

Naturstein im Außenbereich:

# Vorsicht Meer!

Meeresnähe ist für Außenanwendungen von Naturwerkstein nicht immer »gesund«. Die salzhaltige Luft und Feuchtigkeit können zu Verfärbungen und zu Abplatzungen der Gesteinsoberfläche führen. Deshalb: Prüfen Sie das vorgesehene Gestein auf seine Witterungsbeständigkeit!

**D**ie Arkaden eines größeren Bauvorhabens in Hamburg wurden in Sandstein ausgeführt. Wie die Fotos unten zeigen, verfärbte sich die Sandsteinoberfläche nach einiger Zeit braun bis schwarz und wurde fleckig. Um die Ursache der Verfärbung festzustellen, wurden an drei verfärbten Stellen Bohrkernentnommen und in das Labor der LGA in Nürnberg zur Untersuchung geschickt.

Bei der visuellen Begutachtung stellten die Mitarbeiter der LGA an der Oberfläche von zwei Bohrkernen eine – im Vergleich zum Bohrkerninneren – intensive braune Verfärbung fest. Bei dem dritten Bohrkern war die Oberfläche dunkel verfärbt.

## Qualitative Eisenbestimmung

Wer oder was war für die Verfärbungen verantwortlich? Die LGA-Mitarbeiter nahmen als Schadensursache die Oxidation von Eisenverbindungen aus dem Naturstein an. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden die Oberfläche der drei Bohrkernsowie das jeweilige Bohrkerninnere qualitativ auf Eisen untersucht. Auf die verfärbte Bohrkernoberfläche wurde jeweils ein Tropfen Salzsäure mit einer Mikropipette aufgetragen; nach einer Einwirkungszeit von etwa zwei Minuten wurde die Säure in ein Reagenzglas aufgenommen, mit Wasser verdünnt und mittels Ammoniumthiocyanat qualitativ auf Eisen geprüft. Ammoniumthiocyanat

reagiert mit EisenIII-Verbindungen im sauren Bereich unter Bildung von EisenIII-thiocyanat  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , einer intensiven blutroten Farbe. An der Oberfläche von zwei Bohrkernen (Probe 1 und 2) konnten größere Mengen von Eisen nachgewiesen werden. Der dritte Bohrkern hingegen wies im Vergleich mit dem Bohrkerninneren nur sehr geringe Eisenmengen auf.

## Quantitative Eisenbestimmung

Die LGA-Mitarbeiter schlugen nun vom Bohrkern 1 mit dem Meißel jeweils ein Stück von der Oberfläche und vom Inneren des Bohrkerns ab und zerkleinerten diese Stücke, um sie dann einem Säureaufschluss zu unterziehen. In den Säureaufschlüssen wurde der Eisengehalt mittels Atomemissionsspektrometrie nach DIN EN ISO 11885 bestimmt. Der Eisengehalt betrug an der Oberfläche 0,14% (entspricht 0,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und im Bohrkerninneren 0,064% (entspricht 0,18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). So wurde bewiesen, dass die braune Verfärbung bei den Bohrkernen 1 und 2 durch Anreicherung und Oxidation von Eisen an der Sandsteinoberfläche entstanden war.

## Untersuchung mit REM / EDX

Im Gegensatz zu den Bohrkernen 1 und 2 wies der Bohrkern 3 eine dunkle Farbe auf. Da zudem im qualitativen Test keine Anreicherung von Eisen an der Bohrkernoberfläche nachgewiesen worden war, vermuteten die Prüfer, dass die Verfärbung in diesem Fall entweder durch Mangan (Bildung von Braunstein  $\text{MnO}_2$ ) oder durch Bakterien verursacht worden war. Um diese Vermutung zu bestäti-



Arkadenteil mit rostbrauner Verfärbung  
(Entnahmestelle des Bohrkerns 1)



Teil der Arkade mit dunkler Verfärbung  
(Entnahmestelle des Bohrkerns 3)

gen, analysierten sie einen Teil der verfärbten Oberfläche am Rasterelektronenmikroskop (REM) mittels EDX (= energiedispersive Röntgenmikrosonde). Die REM-EDX-Untersuchung ergab, dass an der Oberfläche Sulfat (S) bzw. Gips sowie Chloride (Cl) angereichert sind (REM-EDX-Spektrum,  $\triangleright$  unten stehendes Bild). Der Kohlenstoffpeak (C) deutet auf die Anwesenheit von organischen Stoffen an der Gesteinsoberfläche hin. Mangan konnte nicht nachgewiesen werden.

### Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass die Verfärbungen an dem Sandstein unterschiedlichen Ursprungs sind. Die rostbraune Verfärbung an den Bohrkernen 1 und 2 ist anorganischer Natur und wurde durch Anreicherung und Oxidation von Eisen – der verwendete Sandstein ist eisenhaltig – verursacht. Durch das Meeresklima (die Gesteinsoberfläche enthält erhebliche Mengen an Sulfat und Chlorid) und sauren Regen wird das Eisen aus dem Sandstein gelöst und beim Trocknungsprozess an die Gesteinsoberfläche gefördert. Somit konzentriert sich das Eisen an der Gesteinsoberfläche wo es durch Oxidation an der Luft zu schwerlöslichem Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) führt und eine rotbraune Verfärbung verursacht. Die Verfärbung an der Oberfläche des Bohrkerns 3 ist organischer Natur und wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Ansiedlung von Bakterien verursacht. Durch die salzhaltige Luft konnten sich an der Gesteinsoberfläche Chloride und Calci-

umsulfat (Gips) anreichern, die hygroskopisch wirken und von Bakterien besiedelt werden. Bei Trockenheit sterben die Bakterien ab und hinterlassen Produkte wie Melanin, die den Stein dunkel verfärben.

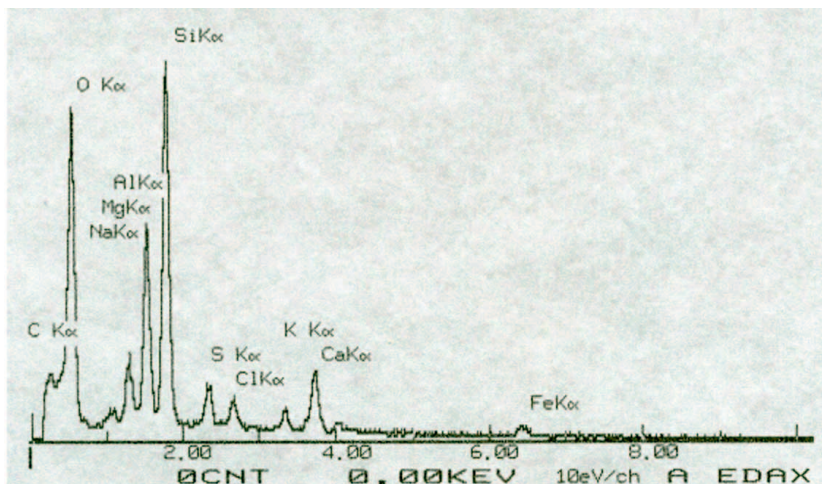
### Reinigungsversuch

Die Oberfläche der stark braun verfärbten Bohrkerns wurde teilweise mit Oxalsäurelösung und teilweise mit Rostentferner behandelt. Nach der Behandlung und Trocknung sah die Oberfläche in beiden Fällen so hell aus wie das Natursteininnere.

Ein Reinigungsversuch an dem Bohrkern 3 mit einer ca. 10%igen Oxalsäurelösung verlief im Labor positiv. Durch die Oxalsäure werden die Gipskruste und somit die Bakterienrückstände von der Natursteinoberfläche beseitigt. Die Verfärbung konnte innerhalb weniger Minuten entfernt werden. Nachdem im Labor mit dieser schwachen Säure, die schonend auf den Sandstein wirkt, eine gute Oberflächenreinigung erzielt worden war, wurde die Oxalsäure auch für die Reinigung vor Ort empfohlen.

Vor Ort sollte vor der Anwendung der empfohlenen Reinigungsmittel stets ein kleinflächiger Versuch durchgeführt werden. Bei positivem Ergebnis kann die Reinigung auf größeren Flächen erfolgen. Die Oxalsäurelösung wird mit einem Pinsel oder durch Sprühen auf die verfärbte Steinoberfläche aufgetragen. Nach der Beseitigung der Verfärbung ist die Fläche gründlich mit Wasser nachzuspülen.

Dipl.-Chem. Richard Krauss



REM-EDX-Spektrum von der Oberfläche des Bohrkerns 3

# Transportable staubfreie Strahlgeräte

für Baustelle oder Friedhof

## Injektorstrahler TWS-K



Zum Anstrahlen in:

■ Stein ■ Fliesen ■ Glas ...und reinigen

## Druckstrahler Duplo



Zum Tiefstrahlen in:

■ Stein ■ Fliesen ■ Glas ...und aufrauen

**Spezialfabrik für  
Strahlanlagen  
Druckluftanlagen  
Entstaubungs-  
anlagen  
Strahlfolien  
und Zubehör**

Friedrich Goldmann  
GmbH & Co.KG  
D-68229 Mannheim  
Neckarhauser Str. 29-31  
Telefon 0621/471034  
Telefax 0621/481100  
www.f-goldmann.de  
info@f-goldmann.de



über 100 Jahre