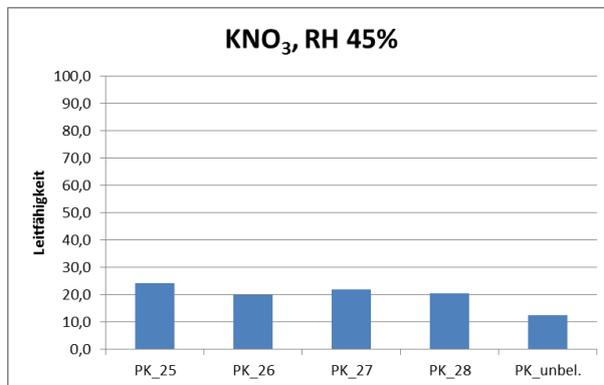


Abb. A4: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Freyburger Kalkstein; Messung im Dezember 2021; RH 45% ≙ AH 6,9g/kg ≙ 311 g/kg*%; ; RH 80% ≙ AH 9,1g/kg ≙ 728g/kg*%; RH 85% ≙ AH 9,6g/kg ≙ 816g/kg*%

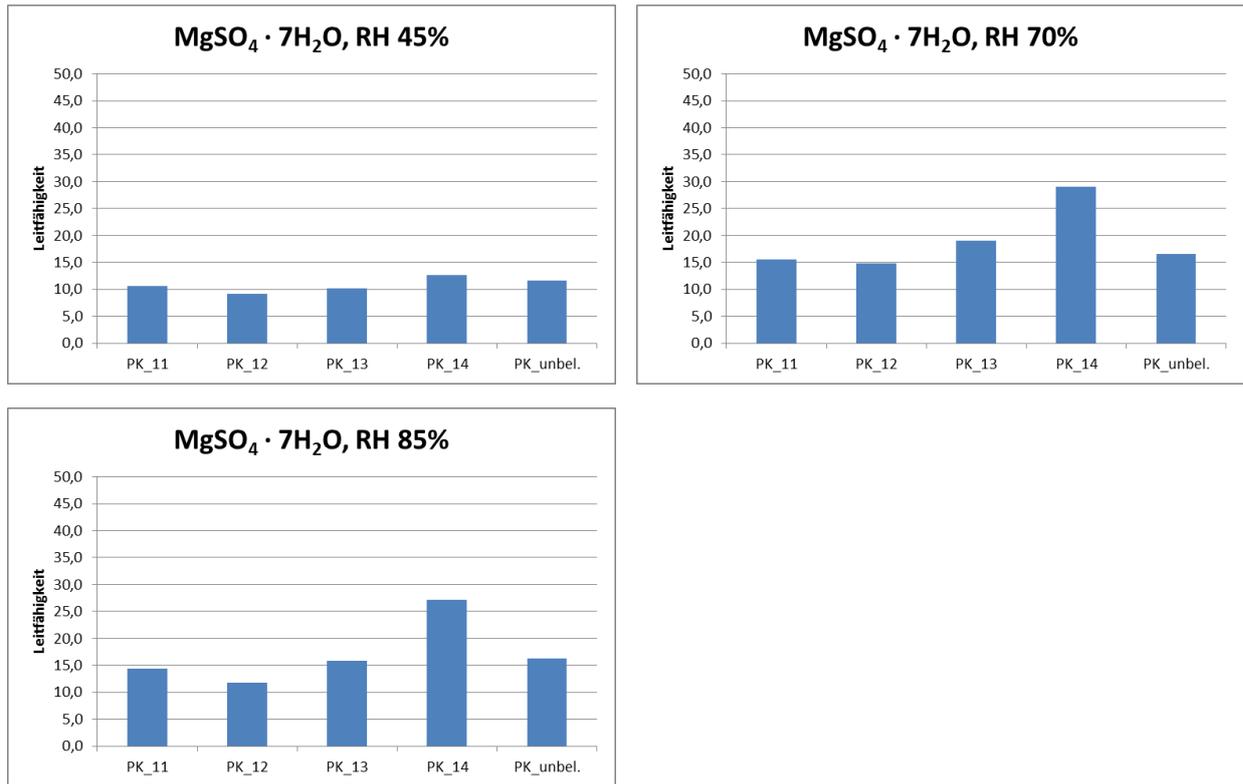


Abb. A5: Änderung der Leitfähigkeit mit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein; Messung im Oktober 2019; RH 45% $\hat{=}$ AH 7,4g/kg $\hat{=}$ 333 g/kg*%, ; RH 80% $\hat{=}$ AH 8,6g/kg $\hat{=}$ 688g/kg*%; RH 85% $\hat{=}$ AH 10,9g/kg $\hat{=}$ 927g/kg*%

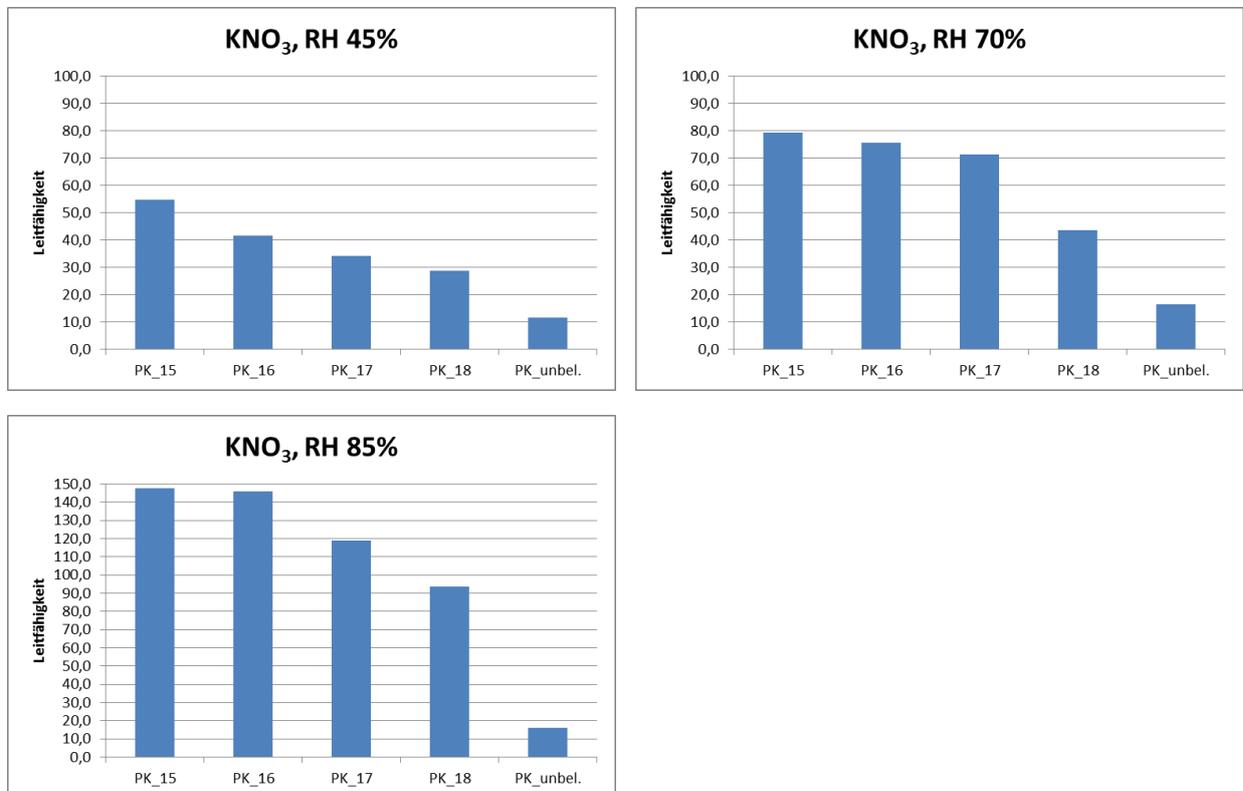


Abb. A6: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO_3 (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein; Messung im Oktober 2019; RH 45% $\hat{=}$ AH 7,4g/kg $\hat{=}$ 333 g/kg*%, ; RH 80% $\hat{=}$ AH 8,6g/kg $\hat{=}$ 688g/kg*%; RH 85% $\hat{=}$ AH 10,9g/kg $\hat{=}$ 927g/kg*%

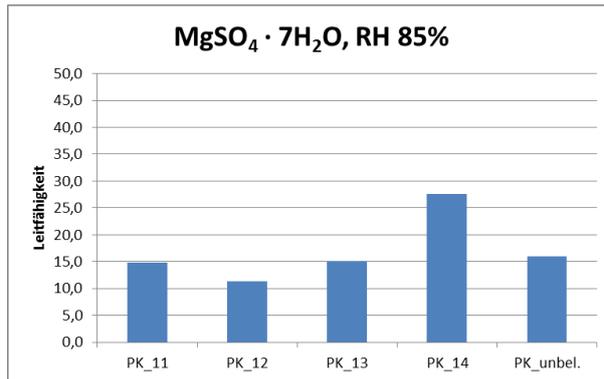
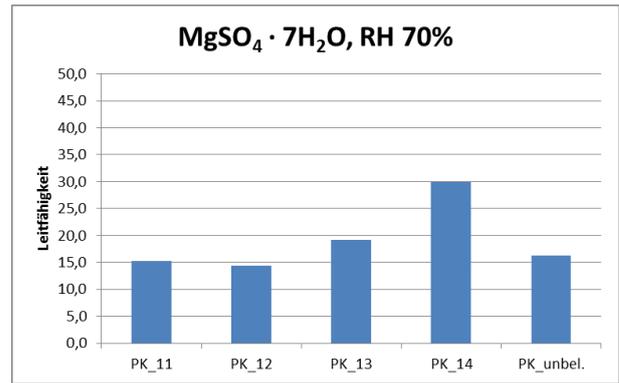
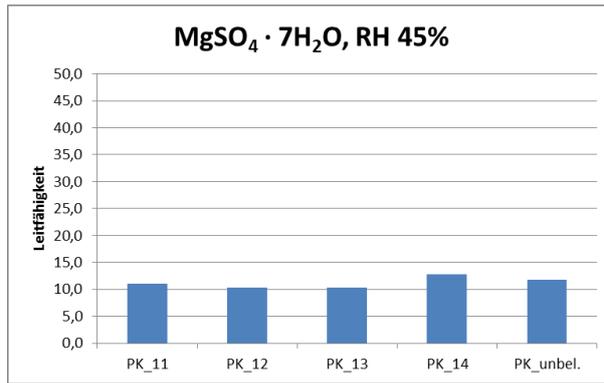


Abb. A7: Änderung der Leitfähigkeit mit MgSO₄·7H₂O (Epsomit) belasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein; Messung im Dezember 2021; RH 45% ≙ AH 6,9g/kg ≙ 311 g/kg*%, ; RH 80% ≙ AH 8,8g/kg ≙ 704g/kg*%; RH 85% ≙ AH 9,6g/kg ≙ 816g/kg*%

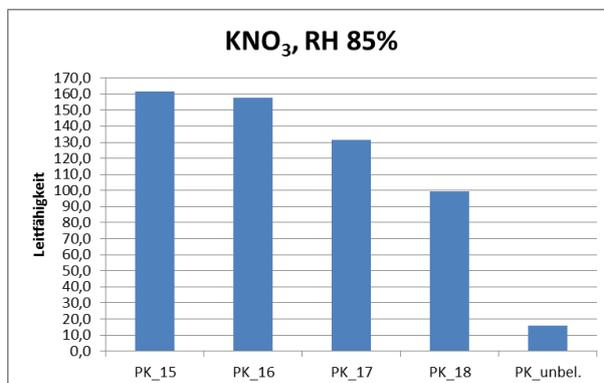
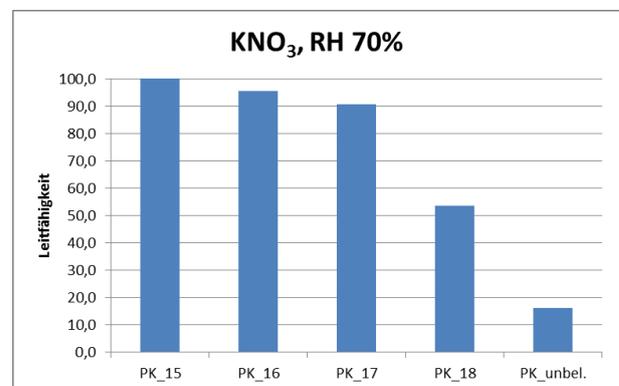
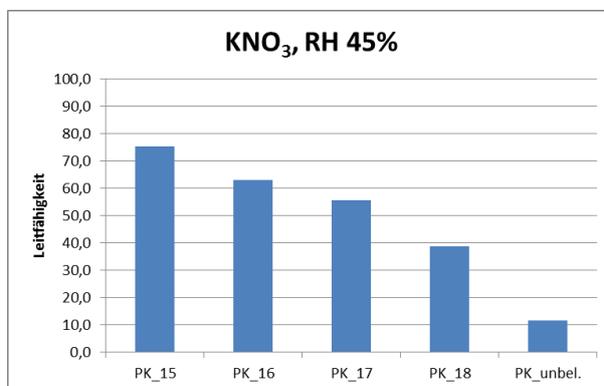


Abb. A8: Änderung der Leitfähigkeit mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein; Messung im Dezember 2021; RH 45% ≙ AH 6,9g/kg ≙ 311 g/kg*%, ; RH 80% ≙ AH 8,8g/kg ≙ 704g/kg*%; RH 85% ≙ AH 9,6g/kg ≙ 816g/kg*%

Tab. A1: Leitfähigkeit Salzbelasteter Probekörper aus Kalksandstein bei verschiedenen Luftfeuchten

Bezeichnung	Leitfähigkeit				
	RH 45%	RH 55%	RH 70%	RH 80%	RH 85%
PK_00	21,4	23,1	22,8	26,2	26,7
PK_01	13,4	20,2	17,6	30,8	36,9
PK_02	14,8	20,0	19,9	41,8	48,4
PK_03	15,9	21,3	20,4	32,6	34,4
PK_04	17,4	20,1	20,3	25,5	23,1
PK_05	27,8	33,7	34,9	81,2	90,2
PK_06	28,4	33,2	34,8	77,9	83,8
PK_07	28,4	32,3	34,3	74,7	86,4
PK_08	26,0	28,5	29,0	46,5	43,7

Tab. A2: Leitfähigkeit salzbelasteter Probekörper aus Cottaer Sandstein und Freyburger Kalkstein b. verschiedenen Luftfeuchten

Bezeichnung	Leitfähigkeit					
	Messung im Oktober 2019			Messung im Dezember 2021		
	RH 45%	RH 70/80%	RH 85%	RH 45%	RH 70/80%	RH 85%
PK_10	11,6	16,5	16,2	11,7	16,2	16,0
PK_11	10,6	15,6	14,4	11,0	15,3	14,8
PK_12	9,2	14,8	11,8	10,3	14,4	11,4
PK_13	10,1	19,0	15,8	10,3	19,2	15,1
PK_14	12,7	29,0	27,2	12,8	29,9	27,6
PK_15	54,7	79,4	147,9	75,4	101,0	161,4
PK_16	41,5	75,5	145,9	63,1	95,6	157,9
PK_17	34,1	71,4	118,9	55,6	90,7	131,4
PK_18	28,9	43,6	93,9	38,9	53,6	99,2
PK_20	12,4	11,7	11,8	12,6	11,6	12,1
PK_21	14,2	16,7	17,3	15,0	17,8	17,8
PK_22	12,6	15,7	18,1	12,7	16,0	18,4
PK_23	11,8	14,4	14,9	11,5	16,7	16,3
PK_24	10,9	14,4	15,6	11,1	16,3	15,9
PK_25	22,0	33,1	42,0	24,1	35,7	44,3
PK_26	19,2	40,0	55,0	19,9	39,5	55,1
PK_27	22,0	32,6	42,6	21,9	33,8	46,2
PK_28	20,0	25,0	27,2	20,5	26,0	27,6

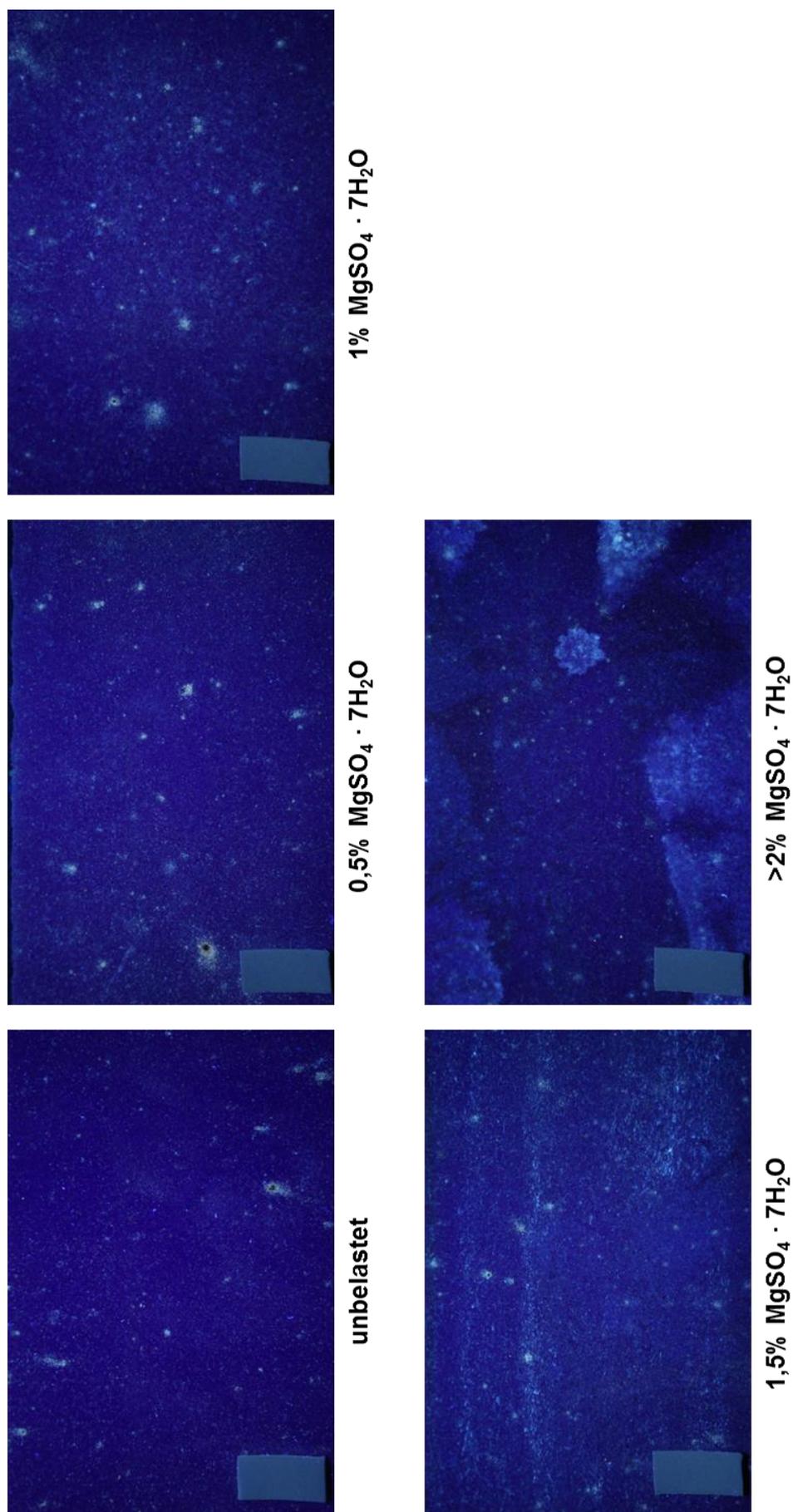


Abb. A9: Änderung der UV-Lumineszenz mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

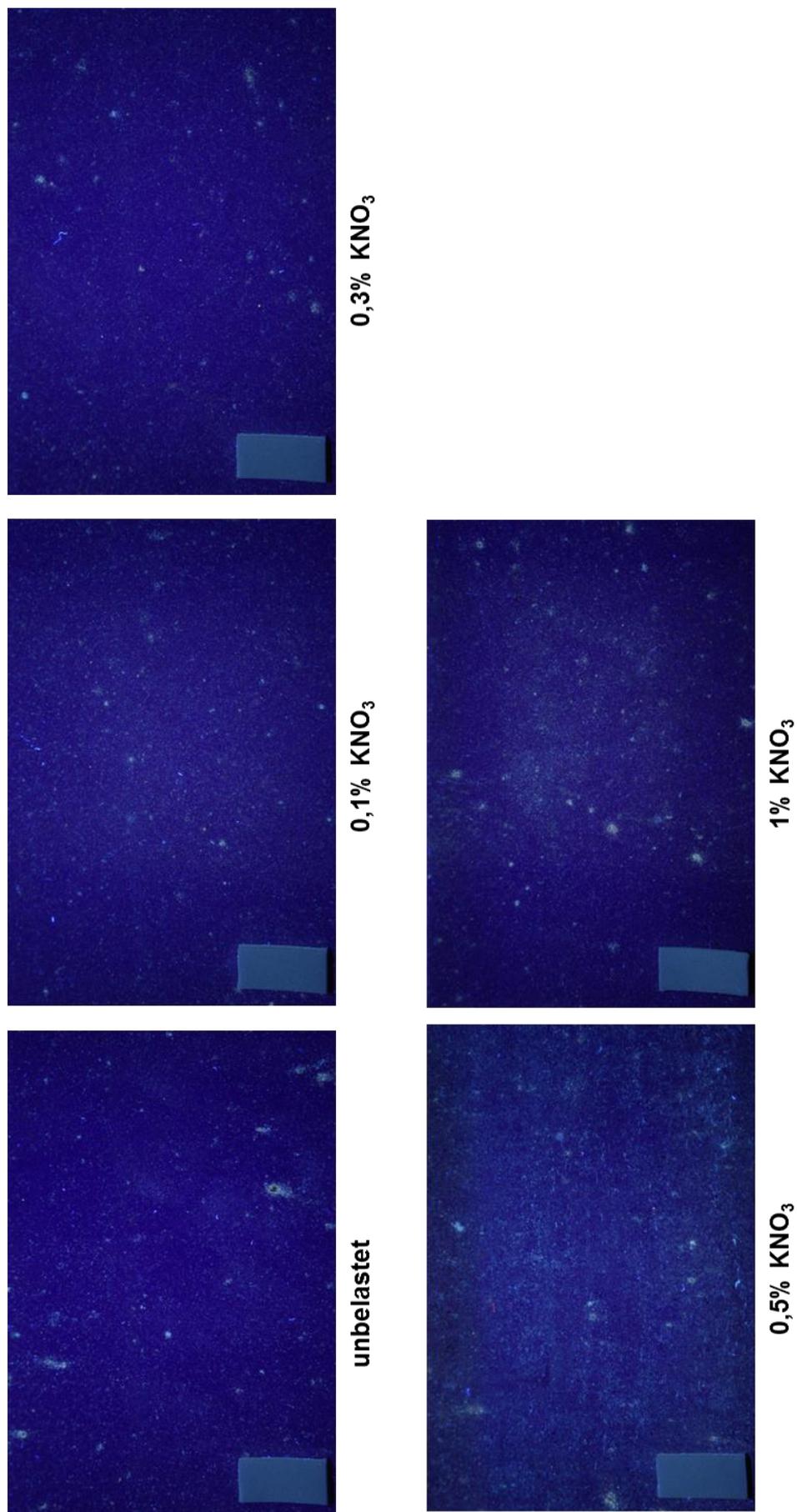


Abb. A10: Änderung der UV-Lumineszenz mit KNO₃ (Nitrokalit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

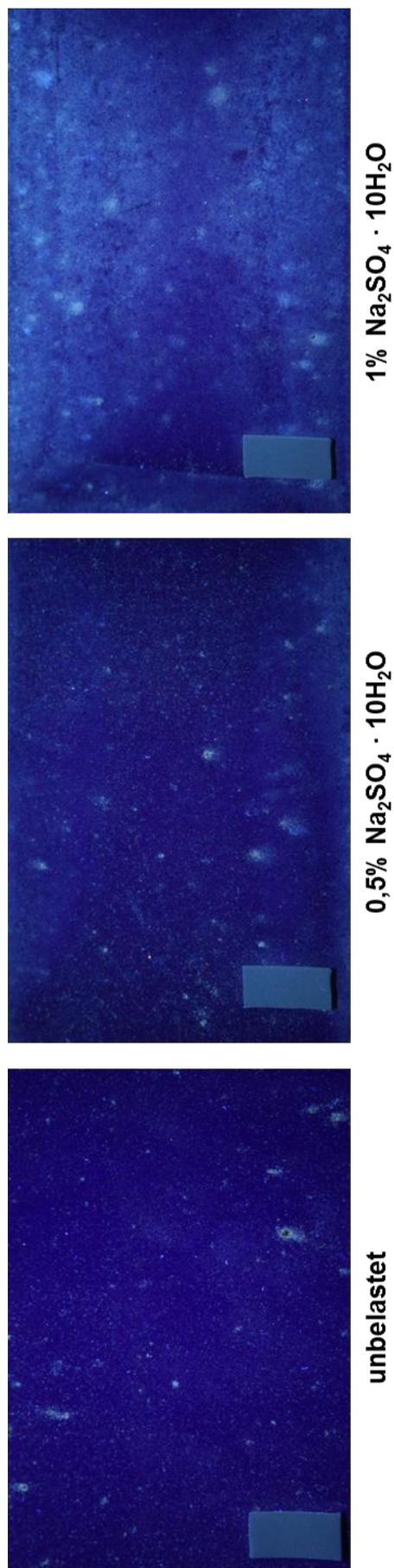


Abb. A11: Änderung der UV-Lumineszenz mit Na₂SO₄ · 10H₂O (Mirabillit) belasteter Probekörper aus Kalksandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

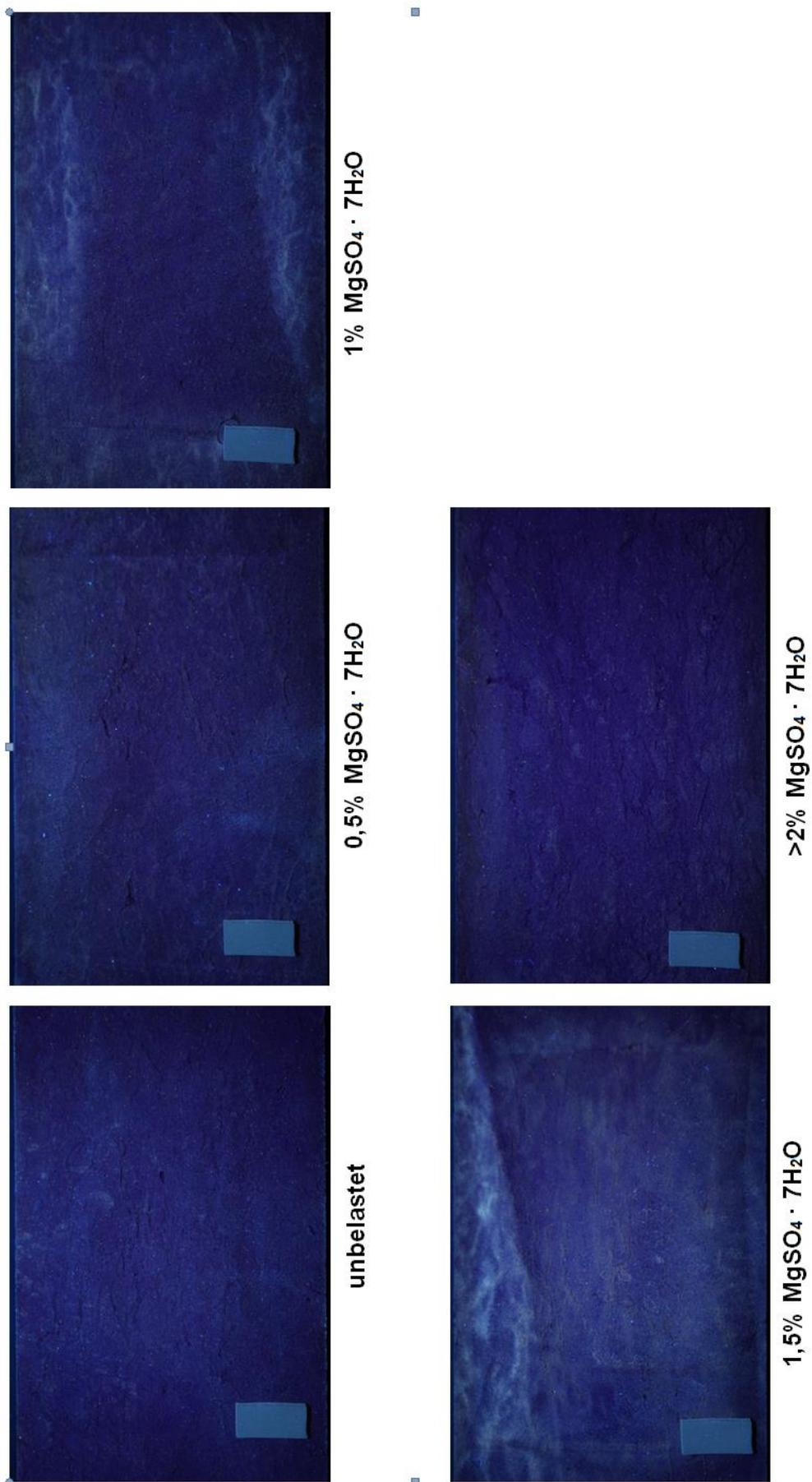


Abb. A12: Änderung der UV-Lumineszenz mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsomit) belasteter Probekörper aus Cotter Sandstein in Abhängigkeit von der Salzkonzentration



Abb. A13: Probenahmepunkt SK01, Graben unterhalb der Westwand des Heiligen Grabes: Beprobung des stark Salzbelasteten Opferputzes



Abb. A14: Probenahmepunkt SK02, Graben unterhalb der Westwand des Heiligen Grabes: Beprobung des stark Salzbelasteten Opferputzes



Abb. A15: Probenahmepunkt SK03, Beprobung der Ornamentik der Westwand des Heiligen Grabes



Abb. A16: Probenahmepunkt SK04, Beprobung der Ornamentik der Westwand des Heiligen Grabes



Abb. A17: Probenahmepunkt SK05, Beprobung einer Säule an der Westwand des Heiligen Grabes, Innenraum



Abb. A18: Probenahmepunkt SK06, Beprobung einer Säule an der Westwand des Heiligen Grabes, Innenraum



Abb. A19: Probenahmepunkt SK07, Beprobung an der Westwand des Heiligen Grabes, Innenraum



Abb. A20: Probenahmepunkt SK08, Beprobung an der Süd- wand des Heiligen Grabes, Innenraum

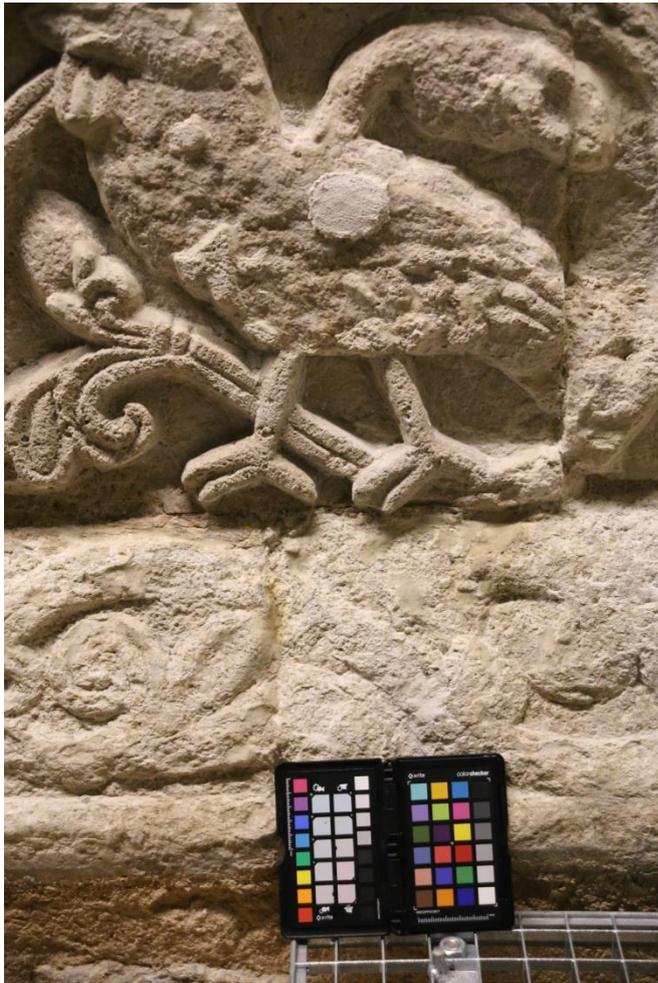


Abb. A21: Probenahmepunkt MK01, Graben unterhalb der Westwand des Heiligen Grabes; Komprese vor der Abnahme



Abb. A22: Probenahmepunkt MK02, Graben unterhalb der Westwand des Heiligen Grabes; Komprese vor der Abnahme



Abb. A23 und 24: Probenahmepunkt MK03, Innenraum; Kompresse vor der Abnahme (links), nach der teilweisen Abnahme (rechts)



Abb. A25: Probenahmepunkt MK04, Innenraum; Kompresse vor der Abnahme



Abb. A26 und 27: Probenahmepunkte MK05, 06 und 07, Innenraum; Kompressen vor der Abnahme (links), nach der teilweisen Abnahme (rechts)

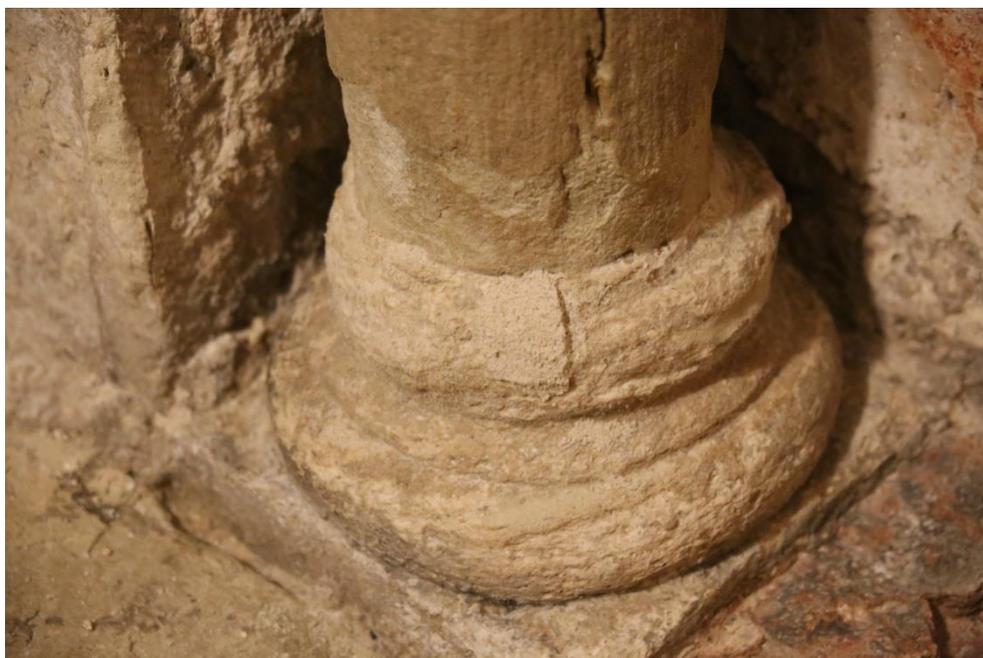


Abb. A28: Probenahmepunkte MK05 und 06, Innenraum; Kompressen nach der Abnahme



Abb. A29: Probenahmepunkt MK01, Graben unterhalb der Westwand des Heiligen Grabes; Kompressen neu



Abb. A30: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Probenahmepunkt 1, Ostwand, NO-Ecke



Abb. A31: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Probenahmepunkt 1, Ostwand, NO-Ecke



Abb. A32: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Schwammkompressen zur Beprobung salzbelasteter Oberflächen (Probenahmepunkt 1, Ostwand, NO-Ecke)



Abb. A33: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Schwammkompressen zur Beprobung salzbelasteter Oberflächen (Probenahme-punkt 2, Westwand, Mitte)



Abb. A34: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Schwammkompressen zur Beprobung salzbelasteter Oberflächen (Säule, Basis)



Abb. A35: Ermsleben, Konradsburg, Krypta: Schwammkompressen zur Beprobung salzbelasteter Oberflächen (Säule, Schaft)

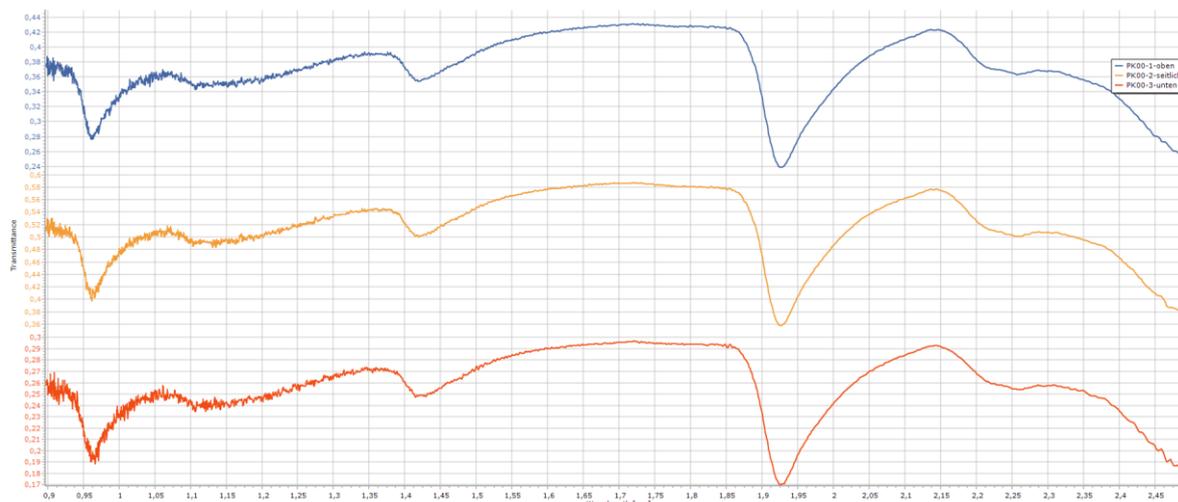


Abb. A36: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK00. Kalksandstein, unbelastet

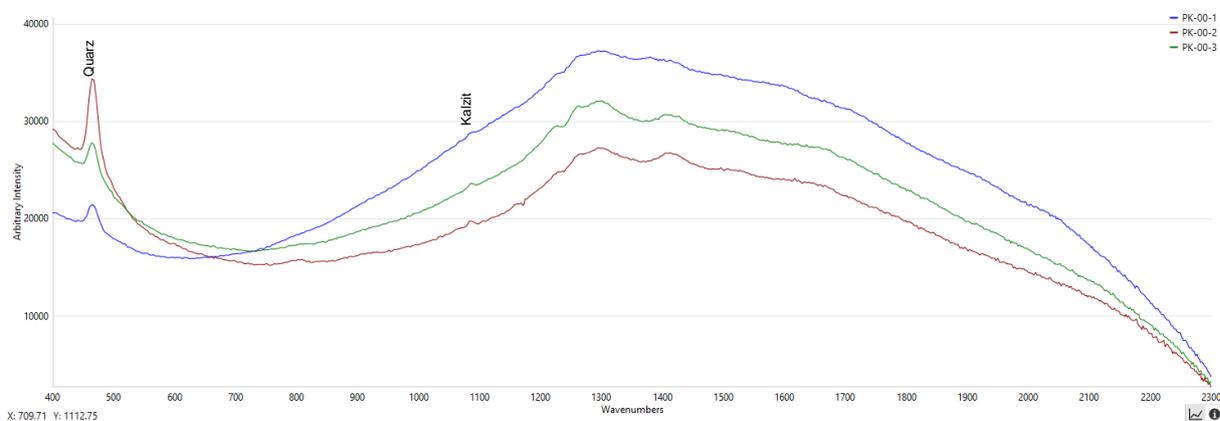


Abb. A37: Raman-Spektren, PK00, Kalksandstein, unbelastet



Abb. A38: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK01, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, >2%



Abb. A39: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK01, seitlich. Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, >2%

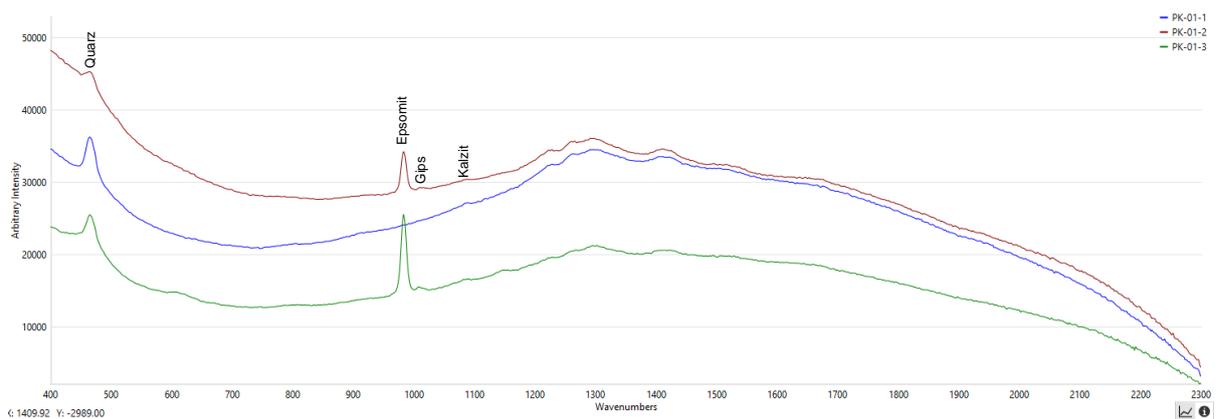


Abb. A40: Raman-Spektren PK01, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ > 2%. PK01-1=oben, PK01-2=seitlich, PK01-3=unten

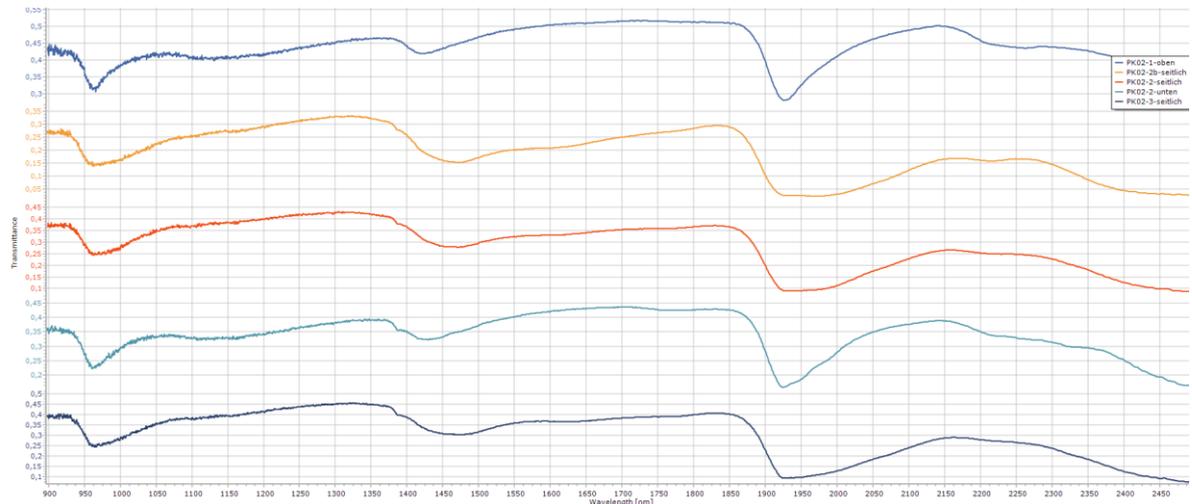


Abb. A41: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK02, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5%

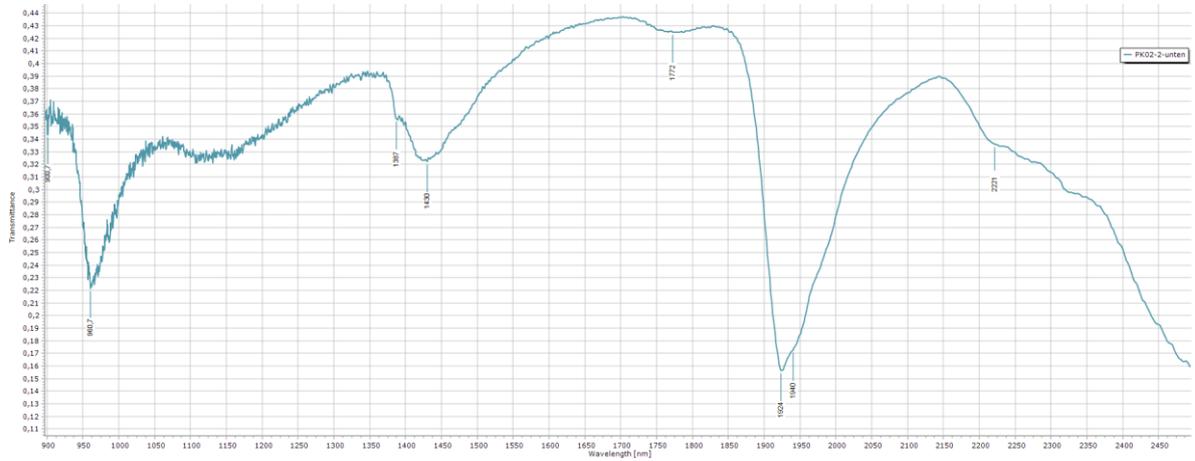


Abb. A42: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK02, unten, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5%

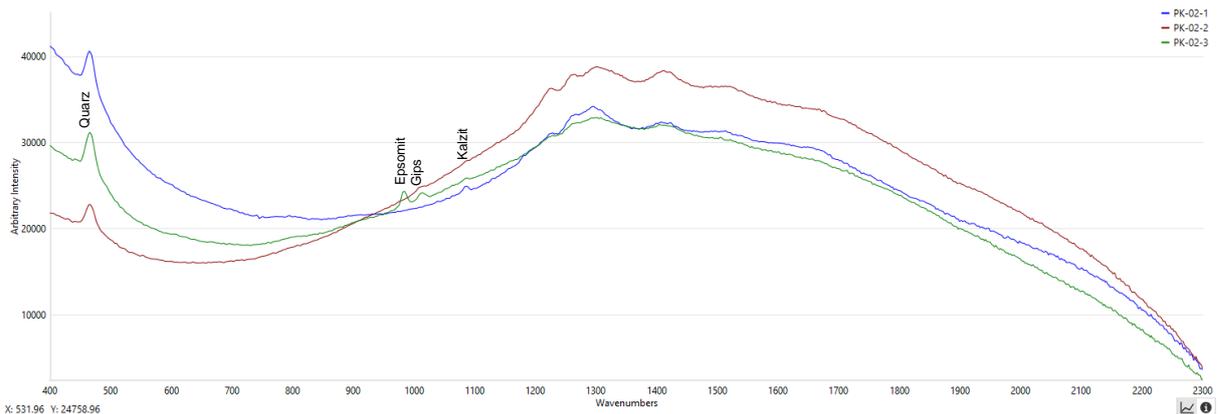


Abb. A43: PK02, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5%



Abb. A44: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK03, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0 %

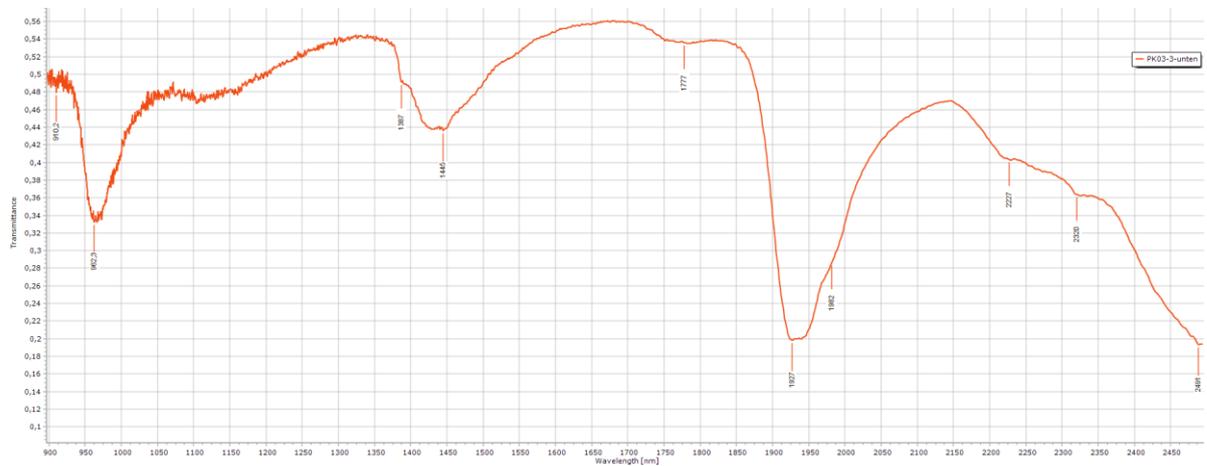


Abb. A45: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK03, untere Seite, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%

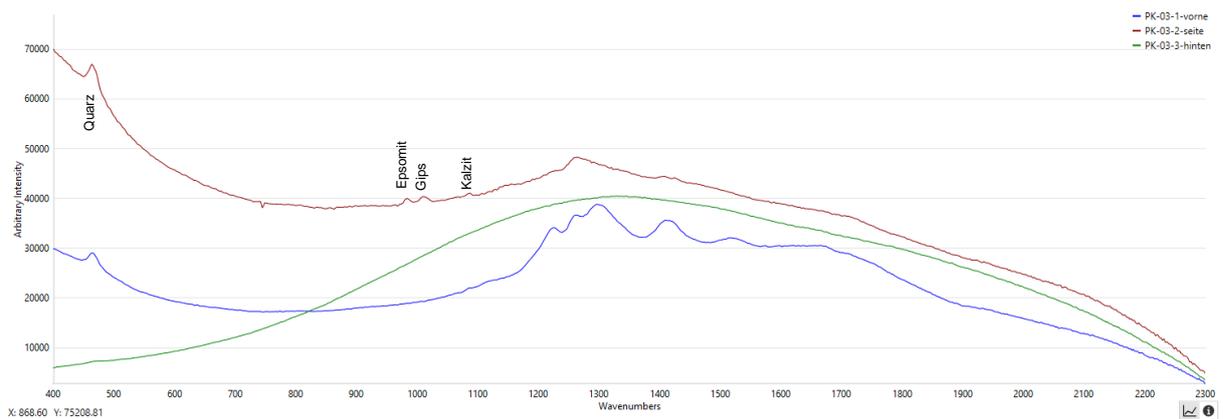


Abb. A46: PK03, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%



Abb. A47: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK04 Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5%

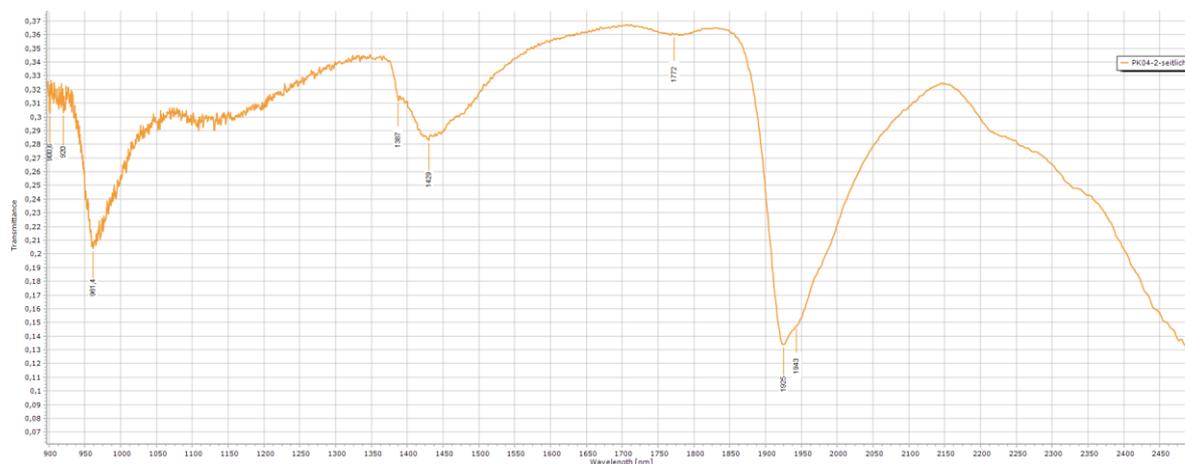


Abb. A48: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK04, seitlich. Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1%

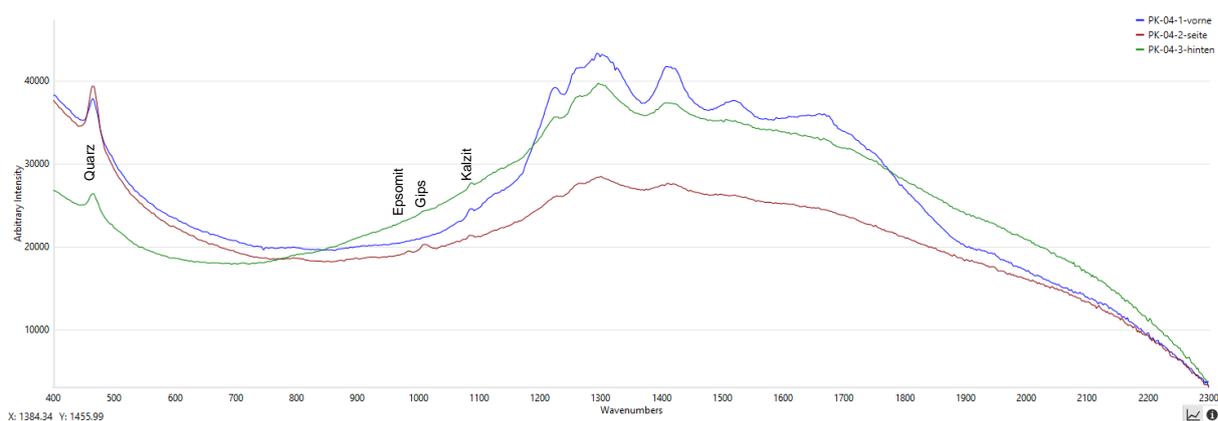


Abb. A49: Raman-Spektren PK04, Kalksandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5%

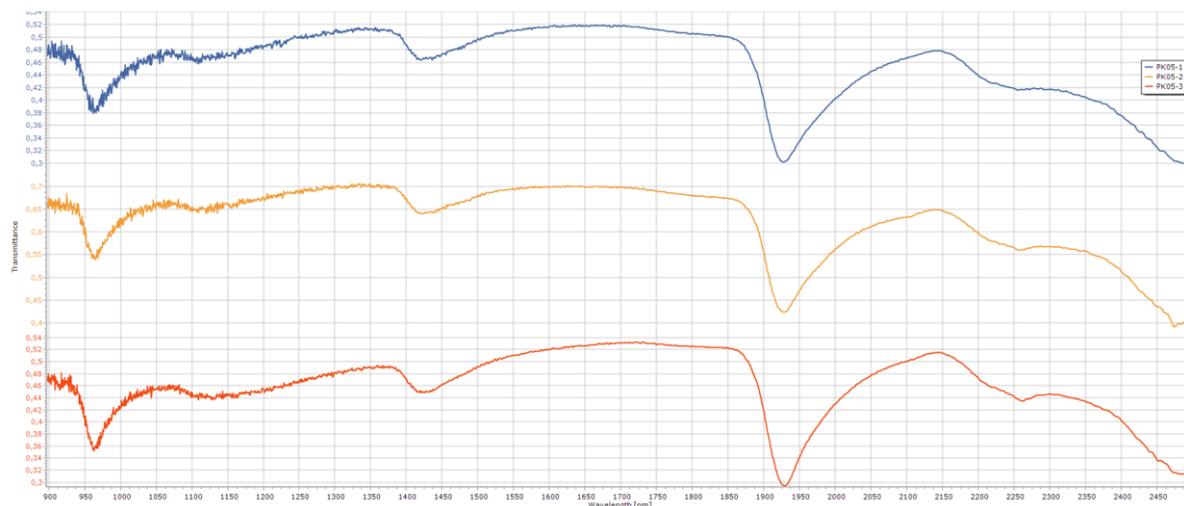


Abb. A50: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK05, Kalksandstein, KNO₃, 1,0%



Abb. A51: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK05, seitlich, Kalksandstein, KNO₃, 1,0%

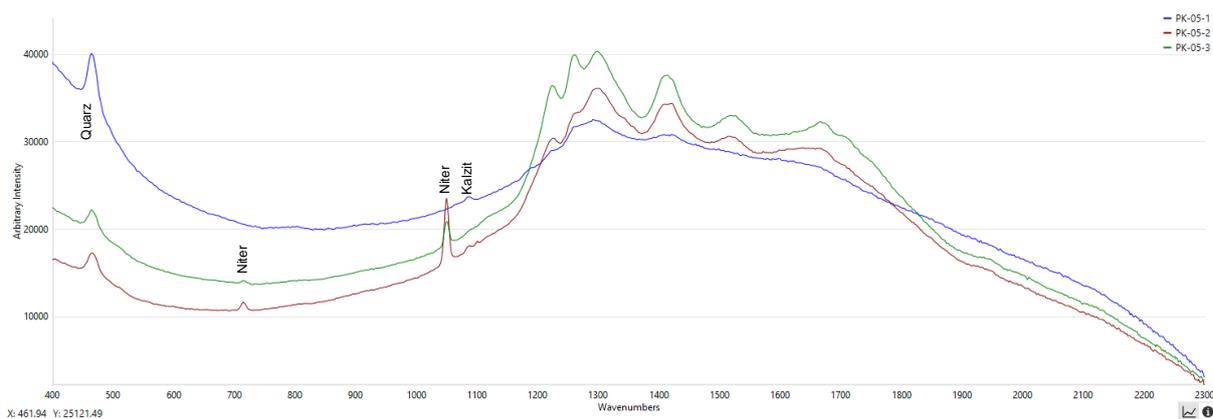


Abb. A52: Raman-Spektren, PK05, Kalksandstein, KNO₃, 1,0%

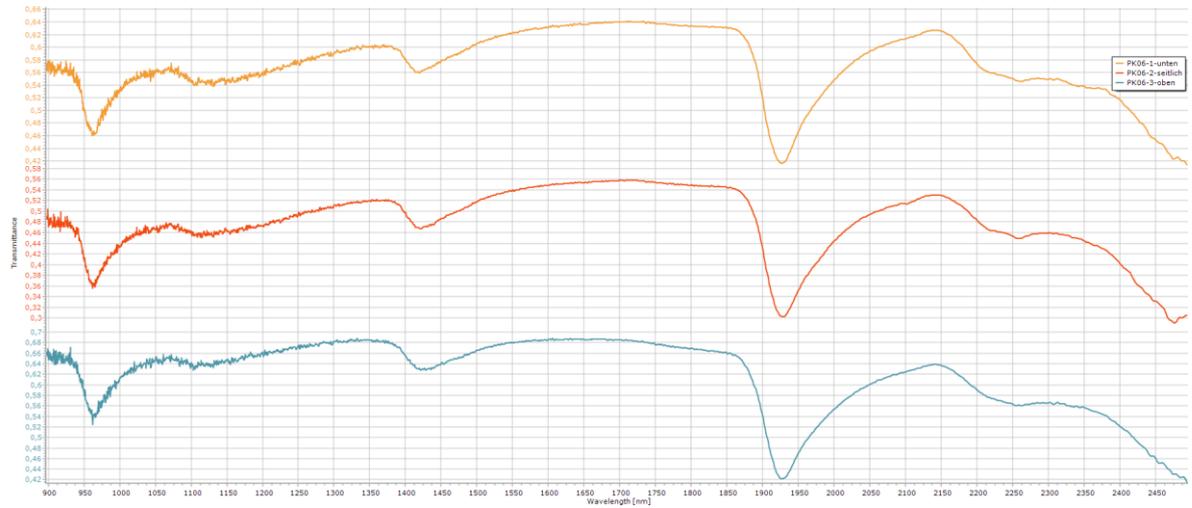


Abb. A53: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK06, Kalksandstein, KNO₃, 0,5%



Abb. A54: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK06, seitlich, Kalksandstein, KNO₃, 0,5%

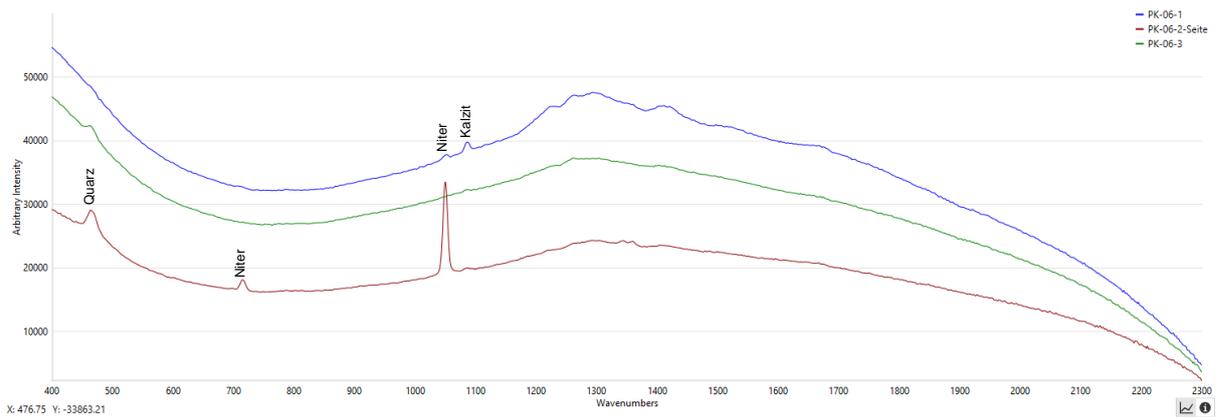


Abb. A55: Raman-Spektren, PK06, Kalksandstein, KNO₃, 0,5%



Abb. A56: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK07, Kalksandstein, KNO_3 , 0,3%

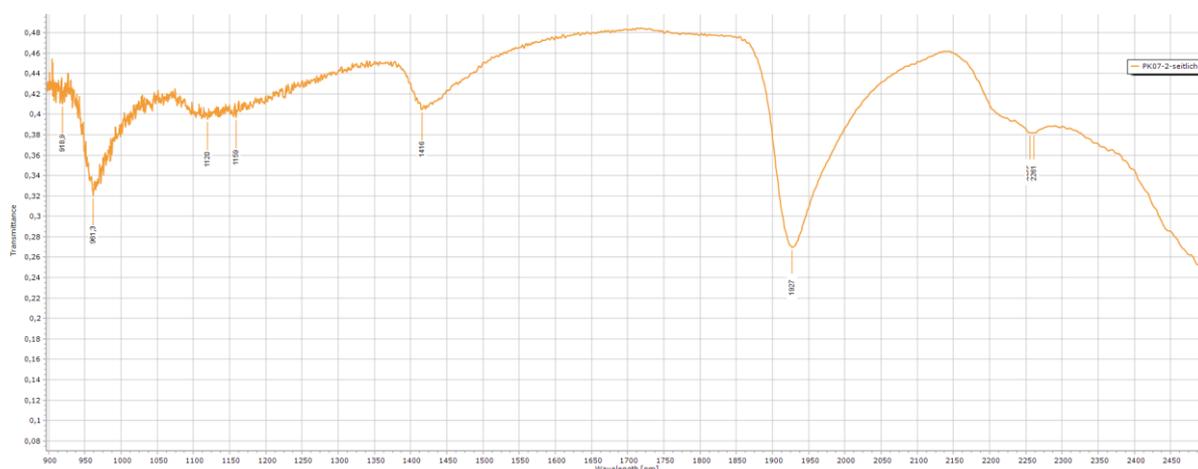


Abb. A57: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK07, seitlich, Kalksandstein, KNO_3 , 0,3%

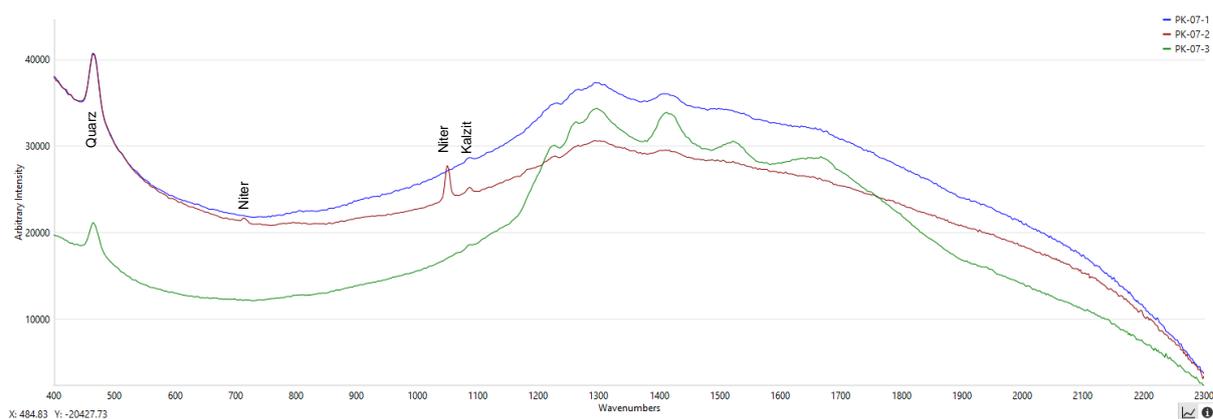


Abb. A58: Raman-Spektren, PK07, Kalksandstein, KNO_3 , 0,3%

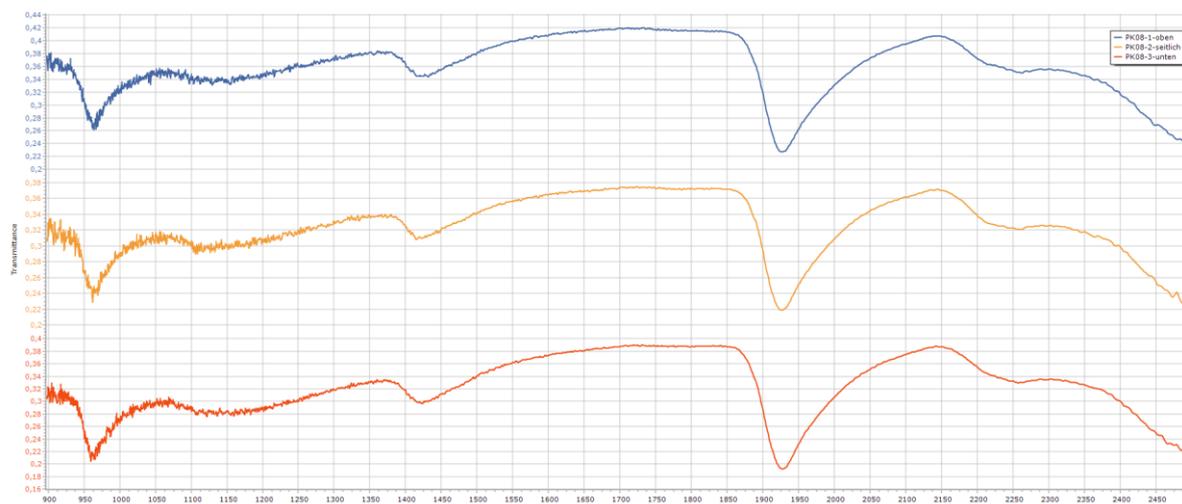


Abb. A59: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK08, Kalksandstein, KNO_3 , 0,1%

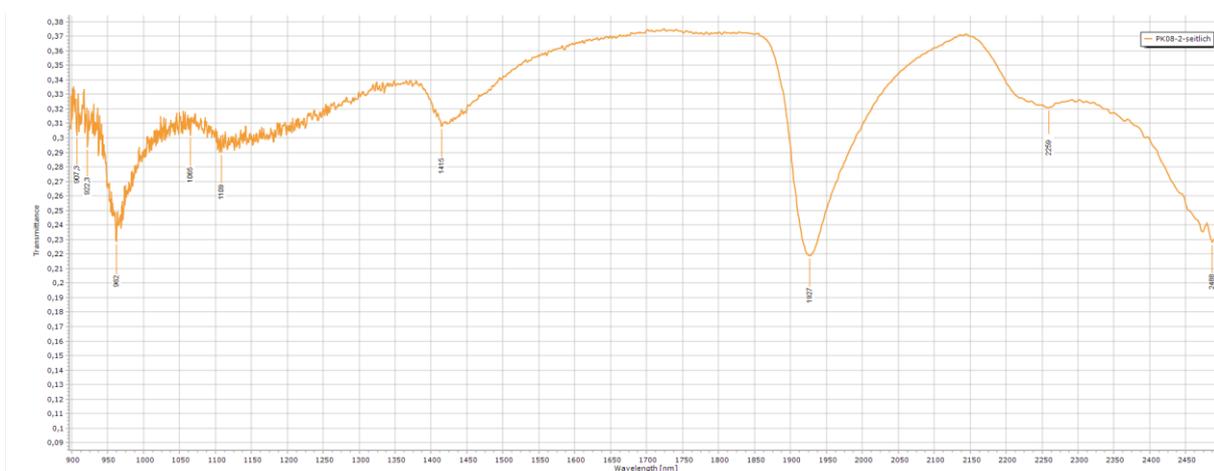


Abb. A60: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK08, seitlich, Kalksandstein, KNO_3 , 0,1%

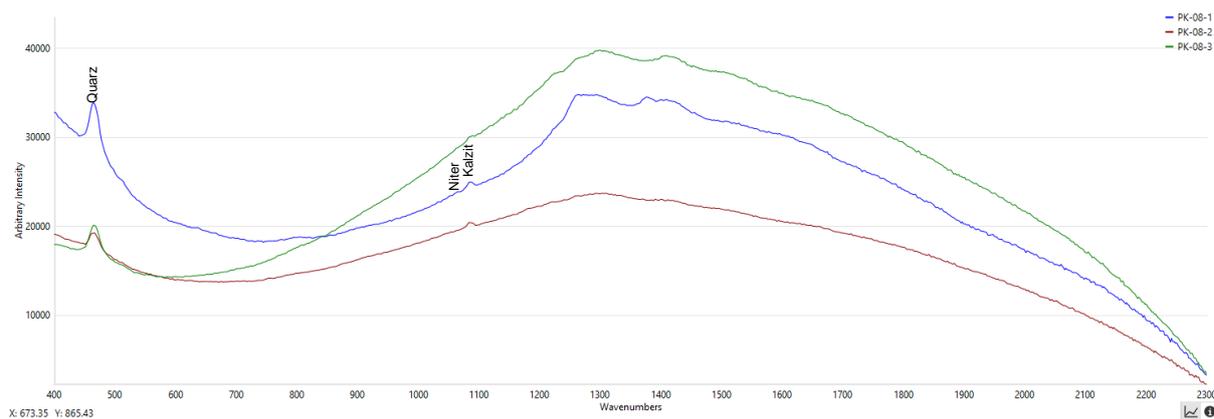


Abb. A61: Raman-Messungen an PK08, Kalksandstein, KNO_3 , 0,1%

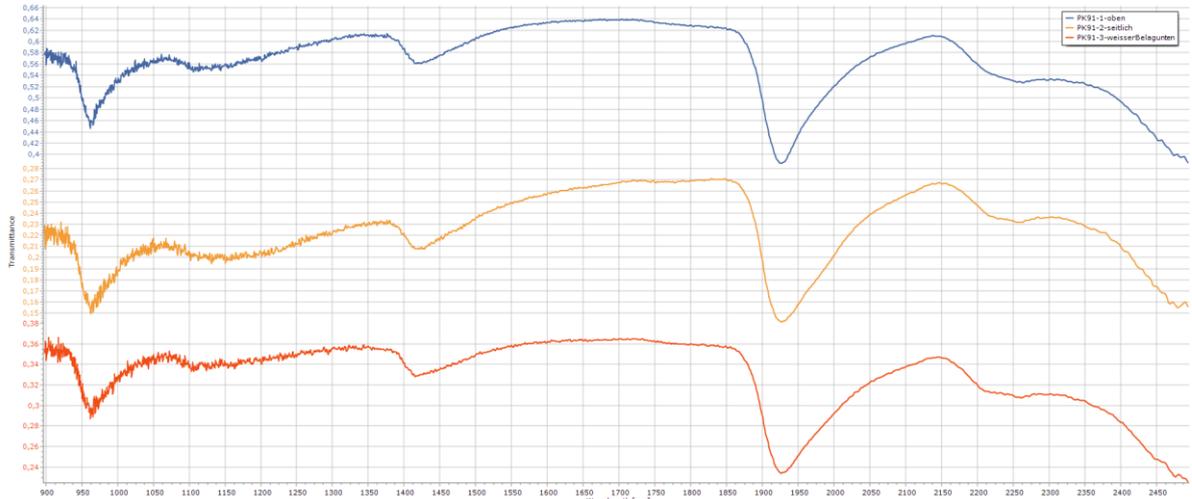


Abb. A62: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK91, Kalksandstein, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,5%

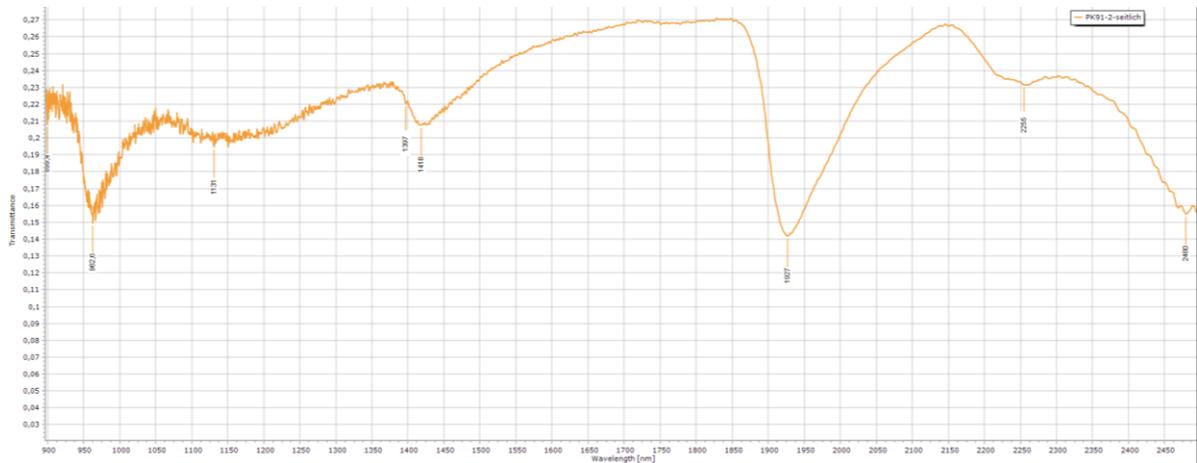


Abb. A63: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK91, seitlich, Kalksandstein, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,5%

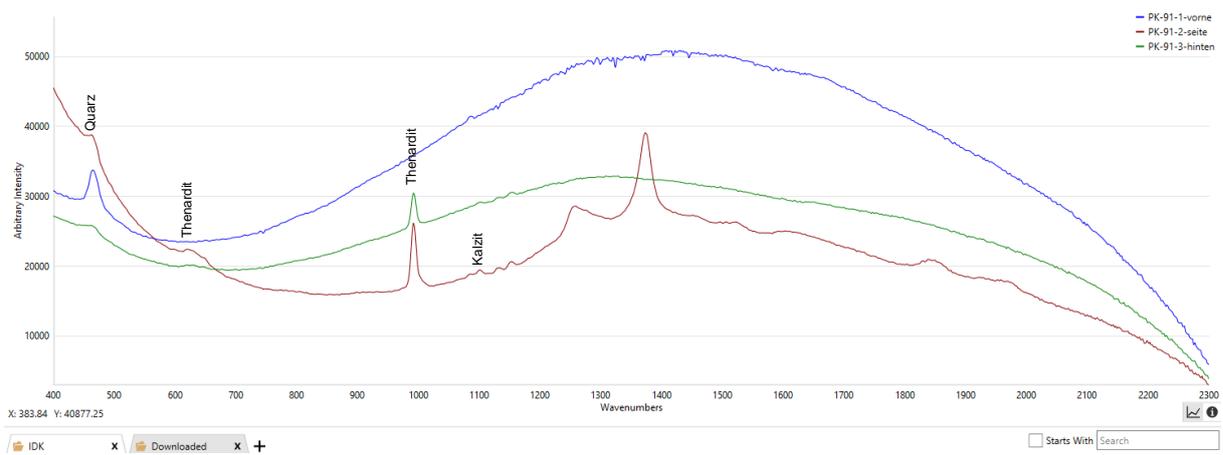


Abb. A64: Raman-Spektren: PK09/1, Kalksandstein, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,5%



Abb. A65: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK92, Kalksandstein, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 1%

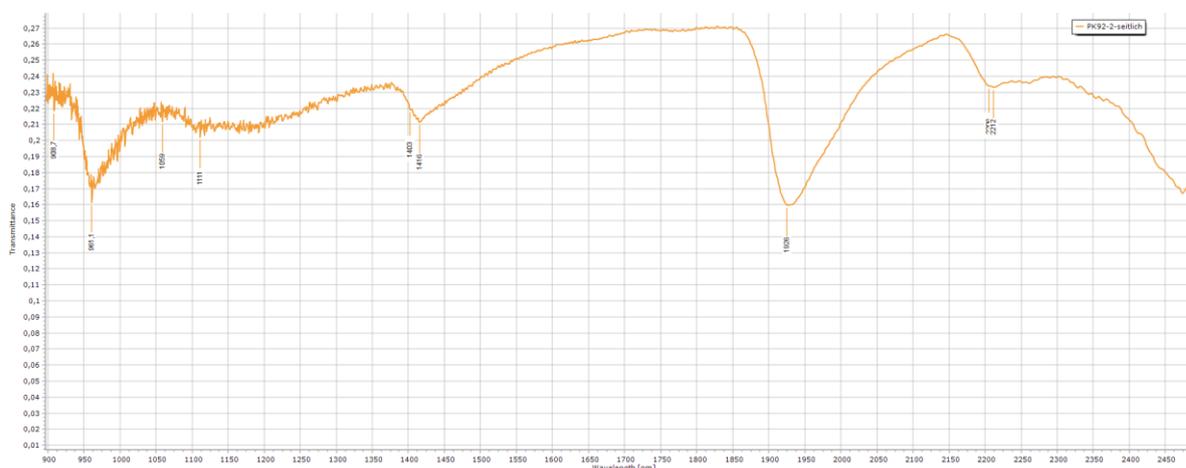


Abb. A66: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK92, seitlich, Kalksandstein, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 1,0%

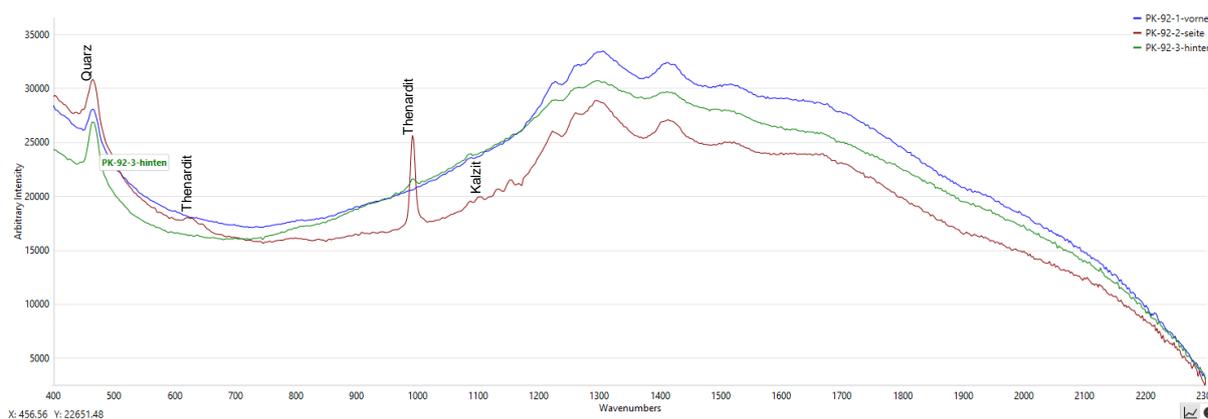


Abb. A67: Raman-Spektren, PK09/2, Kalksandstein, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 1,0%

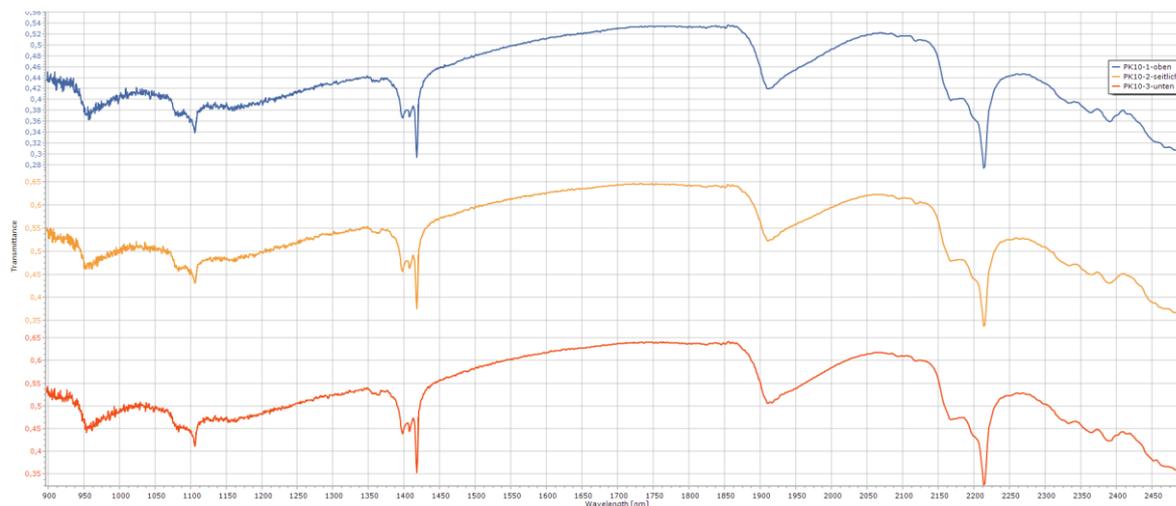


Abb. A68: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK10, Cottaer Sandstein, unbelastet

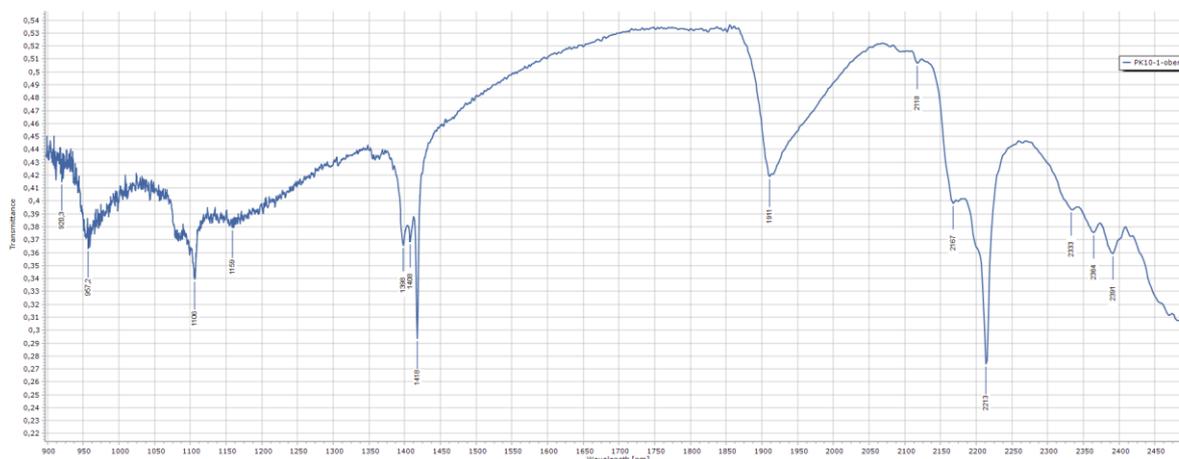


Abb. A69: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK10, oben, Cottaer Sandstein, unbelastet

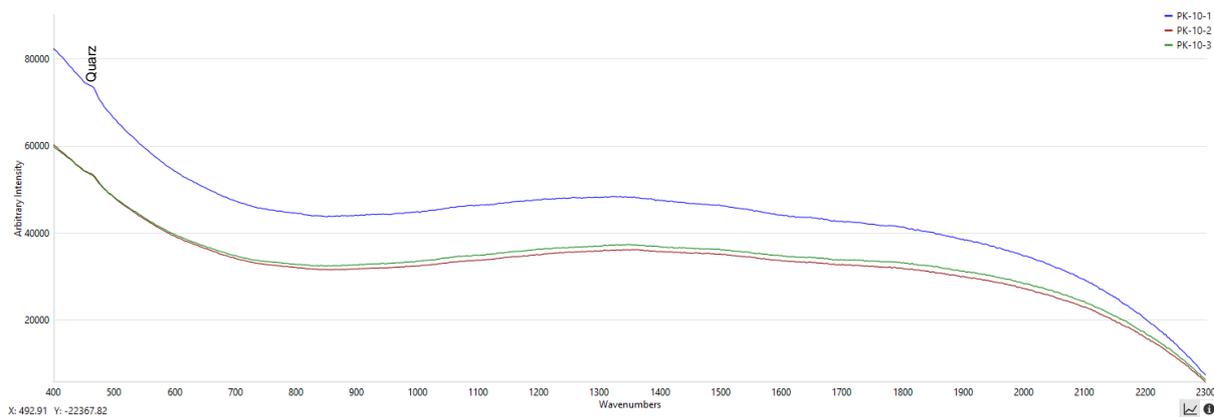


Abb. A70: Raman-Spektren, PK10, Cottaer Sandstein, unbelastet

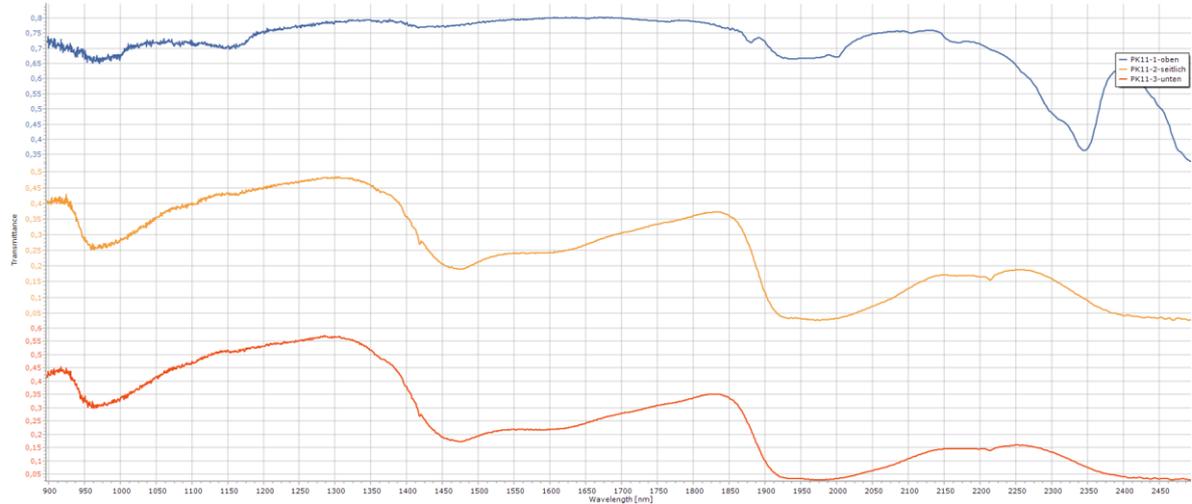


Abb. A71: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK11, Cottaer Sandstein, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > 2\%$



Abb. A72: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK11, seitlich, Cottaer Sandstein, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > 2\%$

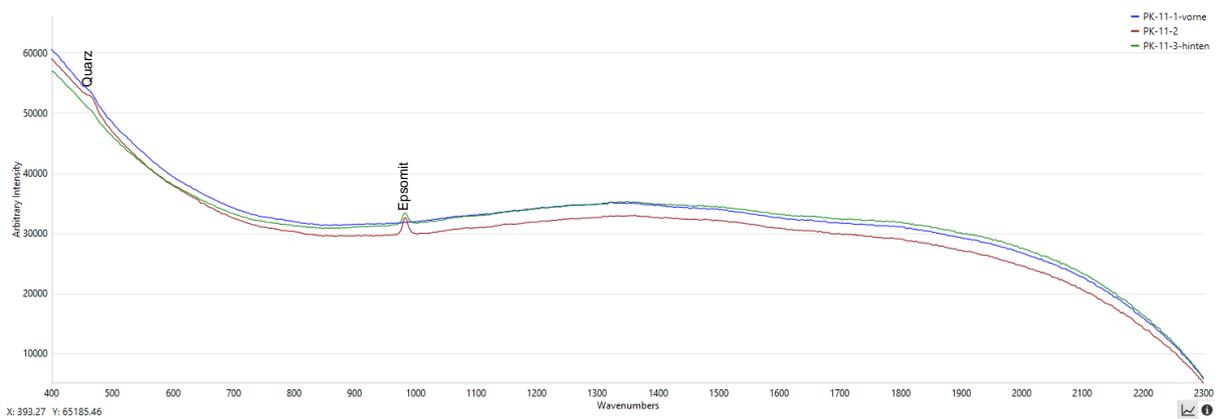


Abb. A73: Raman-Spektren PK11, Cottaer Sandstein, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, > 2\%$



Abb. A74: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK12, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5 %

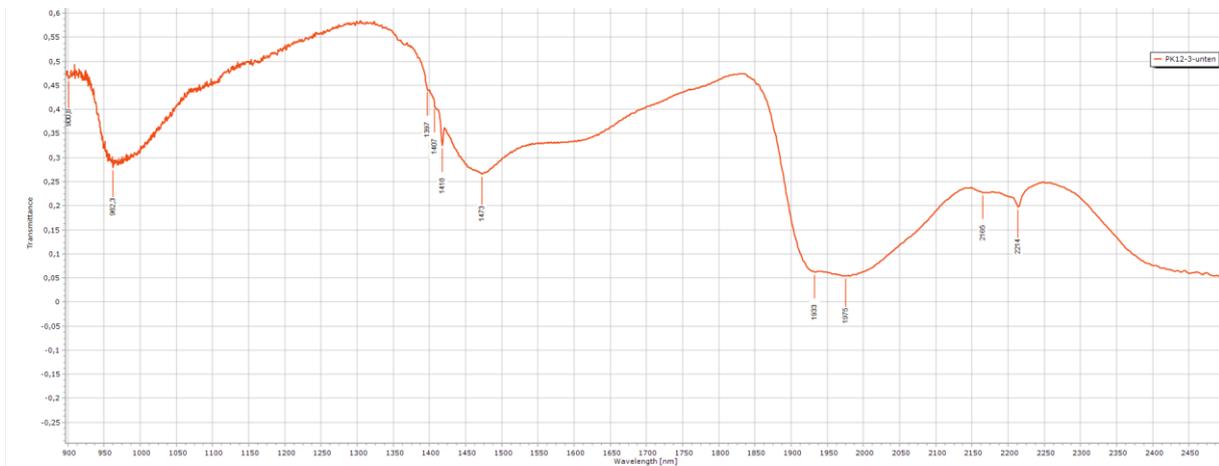


Abb. A75: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK12, unten, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5 %

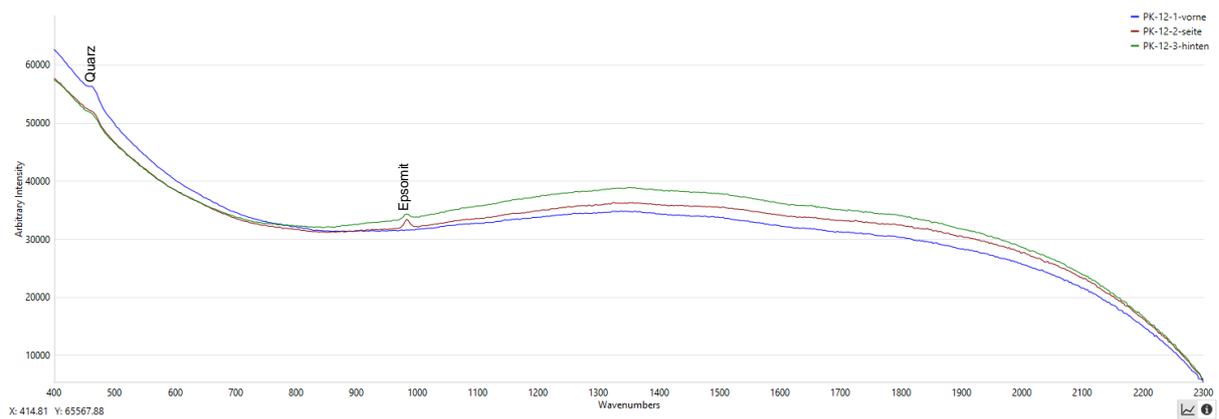


Abb. A76: PK12, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5 %

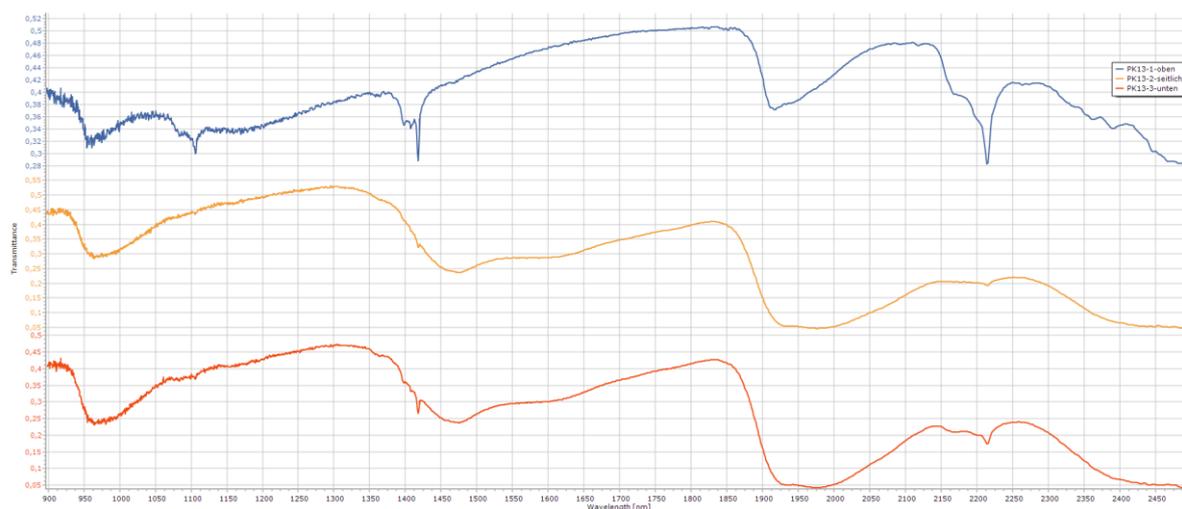


Abb. A77: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK13, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%



Abb. A78: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK13, unten, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%

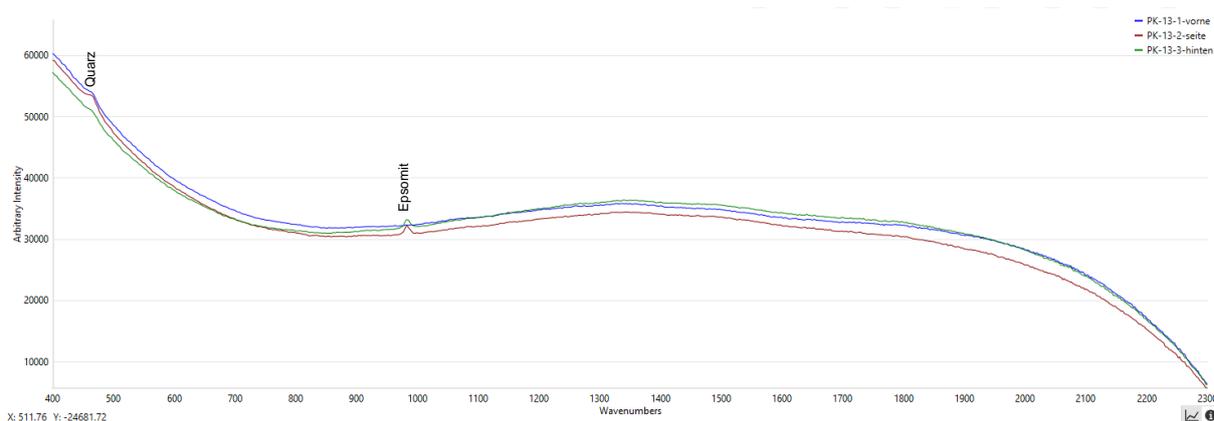


Abb. A79: Raman-Spektren PK13, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%

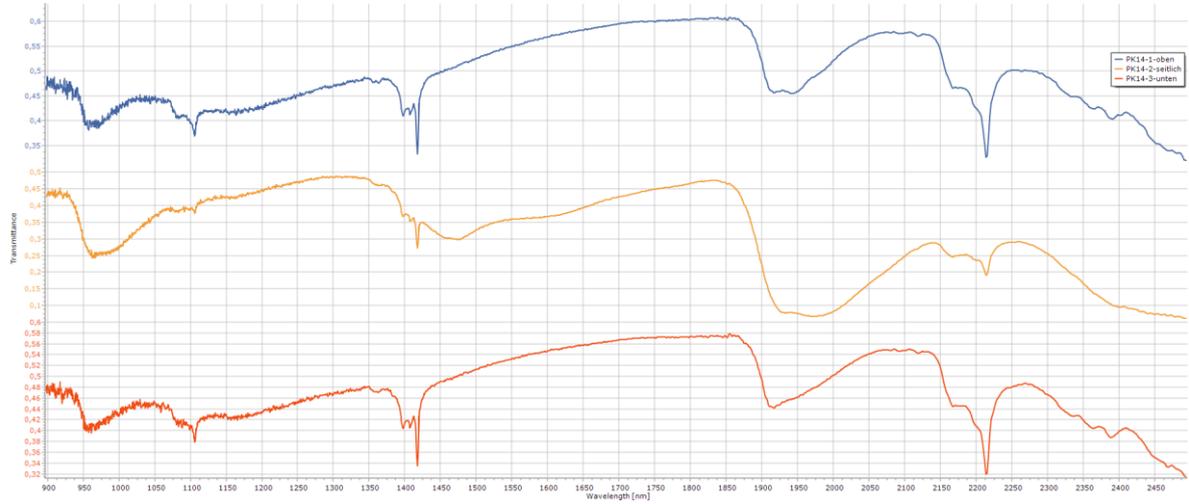


Abb. A80: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK14, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5%

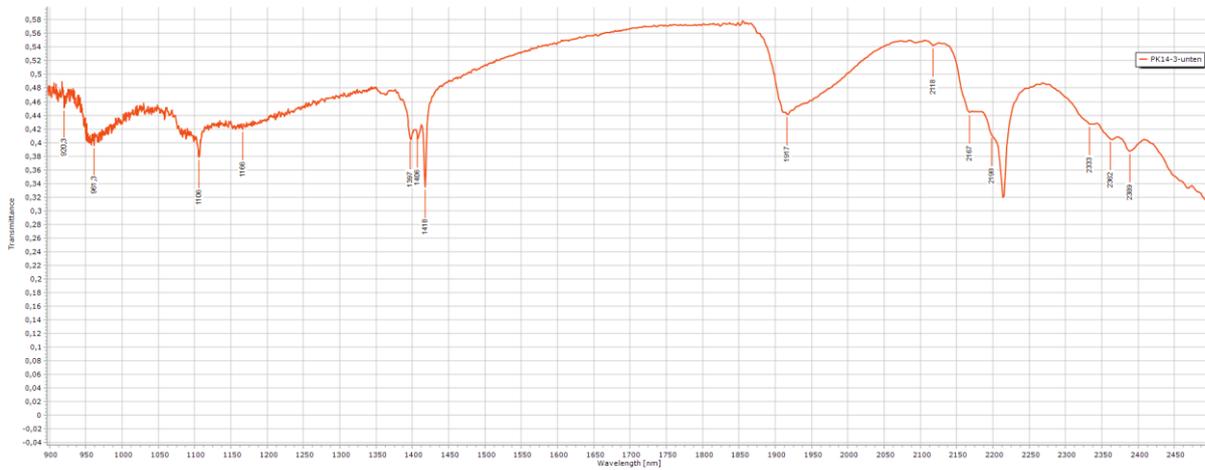


Abb. A81: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK14, unten, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5 %

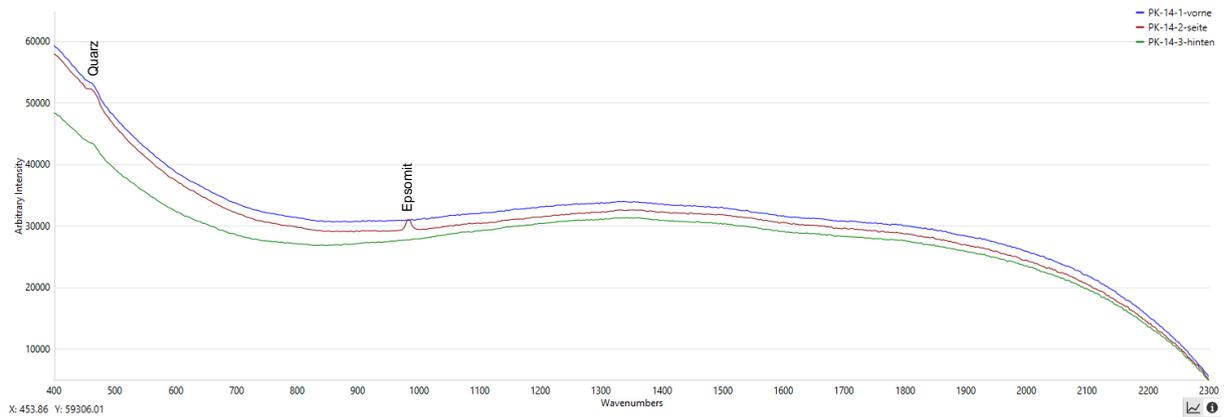


Abb. A82: Raman-Spektren PK14, Cottaer Sandstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5 %

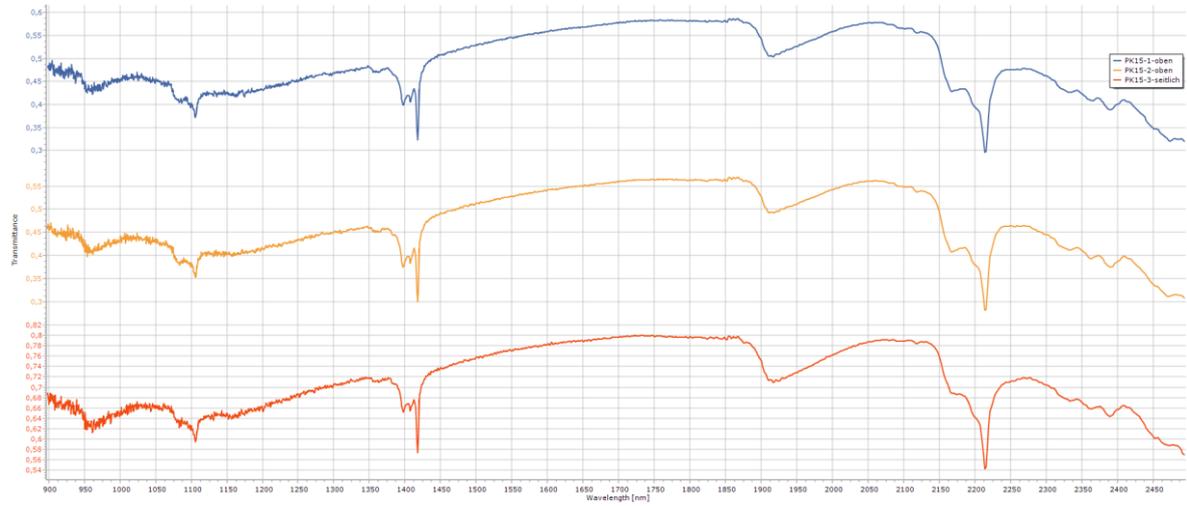


Abb. A83: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK15, Cottaer Sandstein, KNO₃, 1,0%



Abb. A84: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK15, seitlich, Cottaer Sandstein, KNO₃, 1,0%

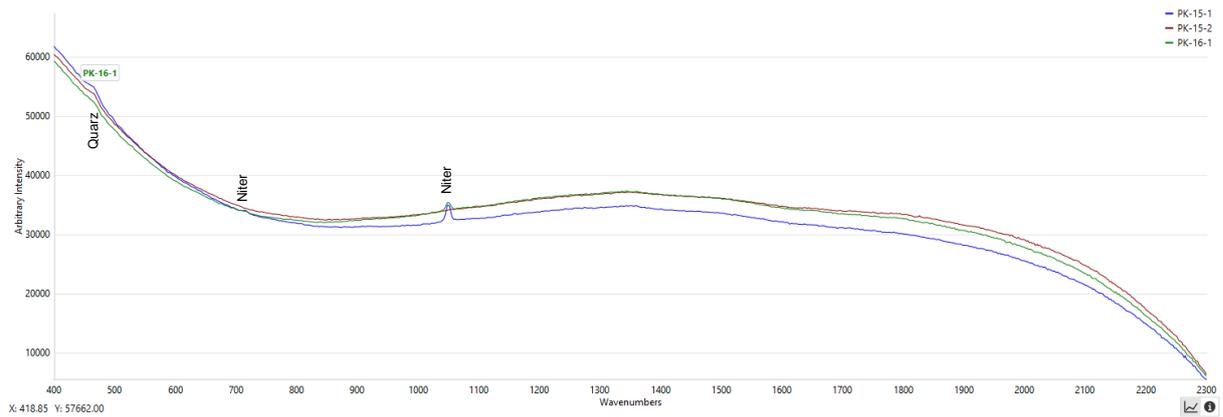


Abb. A85: Raman-Spektren PK15, Cottaer Sandstein, KNO₃, 1,0%

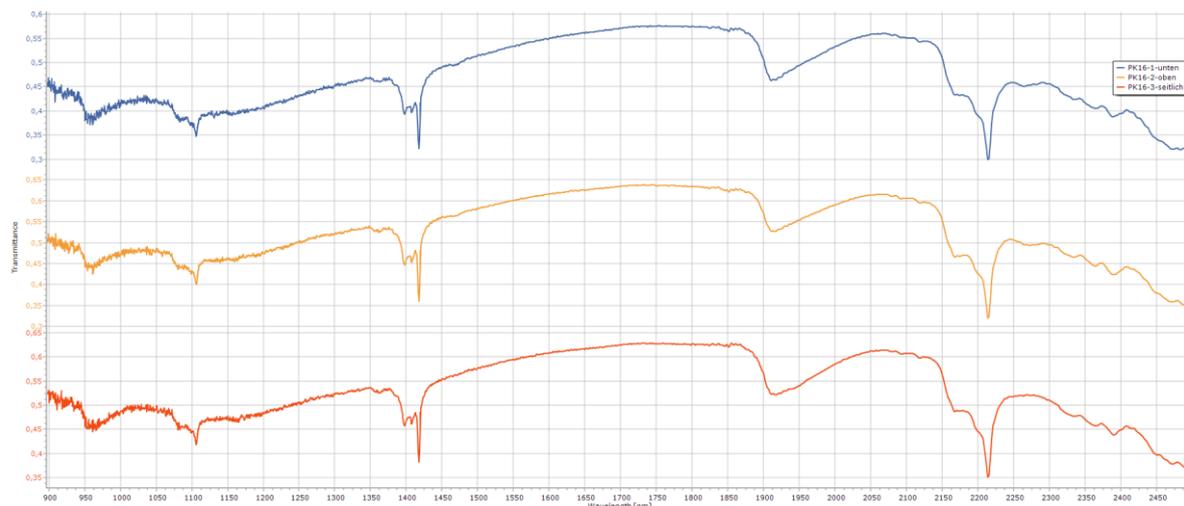


Abb. A86: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK16, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,5%



Abb. A87: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK16, seitlich, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,5%

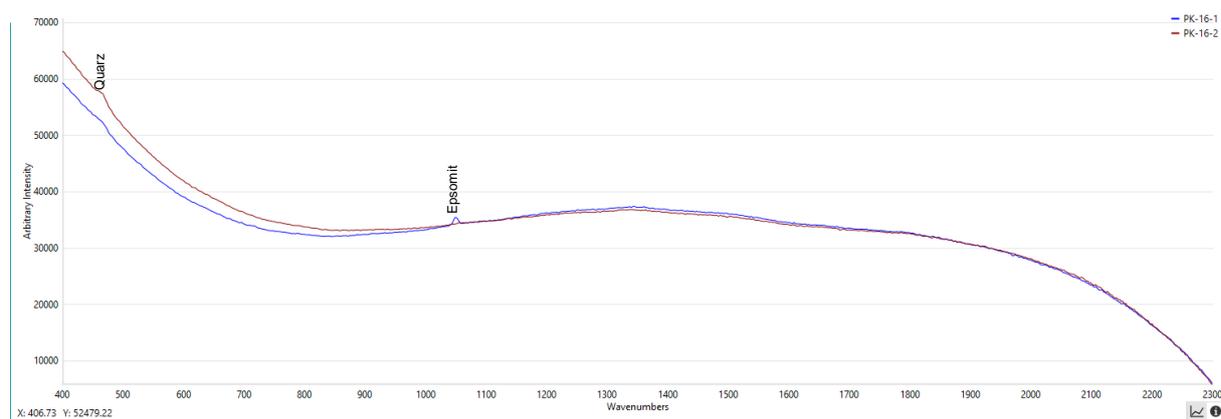


Abb. A88: Raman-Spektren PK16, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,5%

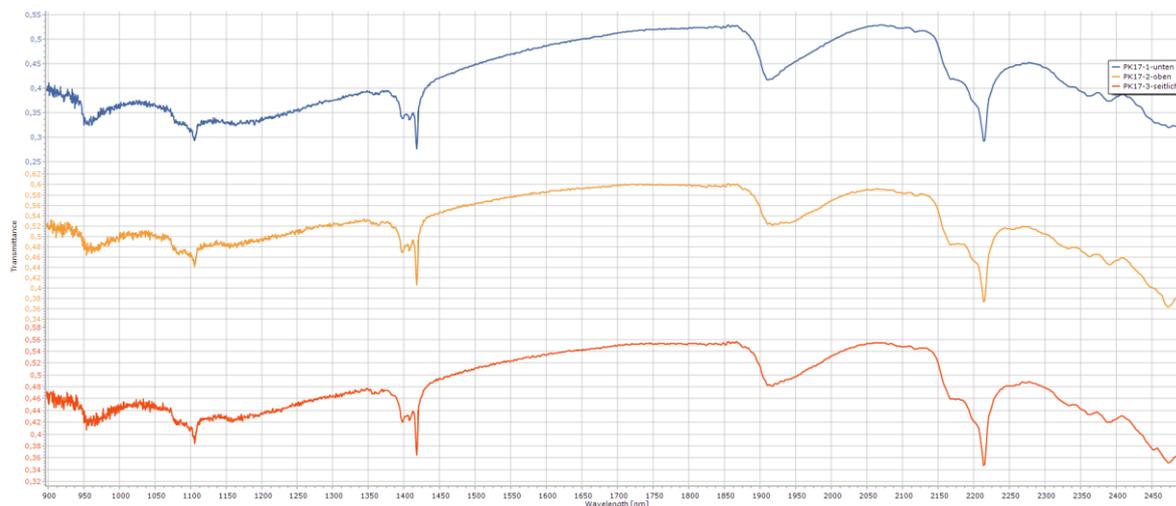


Abb. A89: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK17, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,3%



Abb. A90: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK17, seitlich, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,3%

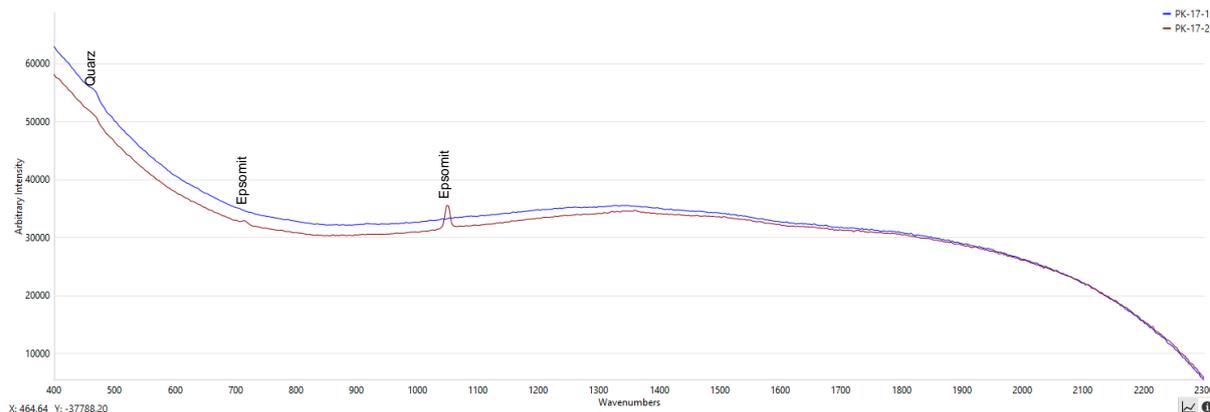


Abb. A91: Raman-Spektren PK17, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,3%



Abb. A92: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK18, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,1%

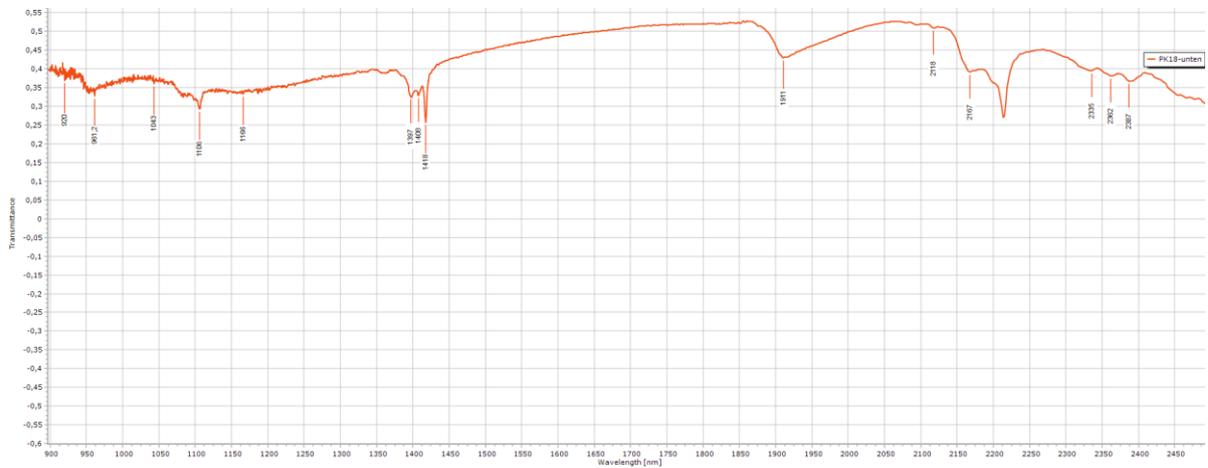


Abb. A93: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK18, unten, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,1%



Abb. A94: Raman-Spektren PK18, Cottaer Sandstein, KNO_3 , 0,1%



Abb. A95: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK20, Freyburger Kalkstein, unbelastet

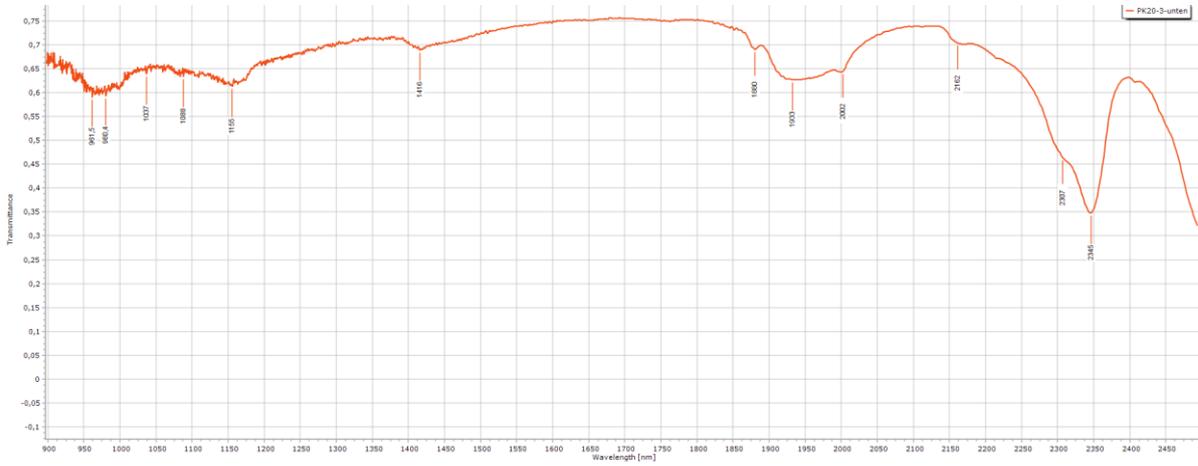


Abb. A96: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK20, unten, Freyburger Kalkstein, unbelastet

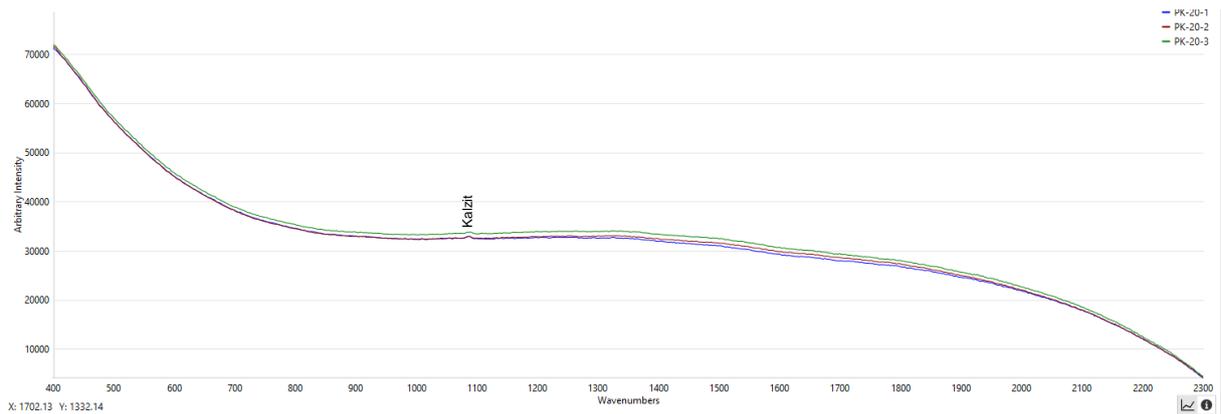


Abb. A97: Raman-Spektren PK20, Freyburger Kalkstein, unbelastet

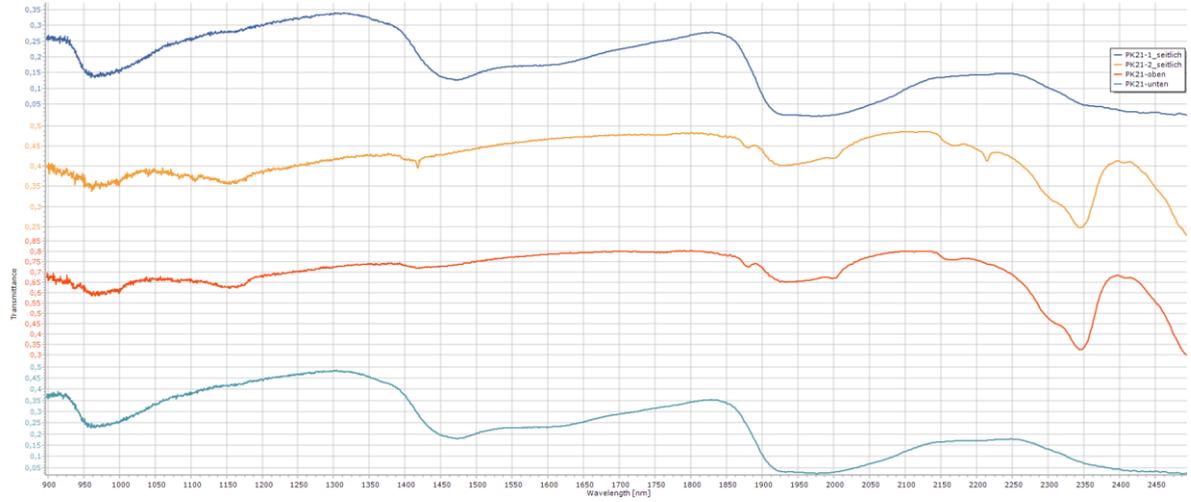


Abb. A98: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK21, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, >2%



Abb. A99: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK21, seitlich, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, >2%

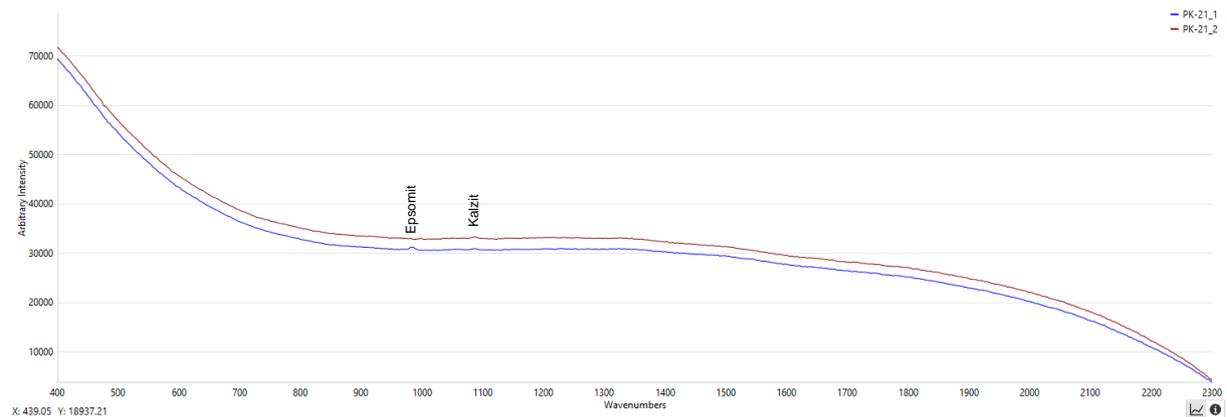


Abb. A100: Raman-Spektren PK21, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, >2%

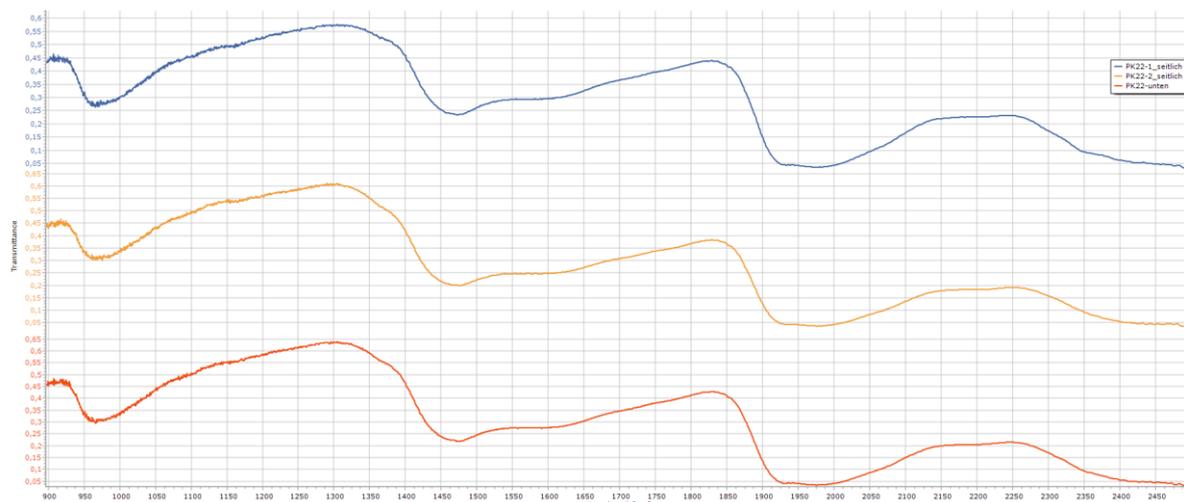


Abb. A101: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK22, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5%



Abb. A102: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK22, unten, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5%

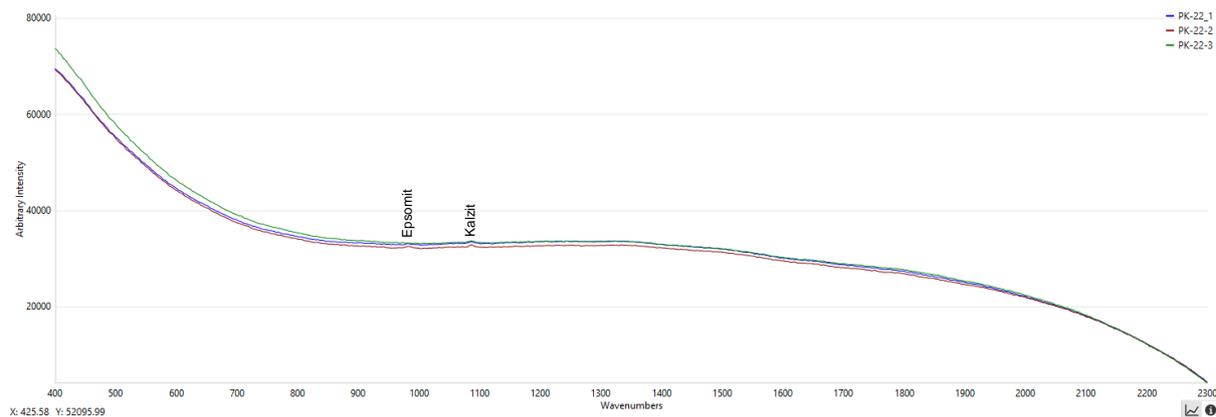


Abb. A103: Raman-Spektren PK22, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,5%

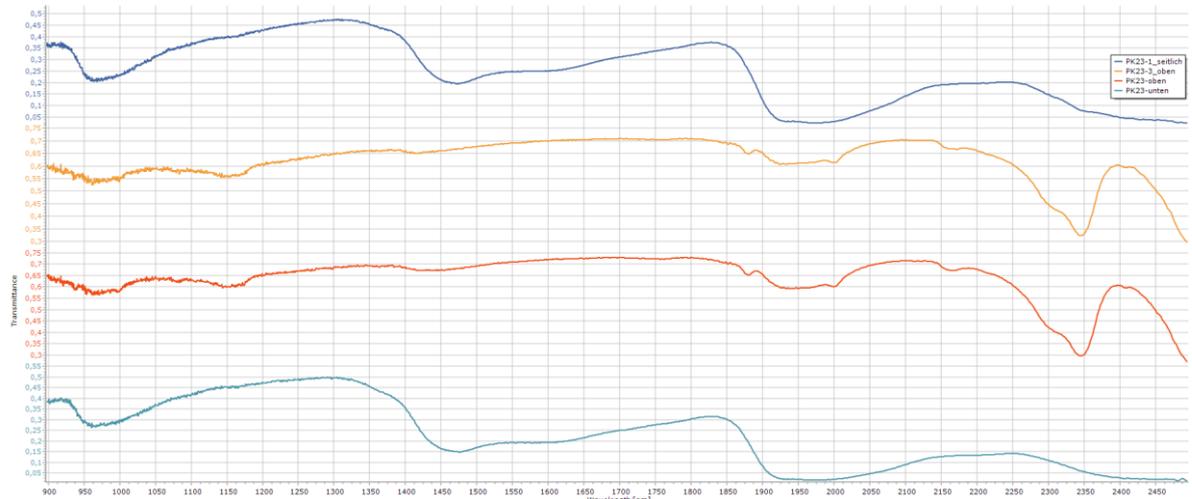


Abb. A104: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK23, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%

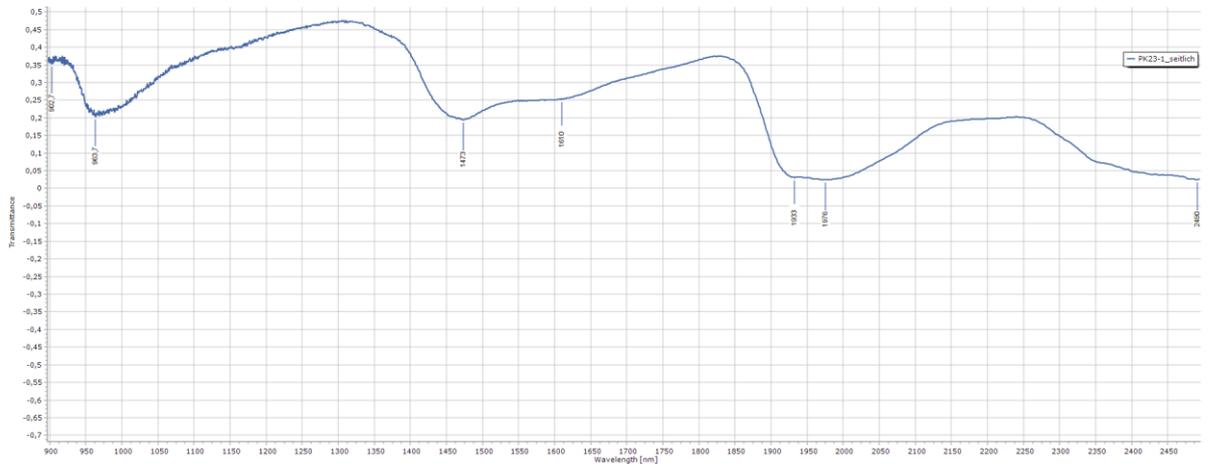


Abb. A105: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK23, seitlich, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%

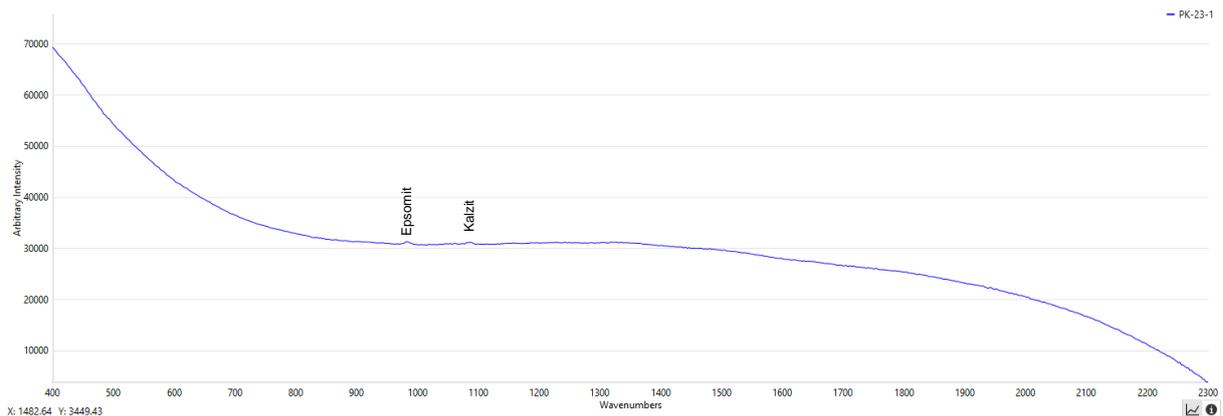


Abb. A106: Raman-Spektren PK23, Freyburger Kalkstein, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,0%



Abb. A107: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK24, Freyburger Kalkstein, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5%



Abb. A108: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK24, Freyburger Kalkstein, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5%

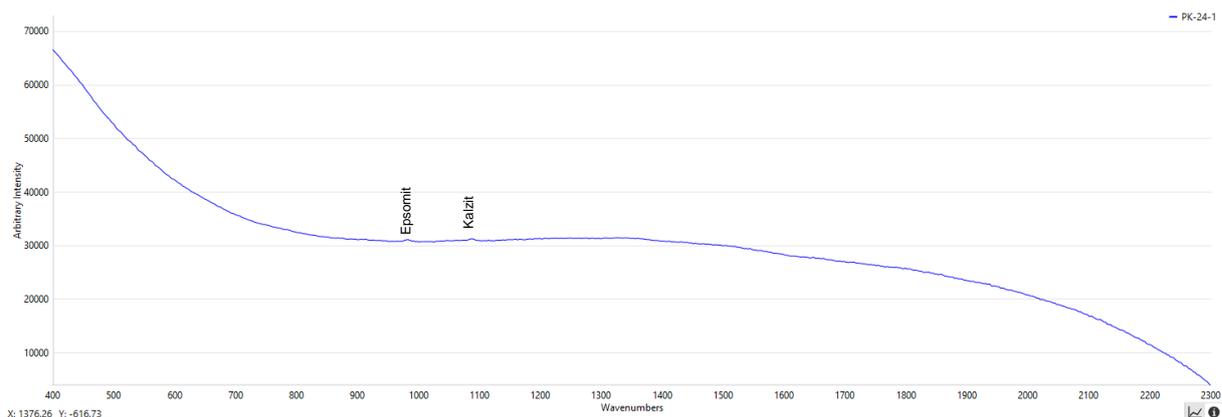


Abb. A109: Raman-Spektren PK24, Freyburger Kalkstein, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5%

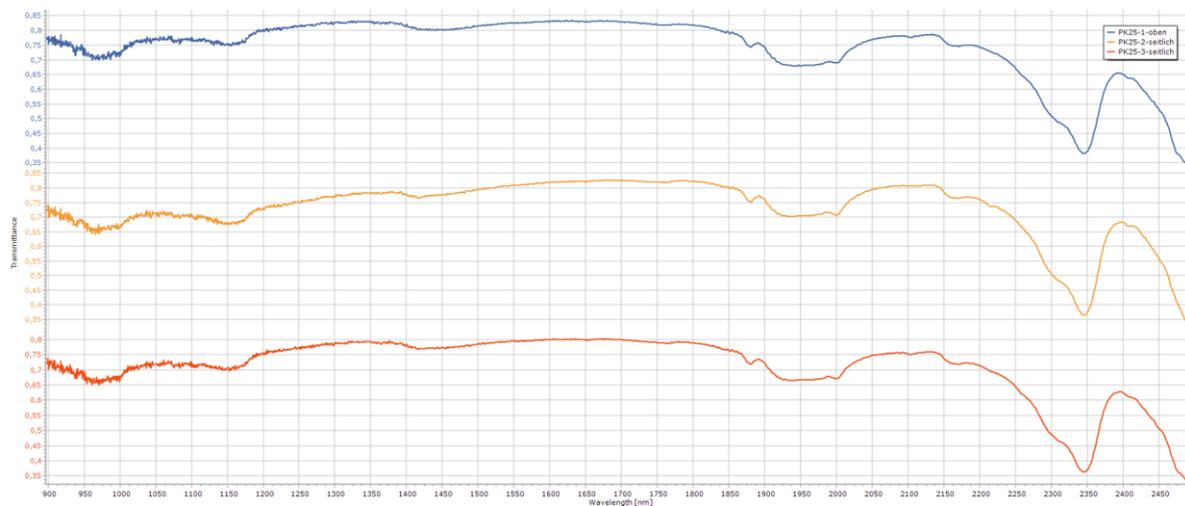


Abb. A110: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK25, Freyburger Kalkstein, KNO₃, 1,0%



Abb. A111: Nah-Infrarot-Messung am Probekörper PK25, seitlich, Freyburger Kalkstein, KNO₃, 1,0%

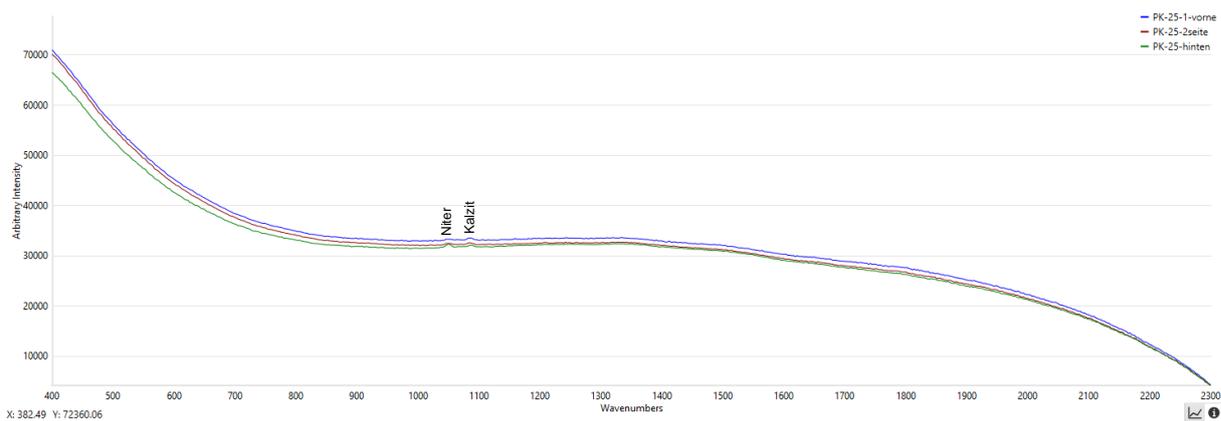


Abb. A112: Raman-Spektren PK25, Freyburger Kalkstein, KNO₃, 1,0%

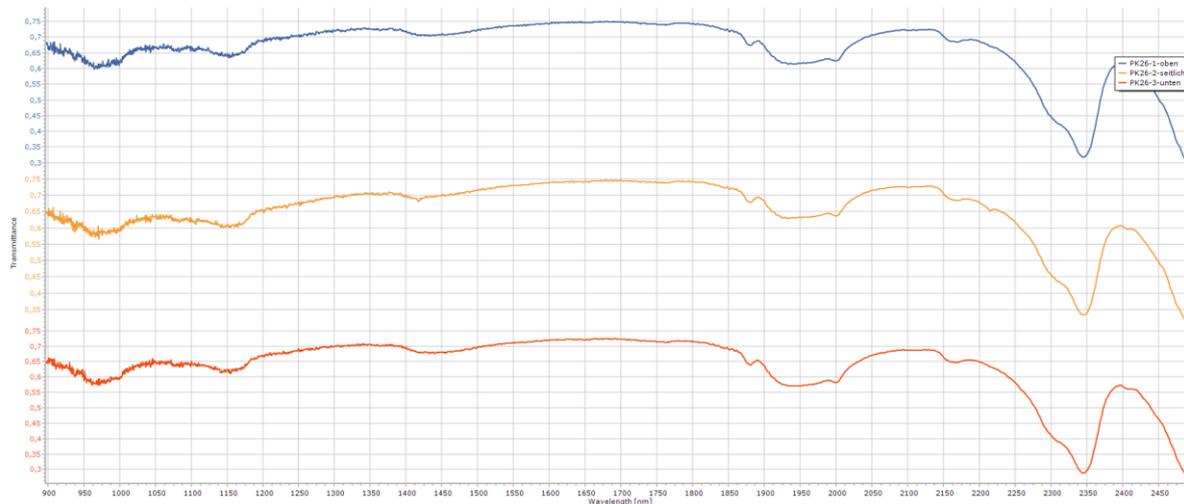


Abb. A113: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK26, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,5%



Abb. A114: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK26, seitlich, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,5%

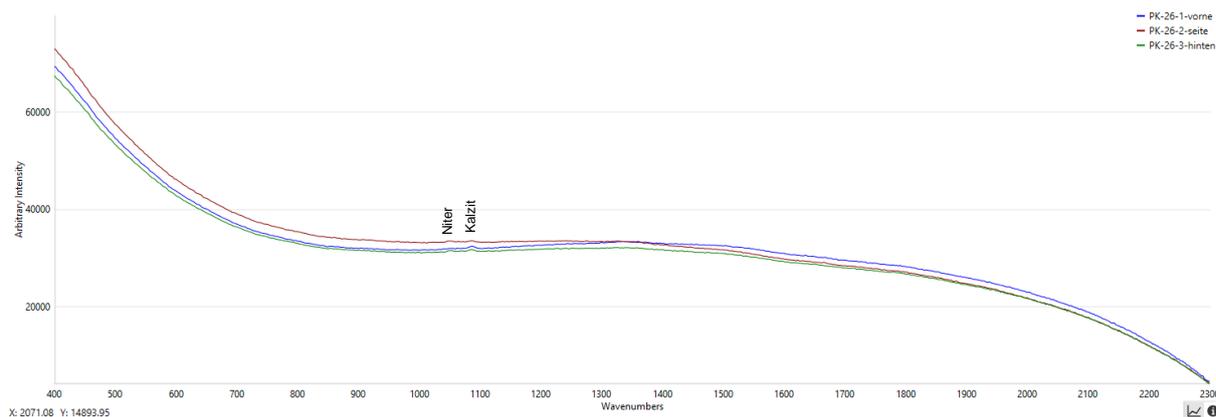


Abb. A115: Raman-Spektren PK26, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,5%

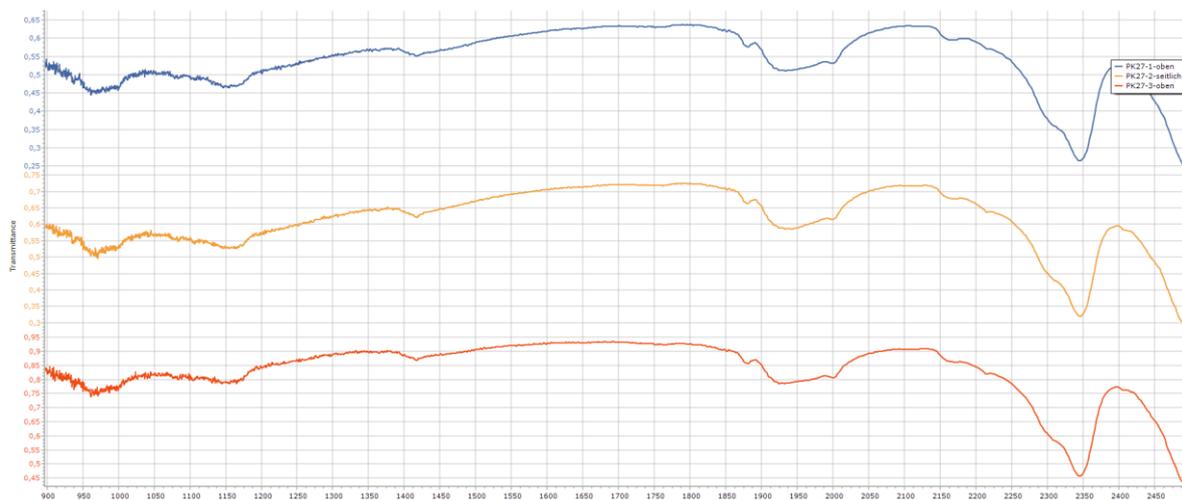


Abb. A116: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK27, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,3%

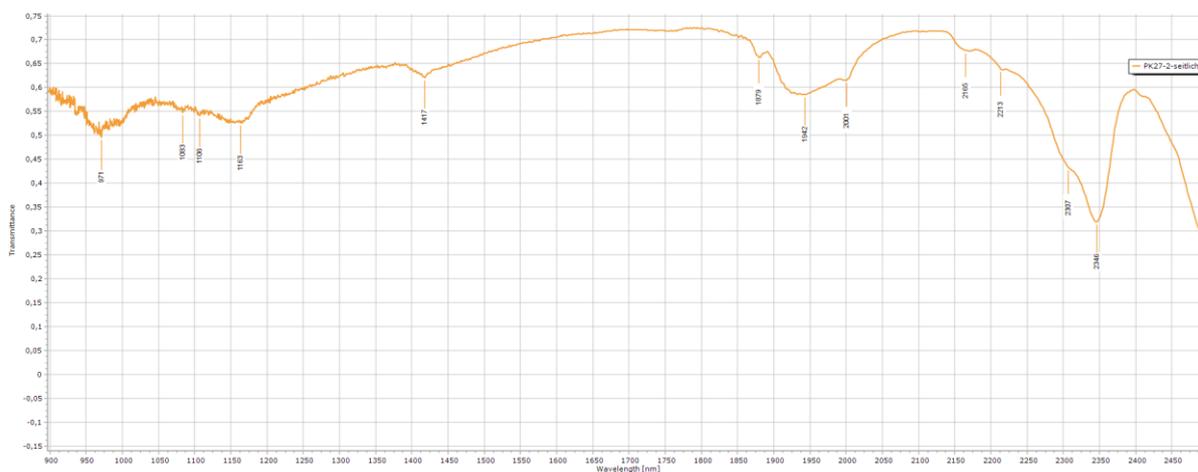


Abb. A117: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK27, seitlich, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,3%

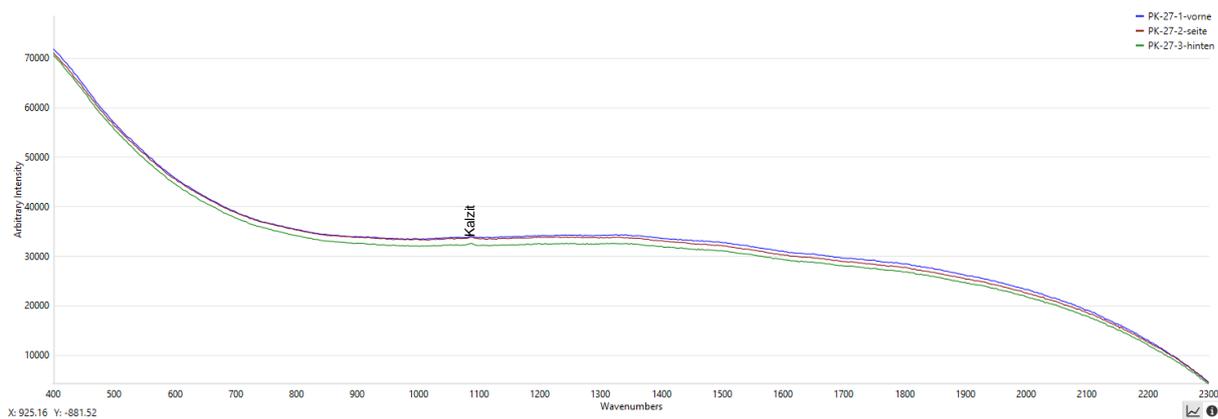


Abb. A118: Raman-Spektren PK27, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,3%

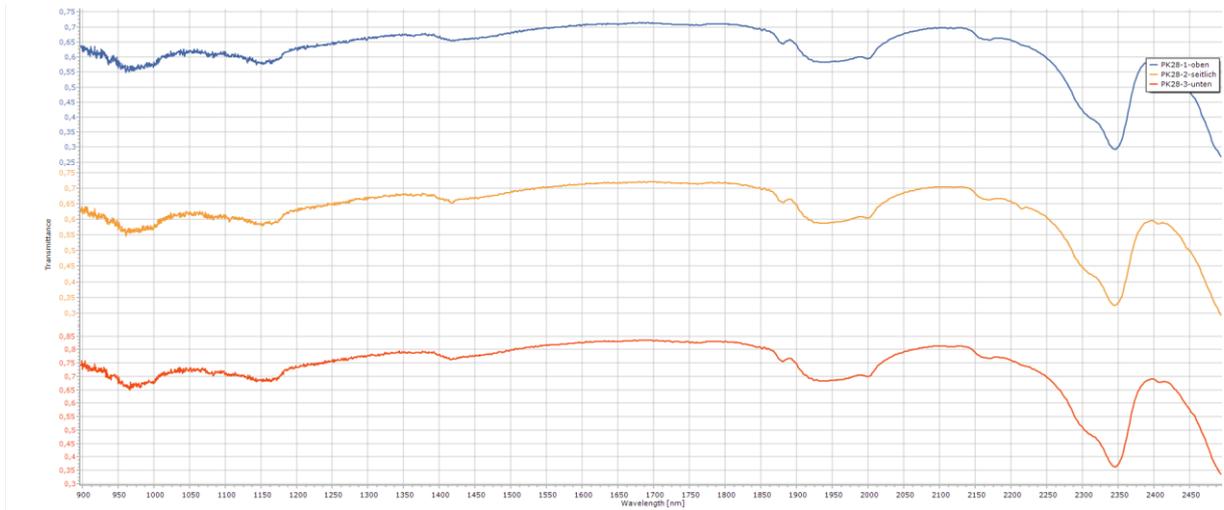


Abb. A119: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK28, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,1%



Abb. A120: Nah-Infrarot-Messungen am Probekörper PK28, unten, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,1%

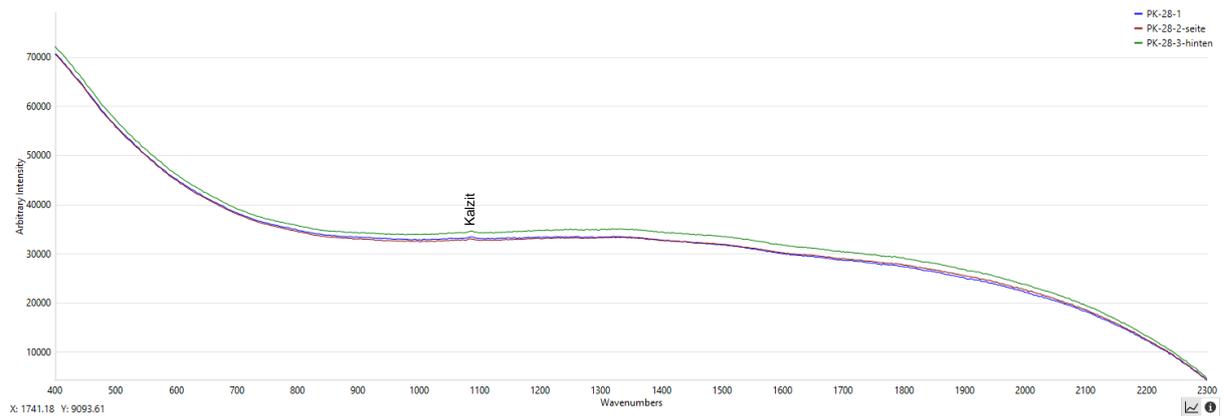


Abb. A121: Raman-Spektren PK28, Freyburger Kalkstein, KNO_3 , 0,1%