

THEORETISCHE UND PRAKTISCHE FRAGEN DER REINIGUNG UND KONSERVIERUNG VON KALKSTEINEN

É. ORCSIK

Institut für Geschichte und Theorie der Architektur,
Technische Universität H-1521 Budapest

Eingegangen am 4. Mai, 1985
Vorgelegt von Prof. Dr. J. Bonta

Summary

Experts both in Hungary and abroad often have different — even opposing — views on how to clean and conserve the crumbled and contaminated surfaces of limestone (marble). In order to apply the appropriate stone cleaning methods one has to be aware of not only the physical and chemical properties of the crumbled stone surface but of the stone cleaning and conserving agents as well as their effect on the stone. Else both the cleaning and the ensuing conservation treatment might have a disadvantageous effect on the stone objects of museums and monuments.

Anlässlich des letzten, Dritten Internationalen Restauratorseminars haben wir über die Ursachen der Zerstörung der Kalksteine, über physikalische und chemische Strukturprüfungen verwitterter Kalksteine und über die Verwitterung verhindernde oder verlassamende Konservierungsverfahren berichtet [1, 2, 3]. Seitdem ist es immer klarer zu erkennen, daß die Teilfragen der Restauration, Wiederherstellung weder des musealen Steinmaterials noch der Baudenkmäler solange gelöst werden können, bis sich die richtigen Reinigungsverfahren verwitterter Kalkstein-(Marmor-)flächen nicht verbreiten.

Die Reinigung der Kalksteinflächen verursacht in der ganzen Welt Probleme. Die infolge von Korrosion, d. h. Verwitterung des Kalksteins entstandene Oberflächenschicht mit von denen des Kalziumkarbonats (CaCO_3) abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften muß ohne Beschädigung des Kalksteins selbst entfernt werden. Die Reinigung im Freien, besonders in Großstädten aufgestellter Weichkalkstein- und Marmorskulpturen, Schnitzwerke, bzw. der Fassaden (historischer) Gebäude aus Weichkalkstein oder Hartkalkstein ist ein ungelöstes Problem. Eine mechanische Reinigung — d. h. das Abschleifen der verwitterten Steinschichten — kann im Falle von Werkstein grundsätzlich nicht gebilligt werden, und ist bei großen Flächen (Gebäuden) auch wegen der Arbeitsschutzvorschriften (Silikosegefahr) unzulässig.

An Steinreinigungsmittel und Methoden werden folgende Anforderungen gestellt [4, 5]:

1. Sie dürfen weder physikalisch noch chemisch, weder direkt noch indirekt mit dem zu reinigenden Stein reagieren.

2. Die gereinigte Fläche muß die ursprüngliche Farbe und Steinstruktur haben und frei von Fremdstoffen sein, die später — einige Zeit nach beendeter Reinigung — auf den gereinigten Stein eine schädliche Wirkung haben könnten (z. B. fremde Salzausblühungen, die weitere Verwitterung verursachen könnten).

3. Das Reinigungsmittel darf weder auf Menschen, noch auf Tiere oder Pflanzen eine toxische Wirkung ausüben (Umweltschutz).

Die Anforderung unter 2 ist auch wegen der auf die Reinigung von Kalkstein und Marmor eventuell folgenden Konservierung wichtig, weil Konservierungsmittel nur auf vollkommen gereinigte, staubfreie Flächen mit von denen des Kalziumkarbonats nicht abweichenden Eigenschaften aufgetragen werden dürfen, die keine wasserlöslichen Salze enthalten.

Durch die zahlreichen in Ungarn ausprobierten ausländischen Erzeugnisse und das einzige gegenwärtig erhältliche ungarische Produkt (Dorilon) werden die angeführten Anforderungen leider nicht erfüllt, ebenso wenig, wie durch das Steinreinigungsverfahren mit Soda und Kalk, das von den Restauratoren musealer Gegenstände benutzt wird. Vor allem gilt es für flüssige Steinreinigungsmittel mit einem mehr oder weniger sauren p_H -Wert, daß sie auf Kalkstein-(Marmor-)flächen nicht aufgetragen werden dürfen. Es ist allgemein bekannt, daß 1 kg konzentrierter Fluorwasserstoff (HF) 750 g Quarz (SiO_2) und etwa 2500 g Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) löst. Eine 5- bis 10prozentige Lösung dieser Säure zerstört selbstverständlich eine geringere Menge Steinmaterial, aber auch diese ist nicht zu vernachlässigen. Ist eine andere Säure der Wirkstoff (z. B. Salzsäure, Phosphorsäure), bilden sich Salze mit von dem Karbonat abweichenden Anionen, die sich besonders aus porösem Kalkstein nicht genügend auswaschen lassen; damit beginnt eine spätere Salzausblühung bzw. als deren Ergebnis eine weitere Verwitterung.

Zu Reinigungsmitteln mit saurem p_H -Wert wird von den Herstellern in der Regel eine andere neutralisierende Lösung empfohlen. Diese verursacht im Stein weitere Schäden, weil durch ihr Reagieren mit dem restlichen säurehaltigen Steinreinigungsmittel wieder von der Zusammensetzung des Steins abweichende Verbindungen entstehen, die später oberflächliche Salzausblühungen (im Freien Ausfrierungen) verursachen, die wieder zur Verwitterung des Steins führen.

Alkalische Reinigungsmittel sind deshalb gefährlich, weil im Gebrauch ebenfalls den Kalkstein zerstörende Salze entstehen. Bei der Verwendung eines z. B. natriumhydroxydhaltigen (NaOH) Reinigungsmittels entsteht auf Wirkung des im Wasser gelösten oder in der Luft enthaltenen Kohlendioxyds (CO_2) ein für den Kalkstein sehr gefährliches, hygroskopisches Natriumkarbonat ($NaCO_3$). Dadurch läßt sich erklären, warum eine Mischung von Soda und Kalk kein geeignetes Mittel für die Reinigung von Stein ist. Für die Reinigung

von musealen Steingegenständen ist dieses Verfahren keinesfalls zu empfehlen.

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß unter Anwendung von Säuren und Laugen nicht die Reinigung des Steins Schwierigkeiten hat. — unmittelbar nach der Reinigung scheinen diese Verfahren ergebnisvoll zu sein —, die vollständige Beseitigung der Chemikalienreste, Salze aus dem Stein stößt aber auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Bei gründlicher Wasserspülung dringen Säuren und Laugen vor allem in porösen weichen Kalkstein noch stärker ein, der Einsatz neutralisierender Komponenten würde aber eine weitere Salzbildung verursachen. Diese Reinigungsverfahren erfüllen keine der an eine ergebnisvolle Steinreinigung gestellten Anforderungen, und verleihen den gereinigten Kalksteinflächen eine steinfremde, steife Erscheinung.

Von Th. N. Skoulikidis [6] wird statt der hygroskopischen Soda (Na_2CO_3) die grundsätzliche Möglichkeit einer Reinigungsmethode mit Hilfe von Kalziumkarbonat (K_2CO_3) untersucht. Das günstigste Ergebnis wurde mit einer Kalziumkarbonatlösung von 0,6 Mol Konzentration erhalten.

Auf Steinflächen kommen oft Verunreinigungen vor, die sich nur mit Hilfe eines Detergenten (oberflächenaktiven Mittels) bzw. eines organischen Lösungsmittels entfernen lassen. Zu der ersteren Gruppe gehören die verschiedenen Alkil-Benzol-Sulfonate, die Komponenten der meisten industriellen Reinigungsmittel (Evatriol, Evilux) sind. Diese Reinigungsmittel entfernen lediglich die elektrostatisch gebundenen, an der Oberfläche haftenden Verunreinigungen, jedoch die bei der Verwitterung des Kalksteins entstandene, chemisch umstrukturierte Oberflächenschicht nicht. Daher wird durch deren Verwendung bei Normaltemperatur und Normaldruck das Steinmaterial nicht beschädigt, es wird aber auch keine reine Oberfläche erhalten, — im Falle von im Freien aufgestelltem Kalkstein (Marmor) schon gar nicht. Die obengenannten, fabrikmäßig hergestellten Produkte enthalten neben Alkil-Benzol-Sulfonaten auch andere, anionaktive Detergenten. Obwohl diese Reinigungsmittel zweckmäßig nur in Konzentrationen von max. 1—2 g/l eingesetzt werden, ist es dennoch richtiger, ein nichtionisches Reinigungsmittel zu verwenden.

Auch in Ungarn sind schon — einstweilen zwar nur versuchsmäßige — Erfahrungen mit dem Einsatz von Hochdruckwarmwasser bzw. Dampf zur Reinigung von Schnitzwerk aus Hartkalkstein an Baudenkmalern bzw. von Weichkalksteinquadern vorhanden. Das erfordert eine Einrichtung, mit deren Hilfe Warmwasser von 80 bis 100 °C Temperatur und min. 50 Bar Druck, oder Dampf von 110 bis 140 °C hergestellt wird. Auch geeignete Düsen sind notwendig, um auch ohne den Zusatz eines Reinigungsmittels oder anderer Chemikalien, bzw. ohne jegliche mechanische Beschädigung des Steinmaterials eine befriedigende Reinigung zu erzielen.

In der Restauratorpraxis wird das Anforderungssystem an die Steinreinigung — neben der einstweilen eine sehr kostspielige Anlage erfordernden Laser-Reinigung — durch ein nicht flüssiges, neutrales Reinigungsmittel mit mäßig alkalischem p_H -Wert erfüllt, das weder während des Reinigungsverfahrens, noch später eine schädliche Wirkung hat. Besonders zweckmäßig lassen sich Reinigungspasten mit je nach der Beschaffenheit und dem Zustand der Steinfläche verschiedener Zusammensetzung für

- stark verwitterte Skulpturen und andere geschnittene Flächen aus Weichkalkstein
 - Marmorflächen in verschiedenem Erhaltungszustand
 - sehr stark »patinierte« Hartkalksteinflächen
- verwenden.

Die Wirkstoffe der Paste üben ihre Wirkung im Laufe einer langsamen Ionenaustauschreaktion zerstörungsfrei aus. Die Verunreinigung geht in das Material der Reinigungspaste über, bei der Entfernung der Paste und dem Abspülen der Steinfläche kann kein kalksteinfremder Stoff in den Stein dringen.

Um auf die Steinkonservierung zu kommen, möchten wir die strittigen Fragen nur kurz erwähnen und vor allem auf die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kunstharzen auf Silikonbasis und den Akrylat-Kunstharzen verschiedener Zusammensetzung hinweisen. Beide Verbindungsgruppen haben sehr viele Mitglieder mit voneinander abweichenden Eigenschaften; um für eine konkrete Konservierungsaufgabe das am besten geeignete Mittel richtig auszuwählen, muß man sowohl die Eigenschaften des zu behandelnden Steins, als auch den Behandlungsmitteltyp — womöglich auch dessen Zusammensetzung — gut kennen, und vor allem muß man die Konservierung des Steins unter Anwendung eines richtigen Verfahrens (z. B. Verwendung des Konservierungsmittels in geeigneter Menge), unter den vorschriftlichen Verhältnissen (z. B. Temperaturverhältnisse, bei der Anwendung hydrophobisierender Mittel eine trockene Steinfläche) durchführen.

In der internationalen Literatur wurden vor einigen Jahren den Silikon gegenüber Akrylate (z. B. Paraloid N 72) begünstigt. In letzterer Zeit stehen wieder Hydrophobisiermittel auf Silikonbasis im Vordergrund. Der Grund dafür ist, daß die Akrylate nicht wasserabweisend sind, verhältnismäßig schnell abgebaut werden und im Falle von Stein auch das Behandlungsmittel nicht einwandfrei extrahiert werden kann, wie man es früher behauptet hatte. Die Verwitterung des Kalksteins (Marmors) ist nur durch Beseitigung des Wassers oder durch chemische Umwandlung der oberflächlichen Kalziumkarbonatschicht (z. B. in Bariumkarbonat) zu verhindern. Ein Anstrichmittel mit den erforderlichen Eigenschaften könnte auch zum gewünschten Ergebnis führen, wie es die jahrhundertalten bemalten Skulpturen zeigen. Nach den neuesten literarischen Quellen [7] läßt sich das beste Ergebnis durch gemein-

same Anwendung von Steinkonservierungsmitteln auf Akrylat- und auf Silikonbasis erzielen.

Wegen der Überfülltheit der Museen werden viele wertvolle steinerne Kunstdenkmäler im Freien oder in feuchten Räumen aufgestellt oder aufbewahrt. Das wertvolle Steinmaterial befindet sich oft vergebens unter Dach oder in einem geschlossenen Raum, die Kondensatbildung selbst verursacht und beschleunigt die Verwitterungsprozesse. Auch in solchen Fällen empfiehlt sich — selbstverständlich nach erfolgter Reinigung — ein wasserabweisendes, jedoch die Atmung des Steins nicht hinderndes Konservierungsmittel zu verwenden. Für diesen Zweck lassen sich — nach Austrocknung des betreffenden Steinwerkes — Silikonharz-Oligomeren in einem organischen Lösemittel ergebnisvoll anwenden. Derartige Erzeugnisse sind zum Beispiel Szilikofób W 190 (eine in Ungarn verdünnte Lösung der konzentrierten Lösung des in der BRD hergestellten Silikonharzes Wacker 290) und die in Ungarn hergestellte Silikonlösung Szilorklakk 1401, nahezu gleichen Typs, wie der vorige. Das letztere laugenbeständige Konservierungsmittel wurde am Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest entwickelt.

An der Abteilung Denkmalschutz des Instituts für Geschichte und Theorie der Architektur an der Technischen Universität Budapest werden unter Leitung von Prof. Dr. Mihály Zádor die Versuche fortgesetzt, als deren Ergebnis es hoffentlich gelingen wird, Steinreinigungs- und -konservierungsmethoden auszuarbeiten, die es ermöglichen werden, die Denkmäler aus Stein auch in ihrem Werkstoff für die Nachwelt zu bewahren.

Die Verfasserin benützt auch diese Gelegenheit, um der Oberassistentin Dr. Katalin Pálóssy (TU Budapest, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Lehrstuhlinhaber Dr. József Nagy) für die Hilfe in der Lösung der bei der versuchsmäßigen Steinreinigung und -konservierung aufgetretenen strittigen Fragen, und dem Dipl.-Chemieingenieur Dr. Armand Merényi für die Hilfe bezüglich der oberflächenaktiven Mittel ihren Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

In Verbindung mit der Reinigung und Konservierung verwitterter, beschmutzter Kalkstein-(Marmor-)flächen werden von ausländischen und ungarischen Fachleuten viele, oft gegensätzliche Standpunkte vertreten. Um richtige Verfahren zur Steinrestauration anzuwenden, muß man nicht nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwitterten Steinflächen kennen, sondern auch die zur Anwendung gelangenden Reinigungs- und Konservierungsmittel, bzw. deren Wirkung auf den Stein. Mangels dieser Kenntnisse, kann die Reinigung auch mit der darauffolgenden Konservierung schädigend auf das Steinmaterial sowohl in den Museen als auch in Baudenkmalern wirken.

Literatur

1. Orcsik, É., Zádor, M., Varga, T.: Tests on Limestone Weathering. Internat. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 5—9 Juin 1978 (1. 4).
2. Orcsik, É.: Neue Methoden zur Untersuchung der Zerstörung von Kalksteinfassaden und Schnitzwerken,* *Építés- és Építészettudomány*, Bd. XIII, H. 1—2. 1981, S. 159—192.
3. Orcsik, É.: Zerstörung und Konservierung der Kalksteine.* 3. Internationales Restauratorenseminar, Veszprém, veranstaltet von dem Restauratoren und Methodologischen Zentrum der Museen. 11.—20. 07. 1981, S. 83—87.
4. Bettini, C., Villa, A1: Description of a Method for Cleaning Tombstones. The Conservation of Stone II. Preprints of the Contributions to the Internat. Symp. Bologna, 27.—30. Okt. 1981. S. 523—534.
5. Torraca, G.: Treatment of Stone in Monuments. A Review of Principles and Processes. The Conservation of Stone I. Proc. of the Internat. Symp. Bologna 19—21. Okt. 1975. S. 297—316.
6. Skoulikidis, Th. N., Beloyannis, N.: Inversion de la sulfatation du marbre: reconversion en CaCO_3 du gypse formé sur les surfaces des monuments et des statues. The Conservation of Stone II. Preprints of the Contrib. to the Internat. Symp. Bologna, 27—30. Okt. 1981, S. 523—534.
7. Nonfarmale, O.: A Method of Consolidation and Restauration for Decayed Sandstones. The Conservation of Stone I. Bologna 19—21. Okt. 1975. S. 401—410.
8. Zádor M.: Műemlékek konzerválásának új módszerei. (Neue Methoden den Denkmalkonservierung.) Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.

Dr. Éva ORCSIK H-1521 Budapest

* In ungarischer Sprache.