



universität
wien

Masterarbeit

Wissenschaftliche Evaluierung und Entwicklung von Methoden und
Prozessen zur künstlichen Färbung von Natursteinen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Master der Naturwissenschaften (MSc.)

Verfasser:	Helmut Pristacz, Bakk. rer. nat.
Matrikel-Nummer:	0309902
Studienrichtung:	A066815 Masterstudium Erdwissenschaften
Betreuer:	Univ. Prof. Dr. Ekkehart Tillmanns

Wien, 14. Juni 2010

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Fragestellung	01-04
2.	Stand der Technik	05-14
3.	Material und Methoden	15-44
	3.1 Charakterisierung der Gesteine	
	3.1.1 Makroskopische Beschreibung	
	3.1.2 Mikroskopische Beschreibung	
	3.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	
	3.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse	
	3.1.5 Bestimmung der Wasseraufnahme und Dichte	
	3.2 Physikalische Behandlung	
	3.3. Chemische Behandlung	
4.	Ergebnisse und Diskussion	45-80
	4.1 Physikalische Behandlung	
	4.1.1 Makroskopische Beschreibung	
	4.1.2 Mikroskopische Beschreibung	
	4.1.3 Thermogravimetrie	
	4.1.4 IR-Spektroskopie	
	4.1.5 Biegefestigkeitsprüfung	
	4.2 Chemische Behandlung	
	4.2.1 Makroskopische Beschreibung	
	4.2.2 Mikroskopische Beschreibung	
	4.2.3 Haftzugprüfung	
	4.2.4 Bestimmung der Wasseraufnahme und Dichte	
	4.2.5 Witterungsbeständigkeit	
	4.2.6 Chemische Resistenz	
5.	Schlussbetrachtung	81-84
6.	Danksagung	85-86
7.	Literaturverzeichnis	87-90
8.	Anhang (Zusammenfassung, Lebenslauf)	91-94

1. Einleitung und Fragestellung

Das Färben von Natursteinen wird schon seit längerer Zeit betrieben. Die Römer entwickelten eine Methode für das Schwarzfärben von Gesteinen. Dieses Verfahren wurde erst 1819 beschrieben, bis dahin war es ein gut gehütetes Geheimnis. Die Anwendung und Entwicklung von Färbemethoden wurde im großen Stil erstmals in Idar-Oberstein durchgeführt. Idar-Oberstein war im 19. Jahrhundert der wichtigste Ort für das Schleifen von Edelsteinen. Um ihre Kunstwerke, besonders diverse Schmuckgegenstände aus Achat, ästhetischer und farbenprächtiger zu gestalten, begannen die Schleifer die Steine zu färben. Für das Rotfärben von Steinen nahmen sich die Schleifer die Natur als Vorbild. Sie bemerkten, dass Steine, die aus dem Boden ragten und der Sonne ungeschützt ausgesetzt waren, sich verfärbten. Am Anfang legte man das zu behandelte Material in die Sonne, später wurde für diese Färbemethode ein Ofen benutzt. Bei dieser Methode wurde festgestellt, dass sich nur gewisse Steine rot verfärbten und man erkannte, dass Eisenverbindungen vorhanden sein müssen, um das Gestein rot zu färben. Deshalb benutzte man „Eisenbeize“. Aufgrund der guten Erfolge versuchten die Schleifer neue Färbemethoden zu entwickeln. Für das Blaufärben, 1845 erstmals erwähnt, benutzte man Blutlaugensalz und Eisenvitriol. Zehn Jahre später erreichte man einen grünen Farbton mit Hilfe von Chromsalzen. Für das Erzeugen eines Farbstoffes in den Poren des Achaten nutzte man zwei Möglichkeiten:

- 1.) Man lässt die Lösung eines Metallsalzes in den Stein eindringen und erhitzt ihn anschließend, um das Metallion in ein stabiles Oxid überzuführen.
- 2.) Man lässt zwei verschiedene Lösungen nacheinander in den Stein eindringen, die zusammen einen stabilen Komplex ergeben.

Da der Naturstein im Bereich der Gestaltung von Innenräumen wieder zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist es Ziel dieser Arbeit, Verfahren zu entwickeln, um die Farbpalette der heimischen Gesteine (besonders Granite und Metamorphite) mit meistens grauer Farbe, zu erweitern.

Vor allem Metamorphite werden durch ihre einzigartige natürliche Struktur zunehmend als Bodenbeläge (Fliesen, Bahnen) oder Wandverkleidungen, sowie auch als Küchenarbeitsplatten eingesetzt. Trotz des breiten Spektrums an Farben und Körnungen der einzelnen Gesteine können die Farbwünsche der Kunden nicht immer befriedigt werden.

Die österreichischen Granite zeichnen sich besonders durch ihre unterschiedliche Körnung aus. Die dominierende Farbe ist hingegen grau, in verschiedenen Schattierungen.

Im Bereich der Schmucksteine und Edelsteine sind, wie schon anfangs erwähnt, seit langem Färbeprozesse bekannt, die durch physikalische und/oder chemische Verfahren die Farbe und das Erscheinungsbild der Gesteine verändern. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Prozesse ist z.B. in den Monographien „Das Färben des Achaten“ von [DREHER, 1913] und „Gemstone Enhancement“, von [NASSAU, 1984] enthalten. Durch derartige Behandlungen erfahren die Steine im Allgemeinen eine deutliche Aufwertung. Insbesondere bei Achaten haben sich in den letzten 100 Jahren Methoden etabliert, mit deren Hilfe gezielt Farbeffekte, die es in natürlichen Vorkommen nicht gibt, erreicht werden können. Allerdings muss man davon ausgehen, dass längst nicht alle Behandlungsmethoden publiziert bzw. öffentlich gemacht worden sind. Ein Überblick veröffentlichter Arbeiten und Patente wird im nächsten Kapitel „Stand der Technik“ gegeben. Durch bekannte Färbeprozesse könnten einerseits neue Farben, die in naturbelassenen Gesteinen nicht vorkommen, aber von den Kunden erwünscht sind, realisiert werden. Andererseits ließe sich damit auch bei der Vermarktung österreichischer Gesteine eine signifikante Aufwertung erreichen. Die breite Palette an grauen Graniten mit unterschiedlichen Körnungen kann durch gezielte Farbänderungen erweitert werden. Damit könnten insbesondere neue Farben am Markt eingeführt und auch u. U. aus China, Indien und Südafrika importierte Produkte ersetzt oder ergänzt werden, wobei durch die erhebliche Verkürzung der Transportwege auch eine Verbesserung der CO₂-Bilanz erreicht würde.

Die prinzipielle Machbarkeit konnte in einem singulären Versuch nachgewiesen werden. Hohe Temperaturen führen allerdings auch zu einer Beeinflussung der

mechanischen Eigenschaften des Steins. Die Parameter Biegefestigkeit und Wasseraufnahme verschlechtern sich um ca. 30 %, sodass die bei relativ hohen Temperaturen behandelten Gesteine für den Praxiseinsatz nur eingeschränkt geeignet sind.

Deshalb soll im Rahmen dieses, vom FFG geförderten Grundlagenforschungsprojektes (B1: Wissenschaftliche Evaluierung und Entwicklung von Methoden und Prozessen zur künstlichen Färbung von Naturgestein – Farbstein, Projekt Nr.: 818086), untersucht werden, mit welcher Kombination von chemischen und physikalischen Verfahren eine attraktive Färbung der genannten Gesteine erreicht werden kann, wobei sich die Materialeigenschaften nach Möglichkeit nicht verschlechtern sollten. Entscheidend hierbei ist auch, dass die erzielte Färbung „stabil“ gegen Umwelteinflüsse ist. Insbesondere UV-Stabilität, Abriebbeständigkeit und Frostbeständigkeit sind wichtige Kriterien.

Ziel dieser Masterarbeit ist es, eine mineralogische Charakterisierung der Gesteine vorzunehmen und anschließend Färbeverfahren zu entwickeln, ohne die ursprünglichen mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit und Wasseraufnahme) des Gesteins deutlich herabzusetzen.

2. Stand der Technik

Dieses Kapitel soll einen Überblick bisher bekannter Verfahren geben, die zu einer Farbänderung von Gesteinen bzw. mikroporösen Mineralien führen.

Nützliche Hinweise um den ursprünglichen Farbeindruck von Natursteinen zu verändern liefern Methoden für die Färbung von Achaten (Abb. 1).



Abb. 1: gefärbter Achat, Foto: T. Häger, Mainz

Es ist zu erwähnen, dass oft wichtige Details der Verfahren nicht beschrieben werden. Die auf Mineralienbörsen angebotenen Achate werden meistens mit organischen Lösungen gefärbt, umfassende Rezepturen dieser Färbemethoden von Achaten sind jedoch rar. Die Edelsteinschleifer aus Idar-Oberstein, spezialisierten sich im 19 Jahrhundert auf das Färben von Achaten. Verwendung fanden die gefärbten Achate für die Kameen- und Gemmen-Gravur. Dazu benötigte man sogenannte Lagensteine, die aus einer weißen Quarzlage und einer meist grau gefärbten Achatlage aufgebaut sind (Abb. 2). Einen Einblick in die Kunst des Achatfärbens gibt das Werk von [DREHER, 1913], leider oft ohne genaue Temperaturangaben und

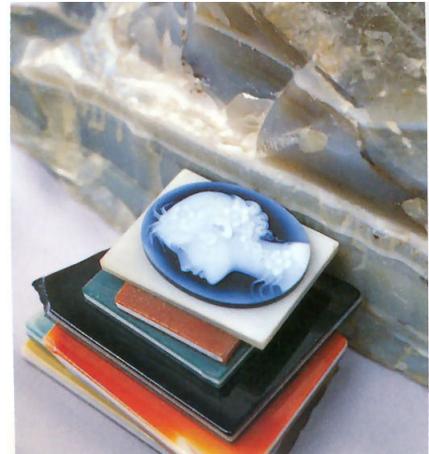


Abb. 2: Gemmen aus gefärbten Achat; Foto: W. Schumann

Lösungsmittelkonzentrationen. Die unten angeführten Beschreibungen der Färbungen sind diesem Buch entnommen. Es wird vor allem auf die Wichtigkeit der Vorbehandlung des Gesteines hingewiesen, das so genannte „Ausziehen“. Hierbei werden die Achate von Verunreinigungen wie z.B. Petroleum (Schneidewasser) oder Eisenverbindungen gereinigt. Diese Beimengungen könnten

später bei Brennvorgängen des Gesteins zu unerwünschten Farben führen. Zum Entfernen werden Salpetersäure (HNO_3), Salzsäure (HCl) oder Sodalösung (NaHCO_3) eingesetzt. Ziel ist es die wasserunlöslichen Verbindungen in wasserlösliche überzuführen. Um die Achate von Eisenverbindungen zu befreien, werden sie 1-2 Tage in Salpetersäure eingelegt, wobei diese langsam bis zum Siedepunkt erhitzt wird. Nach dem Erkalten der Lösungen werden die Steine in frisches Wasser gelegt und dieses wird wiederum leicht erwärmt. Diesen Vorgang sollte man mehrmals wiederholen.

Es gibt zwei wichtige Arten der Färbungen, wobei sich der Farbstoff erst im Stein durch Erhitzen oder Bildung eines Komplexes bildet. Das Einbringen des Lösungsmittels in die Poren des Steines wurde von den Schleifern als „Beizen“ bezeichnet, den Begriff kennt man auch aus der Holzindustrie und Metallindustrie. Unter Beizen versteht man die Oberflächenbehandlung von Festkörpern um einen Schutz gegen Oxidation (bei Metallen) oder Schimmel (bei Holz) zu erzielen.

Rotfärbung

Ein Verfahren nach dem Vorbild der Natur ist das Rotbrennen. Bei Gesteinen die zum Teil im Boden steckten hatte sich die der Sonneneinstrahlung ausgesetzte Oberfläche rötlich verfärbt. Um diesen Prozess zu beschleunigen wurden die Steine in eigens dafür gebauten Öfen erhitzt. Man bemerkte aber schnell, dass dieses Verfahren nicht bei jedem Material funktionierte. Voraussetzung für die Rotfärbung war das Vorhandensein von Eisenverbindungen im Stein selber. Als man dieses erkannte, kam es zur Herstellung der oben erwähnten „Beizen“.

Für die Rotfärbung werden $\frac{1}{4}$ kg Eisennägel mit ungefähr 1 kg warmer konzentrierter Salpetersäure umgesetzt. Die Steine verbleiben 1 bis 4 Wochen in dieser Lösung, vor dem Brennen werden sie 2 bis 10 Tage getrocknet, die jeweilige Dauer hängt von der Dicke des Steines ab. Nach dem Trocknen werden diese auf eine Herdplatte gelegt, die durch langsames Erhitzen bis zur Rotglut gebracht wird.

Bei diesem Verfahren entsteht anfangs eine Verbindung des Eisens mit der Salpetersäure, die auch salpetersaures Eisen genannt wird. Durch Erhitzen dieses Salzes entweicht ein Teil der Salpetersäure und das Eisen formt sich zu Eisenoxyd in Form eines roten Pulvers um.

Grünfärbung

Zum Grünfärben verwendete man Chromsäure (H_2CrO_4) aber auch „doppelchromsaures Ammoniak“. Bei Erhitzen der Chromsäure bilden sich zu nächst kleine Tröpfchen die später bei ca. 250°C zu einem grünen Pulver verpuffen, hierbei zerfällt die Chromsäure in Chromoxid (grünes Pulver) und Sauerstoff.

Für die Herstellung einer Beize wird eine gesättigte Lösung an Chromsäure verwendet. Anschließend verbleiben die Steine 8 bis 14 Tage in der Lösung. Nach dem Beizen werden sie getrocknet und langsam erhitzt. Das Ergebnis entspricht oft nicht den Erwartungen. Die Farbe ist meist von minderwertiger Qualität und zeigt eine Färbung von schmutziggrün bis blaugrün. In der Literatur wird ein verbessertes Verfahren erwähnt, ohne Angaben näherer Details.

Schwarzfärbung

Die Methode des Schwarzfärbens wurde schon bei den Römern praktiziert, jedoch wurden genauere Angaben über das Verfahren erst 1819 beschrieben.

Für das Färben benötigt man konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) und Zucker. Die Schwefelsäure besitzt die Eigenschaft, Wasser in sehr hohem Maße an sich zu ziehen. Legt man ein Stück Zucker in konzentrierte Schwefelsäure, so wird Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbunden und von der Schwefelsäure angezogen. Übrig bleibt nur mehr der Elementare Kohlenstoff.

Um diese Reaktion bei den Achaten anwenden zu können, löst man ca. 375 g Zucker in 1 Liter lauwarmen Wasser auf. In dieser Beize verbleibt der Stein 2 bis 3 Wochen. Nach der Zuckerbeize werden die Steine in konzentrierte Schwefelsäure gelegt. Die Schwefelsäure sollte dabei 15 bis 20 Minuten auf $279,6^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Als Alternative zu der kochenden Schwefelsäure kann man die Säure zweimal, je 1 Stunde, gegenüber Raumtemperatur leicht erwärmen, dazwischen sollte man sie wieder erkalten lassen. Um die Schwefel-

säure aus den Poren der Steine zu entfernen trocknet man diese 1 bis 2 Tage in einem offenen Tiegel oder legt sie 5 bis 6 Stunden in kaltes Wasser und trocknet sie anschließend bei nicht sehr hohen Temperaturen.

Das Entfernen der Schwefelsäure ist besonders wichtig, da sonst der Stein zu „schwitzen“ beginnt. Unter „schwitzen“ versteht man, dass der Stein nach einiger Zeit wieder feucht wird, da die in den Poren befindliche Schwefelsäure hygroskopisch reagiert, wie schon vorher erwähnt wurde.

Blaufärbung

Ein Verfahren, das in dieser Arbeit genauer untersucht worden ist, ist das Blaufärben. Hierbei wird das bekannte Pigment Berliner Blau bzw. Turnbolls Blau, abhängig von den Ausgangstoffen, hergestellt. Für das Berliner Blau verwendet man gelbes Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]$ und eine Eisen(III)-Lösung, im Gegensatz zum Turnbolls Blau, wo rotes Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ und eine Eisen(II)-Lösung verwendet werden.

Für die Färbung von Achaten löst man 250 g gelbes Blutlaugensalz in 1 Liter lauwarmem Wasser auf. In dieser Lösung bleiben die Steine für 8 bis 14 Tage. Für die darauf folgende Lösung werden in 1 Liter lauwarmen Wasser soviel Eisenvitriol wie möglich gelöst und noch einige Tropfen Schwefel- und Salpetersäure hinzugefügt.

Die Steine werden der Lösung mit gelbem Blutlaugensalz entnommen, gut abgespült und in die lauwarme Eisenvitriollösung gelegt. Die Einwirkdauer beträgt ca. 8 bis 10 Tage. Bei Nichterreichen des gewünschten Farbtones kann man den letzten Vorgang nochmals wiederholen.

Es ist zu beachten, dass die meisten für die Steinfärberei eingesetzten Chemikalien giftig sind. Durch den Färbeprozess kann es zu einer Entstehung von giftigen Dämpfen kommen. So wird beim Erhitzen oder Einwirken von Säure auf Zyanide (Berliner Blau), die leicht flüchtige Blausäure frei [WEGER, 1980].

Zusätzlich zu den einzelnen Literatur und Patentrecherchen fanden auch Diskussionsrunden mit Prof. Dr. Wolfgang Hofmeister (Dekan des Fachbereichs Geowissenschaften und Leiter der Abteilung Edelsteinforschung, Universität

Mainz) und Dr. Tobias Häger (Universität Mainz), die beide mit den Behandlungsmethoden von Schmucksteinen bestens vertraut sind, statt.

Um einen aktuellen Stand der Technik über Färbemethoden von Gesteinen zu bekommen, wurde sowohl im Internet nach Patenten recherchiert, also auch eine Patentrecherche des österreichischen Patentamtes in Auftrag gegeben.

Im Folgenden werden nur Patente, bei denen Natursteine, insbesondere Magmatite (Granite,...) und Metamorphite (Gneis, Schiefer,...), verwendet werden, erwähnt:

Patenschrift DE3906995 C1

Int. Cl.: C04 B 41/00

Anmeldetag: 04.03.1989

Verfahren zur Umwandlung von Eisenhydroxiden

Bei diesem Verfahren werden braune bzw. gelbe Eisenverbindungen in rötliche Verbindungen bei natürlichen Baustoffen umgewandelt. Der Temperaturbereich liegt zwischen 200 und 550°C bei einer Verweildauer von 0,5 bis 200 Stunden. Folgende bräunliche Naturwerksteine und Mineralien sowie auch künstliche Baustoffe können dem Tempervorgang unterzogen werden: Granit, Porphyr, Orthogneis, Feldspat, Sandstein, Kalkstein, Schiefer, Paragneis und Betonwaren. Vor der Temperung kann man die Materialien noch mit einer eisenhaltigen Lösung tränken.

Patenschrift US6,443,996 B1

Int. Cl.: D06P 3/80

Anmeldetag: 03.09.2002

Dekorative Farbstoffe für die Färbung von Natursteinen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Färben von Natursteinen mit diversen Farbstoffen. Diese Arbeit zeigt die gemeinsame Verwendung von Farbstoff und Versiegelung, um eine besser UV-Stabilität des Farbstoffes zu erreichen.

Patenschrift US4,750,909

Int. Cl.: D06P 3/80

Anmeldetag: 14.06.1988

Metallisierte AZO Farbstoffe und Methoden für Färbeprozesse

In diesem Patent sind Verfahren beschrieben die Färbeprozesse von porösen Substraten ermöglichen. Mit Hilfe von metallisierten AZO Farbstoffen die in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, wurde das Färben von Natursteinen ermöglicht.

Patenschrift US3,425,784

Int. Cl.: B44d 1/20

Anmeldetag: 04.02.1969

Färbung von porösen Steinen mit Leuco Ester- und Küpenfarbstoffe.

Die Arbeit beschreibt, dass die Küpenarbstoffe in sämtlichen Farbvariationen erhältlich sind und sowohl wasserunlöslich als auch witterungsbeständig sind.

In allen Arbeiten wurde erwähnt, dass kolloidales Silizium als Zusatzstoff zu den Farben beigemischt werden kann, um bessere Adhäsionskräfte zu der polierten Gesteinsoberfläche herstellen zu können.

Die Patenrecherche, die vom Österreichischen Patentamt durchgeführt wird, lieferte folgende Dokumente:

Patenschrift DE4101914C1

Anmeldetag: 17.06.1992

Beschreibt Verfahren zur Herstellung einer stabilen gräulichen oder rosagrauen Farbtönung bei hellfarbenen Natursteinen mittels thermischer oxidierender Behandlung.

Patenschrift DE4132449A1

Anmeldetag: 30.07.1992

Beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von Farbtönen bei Natursteinen, insbesondere Kalksteinen, durch Eintauchen der Steine in ein oxidierendes Bad.

Patenschrift DE3906995C1

Anmeldetag: 23.05.1990

Beschreibt ein Verfahren zur Umwandlung von Eisenhydroxiden und anderen braunen oder gelblichen Verbindungen in rötliche Verbindungen bei natürlichen und künstlichen Baustoffen durch thermische Behandlung.

Der Temperaturbereich liegt zwischen 200 und 550°C bei einer Verweildauer von 0,5 bis 200 Stunden. Folgende bräunliche Naturwerksteine und Mineralien sowie auch künstliche Baustoffe können den Tempervorgang unterzogen werden: Granit, Porphyr, Orthogneis, Paragneis, Feldspat, Sandstein, Kalkstein, Schiefer und Betonwaren. Vor der Temperung kann man die Materialien noch mit einer eisenhaltigen Lösung tränken.

Patenschrift EP1347019A1

Anmeldetag: 24.09.2003

Beschreibt Formulierungen zur Färbung von Kunst- und Natursteinen bestehend aus Pigmenten oder Farbstoffen, natürlichen oder synthetischen Harzen oder Ölen sowie Lösungsmittel.

Patenschrift US2004074421A1

Anmeldetag: 22.04.2004

Beschreibt eine Zusammensetzung zur Oberflächenfärbung von porösen Werkstoffen, einschließlich Natursteinen, mittels Metalloxiden.

Patenschrift US4695487A

Anmeldetag: 22.09.1987

Beschreibt ein Verfahren zum Färben von Granit mittels Eintauchen des Steines in eine Metallsalzlösung.

Patenschrift US3092836A

Anmeldetag: 04.06.1963

Beschreibt ein Verfahren zum Färben verschiedener Natursteine mittels einer Lösung eines Phthalocyanin-Farbstoffes.

Patenschrift US3079209A

Anmeldetag: 26.02.1963

Beschreibt ein Verfahren zum Färben verschiedener Natursteine mittels einer Lösung von Azo-, Anthrachinon-, Triphenylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Diphenylmethan- oder Azoxy-Farbstoffen.

Patenschrift WO2005/019135A1

Anmeldetag: 03.03.2005

Beschreibt eine Farbstoffzusammensetzung zum Färben von Stein, insbesondere Granit, welche Farbstoffe, Pigmente, Lösungsmittel und Harze, insbesondere Silikonharze enthält.

Patenschrift WO2006/026791A1

Anmeldetag: 09.03.2006

Beschreibt ein Verfahren zur Färbung und Oberflächenbehandlung von Marmor.

Patenschrift WO2008/022416A1

Anmeldetag: 28.02.2008

Beschreibt eine interkristalline Färbemethode für Marmor, Granit, Kalkstein und andere Natursteine, bei der die Steine in einer mit Färbelösung versetzten Über- oder Unterdruckkammer gefärbt werden.

Patenschrift DE102005040965A1

Anmeldetag: 08.03.2007

Beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenvergütung mineralischer Stoffe, mit dem auch Farbstoffe auf die Oberfläche aufgebracht werden können.

Patenschrift DE10018645A1

Anmeldetag: 19.10.2000

Beschreibt eine dekorative Färbemittelbehandlung, wobei eine Pigmentlösung und ein Versiegelungsmittel verwendet werden.

Patenschrift DE2639752A1

Anmeldetag: 17.11.1977

Beschreibt ein Verfahren zum Färben und Schützen der Oberfläche eines Steines mit kristalliner Körnung und dadurch vorhandenen Ritzen mittels Eintauchen des Steines in eine Farbstofflösung.

Patenschrift US4750909A

Anmeldetag: 14.06.1988

Beschreibt ein Verfahren zum Färben insbesondere von Naturstein mittels metallisierter Azo-Farbstoffe.

Patenschrift US3425784A

Anmeldetag: 04.02.1969

Beschreibt ein Verfahren zum Färben insbesondere von Granit mit Küpenfarbstoffen.

3. Material und Methodik

Das Probenmaterial besteht aus Gesteinen, die im Handel unter: „Herschenberger Granit“, „Pannonia Chloritschiefer“, „Alta Quarzit“ und „Luserna Gneis“ bekannt sind. Weiters wurden noch singuläre Versuche mit chinesischen und indischen Graniten durchgeführt, bei denen jedoch keine mineralogische und petrologische Charakterisierung vorgenommen wurde. Die angeführten Bezeichnungen sind die Handelsbezeichnungen der Gesteine und sind oftmals nicht konform zu der petrographischen Einteilung. In dieser Arbeit werden auch die petrographischen Gesteinsnamen genannt, jedoch werden bei den Beschreibungen der einzelnen Versuche die Handelsnamen verwendet.

Die Proben sind Fliesen (30,5 x 30,5 x 1 cm) und Platten (50 x 30 x 7 cm) die im Verkauf zur Verfügung stehen. Die Oberflächen sind poliert, geflammt, gebürstet oder gebrochen.

Bei der Flammung wird die oberste Gesteinsschicht mit einer Sauerstoffflamme stark erhitzt (~600°C) und danach rasch abgekühlt. Durch diese Schockbehandlung kommt es zu Spannungen in den Mineralen die zu Abplatzungen führen. Mit dieser Behandlung bekommt das Gestein eine raue, rutschfeste Oberfläche mit einer natürlichen Struktur.

3.1 Charakterisierung der Gesteine

Bei der Charakterisierung der Gesteine wird die makroskopische und mikroskopische (mittels Polarisationsmikroskop) Betrachtung als grundlegende Informationsquelle herangezogen. Aufbauend auf den so erlangten Erkenntnissen über das jeweilige Gestein und dessen Mineralphasen werden die Proben röntgenographisch untersucht.

Um den quantitativen sowie qualitativen Mineralbestand des Gesteines zu ermitteln werden die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (RDA) analysiert. Der Chemismus des Gesteines wird durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Bei beiden Methoden ist eine repräsentative Probe in aufgemahlener Form notwendig. Die Aufbereitung der Proben erfolgte zum Teil am Department of Geoscience, Wien und am Institut für Mineralogie und Kristallographie, Wien. Der Pannonia Chloritschiefer wurde mit einem Wolfram-

gehärteten Stahlbackenbrecher zerkleinert und anschließend mit einer Achat-schwingmühle analysenfein ($<10\ \mu\text{m}$) aufgemahlen. Der Herschenberger Granit, Alta Quarzit und der Luserna Gneis wurden mit einem Backenbrecher mit aus Zirkonoxid-Keramik bestehendem Mahlwerk auf 1 mm aufbereitet, und anschließend wieder in einer Achatmühle analysenfein aufgemahlen.

3.1.1 Makroskopische Beschreibung

Der *Herschenberger Granit (HGR)* ist ein mittel- bis grobkörniger, dichter Plutonit von grauer bis blaugrauer Farbe (Abb. 3).



Abb. 3: Herschenberger Granit

Für die weiteren Versuche steht er mit einer polierten und geflammten Oberfläche zur Verfügung. Die erkennbare Mosaikstruktur baut sich aus hellgrauen bis leicht bläulichen Feldspatkristallen, grauen bis braunen, transparenten Quarzen sowie schwarzen, blättrigen Biotiten und silbrig glänzenden, ebenfalls blättrigen, Muskoviten auf. Die bis zu 2,5 cm großen Feldspäte zeigen eine leichte Einregelung und heben sich durch ihre Größe stark von den übrigen, wesent-

lich kleineren Mineralien ab. Die Quarze und übrigen Mineralien weisen eine Größe im unteren Millimeterbereich auf.

Der Abbau dieses Gesteines befindet sich in der Nähe der Granitstadt Schrems (Niederösterreich).

Der *Pannonia Chloritschiefer (PCH)* ist ein mittel- bis grobkörniges metamorphes Gestein von dunkelgrüner Farbe mit hellgrünen Flecken und weißen Schlieren (Abb. 4).



Abb. 4: Pannonia Chloritschiefer

Die Schieferung des Gesteines ist nur in einer bestimmten Schnittlage gut zu erkennen, die Bodenplatten bzw. -fliesen werden parallel zur der geschichteten Textur gebrochen und gebürstet. Das gelieferte Probenmaterial weist eine gebürstete Oberfläche auf. Die Lagen werden aus Quarz/Epidot und Chlorit/Plagioklas/Magnetit aufgebaut. Die Epidote werden tektonisch von kleinen Quarzgängchen durchschlagen. Der Magnetit ist bis auf die Epidot/Quarz-Bereiche im Gestein fein verteilt.

Bis auf Epidot, der eine Größe von bis zu 1,5 cm aufweist, liegen die anderen Minerale im mm-Bereich.

Abgebaut wird der Metamorphit im südburgenländischen Ort Rechnitz (Bezirk Oberwart), in der Nähe des Bergs „Geschriebenstein“.

Das im Steinbruch aufgeschlossene Gestein zeigt eine plattige Struktur. Der seit 1960 existierende Betrieb weist eine Größe von ca. 7,5 ha auf. Im Tagbau werden Kalk-Glimmerschiefer und „edle“ Grünschiefer abgebaut.

Der aus Norwegen stammende *Alta Quarzit (AQU)* ist ein graugrüner, feinschuppiger, präkambrischer Glimmergneis bzw. Glimmerschiefer (Abb. 5).



Abb. 5: Alta Quarzit

Das grüne Gestein ist feinkörnig und lagig aufgebaut. Er besteht vorwiegend aus Quarz, Muskovit und Feldspat. Die Mineralkorngröße ist im mm-Bereich. An den glimmerreicheren Lagen weist das Material eine vollkommene Spaltbarkeit auf. Das Probenmaterial wurde in Spaltplatten von 50 x 30 x 7 cm Größe geliefert. Die für die Versuche benötigten Probenstücke wurden mit einer Diamantsäge formatiert. Die Oberfläche ist bei diesen Proben als gebrochen zu bezeichnen.

Der Südtiroler *Luserna Gneis (LGN)* ist ein mittel- bis grobkörnig aufgebautes metamorphes Gestein (Abb. 6).



Abb. 6: Luserna Gneis

Dieser Gneis ist überwiegend aus Quarz, Muskovit und den Feldspatporphyroblasten aufgebaut. Die Feldspäte können eine Größe von bis zu 1 cm erreichen, die anderen Mineralphasen hingegen nur von einigen mm.

3.1.2 Mikroskopische Beschreibung

Der *HGR* weist eine mittel bis grobe Körnigkeit auf. Seine Hauptbestandteile sind Quarz, Plagioklas mit Zwillingslamellen (Abb. 7), Orthoklas mit perthitischen Entmischungen (Abb. 8), Biotit und Muskovit (Abb. 7).

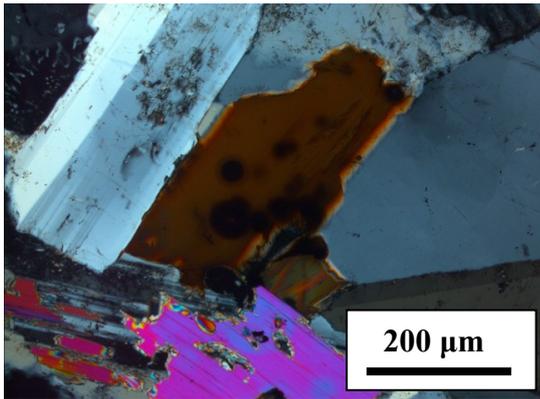


Abb. 7: Dünnschliff Herschenberger Granit, Plagioklas mit Verzwilligung neben Biotit und Muskovit (polarisiert)

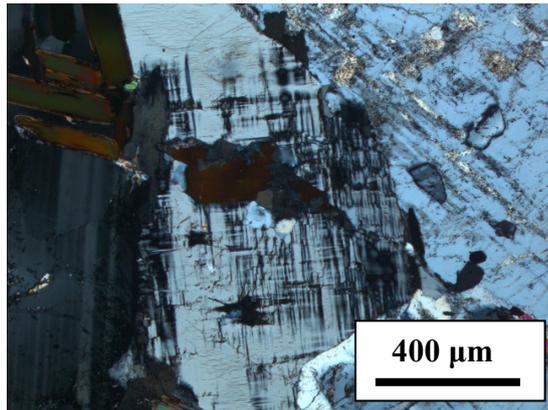


Abb. 8: Dünnschliff Herschenberger Granit, Orthoklas mit perthitischer Entmischung (polarisiert)

Akzessorisch findet man noch Apatit (Abb. 9a, b) und Zirkon, wobei letzterer hauptsächlich in den Biotiten zu finden ist.

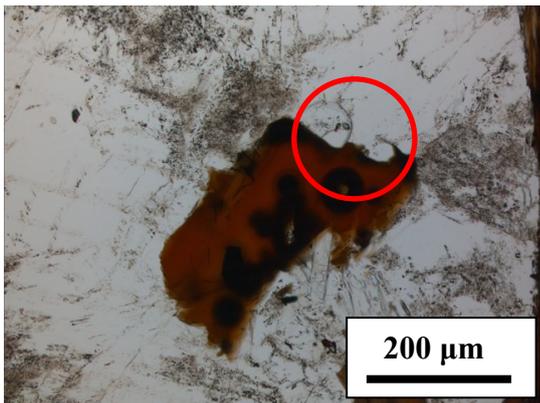


Abb. 9a: Dünnschliff Herschenberger Granit, Apatit neben Biotit und Plagioklas



Abb. 9b: Dünnschliff Herschenberger Granit, Apatit neben Biotit und Plagioklas (polarisiert)

Die Quarzkörner sind durch Korngrenzenverzahnung miteinander verbunden, weiters ist auch eine Verzahnung zwischen Quarz und Feldspat zu beobachten. Durch diese Verwachsungsart bekommt das Gestein seine hohe Festigkeit. Der Orthoklas wird durch den Muskovit verdrängt, es kommt zu einer Seritization des Feldspates (Abb. 10).

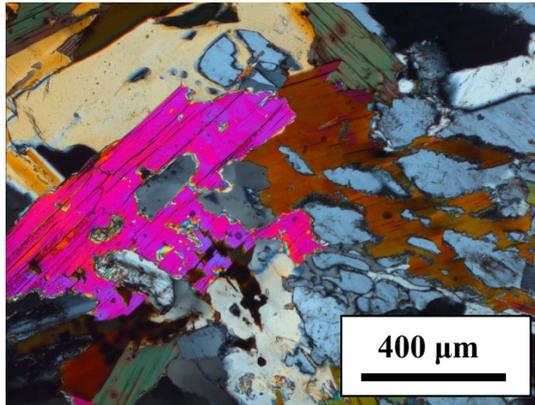


Abb. 10: Dünschliff Herschenberger Granit,
Sericitisierung der Feldspäte (polarisiert)

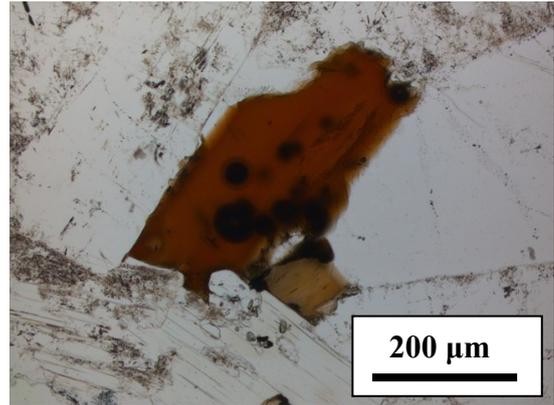


Abb. 11: Dünschliff Herschenberger Granit,
Biotit mit Zirkoneinschlüssen

Der Biotit zeigt charakteristische pleochroitische Höfe um die Zirkoneinschlüsse (Abb. 11).

Diese Höfe entstehen durch den Einbau von instabilen Elementen in den Zirkon, wie z.B. Hf, Th und U. Trotz hohem Anteil an Zirkonen im Gestein ist die natürliche Radioaktivität dieses Gesteins sehr gering und für die menschliche Gesundheit unbedenklich.

Bei dem im Handel erhältlichen *Alta Quarzit*, handelt es sich um ein metamorphes Gestein, welches am ehesten als Glimmergneis/-schiefer bezeichnet werden kann. Das Gestein ist lagenförmig, durch Quarz, Fe-reichen Muskovit und Orthoklas, aufgebaut. Untergeordnet treten noch Epidot, Titanit, Zirkon und Calcit auf (Abb. 12 bis 15).

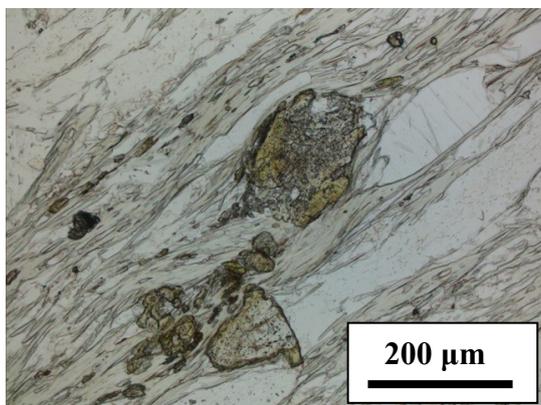


Abb. 12: Dünschliff Alta Quarzit,
Prätektonischer Epidot

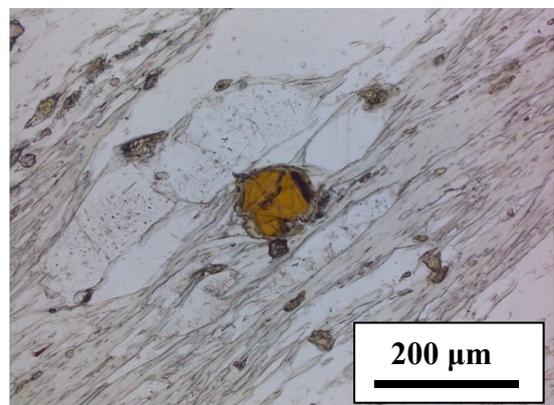


Abb. 13: Dünschliff Alta Quarzit,
Titanit

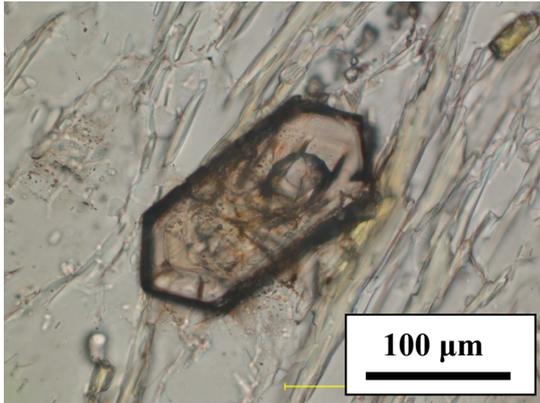


Abb. 14: Dünnschliff Alta Quarzit,
Zirkon

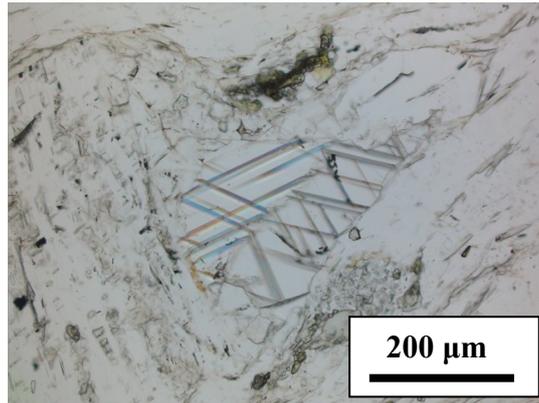


Abb. 15: Dünnschliff Alta Quarzit,
Calcit

Wenn die Foliation in Abständen kleiner 1 cm auftritt, dann spricht man von einem Schiefer. Das in diesem Fall ebenfalls zulässig. Die Lagen bestehen abwechselnd aus Quarz und Glimmer, wodurch die gute Spaltbarkeit des Gesteins bedingt ist (Abb. 16a, b).

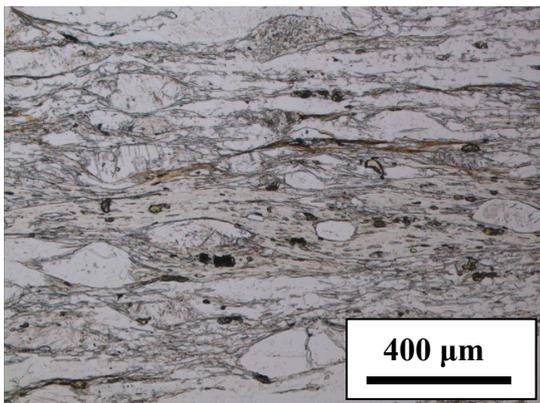


Abb. 16a: Alta Quarzit,
Glimmerreiche Lage

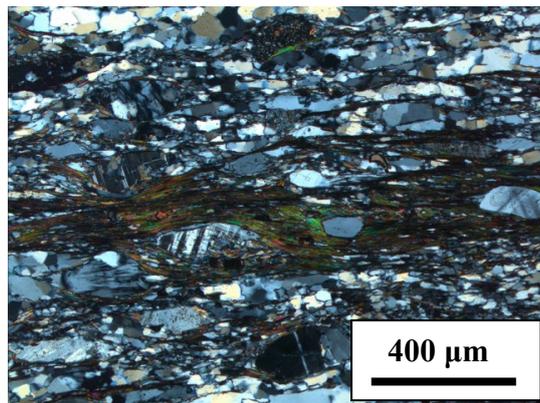


Abb. 16b: Alta Quarzit,
Glimmerreiche Lage (polarisiert)

Die Epidote haben sich prätektonisch zur Foliation gebildet. Durch spätere tektonische Ereignisse kam es zur Bildung des Hellglimmers, welcher den Epidot und den Feldspat umhüllt.

Die grünliche Farbe des Hellglimmers wird durch seinen Eisengehalt hervorgerufen.

Der *Luserna Gneis* ist ein mittel- bis grobkörniger Muskovitgneis. Das Gestein wird aus Quarz, Plagioklas und Muskovit aufgebaut. In der Mosaikstruktur, die von Quarz und Plagioklas aufgebaut wird, stecken große Phenoklasten von Orthoklas mit perthitischen Entmischungslamellen (Abb. 17a, b).

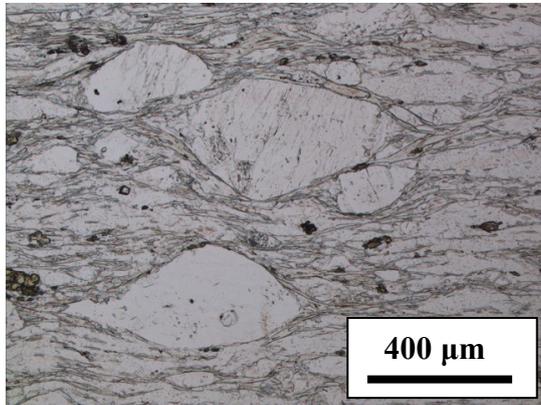


Abb. 17a: Luserna Gneis,
Phenoklasten von Orthoklas

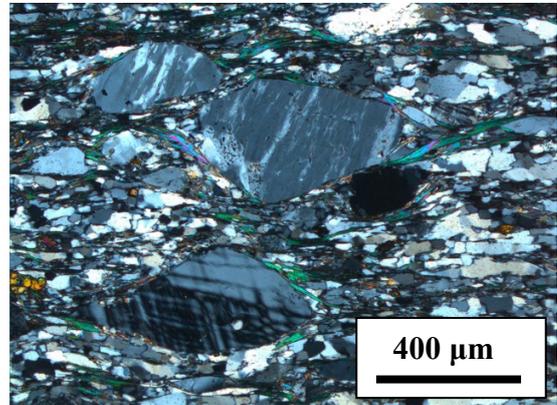


Abb. 17b: Luserna Gneis
Phenoklasten von Orthoklas (polarisiert)

Die Orthoklase sind von Serizit, einem feinschuppigen Muskovit, umrandet. Oft tritt am Ende einer magmatischen Kristallisation Serizitisierung ein.

Bei dem im Handel erhältlichen *Pannonia Chloritschiefer* handelt es sich um einen Grünschiefer der Rechnitzer Einheit [GRATZER, 1990]. Der Hauptmineralbestand ist Chlorit, Aktinolith, Epidot, und Albit, akzessorisch finden sich noch Titanit und mit freiem Auge erkennbarer Magnetit [HERRMANN & PAHR, 1988].

3.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (RDA)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine der wichtigsten Methoden zur Phasenaufklärung von kristallinen, chemischen Verbindungen. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter.

Durch Beschuss einer Metallanode mit hoch energetischen, thermischen Elektronen aus einem Glühdraht entsteht die Röntgenstrahlung. Die emittierte Strahlung setzt sich aus einem kontinuierlichen Spektrum (weiße Röntgenstrahlung); und der charakteristischen Röntgenstrahlung zusammen. Die charakteristische Strahlung ist vom Anodenmaterial abhängig; in der RDA wird üblicherweise Kupfer als Anodenmaterial eingesetzt, das bei ca. 1,542 Å sein charakteristisches $K\alpha$ -Linienspektrum zeigt.

Die Proben wurden mittels eines „Philips X'Pert“ theta-2theta Röntgendiffraktometers untersucht. Dabei wurden die Proben in einem Winkelbereich von 5° bis 90° 2-Theta gemessen. Das Material wurde mit $CuK\alpha$ -Strahlung belichtet; als $K\beta$ -Filter wurde ein sekundärer Graphitmonochromator verwendet. Die Anregungsspannung betrug 40 kV und die Stromstärke 40 mA. Detektiert wurde mit einem Szintillationszähler. Die Präparation erfolgte mit Cr beschichteten Edelstahl-Präparatträgern, wobei die „Backloading-Methode“ angewendet wurde.

Für die Quantifizierung der Mineralphasen mittels Rietveld-Verfahren (RIETVELD, 1967, 1969). wurde das Verfeinerungsprogramm Topas 3.0 herangezogen. Die Rietveldmethode verfeinert primär das gesamte Pulverdiffraktogramm auf Grundlage einer vorgegebenen Struktur und kein Linienprofil, wie es bei anderen Profilverfeinerungsmethoden der Fall ist. Die verfeinerbaren Parameter sind neben Profilparametern in erster Linie Parameter des Strukturmodells unter Berücksichtigung zusätzlicher Parameter für Proben- und Instrumenteneffekte auf das Beugungsmuster [KIRSCHNER & KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]. Die semiquantitative Auswertung kann in weiterer Folge aus den Skalierungsfaktoren der einzelnen kristallinen Phasen abgeleitet werden.

Angaben der Geräte- und Korrekturparameter für die Quantifizierung:

Geräteparameter:

- Röntgenquelle: Cu-Röhre
- Wellenlänge: 1,540953 Å $K\alpha_1$
- Monochromator: gebogener Graphit
- Detektor: Szintillationszähler
- Instrument Beschreibung: 173 mm vertical Bragg-Brentano Diffraktometer, autom. Divergenzblende (L=12 mm); Detektorblende (0,1 mm), primärer und sekundärer Soller Slit (Apertur 5,5°)
- Temp: 298 K

Korrekturen:

- Background: Polynom der 2. Ordnung
- Sample Displacement: verfeinert
- Bevorzugte Orientierung (siehe unten): verfeinert
Plagioklas [001], [010]
Orthoklas [001], [010]
Muskovit [001]
Biotit [001]
Chlorit [001]
Aktinolith [110]
Epidot [001]
- Kristallitgröße: 70-600 nm, verfeinert
- Zellparameter

Folgender semiquantitativer Mineralbestand (Tab. 1) konnte ermittelt werden (die Angaben der Ergebnisse haben eine Genauigkeit von ± 2 Gew. %):

Tab.1: Quantitativer Mineralbestand der einzelnen Proben, Messwert in [Gew. %]

	HGR	PCH	AQU	LGN
Quarz	41	11	66	51
Plagioklas	31	39	10	26
Orthoklas	11		4	4
Muskovit	13		20	19
Biotit	4			
Chlorit		18		
Titanit		12		
Epidot		10		
Magnetit		8		
Aktinolith		2		

3.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Standardmethode zur chemischen Analyse von Gesteinen. Durch die Bestrahlung einer Probe mit hochenergetischer Röntgenstrahlung wird in der Probe sekundäre Fluoreszenzstrahlung erzeugt und emittiert, deren Wellenlänge vom jeweiligen getroffenen Element abhängig ist. Durch Röntgenbeugung an LiF-, PET- und Ge-Kristallen sowie dem polysynthetischen Monochromator PX1 werden die verschiedenen Wellenlängen erfasst. Die Intensitätsmessung der charakteristischen Strahlung eines Elements ist proportional zu der in der Probe vorhandenen Konzentration. Bei dieser Methode werden international referenzierte Gesteinsproben mit bekannter chemischer Zusammensetzung (Standard) gemessen und aus diesen Ergebnissen Eichgeraden berechnet. Mit dieser Kurve werden dann die Messwerte der zu untersuchenden Probe verglichen.

Die Proben wurden mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer PHILIPS PW2400 mit Rhodium-Röhre bei einer Leistung von 3 kW untersucht. Die leichten Elemente (Na bis Ti) wurden mit einem proportionalen Durchflusszähler detektiert, die Übergangselemente mit Flow- und Xe-Sealed-Counter in Kombina-

tion. Für die Messung der Spurenelemente (V bis U) wurde zur Erzielung optimaler Messbedingungen je nach Element neben den oben genannten Detektoren auch ein Szintillationszähler eingesetzt.

Für die RFA-Analysen wurden 2 unterschiedliche Präparate hergestellt: Schmelzpillen (Lithiumtetraborat-Aufschlüsse) um die Haupt- und Nebenbestandteile und Pulverpresspillen um die Spurenelemente zu ermitteln. Die Quantifizierung der einzelnen Elemente erfolgte mittels des o.a. wellenlängendispersiven Analysesystems. Die Analysen wurden am Department für Lithosphärenforschung von Mag. Peter Nagl durchgeführt. Der LOI-Wert (Loss on ignition) wurde gravimetrisch durch die Bestimmung des Glühverlustes bei 850°C ermittelt. Die Tab. 2 zeigt die RFA Ergebnisse auf Oxid-Prozent berechnet. Die Spurenelementgehalte der einzelnen Gesteine in ppm sind in Tab. 3 und 4 wiedergegeben.

Tab. 2: Hauptelement Gehalt in Oxid-Prozent

SAMPLE	PCH_A	PCH_B	AQU_A	AQU_B	LGN_A	LGN_B	HGR_A	HGR_B	HGR_mittel	AQU_mittel	LGN_mittel	PCH_mittel
SiO ₂	41,62	41,57	80,91	80	75,62	76,3	72,22	71,16	71,69	80,455	75,96	41,595
TiO ₂	5,03	5,04	0,58	0,57	0,08	0,09	0,29	0,29	0,29	0,575	0,085	5,035
Al ₂ O ₃	12,44	12,43	8,55	8,46	13	13,18	14,96	14,73	14,845	8,505	13,09	12,435
Fe ₂ O ₃	25,01	24,99	2,8	2,73	1,33	1,32	1,82	1,8	1,81	2,765	1,325	25
MnO	0,33	0,33	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,33
MgO	2,91	2,89	0,47	0,46	0,64	0,64	0,52	0,52	0,52	0,465	0,64	2,9
CaO	7,06	7,06	0,94	0,94	0,31	0,3	0,83	0,83	0,83	0,94	0,305	7,06
Na ₂ O	3,55	3,56	1,23	1,24	2,49	2,5	2,88	2,9	2,89	1,235	2,495	3,555
K ₂ O	0,05	0,05	3,58	3,57	4,58	4,6	5,46	5,44	5,45	3,575	4,59	0,05
P ₂ O ₅	0,94	0,94	0,06	0,06	0,16	0,16	0,22	0,22	0,22	0,06	0,16	0,94
LOI	1,34	1,35	0,84	0,84	1,11	1,1	0,73	0,73	0,73	0,84	1,105	1,345
sum	100,28	100,21	99,99	98,9	99,34	100,21	99,96	98,65	99,305	99,445	99,775	100,245

Tab. 3: Spurenelementgehalt in ppm

Sample	PCH_A	PCH_B	LGN_A	LGN_B	AQU_A	AQU_B	HGR_A	HGR_B
As	2,6	-0,6	0,5	0,1	2,3	3,8	2,3	3,5
Ba	<1	<1	18,4	27,7	708,0	728,5	334,1	335,6
Ce	32,9	35,0	15,0	17,5	44,4	38,6	70,3	63,2
Co	61,1	62,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cr	10,4	8,5	5,7	4,9	27,2	29,6	10,2	11,1
Cu	40,5	42,8	3,4	3,0	1,8	2,2	4,1	4,1
Ga	29,7	30,0	21,8	22,0	6,5	6,2	20,4	20,9
La	12,1	15,6	6,9	6,3	24,3	29,1	29,1	33,9
Mo	0,8	0,9	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,3
Nb	16,0	16,1	17,1	17,0	9,5	9,4	10,5	10,4
Nd	40,2	35,9	6,1	9,1	16,2	17,7	36,0	31,5
Ni	29,1	27,1	0,6	<1	7,1	6,5	3,1	3,3
Pb	1,1	0,6	12,6	12,7	11,6	11,8	30,9	31,7

Tab. 4: Spurenelementgehalt in ppm

Sample	PCH_A	PCH_B	LGN_A	LGN_B	AQU_A	AQU_B	HGR_A	HGR_B
Rb	1,8	1,9	342,7	344,5	129,3	128,9	345,1	344,9
Sc	59,7	60,7	3,4	3,7	3,7	3,4	2,4	3,1
Sn	<1	<1	14,9	12,5	0,7	1,0	7,5	7,3
Sr	63,5	63,1	9,2	9,3	123,6	122,6	79,8	79,4
Ta	0,0	<1	2,3	2,0	<1	1,0	0,0	0,0
Th	0,8	1,8	6,8	6,1	5,1	4,3	29,4	27,7
U	1,6	0,3	1,6	1,3	5,3	4,5	9,4	9,6
V	452,9	450,2	<1	<1	38,8	40,3	9,1	9,0
W	6,4	5,3	3,5	4,4	<1	1,3	0,0	0,1
Y	90,8	91,3	22,3	22,3	24,0	23,8	14,6	14,3
Zn	180,7	179,6	40,1	41,3	22,9	23,3	86,8	85,4
Zr	136,1	137,9	104,8	104,1	219,8	229,8	183,3	186,7

Die Tab. 5 zeigt eine Gegenüberstellung des Gesteinschemismus basierend auf RFA und RDA Daten. Für die Berechnung des Chemismus aus den RDA-Ergebnissen wurden die chemischen Analysen der einzelnen Mineralphasen dem „Handbook of Mineralogy“ [ANTHONY et al. 2003] entnommen. Durch die nicht erfassten quantitativen chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Mineralphasen des PCH, sind die berechneten Fe_2O_3 -Gehalte der RDA-Aufnahme zu niedrig. Weitere Fehler die nicht vollständig auskorrigiert werden

konnten, sind die starken Textureffekte bei den Fe-haltigen Phasen des PCH, die zu niedrigeren Messergebnissen führen.

Tabelle 5: Gegenüberstellung RFA und RDA Ergebnisse

Methode	RDA	RFA	RDA	RFA	RDA	RFA	RDA	RFA	RDA	RFA
Probe	LGN	LGN_mit- tel	AQU	AQU_mit- tel	PCH	PCH_mit- tel	HGR	HGR_mit- tel	RDA	RFA
SiO ₂	77,6	75,96	82	80,46	51,5	41,60	76,5	71,69		
TiO ₂		0,09		0,58	3,6	5,04		0,29		
Al ₂ O ₃	14,7	13,09	11	8,51	12,9	12,44	13,9	14,85		
Fe ₂ O ₃		1,33		2,77	11,5	25,00	1,9	1,81		
MnO		0,02		0,03		0,33	0,04	0,03		
MgO		0,64		0,47	6,6	2,90		0,52		
CaO	1,2	0,31	0,2	0,94	6	7,06	0,31	0,83		
Na ₂ O	0,2	2,50	0,1	1,24	4,3	3,56	3,69	2,89		
K ₂ O	0,7	4,59	0,7	3,58		0,05	3,24	5,45		
P ₂ O ₅		0,16		0,06		0,94		0,22		
LOI	1	1,11	1	0,84	2,95	1,35	0,9	0,73		
sum	95,4	99,78	95	99,45	99,35	100,25	100,48	99,31		

3.1.5 Bestimmung der Wasseraufnahme und Dichte

Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte in Anlehnung an die ÖNORM EN 13755.

Die Probenkörper sind würfelförmig mit einer Kantenlänge von 50 ± 5 mm diamantgesägt. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen liegt zwischen $0,10 \text{ mm}^{-1}$ und $0,13 \text{ mm}^{-1}$.

Vor der Prüfung wurden die Proben bei $70 \pm 5^\circ\text{C}$ zur Massenkonstanz getrocknet. Die Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) erfolgte in einem Exsikkator. Die Probenkörper sind auf 0,01 g genau gewogen und separat in Bechergläser eingesetzt worden.

Zuerst wurde Leitungswasser mit einer Temperatur von $(20 \pm 10)^\circ\text{C}$ bis zur halben Höhe des Probenkörpers hinzugefügt. Nach einer Stunde ist der Wasserspiegel auf dreiviertel der Probenhöhe aufgefüllt worden. Zwei Stunden später wurde der Probenkörper 25 mm mit Wasser überdeckt.

Nach 48 Stunden ist der Probenkörper aus dem Wasser entnommen, mit einem Tuch trocken gewischt und innerhalb einer Minute auf 0,01 g genau gewogen worden

Dieser Vorgang wurde alle 24 Stunden durchgeführt bis der Probenkörper Massenkonstanz erreichte. Wenn die Differenz zwischen zwei aufeinander folgenden Wägungen nicht mehr als 0,1 % der Masse des Probenkörpers betrug, wurde die Massenkonstanz angenommen. Die Tab. 6 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Wasseraufnahme.

Probe	Durchschnittliche Wasseraufnahme [%]	Durchschnittliche Dichte [g/cm^3]
Herschenberger Granit	0,27	2,63
Luserna Gneis	0,39	2,65
Alta Quarzit	0,06	2,67
Pannonia Chloritschiefer	0,32	3,04
China Granit G603	0,31	2,61

3.2 Physikalische Behandlung

Bei der physikalischen Behandlung werden die Proben auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt, wobei die Verweildauer im Ofen variiert wird. Ein singulärer Vorversuch zeigte, dass eine Verwandlung des grünlichen AQU in ein goldglänzendes Gestein bei ca. 900°C möglich ist. Die Verfärbung entsteht durch die Änderung der Wertigkeit des Eisens im Muskovit. Leider tritt mit dem Farbwechsel auch eine Verschlechterung der Biegefestigkeit des Gesteines von 30% ein. Makroskopisch entstehen Risse im Gestein und es kommt zu einer Abplatzung der glimmerreichen Lagen.

Die Hauptaufgabe besteht darin, den grünlich aussehenden Gesteinen (AQU, LGN und PCH) unter kontrollierten Bedingungen einen braunen bzw. goldenen Farbton zu verleihen. Nun gilt es zu ermitteln, ob es möglich ist, dem Stein einen anderen Farbton zu verleihen, ohne seine mechanischen Eigenschaften stark zu verschlechtern. In erster Linie wurde versucht, die Gesteine bei geringeren Temperaturen, jedoch über einen längeren Zeitraum zu tempern. Weiters wurden auch Versuche mit Vorbehandlung der Proben mit diversen Säuren und Salzen durchgeführt, die jedoch in Kapitel 3.3 (Chemische Behandlungen) diskutiert werden.

1. Versuchsreihe:

Um die Auswirkungen einer Vorbehandlung des Gesteins mit Säure sichtbar zu machen, wurde die Hälfte einer Gesteinsplatten mit 35 °C warmer 15 %-iger HCl gereinigt. Die Aufheizung der Salzsäure erfolgte am Sandbad. Die Proben blieben für ca. 15 Minuten in der Salzsäure.

Nach der Säurebehandlung wurden die Platten 30 Minuten mit dest. H₂O auf einer Heizplatte ausgekocht.

Anschließend wurden sie im Ofen für 2,5 Stunden bei 500°C erhitzt (unter Luft). Sobald die Gesteinsplatten während des Abkühlvorgangs 380°C erreichten, wurden sie aus dem Ofen genommen.

2. Versuchsreihe:

Das Probenmaterial wurde ohne Vorbehandlung in den kalten Ofen gelegt und bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt. Eine Aufheizrate von 7°C/min. wurde bei allen Versuchen verwendet. Die Entnahme der Proben aus dem Ofen erfolgte im abgekühlten Zustand (ca. 30°C).

Die Tab. 6 zeigt eine Übersicht mit der maximalen Temperatur und Verweildauer der einzelnen Gesteine im Ofen.

Tab. 6: Versuchsreihe 2

Probenbezeichnung	max. Temp. [°C]	Verweildauer [h]
HGR01T	500	2,5
HGR02T	400	2,5
HGR03T	300	2,5
PCH01T	500	2,5
PCH04T	700	2,5
PCH03T	800	2,5
AQU01T	500	2,5
AUQ03T	700	48
AQU02T	800	48
LGN01T	500	2,5
LGN03T	700	2,5
LGN02T	800	2,5

Um die Veränderung des Gesteines bei thermischer Beeinflussung näher zu untersuchen, wurde eine Thermogravimetrie der Gesteine durchgeführt. Nähere Informationen zu diesem Verfahren und die Ergebnisse sind in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Weiters wurde die Biegefestigkeit der getemperten Granite des Typs Herschenberger überprüft und mit dem vorhandenen Datenblatt verglichen. Diese Prüfung wurde mit Kooperation der TU Wien durchgeführt.

3.3 Chemische Behandlung

Die chemische Behandlung beinhaltet vorwiegend die Färbeprozesse die seit dem 18. Jhdt. für das Achatfärben eingesetzt werden. Die Achatfärbemethoden beruhen auf zwei Verfahren mit anorganischen Lösungsmitteln. Zum einem durch „Komplexbildung“: hier lässt man in den Stein zwei Lösungen nacheinander eindringen, die in den Poren des Steines einen wasserunlöslichen Komplex (Niederschlag) bilden.

Die andere Methode erreicht die gewünschte Farbe über „Oxidbildung“. Dabei wird der Stein in Lösungen von Metallsalzen getaucht und anschließend erhitzt um das gelöste Metall in einen anderen Verbindungszustand zu überführen.

Bei den angeführten Versuchsreihen wurden die Proben mit Wasser und Unterstützung des Ultraschallbades gereinigt.

Versuchsreihe 1: Gelbfärbung mit Salpetersäure

Versuchsordnung von Proben: *HGR01S*, *PCH01S*, *AQU01S*, *LGN01S*

Die Probe wurde für 35 Minuten in 65 %-ige Salpetersäure gelegt. Anschließend wurden sie mit heißem destilliertem H₂O für 10 Minuten behandelt und bei 150°C im Trockenschrank getrocknet.

Versuchsreihe 2: Blaufärbung mit Blutlaugensalz und Eisensulfat

Die beständigen Blutlaugensalze sind ungiftige Durchdringungskomplexe, die erst mit starken Säuren Blausäure abspalten. Jedoch durch unsachgemäßen Umgang z.B. Einwirkung von Säuren und erhöhter Temperatur kann sich ebenfalls die giftige Blausäure bilden.

Der Stein wird zunächst in eine gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) gebracht und anschließend in Eisenvitriol (wasserhaltiges Eisensulfat). Die farbgebende Substanz ist der sich bildende Eisen(III) Hexacyanoferrat (II)-Komplex auch bekannt unter den Namen „Berliner Blau“ $\text{Fe}^{2+} [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} (\text{CN})_6]_3$. Dieser Komplex kristallisiert in der Raumgruppe Fm-3m [WEISER, 1941, ICSD #77340].

Die Fe^{3+} -Atome (rot) und Fe^{2+} (blau) sind beide oktaedrisch von 6 CN^{1-} - koordiniert.

In der Mitte der Elementarzelle befindet sich ein weiteres Fe^{3+} -Atom (Abb. 18).

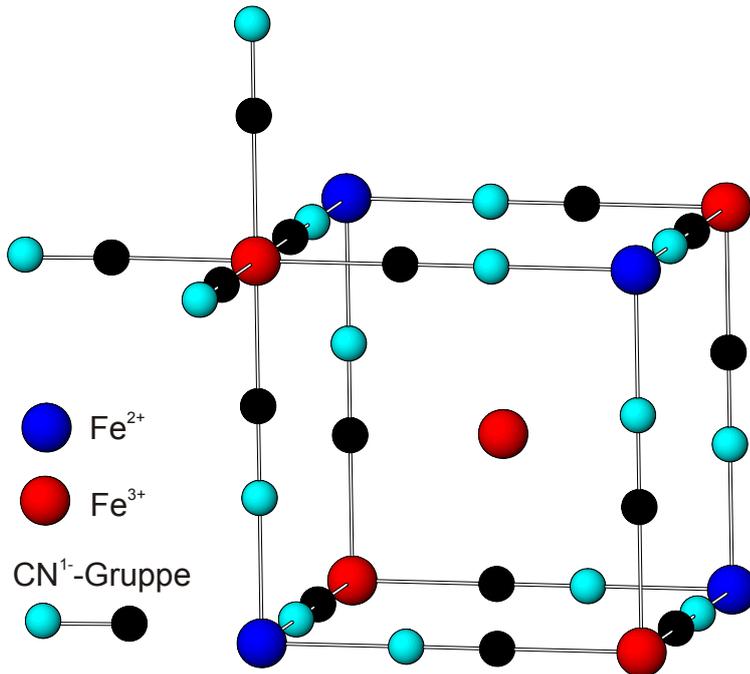


Abb. 18: „Berliner Blau“ Komplex

Folgende Parameter wurden bei den Versuchsreihen verändert: Art der Lösung (rotes/gelbes Blutlaugensalz in Kombination mit Eisen (II)/(III)-Sulfat/Nitrat), Konzentration der Lösungen, Einwirkdauer, Temperatur der Lösungen, Vortemperatur, Verwendung des Ultraschallgerätes während des Tränkens mit verschiedenen Frequenzen.

Bei den ersten Versuchen wurden die Proben: *HGR02S*, *PCH02S*, *AQU02S*, *LGN02S* mit warmer 10 %-iger HCl gereinigt. Die Aufheizung der Salzsäure erfolgte im Sandbad. Die Proben verblieben für ca. 10 Minuten in der Salzsäure. Nach der Säurebehandlung wurden die Platten 30 Minuten im Wasser ausgekocht, und anschließend 1 Stunde bei 150°C im Trockenschrank getrocknet.

Die restlichen Proben wurden ohne Vor- und Nachbehandlung dem Färbeprozess unterzogen. Die unten angeführte Tab. 7 zeigt eine Übersicht der einzelnen Versuche mit „Berliner Blau“. Die Tabelle ist wie folgt aufgebaut (von links): Probenbezeichnung, Vortemperatur, Art der ersten Lösung mit Konzentrationsverhältnis, Verweildauer in der ersten Lösung, Temperatur des Ultraschallbades (USB), Art der zweiten Lösung mit Konzentrationsverhältnis, Verweildauer in der zweiten Lösung, Temperatur des Ultraschallbades.

Die letzte Spalte weist auf die Funktion und die Frequenz des Ultraschallbades hin. Die Sweep Funktion dient für eine optimierte Schallfeldverteilung durch Frequenzmodulation.

Tab. 7: Übersicht der Versuche „Berliner Blau“

Probe	Temp.	Säure 1	Zeit	USB	Säure 2	Zeit	USB	Funktion
HGR02S	500°C	84 g rotes Blutlaugensalz 0,4 l Wasser	6 Tage	ohne	400 g Eisen(III)-Sulfat 1 l Wasser	1 Tag	ohne	
HGR03S	500°C	84 g rotes Blutlaugensalz 0,4 l Wasser	40 min.	35°C	400 g Eisen(III)-Sulfat 1 l Wasser	6 Tage	ohne	
HGR04S		94 g gelbes Blutlaugensalz 0,3 l Wasser	30 min.	50°C	Eisen(III)-Nitrat	30 min.	50°C	Normal 37 kHz
HGR05S		Eisen(III)-Nitrat	30 min.	50°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	50°C	Normal 37 kHz
HGR13S	300°C	625 g gelbes Blutlaugensalz 1,8 l Wasser	1 Std.	kalt	585 g Eisen(III)-Sulfat 1,5 l Wasser	1 Std.	kalt	
HGR14S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	3,5 Std.	ohne	Eisen(III)-Sulfat	2Std.	ohne	
HGR15S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	Eisen(III)-Sulfat	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz
HGR16S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	810 g Eisen(II)-Sulfat 2 l Wasser	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz
HGR17S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	250 g Eisen(III)-Nitrat 1l Wasser	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz
HGR18S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	Eisen(III)-Sulfat	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz
HGR19S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	Eisen(III)-Nitrat	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz
HGR20S	500°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	Eisen(III)-Sulfat	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz
HGR21S	500°C	gelbes Blutlaugensalz	1 Std.	50°C	Eisen(III)-Nitrat	1 Std.	50°C	Normal 37 kHz

Fortsetzung Tab. 7

Probe	Temp.	Säure 1	Zeit	USB	Säure 2	Zeit	USB	Funktion
HGR24S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Sweep 37 kHz
HGR25S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Normal 37 kHz
HGR26S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Normal 25 kHz
HGR27S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Normal 45 kHz
HGR28S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Sweep 37 kHz
HGR29S	300°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Sweep 45 kHz
HGR34S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Eisen(III)- Sulfat	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR35S	400°C	rotes Blutlaugensalz 250g/l	1 Std.	60°C	Eisen(III)- Sulfat 400g/l pH~0,5	30 min.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR36S	400°C	rotes Blutlaugensalz 250g/l	1 Std.	60°C	Eisen(II)- Sulfat 400g/l pH~2,9	2 Std.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR37S	300°C	rotes Blutlaugensalz 205g/l	2 Std.	60°C	Eisen(II)- Sulfat 400g/l	1 Std.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR38S	300°C	rotes Blutlaugensalz 250g/l	1 Std.	60°C	Eisen(II)- Sulfat 400g/l	2 Std.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR39S	300°C	rotes Blutlaugensalz 250g/l	1 Std.	60°C	Eisen(III)- Sulfat	2 Std.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR40S	400°C	rotes Blutlaugensalz 250g/l	1 Std.	60°C	Eisen(III)- Sulfat	1 Std.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR41S	400°C	rotes Blutlaugensalz 250g/l	2 Std.	60°C	Eisen(II)- Sulfat	1 Std.	60°C	Sweep 25 kHz
HGR42S	300°C	gelbes Blutlaugensalz 250g/l	1 Std.	60°C	Eisen(II)- Sulfat	1 Std.	60°C	Sweep 25 kHz

Fortsetzung Tab. 7								
Probe	Temp.	Säure 1	Zeit	USB	Säure 2	Zeit	USB	Funktion
HGR45S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	5 min.	40°C	Eisen(II)-Sulfat	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR46S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	ohne	Eisen(II)-Sulfat	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR47S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	30 min.	40°C	Einen(II)-Sulfat WW	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR48S	400°C	gelbes Blutlaugensalz WW	5 min.	40°C	4x Einen(II)-Sulfat WW	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR49S	400°C	gelbes Blutlaugensalz Papier		40°C	Einen(II)-Sulfat WW	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR50S	400°C	gelbes Blutlaugensalz WW		40°C	Einen(II)-Sulfat WW	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz
HGR52S	400°C	gelbes Blutlaugensalz	5 min.	40°C	4xEisen(II)-Sulfat WW	30 min.	40°C	Sweep 25 kHz

Versuchsreihe 3: Färbung durch diverse Metallsalzverbindungen

Der Stein wird in eine Metallsalzlösung getaucht und anschließend kräftig (300-400°C) erhitzt. Durch Verwendung verschiedener Metallionen und deren Kombination ist es möglich, eine breite Palette von Farbtönen zu erhalten. Als Ausgangssubstanz wurden Nitrate von Übergangsmetallen verwendet. Vorteile dieser Nitrate sind die gute Wasserlöslichkeit und die relativ günstigen Anschaffungskosten. Die Einbringung der Lösung in das Gestein ist durch verschiedene Verfahren möglich. Einerseits werden die Platten in die Lösung eingetaucht, andererseits reicht oft nur das Aufpinseln der Lösung auf eine erwärmte Fliese aus. Mit Hilfe des Ultraschallbades wird der Eindringvorgang infolge Kavitation an Festkörperoberflächen beschleunigt. Die Tab. 8a zeigt die einzelnen Versuche mit den unterschiedlichen Parametern und Verwendung des USB, Tab. 8b listet Versuchsreihen ohne Verwendung des USB.

Tab. 8a: Übersicht der Versuche Metallsalzverbindungen mit USB

Probe	Temp.	Säure	Zeit	USB	Temp.	Zeit	Funktion USB
HGR06S	300°C	376 g Fe(III)-Nitrat 440 g Wasser	30 min.	35°C	300°C	3,5 Std.	Normal / 37kHz
HGR07S	300°C	376 g Fe(III)-Nitrat 440 g Wasser	30 min.	35°C	300°C	5,25 Std.	Normal / 37kHz
HGR08S	300°C	142 g Cr(III)-Nitrat 393 g Wasser	30 min.	kalt	300°C	1,5 Std	Normal / 37kHz
HGR09S	300°C	75 g Ni-Nitrat 428 g Wasser	30 min.	kalt	300°C	1,5 Std.	Normal / 37kHz
HGR10Sa	300°C	Co-Nitrat	60 min.	kalt	300°C	25 min.	
HGR10Sb		Co-Nitrat	60 min.	kalt	300°C	25 min.	
HGR11S	300°C	318 g Cr(III)-Nitrat 392 g Wasser	60 min.	kalt	300°C	1,5 Std.	Normal / 37kHz
HGR30S		Co-Nitrat konz.	30 min.	40°C	220°C	12h	Sweep / 37 kHz
HGR31S		Co-Nitrat konz.	3 Std.	ohne	300°C	30min.	
HGR32S		Co-Nitrat konz.	1 Std.	kalt	300°C	30min.	Sweep / 37 kHz
Co1		Co-Nitrat 1000g/L	10 min.	40°C	400°C		Sweep / 25 kHz
Co2	400°C	Co-Nitrat 1000g/L	10 min.	40°C	400°C		Sweep / 25 kHz

Tab. 8b: Übersicht der Versuche Metallsalzverbindungen ohne USB

Probe	Temp.	Säure	Auftragung	Lösungs-temperatur	Temp.	Zeit
HGR59Co	400°C	Co-Nitrat konz.	aufpinseln	25°C	400°C	120 min.
HGR60Co	400°C	Co-Nitrat konz.	aufpinseln	25°C	400°C	120 min.
HGR61Co	400°C	Co-Nitrat konz.	aufpinseln	25°C	400°C	120 min.
FeMn1	150°C	4g Fe(II)-Nitrat 0,25g Mn(II)_Nitrat 7g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	30 min.

Fortsetzung Tab. 8b

Probe	Temp.	Säure	Auftragung	Lösungstemperatur	Temp.	Zeit
CuAl1	250°C	1,2g Cu-Nitrat 3,8g Al-Nitrat 5,8g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	60 min.
Cu1	250°C	4,8g Cu-Nitrat 7g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	60 min.
MnMg1	250°C	2,5g Mg-Nitrat 2,5g Mn-Nitrat 6,7g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	60 min.
CaMn1	200°C	2,36g Ca-Nitrat 2,98g Mn-Nitrat 6,7g Wasser	aufpinseln	25°C	350°C	30 min.
Mn1	250°C	5g Mn-Nitrat 6,7g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	30 min.
HGR64C o		1000g/L Co-Nitrat	aufpinseln	25°C	400°C	30 min.
FeMn2	250°C	4g Fe(II)-Nitrat 0,7g Mn(II)-Nitrat 7g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	60 min.
FeMn3	250°C	4g Fe(II)-Nitrat 1,25g Mn(II)-Nitrat 5g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	60 min.
ZnFe1	250°C	4g Fe(II)-Nitrat 1,5g Zn-Nitrat 5g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	30 min.
Fe1	250°C	8g Fe-Nitrat 6,7g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	30 min.

Fortsetzung Tab. 8b

Probe	Temp.	Säure	Auftragung	Lösungstemperatur	Temp.	Zeit
AlCo1	250°C	7,4g Al-Nitrat 2,9g Co-Nitrat 10g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	90 min.
FeAlCo1	250°C	3,7g Al-Nitrat 2,9g Co-Nitrat 4g Fe(II)-Nitrat 10g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	90 min.
ZnCo1	250°C	6g Co-Nitrat 0,6g Zn+HNO ₃ 10g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	90 min.
FeCo1	300°C	3g Co-Nitrat 8g Fe(II)-Nitrat 10g Wasser	aufpinseln	25°C	400°C	

Bei der Rotfärbung mit Eisen(III)-Nitrat ist die farbgebende Substanz Eisenoxid. Zunächst wird der Stein in Eisennitratlösung eingelegt, anschließend kräftiges Erhitzen soll zu einem roten Farbeindruck führen. Durch variable Handhabung der technischen Abwicklung lassen sich verschiedene Rottöne erreichen.

Um eine Grünfärbung der Gesteine zu erzielen werden diese in Chromsalzlösung getränkt und anschließend gebrannt.

Nickelnitratlösung und kräftiges Erhitzen sollen zu gleicher Färbung führen [SCHUMANN, 2000].

Versuchsreihe 4: Braunfärbung durch Zuckerlösung mit Eisen(III)-Sulfat

Die Braunfärbung durch Zucker ist in der Lebensmittelindustrie ein weit verbreitetes Verfahren. Bei dem Begriff Zucker handelt es sich um den Doppelzucker Saccharose mit der Summenformel C₁₂H₂₂O₁₁ (Abb. 19).

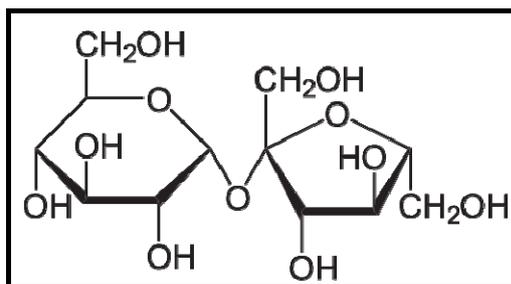


Abb. 19: Saccharose aus wikipedia.org

Die durch Erhitzen des Zuckers entstehenden Farbstoffe unterscheidet man bisweilen zwischen Karamell, hergestellt durch bloßes Erhitzen von Zucker auf 150-200°C, und Zuckercouleur, hergestellt durch Erhitzen von Zucker unter gleichzeitigem Zusatz von Beschleunigern [EBERMANN, 2008].

Bei dem Zuckercouleur handelt es sich dabei um dunkelbraun bis schwarz gefärbte Substanzgemische, die durch Anwendung von unterschiedlichen „Beschleunigern“ verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen [DROSS *et al.* 1987]. Die Reaktion, die bei dem Färbeprozess abläuft, ist mir der „Maillard-Reaktion“ vergleichbar. Nähere Informationen über nichtenzymatische Bräunungsreaktionen, findet man im Lehrbuch „Lebensmittelchemie und Ernährung“ von [EBERMANN *et al.* 2008, Kapitel 17], zu finden.

Versuchsreihe 5: Färbung mit Epoxidharz und Pigment (blau und lumineszierend)

Für den Versuch wurden polierte Granit-Fliesen (10 x 10 x 1 cm) des Typs Herschenberger verwendet. Das Probenmaterial wurde bei 400°C vorgetempert.

Als Epoxidharz wurde Araldit 2020A und der dazugehörige Härter Araldit 2020B verwendet. Das blaue Farbpigment trägt die Bezeichnung Bluedye, das lumineszierende Epodye.

Um eine Färbung zu erzielen wurden 20 g Harz mit 2 Spatelspitzen (~200 mg) Pigment sorgfältig vermischt. Danach wurden 6 g Härter eingerührt. Um die Viskosität des Gemisches zu verringern erfolgte die Zugabe des Härters im warmen Zustand. Das gefärbte Epoxidharz wurde auf eine vorgewärmte Granitfliese (70°C) großzügig aufgetragen und für 5 Minuten in eine Vakuumkammer gelegt. Nach der Aushärtung musste die überschüssige Harzschicht abpoliert werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Physikalische Behandlung

4.1.1 Makroskopische Beschreibung

Der erwünschte goldbraune Farbton bei Alta Quarzit wurde nur bei einer Temperatur von 800°C erreicht. Eine längere Verweildauer (48 Stunden) im Ofen bei niedriger Temperatur (550°C) erbrachte nicht das gewünschte Ergebnis (Abb. 20). Leider wird die mechanische Stabilität des Gesteins bei 800°C deutlich herabgesetzt. Es kommt zu einer Abplatzung der glimmerreichen Lagen.

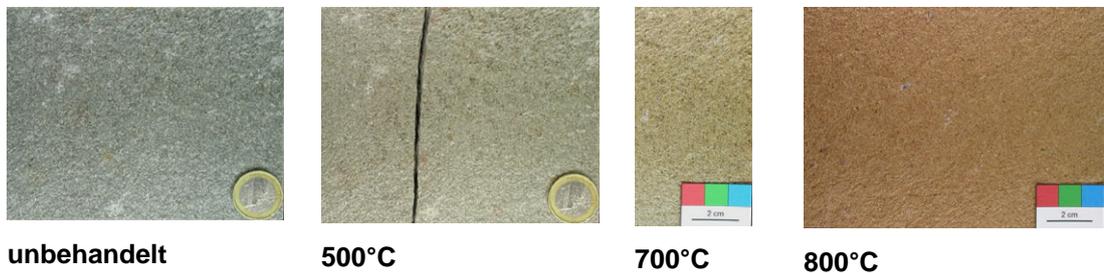


Abb. 20: Alta Quarzit

Bei der Probe Luserna Gneis wurde ebenfalls ein Temperaturbereich von 500°C bis 800°C gewählt. Auch in diesem Fall tritt die goldbraune Verfärbung der Glimmer erst bei 800°C ein. Bei niedriger Temperatur (550°C) und längerer Verweildauer (48 Stunden) kommt es jedoch zu einem leichten goldbraunen Gesamteindruck des Gesteins (Abb. 21).

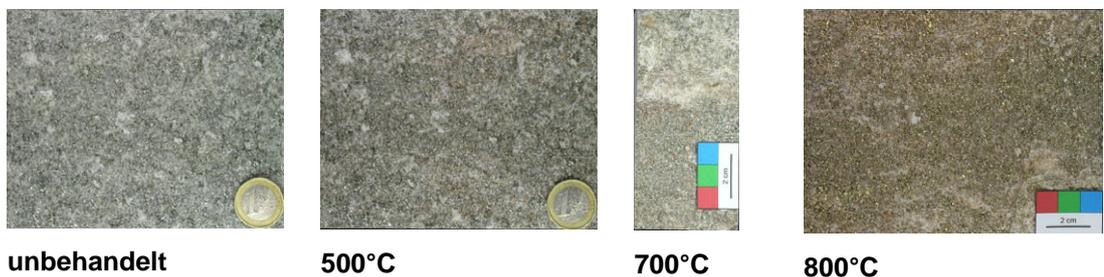


Abb. 21: Luserna Gneis

Der Pannonia Chloritschiefer wurde Temperaturen von 400°C und 800°C ausgesetzt (Abb. 22).

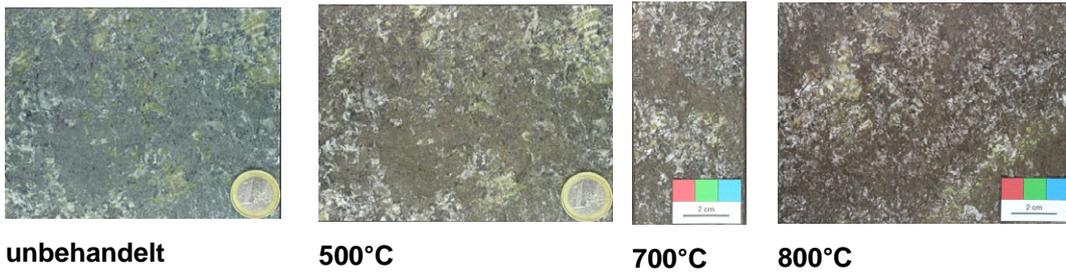


Abb. 22: Pannonia Chloritschiefer

Der gewünschte braune Farbton wurde bei höheren als auch bei niedrigeren Temperaturen (550°C) mit längerer Expositionszeit (48 Stunden) erreicht. Versuche mit dem Herschenberger Granit zeigten eine Aufhellung des Gesteins. Das Gestein wurde zwischen 300°C und 500°C behandelt (Abb. 23).

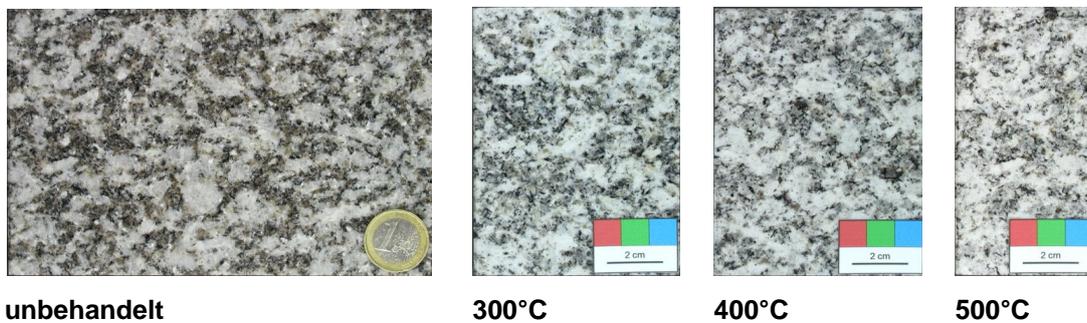


Abb. 23: Herschenberger Granit

Die Ursache des Aufhellens des Gesteines wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht und wird in Kapitel 4.1.4 abgehandelt.

4.1.2 Mikroskopische Beschreibung

Durch die thermische Behandlung der Gesteine kommt es zu einer Rissbildung in den einzelnen Mineralphasen (Abb. 25). Dadurch wirkt das Gesamterscheinungsbild des Gefüges viel feinkörniger im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Abb. 24).

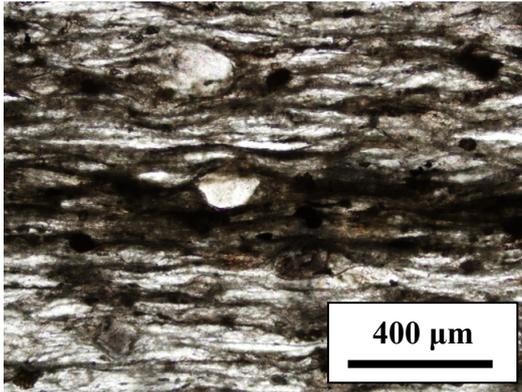


Abb. 24: Alta Quarzit,
Unbehandelte Probe

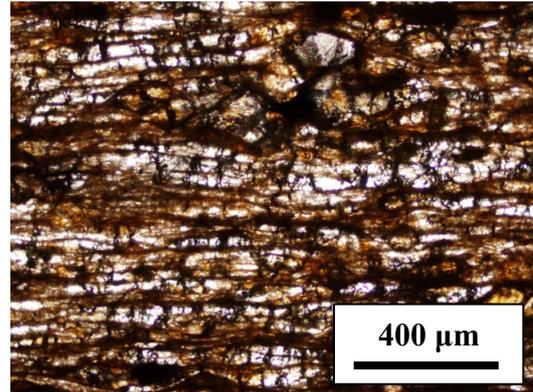


Abb. 25: Alta Quarzit,
Probe bei 800°C

Beim Herschenberger Granit kommt es zu vermehrter Rissbildung im Quarz (Abb. 26). Dies kann durch die zahlreichen Flüssigkeitseinschlüsse, die bei erhöhter Temperatur zerstört werden, hervorgerufen werden (Abb. 27).

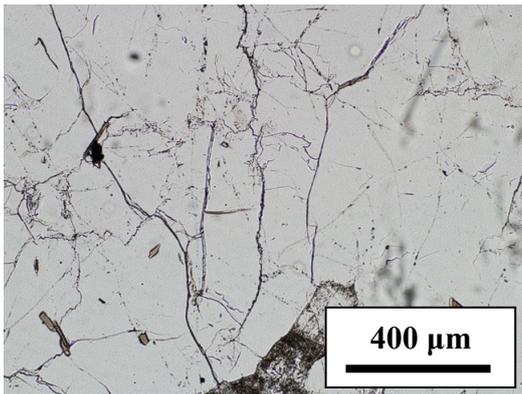


Abb. 26: Herschenberger Granit,
Probe bei 400°C

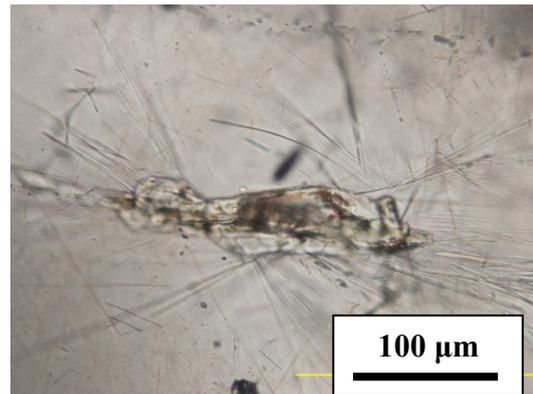


Abb. 27: Herschenberger Granit,
Probe bei 400°C

4.1.3 Thermogravimetrie

Bei der statischen Thermogravimetrie wird die Probe auf eine konstante Temperatur gebracht. Während der Aufheizrate wird der Wasser- bzw. Glühverlust der Probe aufgezeichnet.

Die Untersuchungen erfolgten an einer Mettler „DSC821e“ unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25° bis 1100°C. Die Ergebnisse liefern den Gewichtsverlust aller im Gestein enthaltenen Minerale, wobei die Glimmer den höchsten Beitrag dazu leisten.

Der HGR zeigt einen ersten Gewichtsverlust (GwV) von -0,28 % zwischen ca. 300°C und 600°C (Abb. 28). Der höchsten GwV von -0,5 % findet in einem Bereich von 600°C und 1000°C statt. Somit ergibt sich ein Glühverlust (GV) von -0,78 %.

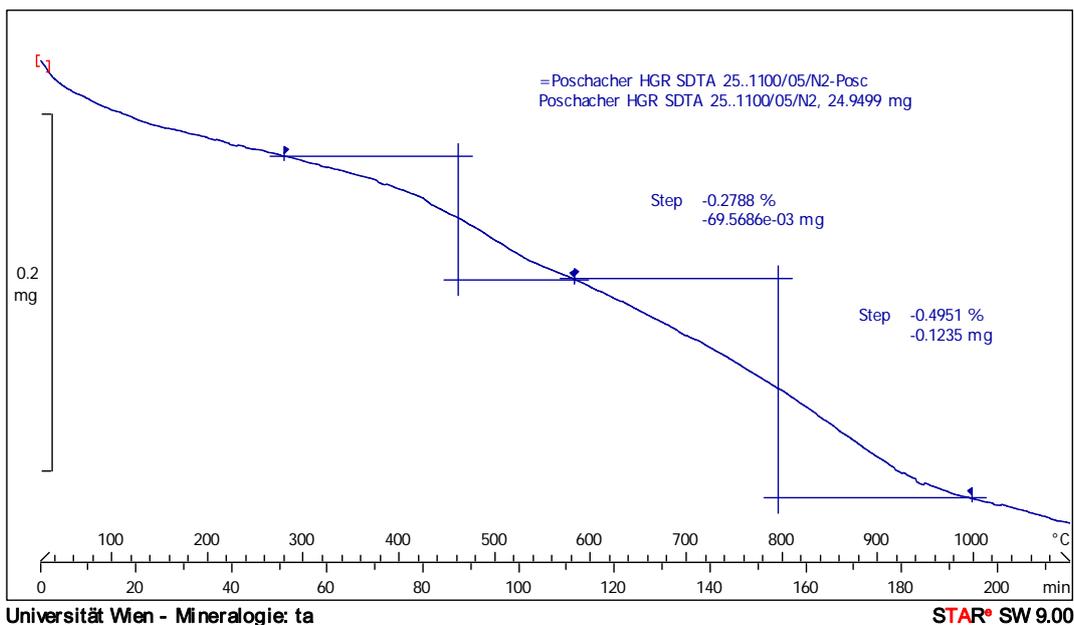


Abb. 28: Herschenberger Granit

Den größten GwV zeigt der PCH zwischen einer Temperatur von 400°C und 600°C (Abb. 29). In diesem Bereich verliert er -1,27 % seiner Masse. Ein kleiner GwV ist sogar noch bei 950°C zu erkennen.

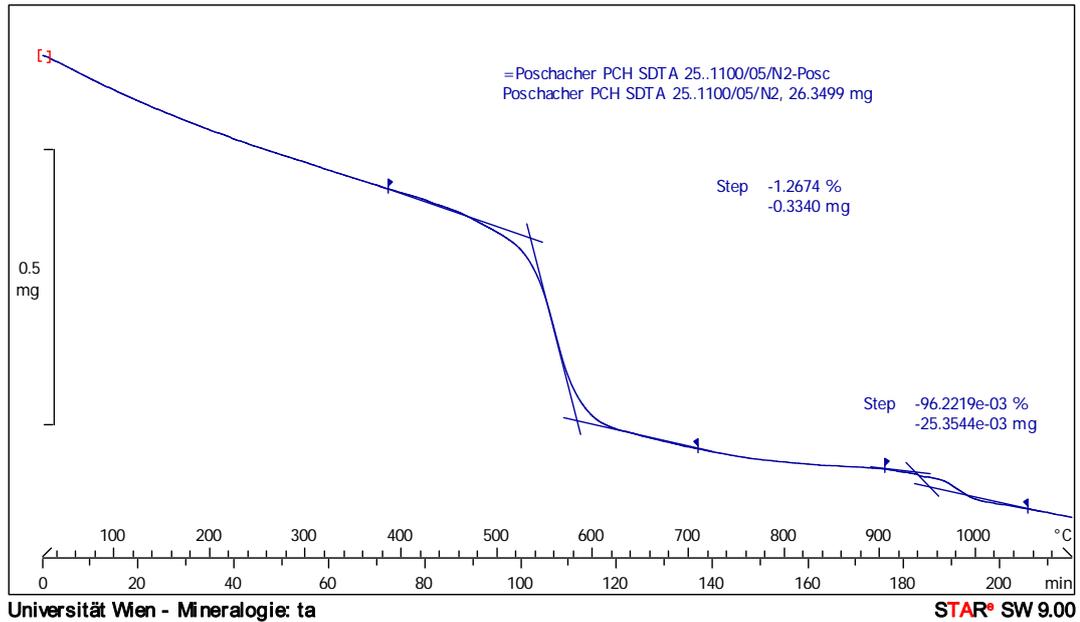


Abb. 29: Pannonia Chloritschiefer

Bei dem AQU erfolgte die Gewichtsabnahme in drei Stufen (Abb. 30). Die größte Abnahme findet bei 500°C statt und beträgt -0,32 %. Zwischen 650°C und 800°C ist ein Verlust von -0,32 % zu verzeichnen. In einem Temperaturbereich zwischen 800°C und 950°C steigt sein GV auf -0,98 % an.

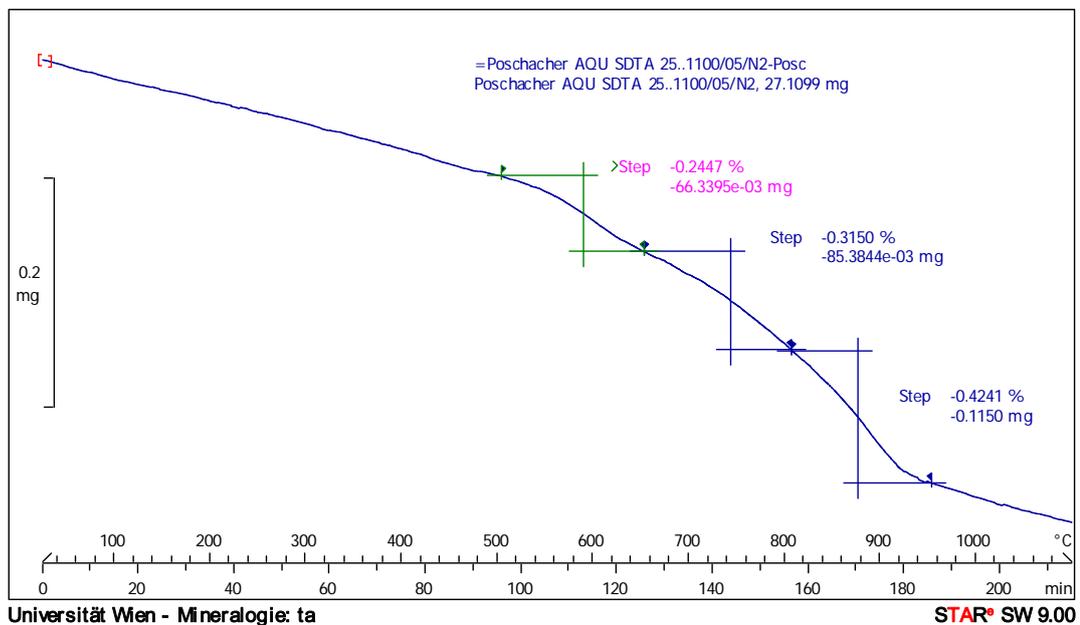


Abb. 30: Alta Quarzit

Der LGN zeigt einen kontinuierlichen GwV zwischen 300°C und 1050°C mit einem GV bei 1050°C von -0,93 % (Abb. 31).

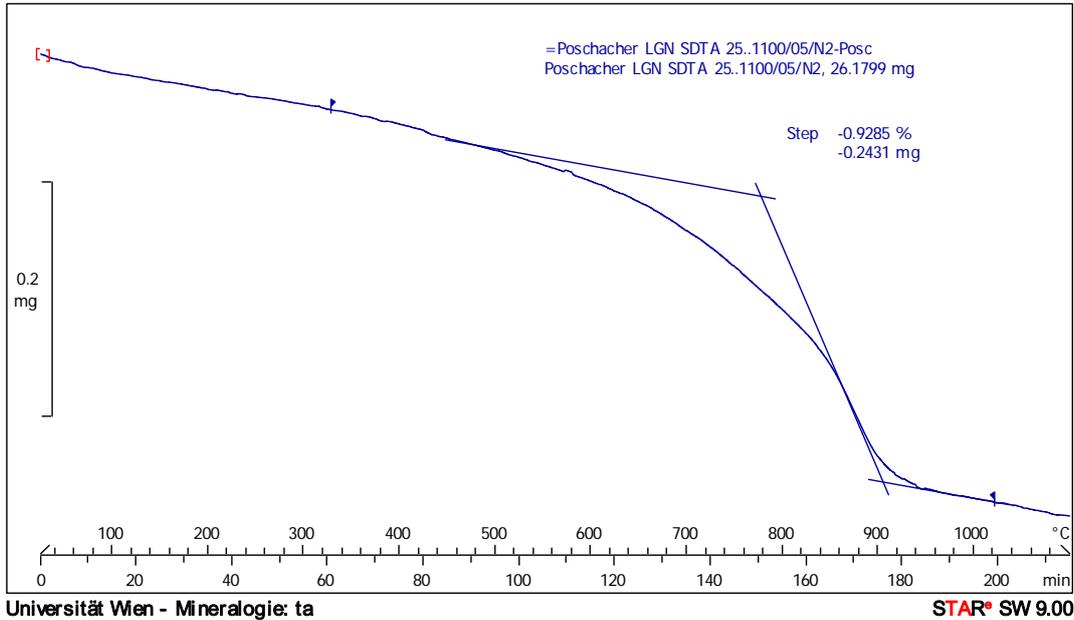


Abb. 31: Luserna Gneis

Die unten angeführte Tab. 9 gibt einen Überblick über die einzelnen GV der Gesteine. Nach der Thermischen Analyse wurden die Proben mittels RDA untersucht. Folgende Mineralphasen wie Muskovit, Biotit, Chlorit und Magnetit, die in der ursprünglichen Probe vorhanden sind, konnten nach der thermischen Behandlung nicht mehr identifiziert werden. Den größten Beitrag zum Gewichtsverlust liefern dabei die Glimmer.

Tab. 9: Glühverluste der einzelnen Proben				
	HGR	PCH	AQU	LGN
erster GwV bei	300°C	400°C	500°C	300°C
GV bei 1050°C	0,28 %	1,27 %	0,98 %	0,93 %
neue Phasen		Hämatit		
stabile Phasen		Quarz		
	Quarz Feldspat	Feldspat	Quarz	Quarz
		Titanit	Feldspat	Feldspat
		Epidot		
		Aktinolith		
nicht stabile Phasen	Muskovit	Chorit	Muskovit	Muskovit
	Biotit	Magnetit		
	Feldspat			

4.1.4 IR-Spektroskopie

Bei dieser Methode werden einzelne Molekülgruppen durch IR-Strahlung in Schwingung versetzt und verursachen in einem Energiebereich von 200 bis 4000 cm^{-1} eine Absorption. Typisch für Glimmer sind OH-Banden bei einer Wellenzahl von

3600 cm^{-1} . Sowohl die unbehandelten als auch die getemperten Proben zeigten diese Extinktion (engl. Absorbance) im vorher erwähnten Energiebereich.

Bei dem Probenmaterial handelt es sich um den „Herschenberger Granit“ (HGR) von Niederösterreich und einen norwegischen Glimmerschiefer/-gneis mit der Handelsbezeichnung „Alta Quarzit“ (AQU). Der HGR wurde bei einer Temperatur von 500°C und der AQU bei 800°C , beide unter Luftatmosphäre, behandelt. Durch die Temperung des „Herschenberger Granites“ bei 500°C kommt es zu einer Aufhellung von Quarz und Feldspat (Abb. 32a, b). Mittels der IR-Spektroskopie sollte untersucht werden, ob die Veränderung des Farbeindrucks durch Ausheilung von Defekten oder durch Rissbildung hervorgerufen wird. Der HGR besteht aus Quarz, K-Feldspat, Plagioklas, Biotit und Muskovit (Serizit). Der AQU verliert durch die hohe Temperatur sein grünliches Aussehen und wird goldbraun (Abb. 33a, b). Das Gestein besteht vorwiegend aus Quarz, Feldspat und Fe-haltigem Muskovit. Bei den Muskoviten war zu untersuchen, wie sich das in der Struktur eingebaute OH bei einer Temperatur von 800°C verhält. Die Messungen erfolgten an beidseitig polierten Dickschliffen mit einer Dicke von $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$. Die Messung wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Flüssigstickstoff-Temperatur (-196°C) durchgeführt.



Abb. 32a: Herschenberger Granit
unbehandelt (HGR)



Abb. 32b: Herschenberger Granit
behandelt (HGR4T)



Abb. 33a: Alta Quarzit
unbehandelt (AQU)



Abb. 33b: Alta Quarzit
behandelt (AQU2T)

Herschenberger Granit

Die IR-spektroskopischen Gesamtanalysen der behandelten (HGR4T) und un-
behandelten (HGR) Probe zeigen keine wesentliche Veränderung (Abb. 34).

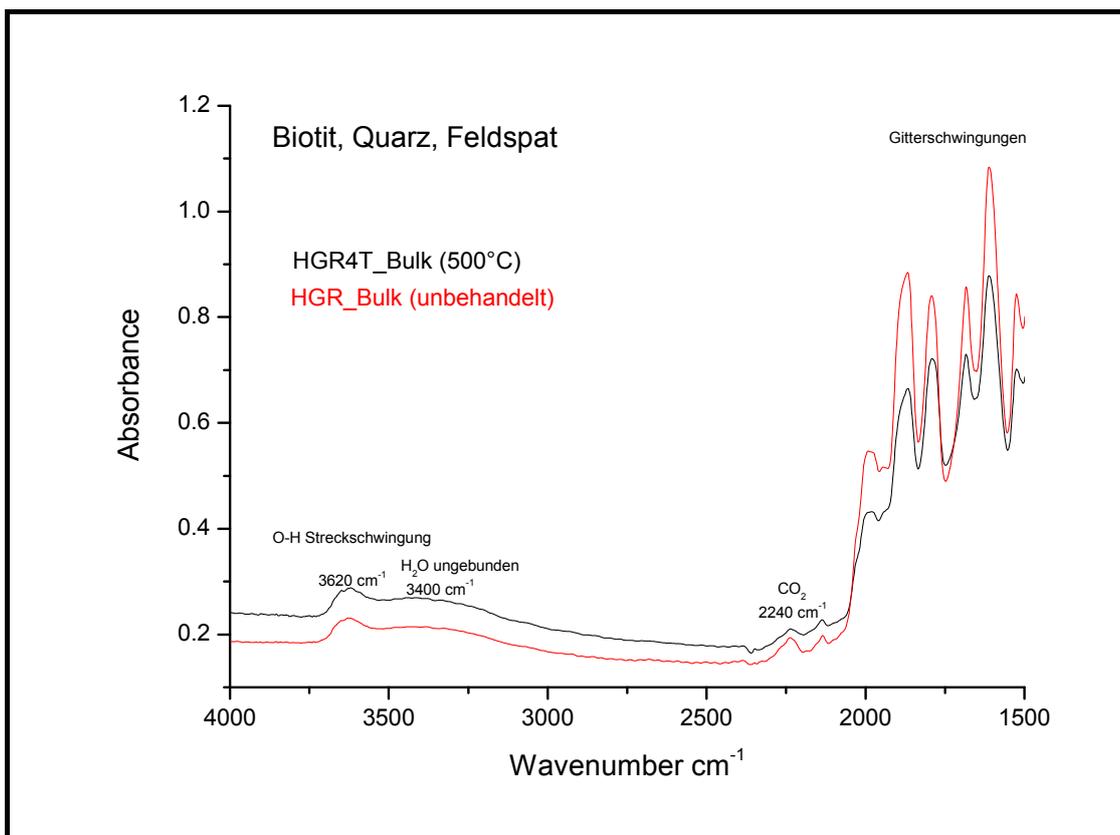


Abb. 34: Bulk-Analyse von behandeltem und unbehandeltem HGR

Dabei wurde ein 7 mm großer Bereich, der Biotit, Quarz und K-Feldspat enthielt, in der Hauptprobenkammer durchstrahlt. Die Spektren zeigen die O-H Streckschwingung des im Gestein enthaltenen Biotits bei 3620 cm^{-1} , sowie die Streckschwingung des freien H_2O (sehr breite Bande um 3400 cm^{-1}) und als ein analytisches Artefakt die C-O Streckschwingung bei 2350 cm^{-1} des CO_2 in der Luft [LIBOWITZKY, 2004]. Dabei weisen die OH-Banden der getemperten und der ungetemperten Probe keine wesentlichen Differenzen auf. Man kann jedoch erkennen, dass die behandelte Probe gegenüber der unbehandelten generell eine größere Absorbance aufweist. Dies kann durch die erhöhte Lichtstreuung, die durch Risse verursacht wird, erklärt werden. Es ist auch deutlich zu sehen, dass die Lichtstreuung wellenlängenabhängig ist. So ist im Bereich von 4000 cm^{-1} eine höhere Absorbance als bei 2500 cm^{-1} zu beobachten. Der größte OH-Anteil stammt aus den Biotiten. Bei den Messungen der einzelnen Mineralphasen unter dem Mikroskop mit einer Blende von $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}$ kann man eine Veränderung der OH-Bande des Biotits durch die Temperung erkennen. Die Abb. 35 zeigt Biotit-Spektren des HGR, wobei die Biotite der getemperten Probe in verschiedenen Orientierungen gemessen wurden. Um die Einzelbanden aus den Spektren zu extrahieren, wurden diese einem Peak-Fitting Verfahren unterzogen. Vor dem Peak-Fitting wurde der Background mit Hilfe einer linearen Gleichung korrigiert. Als Bandenmodell wurde die Voigt-Verteilung herangezogen.

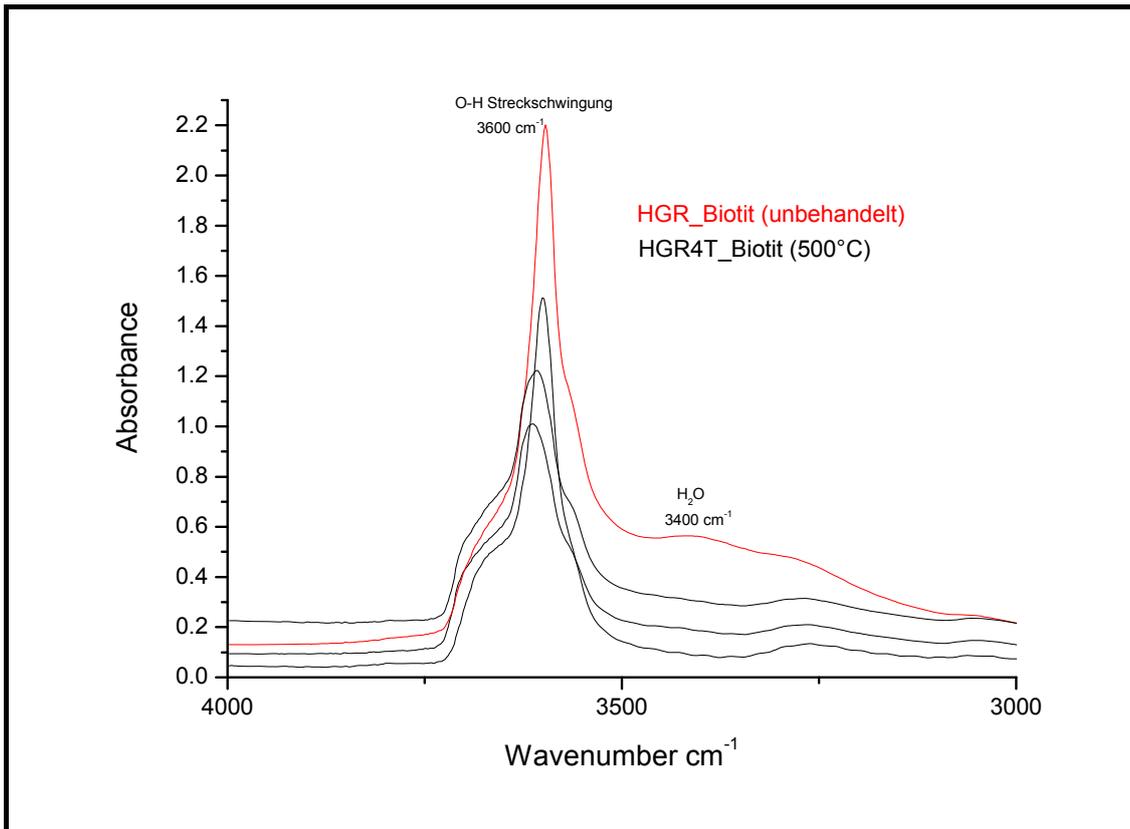


Abb. 35: Biotit-Spektren des HGR, unbehandelte und getemperte Probe (unterschiedliche Orientierungen)

Das Spektrum eines bei 500°C getemperten Biotits in Abb. 36, zeigt eine schmale Bande bei 3608 cm^{-1} mit drei Schultern bei 3700, 3661 und 3563 cm^{-1} , sowie drei breite Banden bei 3486, 3260 und 3032 cm^{-1} .

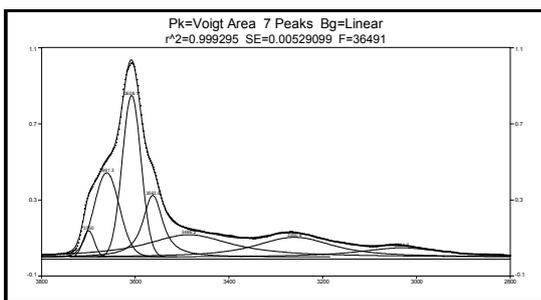


Abb. 36: Spektrum von Biotit (Probe HGR) bei 500°C getempert

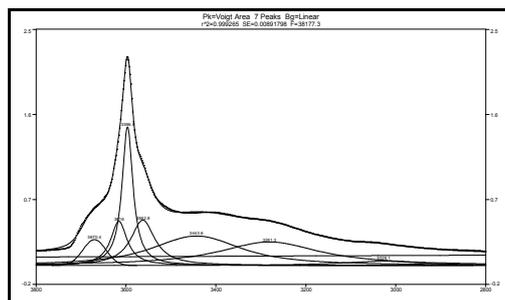


Abb. 37: Spektrum von einem unbehandelten Biotits (Probe HGR)

Das Spektrum des unbehandelten Biotits in Abb. 37 zeigt eine schmale Bande bei 3596 cm^{-1} mit drei Schultern bei 3670 , 3616 und 3563 cm^{-1} , sowie drei breite Banden bei 3444 , 3281 und 3028 cm^{-1} .

Nach einer Arbeit von [REDHAMMER et al., 2000] ist spektroskopisch eine Unterscheidung zwischen Annit und Siderophyllit $\text{KFe}_{2,5}\text{Al}_{0,5}[\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ möglich. Da der Biotit in-situ im Gesteinsschliff gemessen wurde, ist eine Unterscheidung der Endglieder in diesem Fall nicht möglich.

Die K-Feldspäte zeigen bei Raumtemperatur eine breite Bande bei 3280 cm^{-1} (H_2O) und zwei kleinere bei 3330 , 3067 cm^{-1} (Abb. 38). In einer Arbeit von [JOHNSON & ROSSMANN, 2004] (Abb. 39), werden diese beiden kleinen Banden dem NH_4^+ zugeordnet.

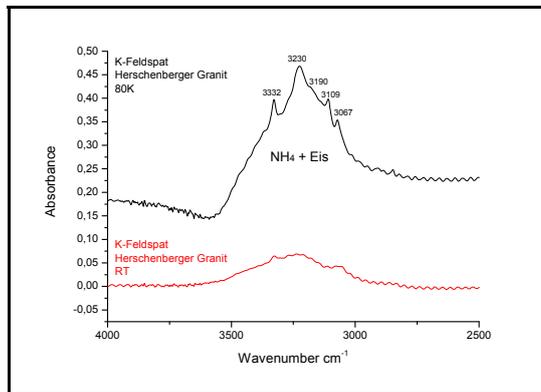


Abb. 38: K-Feldspat HGR

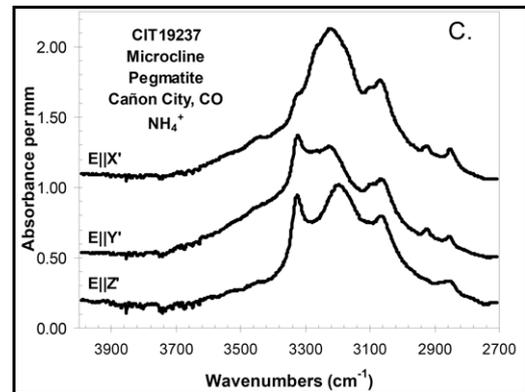


Abb. 39: JOHNSON & ROSSMANN, 2004

Durch Messung derselben Probe bei 80 K heben sich die NH_4 -Banden bei 3332 , 3220 und 3067 cm^{-1} mehr hervor (Abb. 23). Die Banden von 3230 bis 3109 cm^{-1} sind dem Eis zuzuordnen. Der Buddingtonit $[(\text{NH}_4^+)\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ist ein Feldspat der stöchiometrisch NH_4^+ in seine Struktur an den großen Kationenplatz einbaut, das IR-Spektrum ist mit dem des Mikroklin mit NH_4^+ identisch [SOLOMON & ROSSMANN 1988].

Alta Quarzit

Bei der Bulk-Analyse Abb. 40 wurde ein Bereich von 7 mm durchstrahlt, der die Mineralphasen Muskovit, Quarz und Feldspat enthielt.

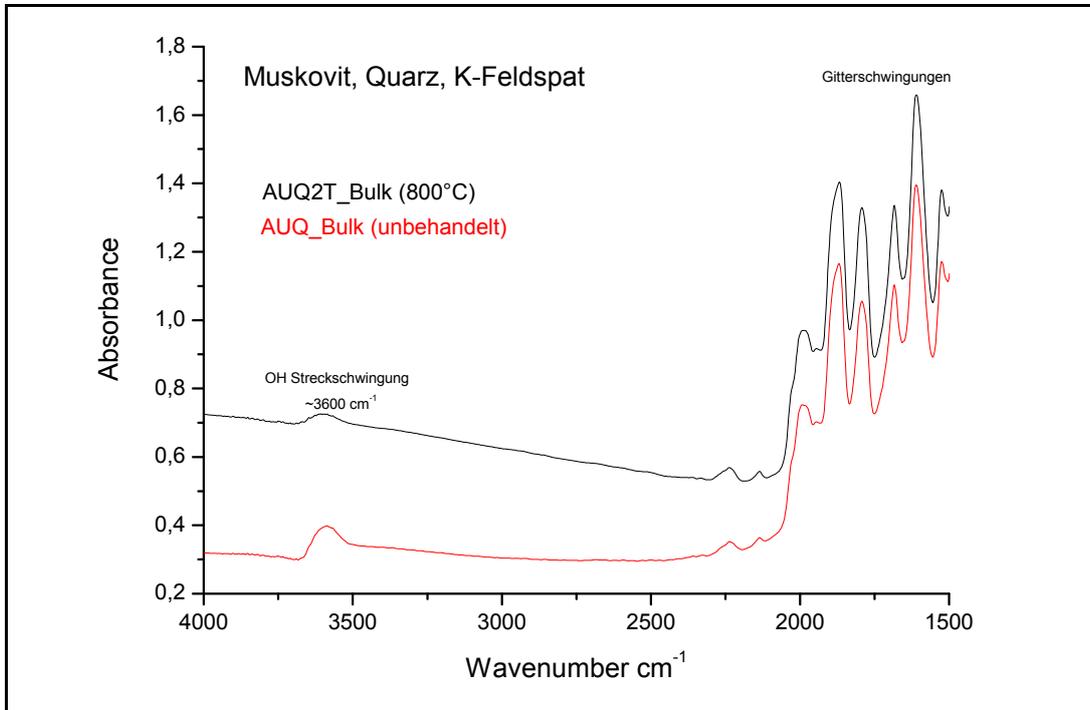


Abb. 40: Bulk-Analyse des „Alta Quarzits“

Das Spektrum zeigt eine kleine Veränderung im Bereich der O-H Streckschwingung bei 3600 cm^{-1} .

Auch in diesem Fall wurde das Spektrum einem Peak-Fitting Verfahren unterzogen. Vor dem Peak-Fitting wurde der Background mit Hilfe einer linearen Gleichung korrigiert. Als Bandenmodell wurde die Voigt-Verteilung herangezogen.

Das Spektrum Abb. 41 des bei 800°C getemperten Muskovits zeigt drei schmale Banden bei $3657, 3619, 3574 \text{ cm}^{-1}$ und zwei breite Banden bei $3438, 3200 \text{ cm}^{-1}$.

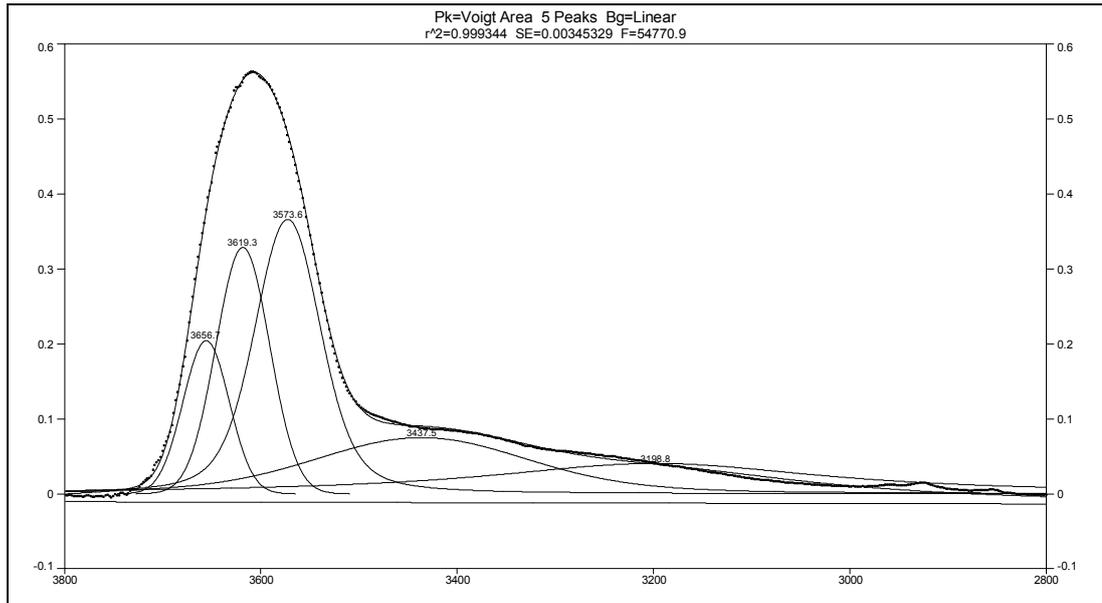


Abb. 41: Spektrum eines Muskovits (Probe AQU) bei 800°C getempert

Die unbehandelte Probe Abb. 42 zeigt eine schmale Bande bei 3584 cm^{-1} mit drei Schultern bei 3657, 3628, 3542 cm^{-1} und zwei breite Banden bei 3430, 3247 cm^{-1} .

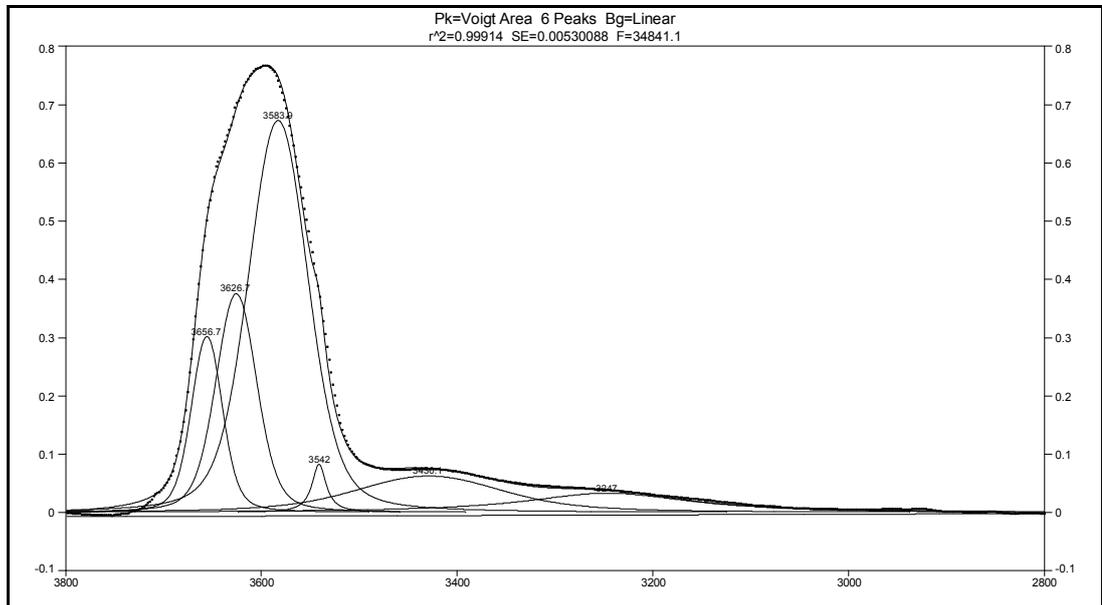


Abb. 42: Spektrum eines unbehandelten Muskovits (Probe AQU)

In einer Arbeit von [AINES & ROSSMAN, 1985] über das thermische Verhalten von OH-Komponenten in Mineralen wird beim Aufheizen von Muskovit bis

910°C eine Verschiebung zu niedrigerer Wellenzahl und eine geringere Absorbance beobachtet.

4.1.5 Biegefestigkeit

Als Grundlage für die Prüfung der Biegefestigkeit wurde die ÖNORM EN 12372:2007: Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Biegefestigkeit unter Mittellinienlast herangezogen. Die Biegefestigkeitsprüfung wurde in Kooperation mit der TU Wien, am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, von Herrn Dr. Thomas Koch durchgeführt. Als Probekörper wurden Granitfliesen mit der Abmessung 15 x 10 x 1 cm verwendet.

Die Ergebnisse für die Biegefestigkeit zeigen eine Verschlechterung des Gesteines auf Mittellinienlast. Jedoch liegen die Kennwerte im Bereich der Streuung des Granitkörpers. So zeigen unbehandelte Proben die vor 4 Jahren aufgenommen wurden schlechtere Werte, als die mit 400°C getemperten „neuen“ Proben (Abb. 43).

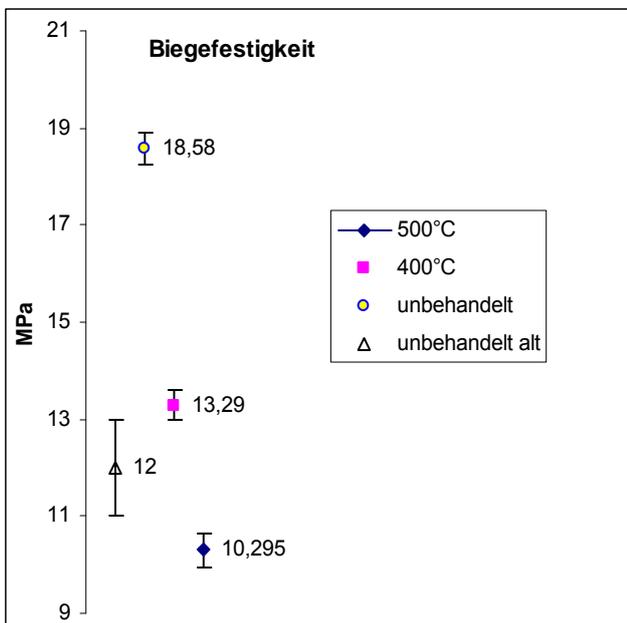


Abb. 43: Biegefestigkeit, Herschenberger Granit

Die Abnahme der Biegefestigkeit durch die Temperaturbehandlung ist daher unmaßgeblich.

4.2 Chemische Behandlung

4.2.1 Makroskopische Beschreibung

Versuchsreihe 1: Gelbfärbung mit Salpetersäure

Ergebnisse der Proben *HGR01S*, *PCH01S*, *AQU01S*, *LGN01S*

Alle Proben zeigten keine wesentliche Veränderung.

Versuchsreihe 2: Blaufärbung mit Blutlaugensalz und Eisensulfat

Das Gestein zeigt eine deutlich blaue Verfärbung. Der Farbeindruck entsteht durch die Bildung des stabilen Cyanoferrat Komplex (auch bekannt unter „Berliner Blau“) der sich in den Rissen von Mineralen und in den Korngrenzen zwischen den einzelnen Mineralphasen bildet. Entscheidend für den intensiv bläulichen Farbeindruck ist die Vorbehandlung (Tempern) des Gesteins. Die bei höheren Temperaturen vorbehandelten Proben zeigen eine intensivere Verfärbung. Dies lässt sich durch die vermehrte Rissbildung im Gestein erklären. Durch die anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Mineralphasen kommt es zu mechanischen Spannungen im Gestein, welche die Risse verursachen. Außerdem wird das Gestein durch vermehrte Lichtstreuung an den Mikrorissen heller. Eine weitere Verbesserung des Eindringens der Lösung in das Gestein ist die Verwendung des Ultraschallbades und durch Aufheizen der Lösung.

Ergebnisse der Proben *HGR02S*, *PCH02S*, *AQU02S*, *LGN02S*

Eine bläuliche Färbung der Gesteine ist erkennbar, jedoch ist es nur beim Granit sinnvoll weitere Versuche hinsichtlich der Blaufärbung durchzuführen (Abb. 44a, b, Einzelbildbreite: 30 cm).



Abb. 44a: Herschenberger Granit
unbehandelt



Abb. 44b: Herschenberger Granit
mit Berliner Blau

Ergebnis der Probe *HGR03S*

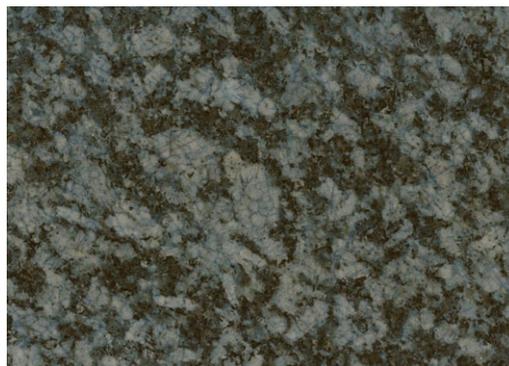
Das Gestein zeigt eine deutlich blaue Verfärbung (Abb. 45). Der Farbeindruck entsteht durch die Bildung des stabilen Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Komplexes (auch bekannt unter „Berliner Blau“) der sich in den Rissen von Mineralen und in den Korngrenzen zu den einzelnen Mineralphasen bildet.

Ergebnisse der Proben *HGR04S*, *HGR05S*, *HGR13S*, *HGR14S*, *HGR15S*, *HGR16S*, *HGR17S*, *HGR18S*, *HGR19S*, *HGR20S*, *HGR21S*

Makroskopisch ist kein Unterschied zwischen den Proben, die mit Fe(III)-Nitrat und Fe(III)-Sulfat behandelt wurden, erkennbar (Abb. 45, Einzelbildbreite: 10 cm).

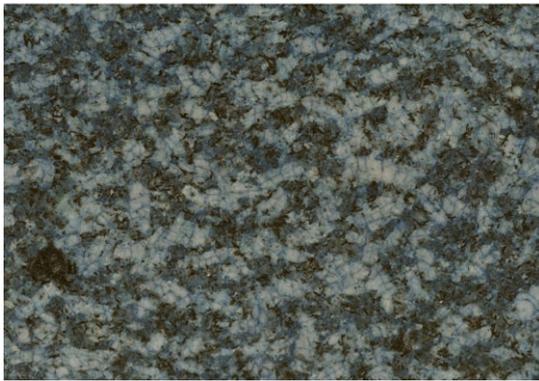


HGR03S



HGR04S

Abb. 45: Herschenberger Granit



HGR13S



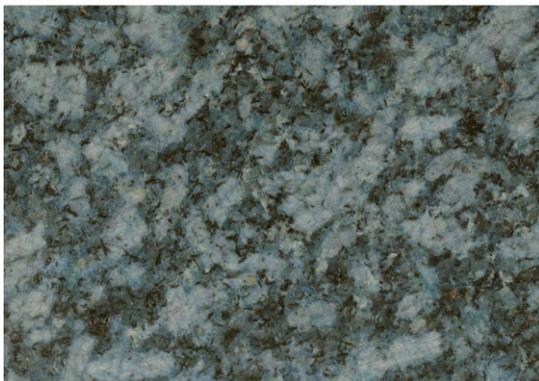
HGR14S



HGR15S

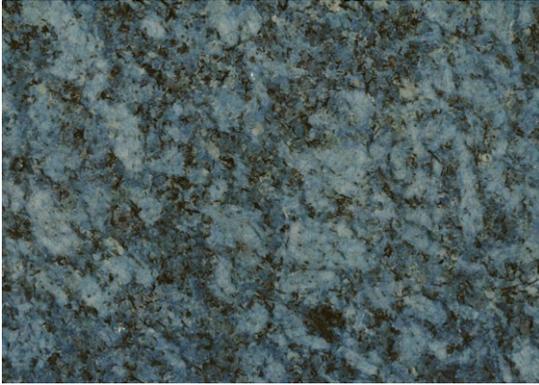


HGR16S

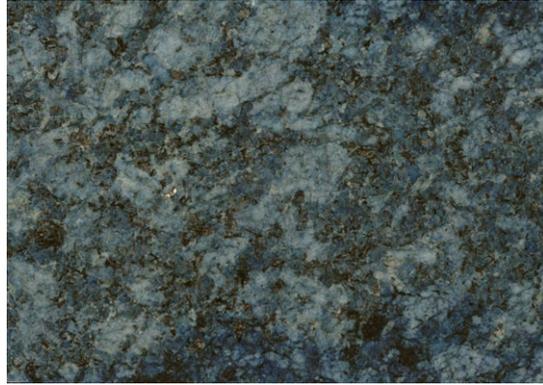


HGR17S

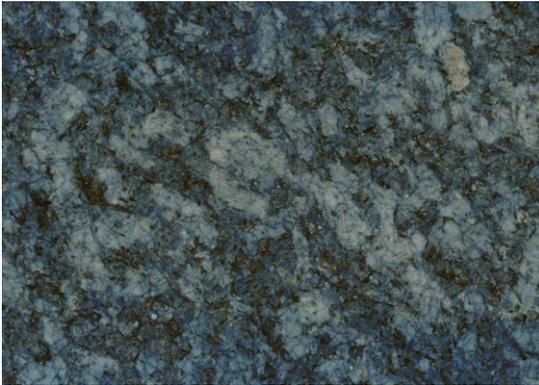
Abb. 45: Herschenberger Granit (Fortsetzung)



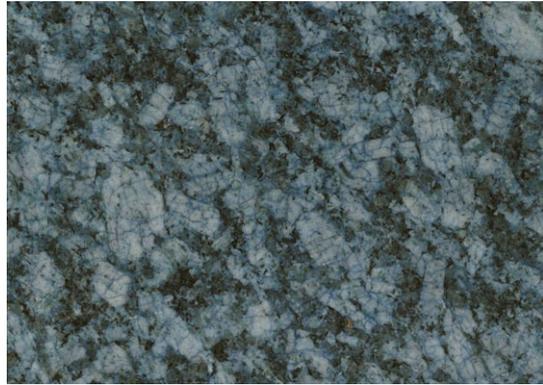
HGR19S



HGR20S



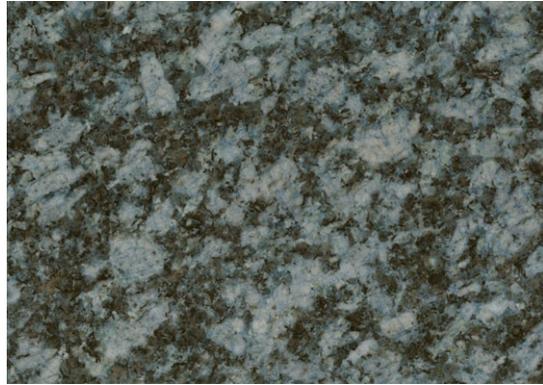
HGR21S



HGR24S

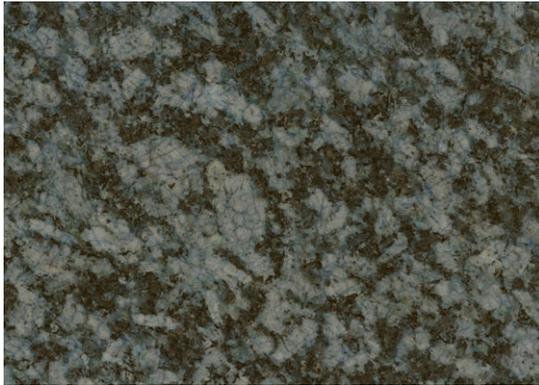


HGR25S

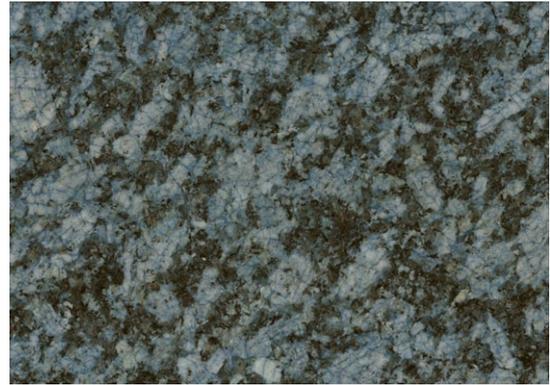


HGR26S

Abb. 45: Herschenberger Granit (Fortsetzung)



HGR27S



HGR28S



HGR29S



HGR41S

Abb. 45: Herschenberger Granit (Fortsetzung)

Das Blaufärben der Granite erfolgte durch Kombination von Blutlaugensalz und Eisensulfat. Bei dieser Methode wurde versucht, die Reaktion zu beschleunigen. In der Literatur verharren die Gesteine wochenlang in den Lösungen bis der gewünschte Farbton erreicht wird.

Mit Hilfe der Ultraschallbäder wird das Eindringen der Lösung deutlich beschleunigt. Dadurch ist es möglich die Granite innerhalb von ca. 1 Stunde blau zu färben. Unterschiedliche Frequenzen der Ultraschallbäder führten zu keiner wesentlichen Veränderung. Wichtig ist die Temperatur der Lösung gegenüber Raumtemperatur zu erhöhen, um eine bessere Löslichkeit des Salzes zu erzielen.

Versuchsreihe 4: Färbung durch verschiedene Metallsalze

In erster Linie wurden Farbversuche durch thermische Zersetzung von wasserlöslichen Metallsalzen durchgeführt. Die Behandlung erfolgte durch Brennen

getränkter Fliesen bei unterschiedlichen Temperaturen. Als Ausgangssubstanz wurden leicht wasserlösliche Metall-Nitrat-Verbindungen verwendet. Bei dieser Methode dringt der Farbstoff nur durch Aufpinseln auf eine erwärmte Fliese, tief in das Gestein ein. Durch die hohe Eindringtiefe, eignen sich derart gefärbte Platten hervorragend für den Tiefbau. Der Tiefbau umfasst all jene Bauwerke, die an oder unter der Erdoberfläche bzw. unter der Ebene von Verkehrswegen liegen. So wird durch den natürlichen Abrieb der Farbeindruck nicht verändert und ein Nachbearbeiten (Polieren) ist möglich.

Eine leicht grünliche Verfärbung ist an den Gesteinen die mit Cr(III)-Nitrat behandelt wurden, erkennbar. Bei den Proben die mit Ni-Nitrat getränkt waren, ist keine Veränderung sichtbar. Auf weitere Versuche wurde verzichtet, da Cr und Ni zu allergischen Reaktionen führen können.

Die Intensität des Farbeindruckes ist stark vom Vortempern der Platten abhängig. Die maximal angewandte Temperatur beim Vortempern liegt bei ca. 400°C. Bei dieser Temperatur tritt nur eine geringe Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf. Zahlreiche Versuche belegen, dass für den Herschenberger Granit schon eine Temperatur von 250°C für das Vortempern ausreicht. Bei dem chinesischen Produkt G603 konnte die Temperatur auf 100°C gesenkt werden, ohne dabei die Farbintensität stark zu beeinträchtigen.

Das Vortempern des Granites dient in erster Linie zur Erzeugung von Mikrorissen im Gestein und zum Austreiben des Porenwassers. Durch diesen Prozess verbessert sich das Eindringen der Lösung in das Gestein und das Färben des Gesteines wird somit erleichtert.

Die Kalziniertemperatur von Co-Nitrat getränkten Fliesen liegt bei 400°C. Dabei bekommt die Fliese einen braun-grauen Farbeindruck.

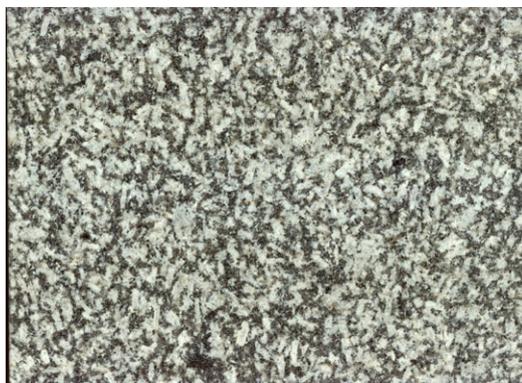
Ein Vorteil dieser Methode ist es, dass das Vortempern der Probe keinen entscheidenden Einfluss auf die Farbgebung hat. Nachteil dieses Verfahren sind die hohen Kosten der Chemikalie und die Energiekosten die bei der Brenntemperatur von 400°C anfallen.

Bei den anderen Metallverbindungen (Fe, Cu, Al, Mn, Mg), konnte die Brenntemperatur in der die chemischen Prozesse für die Verfärbung ablaufen, auf 250°C verringert werden. Ein Nachteil der durch die Verminderung der Tempe-

ratur hervorgerufen wird, ist die Verschlechterung der Kristallinität der gebildeten Metalloxide.

Wirtschaftlich wichtig ist auch eine Einsparung bei den Ausgangssubstanzen. Speziell das Co-Nitrat zählt zu den teuersten Ausgangsstoffen für die Färbung. Eine günstigere Variante um einen grauen Farbton zu erhalten, liefert die alternative Färbung mit Mn-Nitrat.

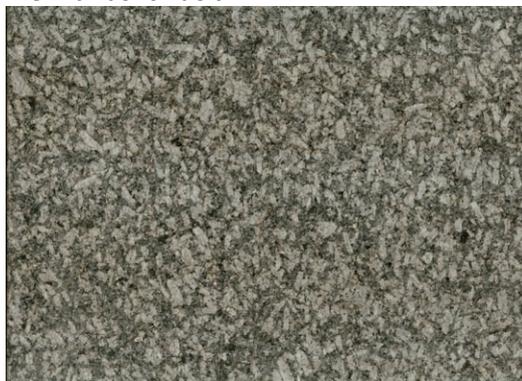
Die Abb. 46 (Einzelbildbreite: 30 cm) zeigt Fliesen des Herschenberger Granits die mit verschiedenen Metallionen und deren Kombination gefärbt wurden.



HGR unbehandelt



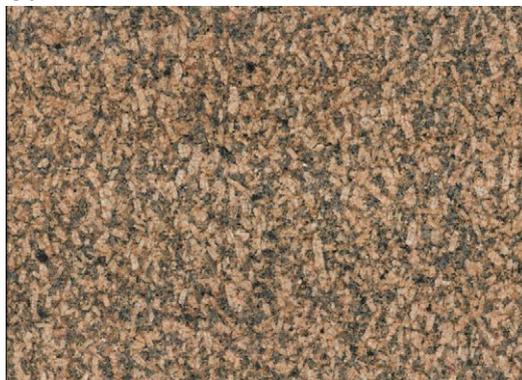
CaMn1



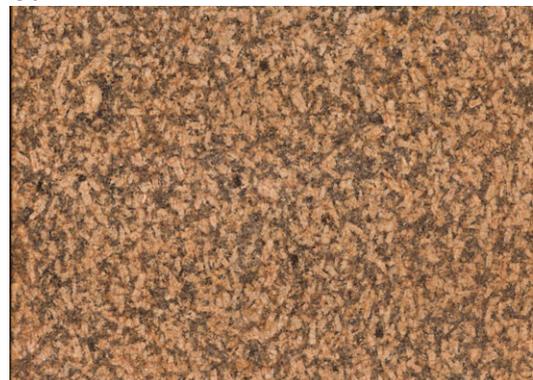
Cu1



CuAl1



Fe1



Fe2

Abb. 46: Herschenberger Granit mit Metallsalzen gefärbt



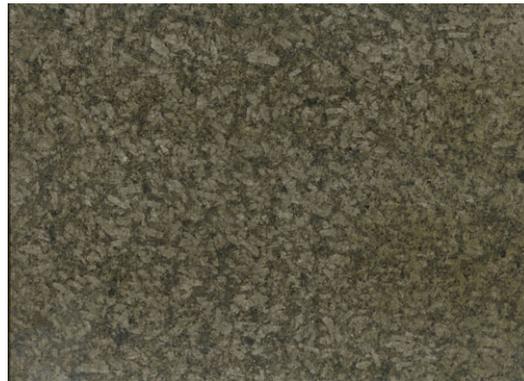
FeAlCo1



FeCo1



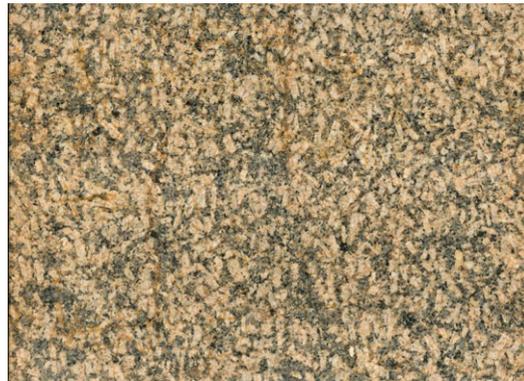
MnMg1



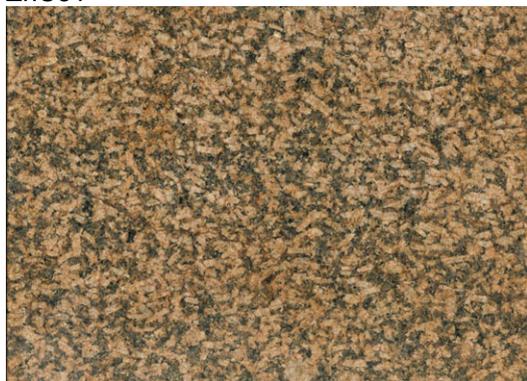
AlCo1



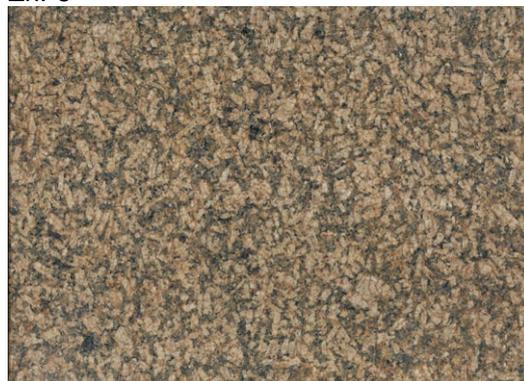
ZnCo1



ZnFe



Fe-Nitrat



FeMn1

Abb. 46: Herschenberger Granit mit Metallsalzen gefärbt (Fortsetzung)

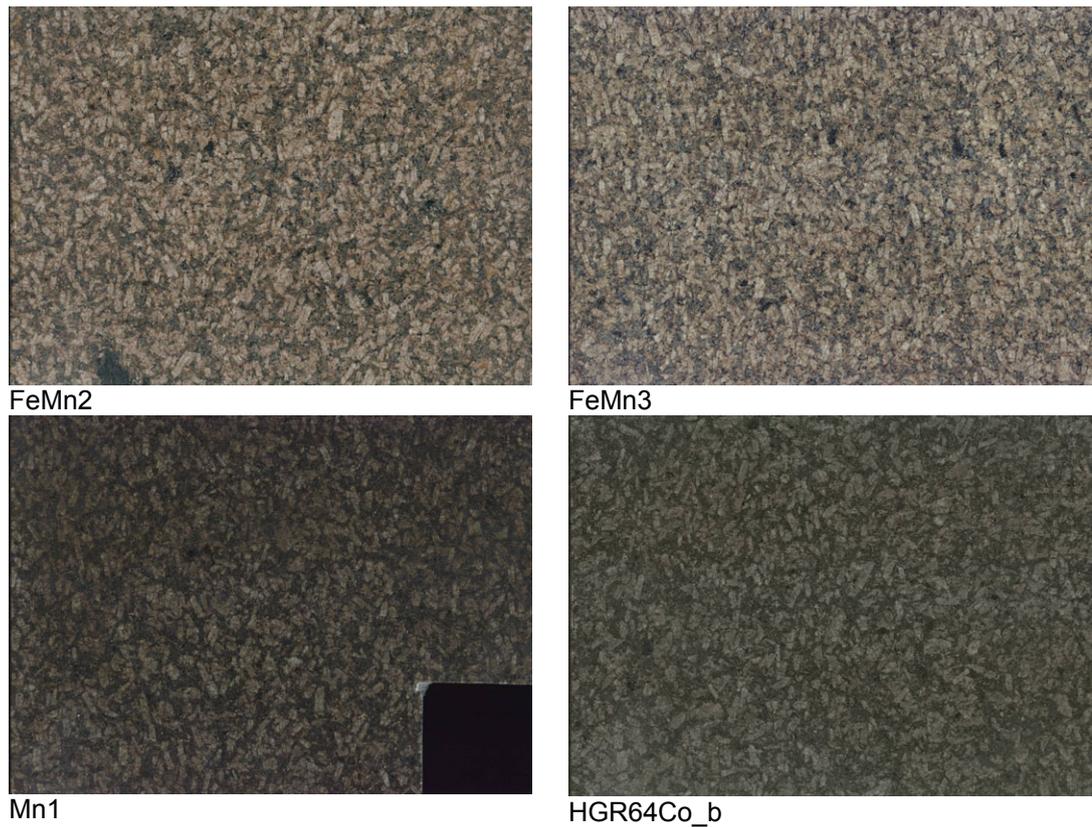


Abb. 46: Herschenberger Granit mit Metallsalzen gefärbt (Fortsetzung)

Im Zuge der Optimierung der Kalzinierungstemperatur wurde die Struktur des resultierenden Metalloxides mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Von den getemperten Fliesen wurde der überschüssige Belag mechanisch entfernt und für die Röntgenpulverdiffraktometrie weiterverwendet. Die meisten Übergangsmetalloxide weisen eine Spinell- oder Korundstruktur auf.

Anhand der RDA-Daten konnte die Brenntemperatur so eingestellt werden, dass das Färbeprodukt sich in einem gut kristallinen Zustand befindet. Schlecht kristalline Metalloxide weisen in den meisten Fällen eine geringere Beständigkeit gegenüber Lösungsmittel auf.

Die angeführte Tab. 10 liefert Details über die jeweiligen Färbeversuche sowie der Auswertung der Röntgenaufnahmen. In der Spalte „Bemerkung“ ist weiters angeführt, ob die jeweilige Phase ferromagnetische Eigenschaften aufweist.

Tab. 10: RDA-Daten von Färbeversuche

Probe	Ausgangssubstanzen	Temp.	RDA-Ergebnis	Kristallinität	Bem.
CuAl1	Cu-Nitrat, Al-Nitrat	400°C	Tenorit (CuO)	gut	
Cu1	Cu-Nitrat	400°C	Tenorit (CuO)	gut	
Fe1	Fe-Nitrat	400°C	Hämatit	gut	magn.
FeMn1	Fe(II)-Nitrat, Mn(II)-Nitrat	400°C	Mn-Oxid (Mn ₂ O ₃)	schlecht	
MnMg1	Mg-Nitrat, Mn-Nitrat	400°C	Mn-Oxide (Mn ₂ O ₃ , MnO ₂)	schlecht	
FeCo1	Co-Nitrat, Fe(II)-Nitrat	300°C	Co,Fe-Oxid (CoFe ₂ O ₄)	mittel	magn.
Mn1	Mn-Nitrat	400°C	Mn-Oxid (Mn ₂ O ₃)	gut	magn.
HGR64Co_b	Co-Nitrat	400°C	Co-Oxid (Co ₃ O ₄)	gut	magn.
AlCo1	Al-Nitrat, Co-Nitrat	400°C	Co,Al-Oxid (Co ₂ AlO ₄) Co,Al-Oxid (Co ₂ AlO ₄), Hercynit (FeAl ₂ O ₄)	gut	magn.
FeAlCo1	Al-Nitrat, Co-Nitrat, Fe(II)-Nitrat	400°C	Hercynit (FeAl ₂ O ₄)	gut	magn.
CaMn1	Ca-Nitrat, Mn-Nitrat	350°C	Mn-Oxid (Mn ₂ O ₃)	gut	
ZnFe	Fe(II)-Nitrat, Zn-Nitrat	400°C	Franklinit (ZnFe ₂ O ₄)	mittel	magn.

Einige Reaktionsprodukte zeigen im Röntgenpulverdiffraktogramm breite Peaks (Abb. 47). Die Peakform ist von der mikrostrukturellen Charakteristik der Probe, wie etwa Kristallitgröße, Kristallisationsgrad und Gitterfehler abhängig [KIRSCHNER & KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]. Eine Ursache für die Verbreiterung des Linienprofils ist ein unvollständiger Ordnungszustand in einem Mischkristall [VAN REIJEN, 1944]. Das Diffraktogramm der Probe ZnFe zeigt breite Peaks, die dem Franklinit zuzuordnen sind. Wird die Probe nochmals auf 450°C aufgeheizt verschmälern sich die Peaks, das lässt auf eine Verbesserung der Kristallinität schließen (Abb. 47)

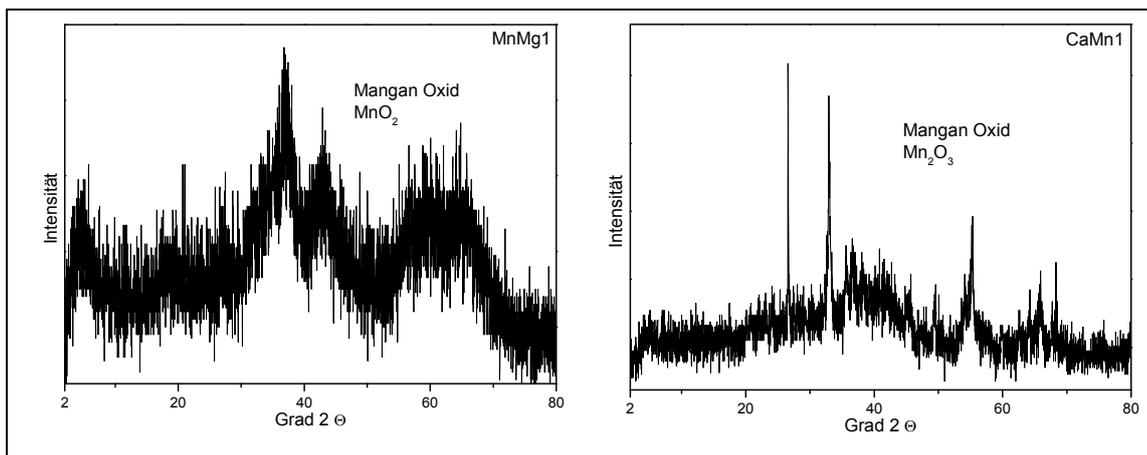


Abb. 47: Röntgenpulverdiffraktogramme der Pigmente

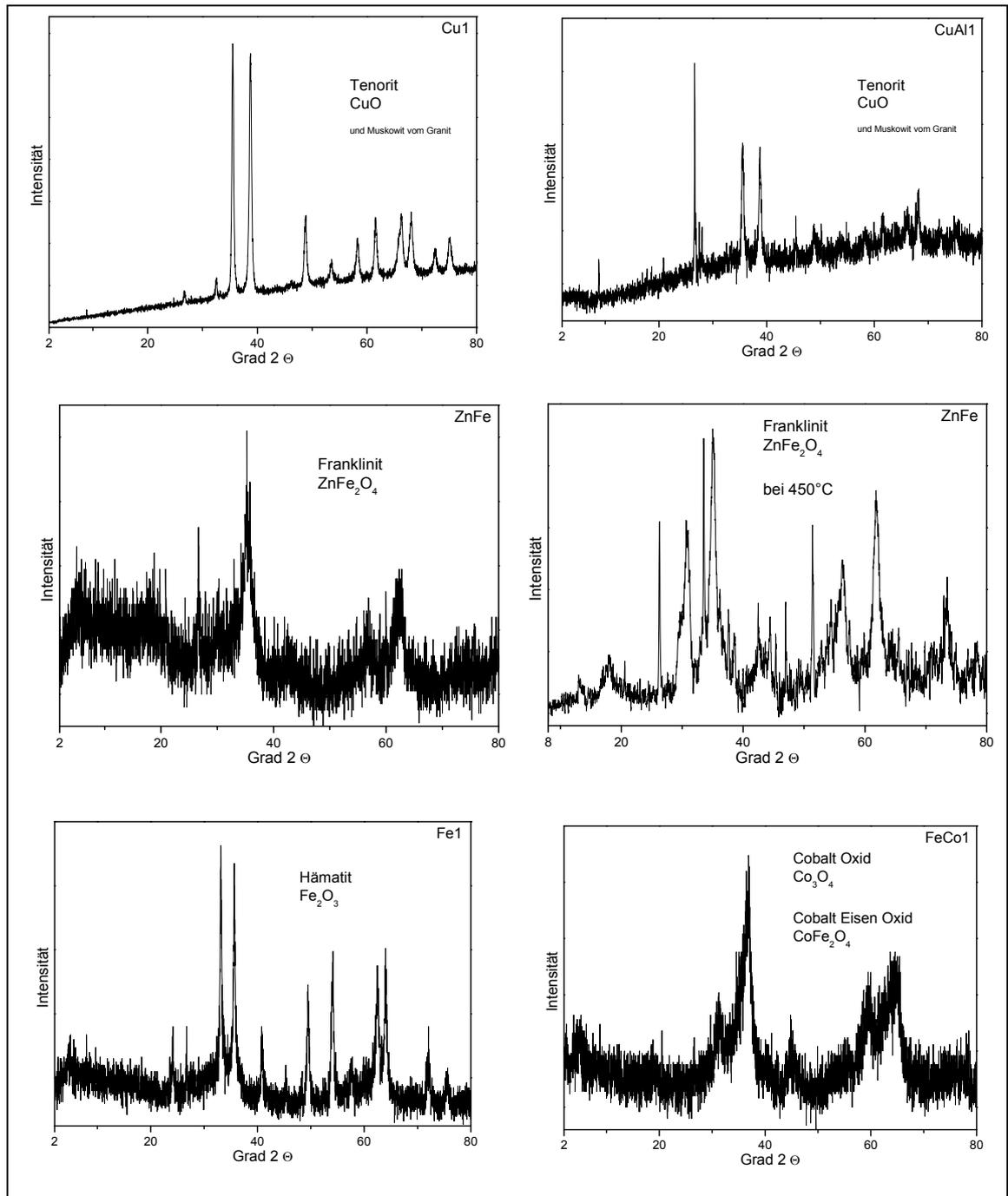


Abb. 47: Röntgenpulverdiffraktogramme der Pigmente (Fortsetzung)

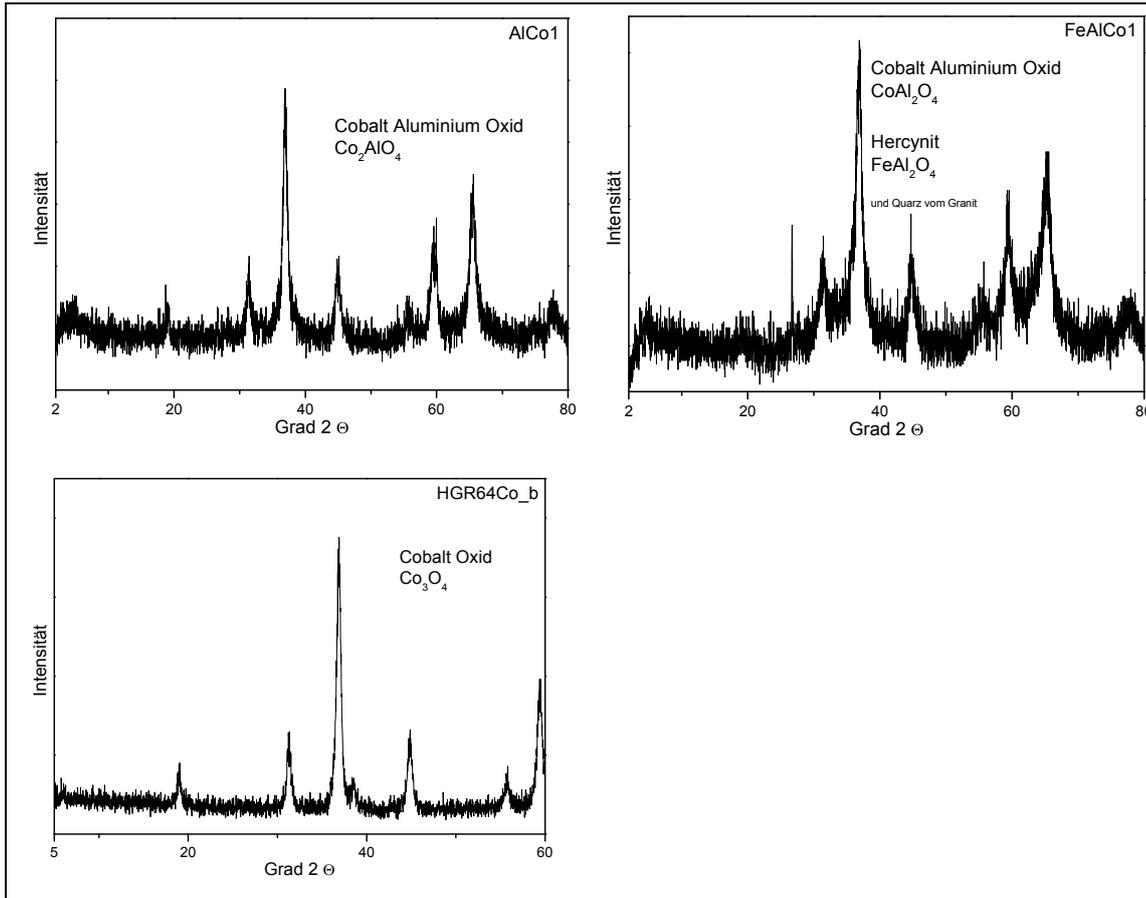


Abb. 47: Röntgenpulverdiffraktogramme der Pigmente (Fortsetzung)

Versuchsreihe 4: Färbung durch Zuckerlösung mit Eisen(III)-Sulfat

Als Alternative zu den anorganischen Substanzen wurden auch wasserlösliche organische Stoffe (Saccharose) eingesetzt. Durch Brennen der mit organischen Lösungsmitteln getränkten Proben bilden sich nicht weiter charakterisierte kohlenstoffreiche Zersetzungsprodukte in den Poren. Nicht nur die Gesamtfarbe des Gesteins, sondern auch das Aussehen der Gesteinstextur und Mineralverteilung werden dadurch beeinflusst. Um die Brenntemperatur die für die Umwandlung der Ausgangssubstanzen notwendig ist zu vermindern, wurden der organischen Lösung Zusatzstoffe beigefügt. Die dadurch erzielte Herabsetzung der nötigen Brenntemperatur verringert mögliche Herstellungskosten im Falle eines industriellen Einsatzes des Verfahrens. Die Benutzung der Zusatzstoffe führt oft zu einer leichten Farbveränderung im Vergleich zu den „reinorganischen“ Analogen. Als Zusatzstoff ist Eisen(III)-Sulfat in Verwendung. Je nach Brenntemperatur bilden sich unterschiedliche Eisen-Sulfat- und Oxid-

Phasen. Bei einer Temperatur von 400°C sind im Röntgendiffraktogramm vorwiegend Peaks von Mikasait, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, mit wenigen Reflexen von Szomolnokit, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu finden. Hingegen bei 200°C kommt es nur zu einer Bildung von Szomolnokit, siehe Röntgendiffraktogramm Abb. 48.

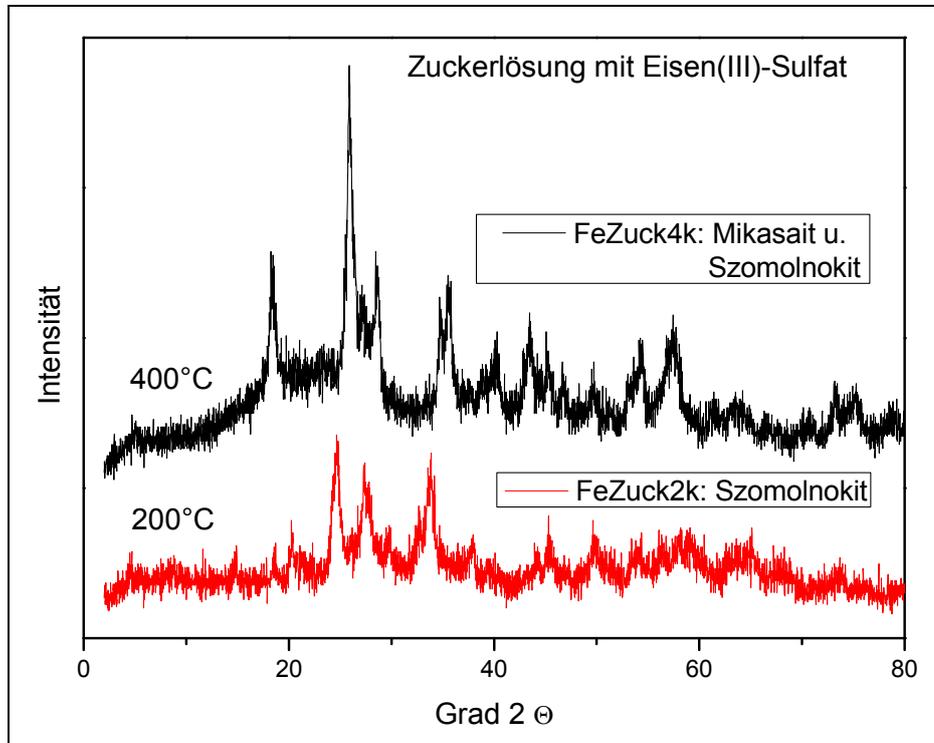


Abb. 48: Röntgendiffraktogramm Zuckerlösung mit Eisen(III)-Sulfat

Röntgenographische Untersuchungen in der XRK 900 Reaktionskammer (Fa. Anton Paar) des bei 200°C entstandenen Endprodukts zeigen, dass der Szomolnokit bis zu einer Temperatur von 250°C stabil ist (Abb. 49a, b). Ab 250°C kommt es zur Bildung von Mikasait und Goethit. Bei einer Temperatur von 275°C sind die Peaks von Szomolnokit nicht mehr nachweisbar und es tritt Hämatit auf (Abb. 49c). Der Hämatit ist das Endprodukt und ist ab 450°C dominierend (Abb. 49d).

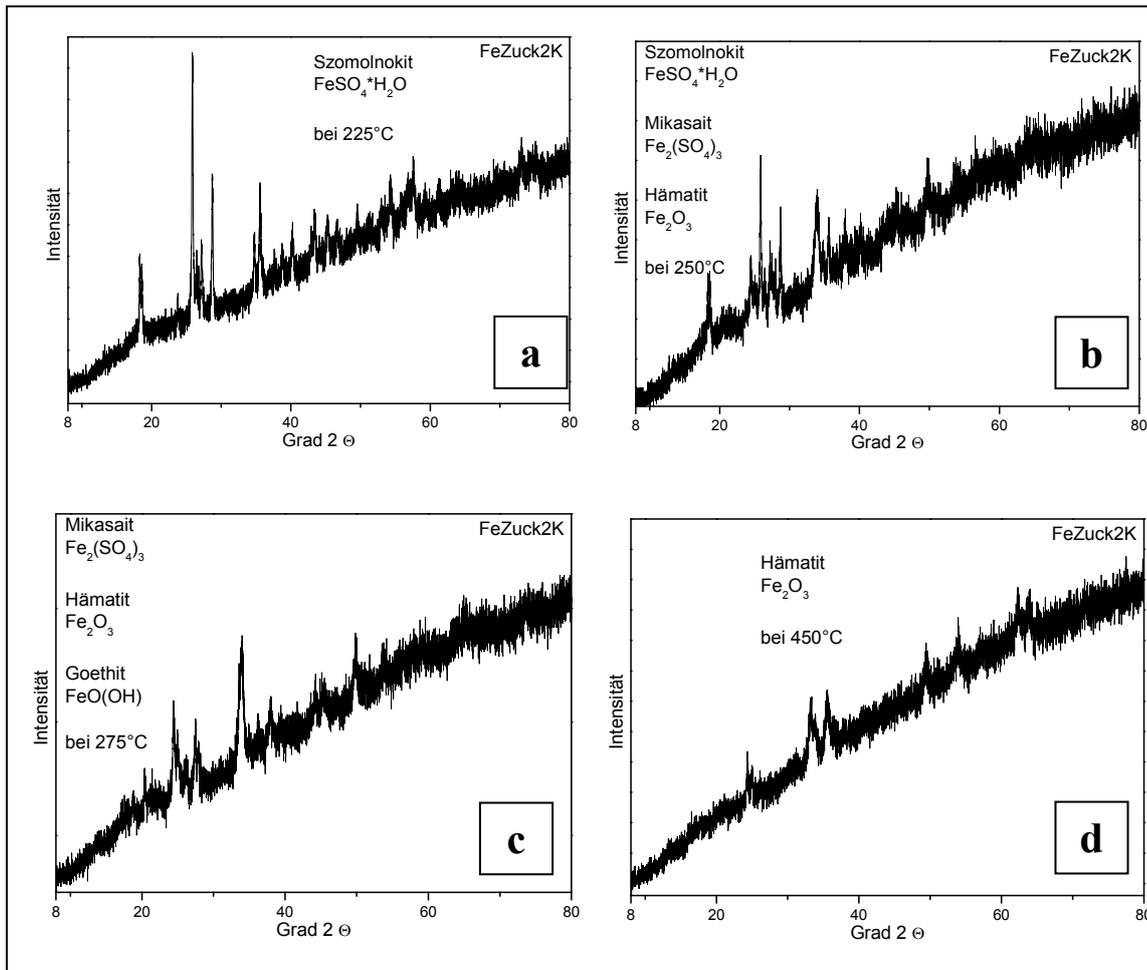


Abb. 49a, b, c, d: Röntgendiffraktogramm Zuckerlösung mit Eisen(III)-Sulfat in der Heizzelle

Weitere Versuche durch Kombination organischer Verbindungen (Saccharose) mit Metallsalzen wurden ebenfalls durchgeführt. Diese Strategie kombiniert den Gebrauch von billigen Ausgangssubstanzen bei einer niedrigen Brenntemperatur. In erster Linie wurde wieder versucht dem Herschenberger Granit ein neues Aussehen zu verleihen. Weiters wurden aber auch bei dieser Versuchreihe Granite aus China (Handelsbezeichnung: G603) und Indien (Imperial White) eingesetzt, die eine feinkörnigere und gleichmäßigere Struktur aufweisen. Das Ergebnis der gefärbten Fliesen ist in Abb. 50 (Einzelbildbreite: 30 cm) wiedergegeben.

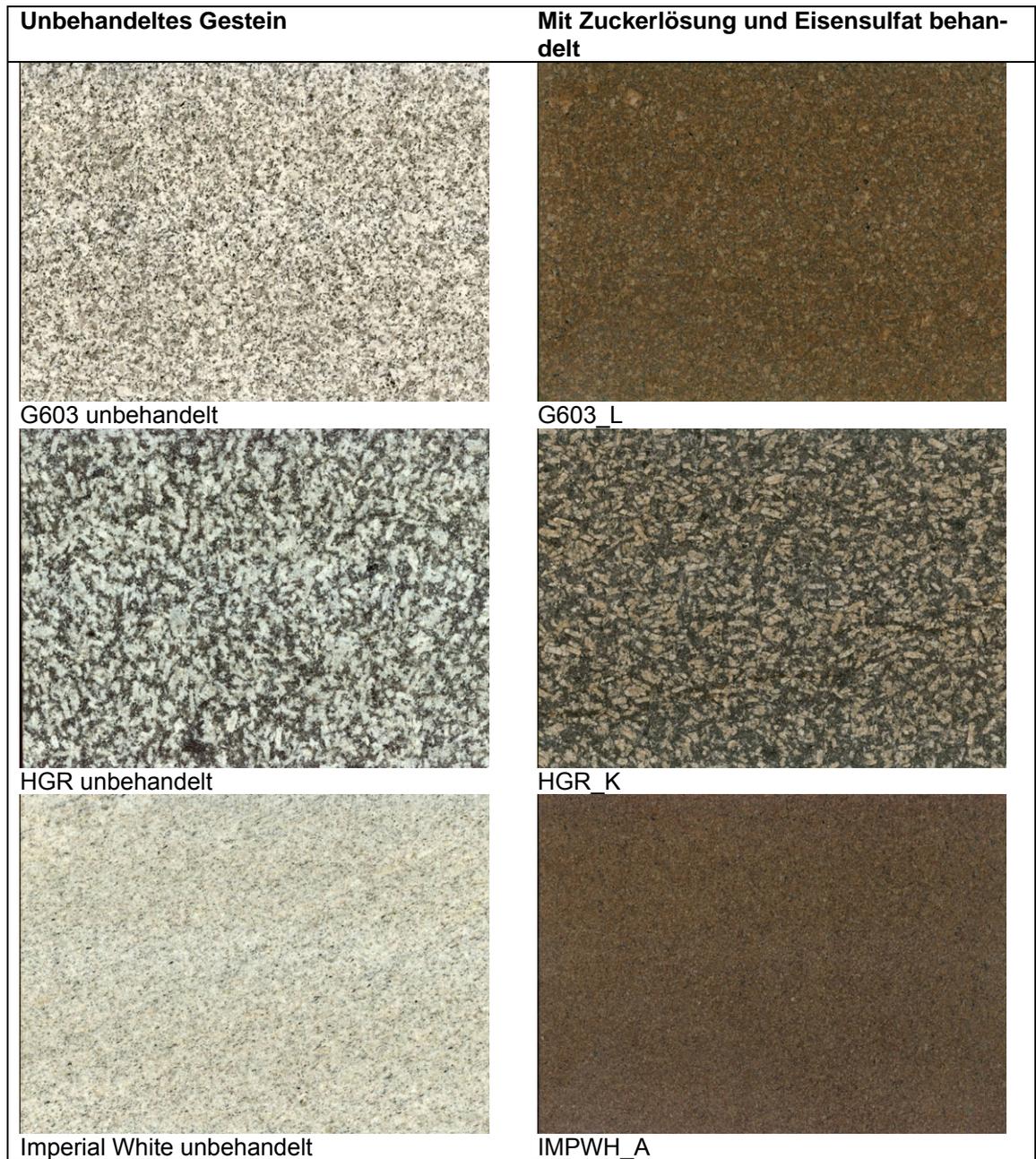


Abb. 50: Ergebnisse von Versuchsreihe 4 (Färbung durch Zuckerlösung mit Eisen(III)-Sulfat)

Versuchsreihe 5: Färbung mit Epoxidharz (blau und lumineszierend)

Bei dieser Versuchsreihe wurde eine Färbung mit Epoxidharz und einem dafür geeignetem Pigment getestet. Abb. 51 (Einzelbildbreite: 10 cm) zeigt links oben eine unbehandelte Herschenberger Granit (HGR) Fliese.

Das Versuchsergebnis mit dem blauen Farbpigment ist rechts daneben dargestellt. Der blaue Farbeindruck ist nur sehr schwach und auch die Homogenität

der Färbung wurde nicht erzielt. Die mit lumineszierendem Epoxidharz imprägnierte Granitfliese ist im Abb. 51 links unten abgebildet. Das Bild rechts zeigt dieselbe Fliese bei Anregung mit UV-Strahlung (254 nm) Ohne Anregung zeigt die Fliese eine leicht gelbliche Färbung. Hingegen mit UV-Anregung entsteht eine grünlich fluoreszierende Farbe, die dem Gestein ein sehr attraktives Aussehen verleiht.

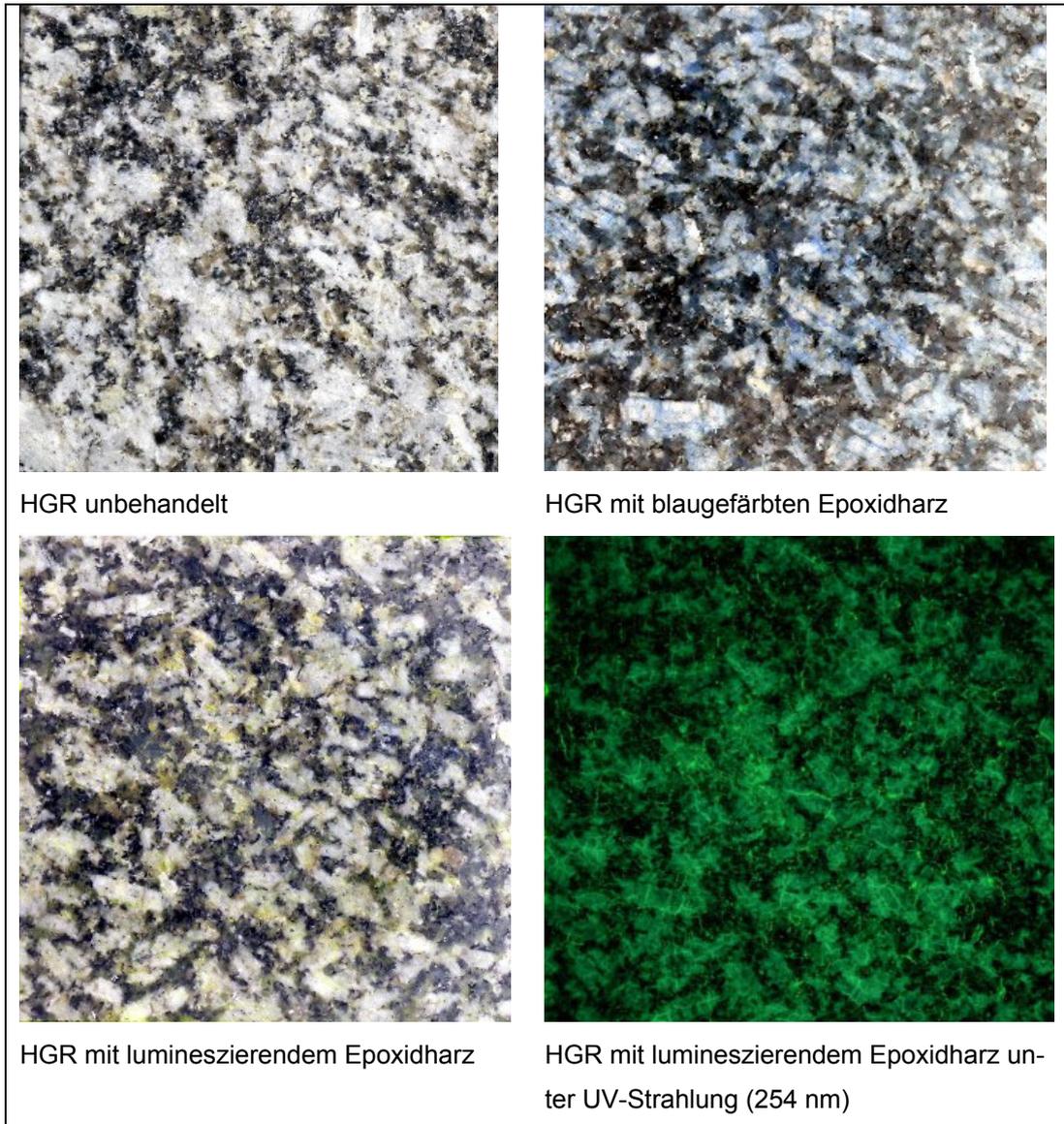


Abb. 51: Ergebnisse von Versuchsreihe 5 (Färbung mit Epoxidharz)

4.2.2 Mikroskopische Beschreibung

Die farbgebende Substanz dringt entlang von Rissen bis zu 1 cm tief in das Gestein ein. Die Abb. 52a, b zeigt die Fliese makroskopisch, sowie auch mikroskopisch im Dünnschliff.



Abb. 52a: Herschenberger Granit (HGR)
mit „Berliner Blau“ gefärbt

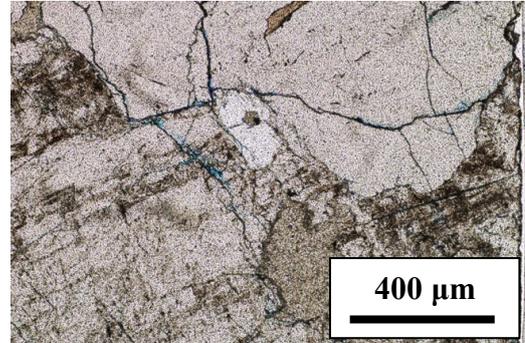


Abb. 52b: HGR mit „Berliner Blau“
im Dünnschliff

Die mikroskopische Betrachtung der gefärbten Fliesen beschränkte sie lediglich auf den mit „Berliner Blau“ gefärbten Herschenberger Granit.

4.2.3 Haftzugprüfung

Um die Auswirkungen des Färbeprozesses auf die Hafteigenschaften der Fliese mit dem Fliesenkleber zu ermitteln wurden Haftzugsprüfungen an der TU Wien durchgeführt. Der Versuchsaufbau und die Probenvorbereitung wurden in Anlehnung der beiden DIN Normen: DIN EN 1348:2007: *Mörtel und Klebstoffe für Fliesen und Platten – Bestimmung der Haftfestigkeit zementhaltiger Mörtel für innen und außen* und DIN EN 12004:2007: *Mörtel und Klebstoffe für Fliesen und Platten – Anforderungen, Konformitätsbewertung, Klassifizierung und Bezeichnung*, durchgeführt. Für die Prüfung wurden Estrichklötze mit einer Grundfläche von 63 x 63 mm angefertigt. In der Mitte der Betonkörper befindet sich eine Stahllöse, die fest im Körper verankert ist. Nach Aushärten der Estrichklötze wurde auf diesen ein für Natursteine geeigneter Fliesenkleber mit einer 6 mm Zahnpachtel aufgetragen. Die ersten Versuche wurden mit einer unbehandelten und mit einer Zucker/Eisen(III)-Sulfat gefärbten Fliese durchgeführt. Die Abb. 53 (Bildbreite: 70 cm) zeigt den Versuchsaufbau für die Haftzugsprüfung an der TU Wien, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie.

gie, die freundlicherweise von Herrn Dr. Thomas Koch durchgeführt wurde. Bei der verwendeten Prüfmaschine handelt es sich um eine Zwick Type Z050.

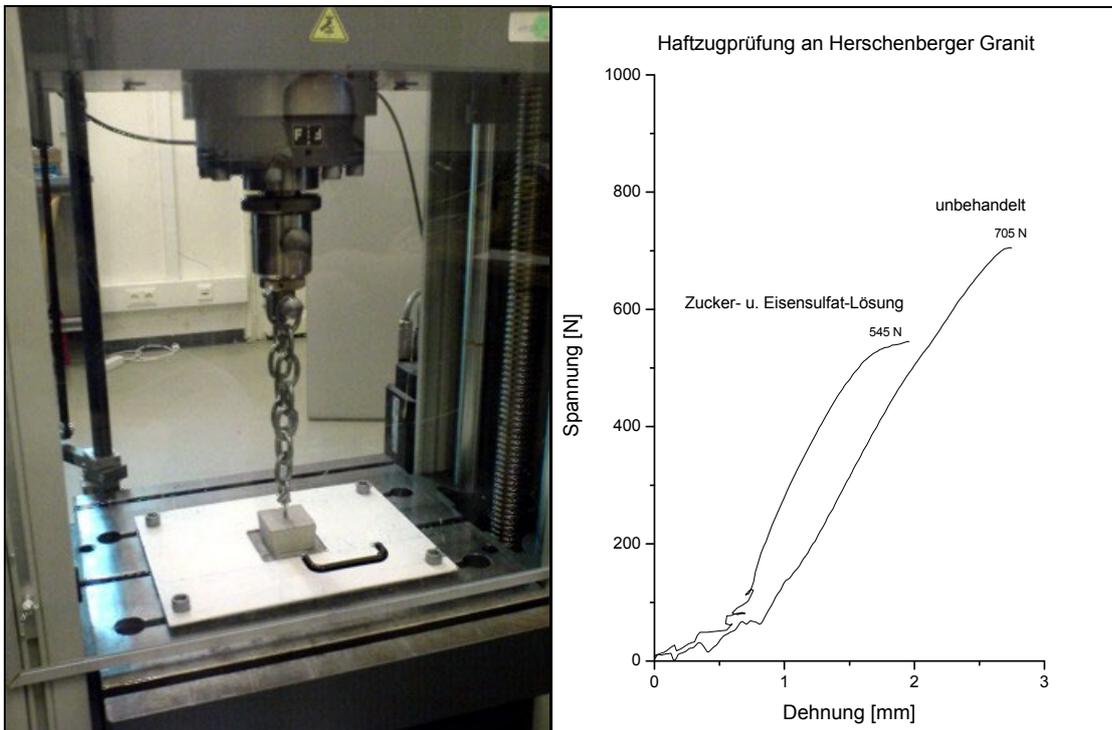


Abb. 53: Versuchsaufbau Haftzugsprüfung, mit Auswertung

Bei der unbehandelten Fliese löste sich der Estrichklotz erst nach 705 N ab, bei der behandelten hingegen schon bei 545 N siehe Abb. 53.

4.2.4 Bestimmung der Wasseraufnahme und Dichte

Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte in Anlehnung an die ÖNORM EN 13755.

Die Probenkörper sind würfelförmig mit einer Kantenlänge von 50 ± 5 mm und diamantgesägt. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen liegt zwischen 0.1 mm^{-1} und 0.13 mm^{-1} .

Die ermittelte durchschnittliche Wasseraufnahme und Dichte der unbehandelten Gesteine sind in Tab. 11 und der behandelten in Tab. 12 aufgelistet.

Tab. 11: Bestimmung der Wasseraufnahme von div. Gesteinen (unbehandelt)

Probe	Durchschnittliche Wasseraufnahme [%]	Durchschnittliche Dichte [g/cm ³]
Herschenberger Granit	0,27	2,63
Luserna Gneis	0,39	2,65
Alta Quarzit	0,06	2,67
Pannonia Chloritschiefer	0,32	3,04
China Granit G603	0,31	2,61

Tab. 12: Bestimmung der Wasseraufnahme von div. Gesteinen (behandelt)

Probe	Versuch	Durchschnittliche Wasseraufnahme [%]	Durchschnittliche Dichte [g/cm ³]
Herschenberger Granit	400°C	0,35	2,63
Herschenberger Granit	Co-Nitrat/ 400°C	0,32	2,63
Herschenberger Granit	400°C/ „Berliner Blau“	0,30	2,63
China Granit G603	Zucker und Eisen(III)-Sulfat 30 min.	0,35	2,61
China Granit G603	Zucker und Eisen(III)-Sulfat 9 h	0,30	2,61

4.2.5 Witterungsbeständigkeit

Die Witterungsbeständigkeit wurde an ausgewählten Fliesen im Freien getestet. Die Verweildauer der Fliesen betrug 3 Monate. Für die Bewitterungsversuche im Freien wurden zwei gleich behandelte Platten ausgewählt, wobei eine als Referenzmaterial unter Lichtabschluss aufbewahrt wurde. Die andere Platte wurde für einige Wochen der Witterung ausgesetzt. Die gefärbte Fliese im Außenbereich war über den ganzen Zeitraum von 3 Monaten Sonneneinstrahlung und Regen ausgesetzt.

Der mit „Berliner Blau“ gefärbte Herschenberger Granit zeigte eine drastische Veränderung des ursprünglichen Farbeindrucks (Abb. 54a, b). An einigen Be-

reichen der Platte kann es zu einer Auswaschung des Pigmentes aus dem Gestein.

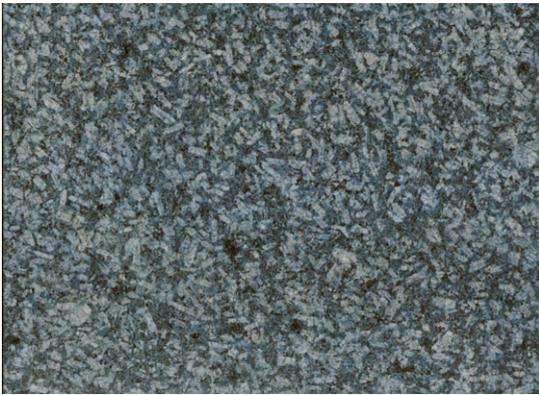


Abb. 54a: Witterungsbeständigkeit
„Berliner Blau“ HGR Referenz



Abb. 54b: Witterungsbeständigkeit
„Berliner Blau“ HGR für 6 Monate
im Außenbereich

Eine chinesische Granit-Fliese (G603), die mit Fe(III)-Sulfat und Zucker gefärbt wurde, zeigte hingegen keine deutliche Veränderung gegenüber Witterungseinflüssen.

Platten die auf organischer Basis gefärbt wurden, sind ebenfalls in diese Versuchsreihe aufgenommen worden. Die mit Zucker-Eisensulfat gefärbten Platten, zeigen nach einem Monat keine wesentliche Veränderung des Farbeindrucks.

4.2.6 Chemische Resistenz

Gefärbte Fliesen und Würfel des Typs „Herschenberger Granit“ wurden auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Leitungswasser, Säure und Base überprüft.

Die mit Co-Nitrat gefärbten Fliesen wurden für mehrere Wochen in drei verschiedenen Lösungen eingelegt. Die behandelten Fliesen wurden auf Probenkörper mit 40 x 40 x 10 mm zugeschnitten. Als Lösungen wurde Leitungswasser, 0,01 M HNO₃ und 0,1 N NaOH verwendet. Nach 3 und 7 Wochen Verweildauer der Fliesen in Lösung wurden jeweils 10 ml Flüssigkeiten entnommen und mittels ICP-MS (Induktiv gekoppelte Massenspektrometrie) gemessen. Die Messung und Auswertung der Daten wurde von Dr. Wilfried Körner, Departement für Umweltgeowissenschaften, durchgeführt. Die jeweiligen Ergebnisse

der chemischen Analysen sind in Tab. 13 angeführt. Die angegebenen Werte in Tab. 13 und 14 beziehen sich auf 1 dm² Fläche.

Tab. 13: Auslaugung von 1 dm ² Fliese poliert			
nach	Leitungswasser	0,01 M HNO ₃	0,1 N NaOH
3 Wochen	0.270 mg/l	285 mg/l	0.037 mg/l
7 Wochen	1.054 mg/l	341 mg/l	0.041 mg/l

Weiters wurden noch diamantgesägte Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 50 mm für Auslaugungsversuche verwendet (Tab. 14).

Tab. 14: Auslaugung von 1 dm ² Würfel diamantgesägt	
nach	Leitungswasser
3 Wochen	0.450 mg/l
7 Wochen	2.066 mg/l

Aus den beiden Tabellen ist ersichtlich, dass die schwach konzentrierte Salpetersäure sehr viel Co aus den gefärbten Gesteinen wieder in Lösung bringt. Bereits die makroskopische Betrachtung zeigt, dass die Gesteinsplatte auch den braunen Farbeindruck verliert.

Auch die in Leitungswasser eingelegten Proben zeigen eine erhöhte Co-Konzentration in der Lösung gegenüber den in Natronlauge eingelegten Platten. Die Abb. 55 (Einzelbildbreite: 4 cm) zeigt die Farbveränderung der ausgelaugten Fliesen.

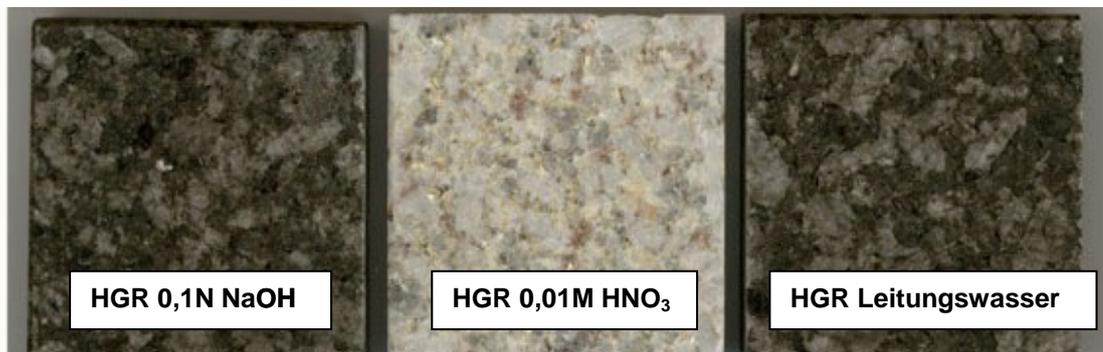


Abb. 55: Auslaugungsversuch von Co-Nitrat gefärbten Fliesen

Die Behandlung der Oberfläche spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle bei diesem Auslaugungsversuch. So geht sich bei einer diamantgesägte Oberfläche mehr Co in Lösung als bei einer polierten.

Weiters wurden noch einige Tropfen von 0,1N NaOH, 0,01M HNO₃, 37% HCl und basischem Geschirrspülmittel auf gefärbte Platten aufgebracht um so die Widerstandsfähigkeit zu überprüfen. Die Verweildauer der unterschiedlichen Flüssigkeiten betrug 24 Stunden. Ausschließlich organisch gefärbte Platten, wo Kohlenstoff als Hauptfärbekomponente auftritt, zeigen keine Empfindlichkeit gegenüber basischen und sauren Lösungsmitteln.

Die organischen Farbpigmente zeigen eine geringe Löslichkeit in Leitungswasser. Obwohl sich die Lösung leicht verfärbt, bleibt der Farbeindruck des Gesteins erhalten.

Metall-organische Verbindungen reagieren empfindlich gegenüber Laugen (z. B. 0,1N NaOH). Säure (0,01M HNO₃) und basischem Geschirrspülmittel (Abb. 56, Bildbreite: 20 cm).

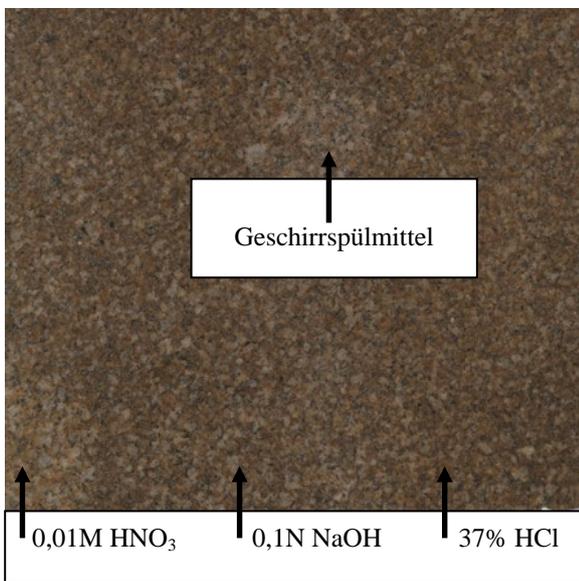


Abb. 56: Löslichkeitsversuche

5. Schlussbetrachtung

Bei der thermischen Behandlung war der farbbeeinflussende Effekt bereits im Vorfeld bekannt. Die Versuchsreihen zielten vor allem auf eine Optimierung in Hinblick auf minimale Behandlungstemperatur und minimale Schädigung des Gesteinsgefüges bei maximaler Farbänderung ab. Zu diesem Zweck wurden mit verschiedenen Gesteinen zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt. Um Phasenübergänge bzw. Umwandlungsreaktionen im Gestein zu erkennen, wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Phasenübergänge führen meist zu Volumen-Änderungen, die wiederum zu mechanischen Spannungen im Gestein führen und somit auch eine Schädigung des Gefüges und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Gesteins verursachen.

Der erwünschte goldbraune Farbton bei „Alta Quarzit“ wurde nur bei einer Temperatur von 800°C erreicht. Eine längere Verweildauer (48 Stunden) im Ofen bei niedriger Temperatur (550°C) erbrachte nicht das gewünschte Ergebnis. Leider wird die mechanische Stabilität des Gesteins bei 800°C deutlich herabgesetzt. Es kommt zu einer Abplatzung der glimmerreichen Lagen.

Bei der Probe „Luserner Gneis“ wurde ebenfalls ein Temperaturbereich von 500°C bis 800°C gewählt. Auch in diesem Fall tritt die goldbraune Verfärbung der Glimmer erst bei 800°C ein. Bei niedriger Temperatur (550°C) und längerer Verweildauer (48 Stunden) kommt es zu jedoch einem leichten goldbraunen Gesamteindruck des Gesteins.

Der „Pannonia Chloritschiefer“ wurde Temperaturen von 400°C und 750°C ausgesetzt. Der gewünschte braune Farbton wurde bei höheren als auch bei niedrigeren Temperaturen (550°C) mit längerer Expositionszeit (48 Stunden) erreicht.

Versuche mit dem „Herschenberger Granit“ zeigten eine Aufhellung des Gesteins. Das Gestein wurde zwischen 300°C und 750°C behandelt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben, dass die behandelten Proben gegenüber den unbehandelten eine größere Absorbance aufweisen. Dies kann durch eine erhöhte Streuung an Rissen erklärt werden.

Bei der chemischen Behandlung wurden in erster Linie Versuche mit dem „Herschenberger Granit“ durchgeführt. Vereinzelt wurden auch Versuche mit dem „Neuhauser Granit“ und mit „G603“ (chinesischer Granit) durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass das Färbeergebnis stark von der Kornstruktur des Granits abhängig ist. Für die Entwicklung und Evaluierung der Färbeprozesse wurde deshalb nur eine Granitsorte herangezogen. Zunächst wurde die Färbung über „Komplexbildung- bzw. Fällungsreaktionen“ untersucht. Hierbei wird die Probe nacheinander mit zwei verschiedenen Lösungen getränkt. Es bildet sich ein gegen Säure beständiges Reaktionsprodukt. Mit Hilfe dieser Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Blaufärbung erzielt. Durch unterschiedliche Vorbehandlungen der Probe und Variation der Prozessparameter konnte der Farbton beeinflusst werden. Leider erwies sich aber dieser Farbton als nicht witterungsbeständig.

Eine andere untersuchte Methode ist Färbung durch „Oxidbildung“. Dabei werden die Proben mit Metallsalzlösungen behandelt, diese in den Poren eingelagert und anschließend oxidiert um das Metall in eine stabile Verbindung überzuführen. Dabei zeigte sich, dass die Vorbehandlung und Aufbereitung der Proben einen entscheidenden Einfluss auf das Färbeergebnis haben. Es wurden verschiedene Metallsalzlösungen untersucht. Versuche mit Chrom- und Nickellösungen führten bislang zu keinen attraktiven Ergebnissen. Die erzielte Braunfärbung mit Co-Nitrat ist ausgesprochen attraktiv, jedoch ist der finanzielle Aufwand für die benötigte teure Ausgangssubstanz zu hoch für eine wirtschaftliche Verwertung. Die Braunfärbung mit Zucker und Eisensulfat lieferte hingegen nicht nur attraktive Farbtöne, sondern ist auch aufgrund geringer Materialkosten wirtschaftlich durchführbar. Ein weiterer Vorteil neben den niedrigen Materialkosten ist, dass die Ausgangssubstanzen für die Färbung nicht gesundheitsschädlich sind.

Eine wesentliche Erkenntnis, die aus diesem Forschungsprojekt gewonnen wurde, ist, dass eine rein chemische Behandlung ohne physikalische Unterstützung meist zu keinem verwertbaren Ergebnis führt. Es ist entweder eine thermische Vorbehandlung bzw. Nachbehandlung oder eine Unterstützung des

Einlagerungsprozesses durch Ultraschall oder eine Kombination aus beiden erforderlich.

Für die quantitative Beurteilung wurde die Eindringtiefe der Färbung herangezogen. Dabei konnte festgestellt werden, dass vor allem bei der Färbung mit Metallsalzen und anschließender Oxidation eine „Durchfärbung“ der 10 mm dicken Proben erreicht wurde.

Die Materialprüfung an den behandelten Fliesen zeigte keine drastischen Verschlechterungen der physikalischen Eigenschaften. Die Abnahme der Biegefestigkeit einer thermisch behandelten Probe des „Herschenberger Granits“ liegt unter 10 % und ist damit unmaßgeblich. Untersucht wurde auch die Wasseraufnahme von thermisch behandelten Proben. Auch hier konnte keine wesentliche Änderung gegenüber den unbehandelten Proben festgestellt werden.

6. Danksagung

In erster Linie möchte ich den Dank an meine Familie richten, für die finanzielle und moralische Unterstützung des Studiums, insbesondere meinem Vater, der durch seine persönliche Art und Weise den Grundstein für diesen Lebensabschnitt gelegt hat.

Die finanzielle Förderung durch den FFG (Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft), ermöglichte erst die Durchführung dieses Grundlagenforschungsprojektes.

Eine große Unterstützung erhielt ich von allen Mitgliedern des Instituts für Mineralogie und Kristallographie, die während meines Studiums jederzeit für Fragen zur Verfügung standen.

Speziell möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken, die mich tatkräftig bei dieser Arbeit unterstützt haben: Ekkehart Tillmanns (Betreuung), Eugen Libowitzky, Dominik Talla (Infrarotspektroskopie), Christian Lengauer (Röntgenpulverdiffraktometrie und Thermogravimetrie), Peter Nagl (Röntgenfluoreszenzanalyse), Wilfried Körner (Induktiv gekoppelte Massenspektrometrie), Thomas Koch (Haftzugsprüfung), Gerald Giester (Betreuung, Diskussion), Wolfgang Hofmeister (Diskussion), Tobias Häger (Diskussion), Andreas Ertl (Korrekturlesen), Wolfgang Zirbs (Layout), Andreas Wagner (Probenpräparation), Johann Stutz und Klaus Liebwald (technisches Equipment).

Sowie zu guter Letzt Thomas Rosen für die schöne Zusammenarbeit am Institut.

7. Literatur

ANTHONY, J.W., BIDEAUX, R.A., BLADH, K.W., NICHOLS, M.C. (2003): Handbook of mineralogy II. S. 446. Tucson.

DREHER, O. (1913): Das Färben von Achaten. S. 20. Verlag E. Keßler, Idar.

DROSS, A., HARDT, R., BALTES, W. (1987): Nachweis und Identifizierung von Zuckercouleuren in einigen flüssigen Lebensmittel. Fresenius Z. Anal. Chem., 328:495-498.

EBERMANN, R. & ELMADFA, I. (2008): Lehrbuch: Lebensmittelchemie und Ernährung. S. 739. Springer, Wien, New York.

GRATZER, R. (1990): Die Grünschiefer von Hannersdorf. Wandertagung der Österreichischen Geologischen Gesellschaft, Exkursionsführer, 13:37-40. Wien.

GRIDI-BENNADJI, F., BENEU, B., LAVAL, J.P., BLANCHART P. (2008): Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction. Applied Clay Science, 38:259–267.

HERRMANN, P. & PAHR, A. (1988): Erläuterungen zu Blatt 138 Rechnitz, Geologische Karte der Republik Österreich 1 : 50.000.

JOHNSON, E.A. & ROSSMAN, G.R. (2004): A survey of hydrous species and concentrations in igneous feldspars. Am. Mineral. 89:586-600.

KIRSCHNER, H. & KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B. (1994): Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung. S. 194, Braunschweig.

LIBOWITZKY, E. & BERAN, A. (2004): IR spectroscopic characterisation of hydrous species in minerals. *EMU Notes in Mineralogy* VI. 6:227-279. Budapest.

NASSAU, K. (1984): *Gemstone Enhancement: Heat, Irradiation, Impregnation, Dyeing, and other Treatments which alter the Appearance of Gemstones, and the Detection of such Treatments*. S. 221. Butterworth. England.

VAN REIJEN, L.L. (1944): Investigations of lattice defects by means of X-rays. II. General Theory. *Physica* XI, 2:114-128.

REDHAMMER, G.J., BERAN, A., SCHNEIDER, J., AMTHAUER, G., LOTTERMOSER, W. (2000): Spectroscopic and structural Properties of synthetic micas on the annite-siderophyllite binary: Synthesis, crystal structure refinement, Mössbauer, and infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 85:449-465.

RIETVELD, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151 - 152.

RIETVELD, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65-71.

SCHUMANN, W. (2000): *Edle Steine*.- BLV, S. 159, München, Wien, Zürich.

SOLOMON, G.C. & ROSSMAN, G.R. (1988): NH_4^+ in pegmatitic feldspars from the southern Black Hills, South Dakota. *Am. Mineral.*, 73:818-821.

TUCKER, M. (1996): *Methoden der Sedimentpetrologie*. – Ferdinand Enke Verlag, S. 366, Stuttgart.

WEISER, H.B., MILLIGAN, W.O., BATES, J.B. (1941): X-ray diffraction studies on heavy-metal iron cyanides, *Journal of Physical Chemistry*, 46:99-111.

WEGER, N. (1980): Notohandbuch III. Chemik. V, Cyanogen Agents. 2. Aufl.

Prüfvorschriften

DIN EN 1348:2007: Mörtel und Klebstoffe für Fliesen und Platten – Bestimmung der Haftfestigkeit zementhaltiger Mörtel für innen und außen.

DIN EN 12004:2007: Mörtel und Klebstoffe für Fliesen und Platten – Anforderungen, Konformitätsbewertung, Klassifizierung und Bezeichnung.

ÖNORM EN 13755:2001: Prüfverfahren für Naturstein – Bestimmung der Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck.

ÖNORM EN 12372:2007: Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Biegefestigkeit unter Mittellinienlast.

8. Anhang

Zusammenfassung

Die Natur bietet ein breites Spektrum an Gesteinen mit unterschiedlicher Färbung und Körnung. Dennoch können nicht alle Farbwünsche der Kunden durch naturbelassene Materialien befriedigt werden.

Die österreichischen Granite zeichnen sich durch unterschiedliche Körnung aus. Die dominierende Farbe ist hingegen grau in verschiedenen Schattierungen.

Um die Farbpalette der heimischen Granite zu erweitern, werden bekannte Färbeprozesse, die im Bereich der Schmuck- und Edelsteine Verwendung finden, eingesetzt. Es handelt sich dabei um physikalische und/oder chemische Verfahren, die das Erscheinungsbild der Gesteine ändern.

Besonders effizient sind die Methoden für die Erzielung von Brauntönen in Graniten.

Wichtig für das Gestein ist es, seine ursprünglichen mechanischen und chemischen Eigenschaften beizubehalten. So führten einige Behandlungen zu einer deutlichen Erniedrigung der Biege- und Druckfestigkeit, wodurch es problematisch ist, das bearbeitete Gestein im Hoch- und Tiefbau einzusetzen. Dennoch wurden durch diese Arbeit wichtige Erkenntnisse für die Erzielung neuer Farbtöne von Natursteinen gewonnen.

Zusätzlich wird auch der Gesamteindruck des Gesteins stark verändert. Unter anderem wird die natürliche Textur viel deutlich sichtbarer.

Diese Arbeit ermöglicht es ein Verfahren zu entwickeln, um Gesteinen relativ preiswert und Umweltschonend ein neues Aussehen zu verleihen.

Lebenslauf

Zur Person:

Name: Pristacz, Helmut
 Geburtsdatum: 25/08/1981
 Geburtsort: Wien
 Nationalität: Österreich
 Familienstand: ledig

Sprachkenntnisse: Deutsch
 Englisch

Anschrift:

Institut für Mineralogie und Kristallographie
 Universität Wien
 Althanstr. 14
 A-1090 Wien

Telefon: +43-1-4277-53255
 Fax: +43-1-4277-9532
 E-mail:
 helmut.pristacz@univie.ac.at
 www.univie.ac.at/mineralogie/

Privat:
 Neustiftgasse 45
 A-2225 Zistersdorf

Telefon: +43 2532 2558
 Mobile: +43 664 150 48 97

Ausbildung

2008	Masterstudium Erdwissenschaften, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien
07/2008	Bakk. rer. nat. (Bakkalaureus der Naturwissenschaften) (Note: Sehr gut)
2003 – 2008	Bakkalaureatsstudium Erdwissenschaften; Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien
2003	Berufsreifeprüfung (Englisch, Mathematik, Deutsch), WIFI Mistelbach
2003 2000	Werkmeister für Elektrotechnik , WIFI Gänserndorf Lehrabschluss als Elektrotechniker , Elektro Pristacz, Zistersdorf
1995-1997	HTL, Steuerungs- und Regeltechnik, Hollabrunn
1987-1995	Volksschule und Hauptschule, Zistersdorf

Beruflicher Werdegang

2009 – 2010	Technischer Angestellter , Universität Wien
2008 -	Projektmitarbeit am Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, "Wissenschaftliche Evaluierung und Entwicklung von Methoden und Prozessen zur künstlichen Färbung von Naturgestein - Farbstein" (FFG Projekt Nr.: 818086)
2007 – 2009	Tutor ; Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien
2006-	Selbstständig , Übernahme des väterlichen Elektroinstallationsbetriebs, Zistersdorf
2003	Student , Erdwissenschaften, Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie
2001-2003	Elektrotechniker , Elektro Pristacz, Zistersdorf
2000-2001	Zivildienst , Rotes Kreuz Zistersdorf, abgeleistet
1996-2000	Elektrotechnikerlehre , Elektro Pristacz, Zistersdorf

Mitgliedschaften

- Österreichische Mineralogische Gesellschaft (ÖMG)

Technische und analytische Erfahrung

- Nonius Kappa Einkristalldiffraktometer (mit CCD Flächendetektor)
- Philips X'Pert Pulverdiffraktometer
- Reinshaw RM 1000 Micro-Raman Spectrometer
- Mineralsynthese (Flux und Hydrothermal)

Poster

Pristacz, H., Talla, D., Preuschl, F., Giester, G. and Wildner, M. (2009): Crystal Structure of CaSeO_4 and its relationship to anhydrite. Poster, Joint MinPet 2009 and 4th MSCC, Budapest, Hungary, September 7-11, abstract in Mitt. Österr. Mineral. Ges. 155, 133.

Kolitsch, U. and Pristacz, H. (2009): An orthorhombic dimorph of barstowite, $Pb_4C_{16}(CO_3) \cdot H_2O$, from slags at Maria Waitschach, Austria, and Lavrion, Greece. Poster, Joint MinPet 2009 and 4th MSCC, Budapest, Hungary, September 7-11; abstract in Mitt. Österr. Mineral. Ges. 155, 83.

Nasdala, L., Ruschel, K., Hanchar, JM., Kramar, S., Petautschnig, C., Preuschl, F., Pristacz, H. and Talla, D. (2009): Photoluminescence emission of Rare Earth Elements in natural monazite and synthetic orthophosphates. Joint MinPet 2009 and 4th Mineral Science in the Carpathians Conference, September 7-11, abstract in Mitt. Österr. Mineral. Ges. 155, 112.

Publikationen

Kramar, S., Urosevic, M., Pristacz, H., Mirtic, B., (2010): Assessment of limestone deterioration due to salt formation by micro-Raman spectroscopy: application to architectural heritage. Journal of Raman Spectroscopy.

Kramar, S., Mladenovic, A., Urosevic, M., Mauko, A., Pristacz, H., Mirtic, B., (2010): Deterioration of Lesno Brdo limestone on monuments (Ljubljana, Slovenia). RMZ - Materials and Geoenvironment 57, 53-73.

Roetzel, R., Ahl, A., Götzinger, MA., Kociu, A., Pristacz, H., Schubert, G., Slapansky, P., Wessely, G. (2009): Erläuterungen zu BLATT 23 HADRES. – Verlag Geol. B.-A, 150 S., 24 Abb., 18 Tab., 1 Farbtaf.

Götzinger, MA., Pristacz, H. (2009): Die Salzminerale des Seewinkels, Burgenland. In: Die Mineralien des Burgenlandes. Wissenschaftliche Arbeiten aus dem Burgenland 156, 73–77.

Götzinger, MA., Pristacz, H. (2009): Die Opale von Kohfidisch - Csaterberg. In: Die Mineralien des Burgenlandes. Wissenschaftliche Arbeiten aus dem Burgenland 156, 163–169.

Niedermayr, G., Bernhard, F., Brandstätter, F., Ćorić, S., Gröbner, J., Grolig, D., Hammer, V. M. F., Knobloch, G., Kolitsch, U., Löffler, E., Luft, W., Pöeverlein, R., Postl, W., Prasnik, H., Pristacz, H., Roetzel, R., Vávra, N., Walter, F. (2009): Neue Mineralfunde aus Österreich LVIII. Carinthia II, 199./119., 189-236.

Pristacz, H., Gerisch, S. (2007): Der Topas vom Schneckenstein. Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft 153, 301–305.