

② Aufsätze

Dipl.-Mineraloge Dr.rer.nat. Jürgen Göske (Gast)
Tel.: 091 53/979995

Untersuchungen an verfärbten Granitsteinplatten chinesischer Herkunft

Problem:

Ermittlung der Ursachen der wiederkehrenden »braunen Verfärbungen« bei Granitsteinplatten chinesischer Herkunft. Sind diese Verfärbungen ohne Abbruch und Neuverlegung der Granitsteinplatten zu beseitigen?

Einleitung:

Allgemeine Vorbemerkungen zum Gestein Granit:

Am Aufbau der zugänglichen Teile der Erdkruste sind drei Gesteinstypen beteiligt: Erstarrungs- bzw. magmatische Gesteine (z.B. Granit, Basalt), Ablagerungs- bzw. sedimentäre Gesteine (z.B. Sandstein) und Umwandlungs- bzw. metamorphe Gesteine (z.B. Marmor). Die Erstarrungsgesteine entstehen durch Abkühlen flüssiger Gesteinsschmelzen. Der Erstarrungsprozess kann über Jahrmillionen im Erdinneren (Tiefengestein, Plutonite) oder in wenigen Stunden auf der Erde (Ergussgestein, Vulkanite) erfolgen. Die Tiefengesteine wie Granite zeichnen sich durch geringe Porosität und körnige, ungerichtete Struktur aus. In der Hauptsache besteht Granit aus folgendem Mineralbestand: Quarz, Feldspat und Glimmer. Die Akzessorien oder Nebengemengteile des Granits können sich u. a. aus den Mineralen: Zirkon, Apatit, Titanit, Topas, Turmalin, Magnetit und Ilmenit zusammensetzen. Granite sind klein- bis großkörnige, massige Gesteine und sind makroskopisch weiß, hellgrau, rosa und manchmal gelblich gefärbt. Das verbreitetste Gefüge der Granite ist hypidiomorphkörnig, d.h. die Struktur des Gesteins ist durch mehr oder weniger idiomorphe (= eigengestaltig) Formen der Minerale geprägt. Granitische Gesteine zählen zu den verbreitetsten Gesteinen der oberen Erdkruste und sind daher von großer wirtschaftlicher und praktischer Bedeutung als Sockel-, Denkmal-, Pflasterstein und Schotter. Die meisten Granite besitzen ein Kluftsystem, das sich zum Teil nur als geometrisch angeordnete Haarrisse bemerkbar macht, welche aber das Spalten zu Werk- und Pflastersteinen sehr begünstigt, sowohl zeitlich als auch finanziell. Diese Haarrisse sind je nach Vorkommen, je nach Abbaugbiet mehr oder weniger stark ausgeprägt.

Allgemeine Vorbemerkungen zu Granitsteinplatten chinesischer Herkunft:

Naturwerksteine wie Granite findet man fast überall auf der Erde, auch in China. Durch gigantische daher nachhaltige Rohstoffmengen, gekoppelt mit niedrigen Abbau- bzw. Herstellungskosten wird diese Art von »chinesischem Granit« (auch als Padang-Granit bezeichnet) in den europäischen Ländern immer beliebter. Eine stetige Globalisierung und anhaltend niedrige Preise dieses Natursteins fördern diese Akzeptanz erheblich. Bei den chinesischen Graniten handelt es sich hauptsächlich um Granite, die mit dem Handelsnamen Padang G(XYZ) in den weltweiten Handel gelangen. G steht für Granit, X spezifiziert die Region in China und YZ gibt kodiert Auskunft über die Qualität. Nach internationalen Expertenmeinungen verhält sich der chinesische Granit zum Teil völlig anders als die europäischen Granit-Variationen. Bedingt durch andere, geologische Bildungsprozesse bzw. Verwitterungsprozesse können die chinesischen Granite eine andere Porosität aufweisen oder bei gleichartiger Porosität wie die heimischen Granite trotzdem viel Wasser in die Matrix aufnehmen (man spricht hier auch von »Wassersäuer«). Nach Literaturangaben benötigt ein europäischer Granit 24 Stunden zur vollständigen Durchfeuchtung, ein chinesischer Granit oft nur wenige Minuten, bei gleicher Plattenstärke und vergleichbarer Porosität. Granit chinesischer Herkunft kann des Weiteren einen veränderten Mineralbestand, und differierende Mineral-Akzessorien enthalten, wobei diese Akzessorien meistens für eine nachträgliche Fleckenbildung bzw. Färbung verantwortlich gemacht werden können.

Allgemeine Vorbemerkungen zur Fleckenbildung und Verfärbung bei Natursteinen:

Bekannteste Ursachen für irreversible Verfärbungen an Oberflächen von Natursteinplatten sind:

- Reaktionen von akzessorischen Mineralien mit Wasser, Säuren oder Laugen,
- Schmutzanreicherungen an der Oberfläche rutschhemmender Beläge, bedingt durch eine nachträgliche Aufrauung der Oberfläche,
- Verwendung falschen Verlegemörtels und falscher Techniken,
- Reinigungsversuche der ersten Baureinigung – unmittelbar nach Verlegung der Platte – mit sauren oder basischen Reinigungsmitteln.

Je rauer und gröber die Oberfläche eines Natursteins ist, desto größer ist die Verfärbungsneigung seiner Oberfläche. Unabhängig von der Gesteinsart sind Verfärbungen und/oder Fleckenbildung auf Lösungs- und steininterne Transporterscheinungen wasserlöslicher und zugleich farblicher Bestandteile zurückzuführen. Durch chemische Auflösung mancher Nebengemengteile des Granits, wie Hämatit Fe_2O_3 , Magnetit Fe_3O_4 und Ilmenit FeTiO_3 bzw. manganhaltiger Ilmenit, gehen stark färbende Ionen wie Eisen (Fe) und Mangan (Mn) in Lösung, dringen in die Gesteinsporen ein und kristallisieren – zum Teil als anderes Mineral – wieder aus und verfärben somit irreversibel den Naturstein

Örtliche Feststellung:

Die Außenanlage einer Immobilie, die aus Granitsteinplatten chinesischer Herkunft, Oberfläche geflammt, besteht, zeigt in allen Bereichen fleckige Ausbildungen in rötlichen bis bräunlichen Tönen (exemplarisch: Abbildung 1).



Abbildung 1: Blick auf einen Teil des Natursteinverbundes. Es sind optisch sichtbare rötliche bis bräunliche Verfärbungen / Flecken zu erkennen (mit Pfeilen markiert).

Die Lage des Gebäudes als auch die unmittelbare Umgebung spielen bei dieser Fleckenbildung augenscheinlich keine Rolle. Die Flecken sind makroskopisch im gesamten Bereich homogen ausgebildet, allerdings in unterschiedlichster Ausprägung bzw. Intensität pro verlegter Granitplatte zu finden.

Betrachtet man die gesamten verlegten Granitsteinplatten chinesischer Herkunft, so wird deutlich, dass die Flecken unregelmäßig und ungleichmäßig verteilt sind, sowohl in den Fugenbereichen als auch am Rand bzw. in der Mitte der Platten auftreten und keinerlei »Zusammenhang« aufweisen.

Probennahme:

Für die notwendigen Laboruntersuchungen wurden mittels Hammer kleine Bereiche der Granitplatten an exponierten Stellen entnommen, dokumentiert und eingepackt.

Untersuchungsverfahren:

Für die Analytik wurden folgende Geräte eingesetzt: Rasterelektronenmikroskop LEO 1525 der Firma ZEISS SMT, Deutschland. Die jeweiligen Geräteeinstellungen sind aus der Datenleiste unterhalb der jeweiligen REM-Aufnahmen zu entnehmen. Auflicht-/Durchlichtmikroskop OLYMPUS BX61 mit digitaler Bilderfassung und Bildauswertung per Software. Carbon-Sputter-Coater K950X der Firma EMITECH, England. Für die REM-Analytik wurden sämtliche Proben mit Kohlenstoff bedampft. Röntgendiffraktometer MPD X'Pert Pro der Firma PANalytical, Almelo, Niederlande.

Ergebnisse aus den Untersuchungen:

Mittels Lichtmikroskopie sind in den Gesteinsporen, an den Korngrenzen rötliche Verfärbungen optisch nachweisbar. Das Gestein weist eine starke Porosität auf. Es sind akzessorische, opake Minerale (Erze) sichtbar, die zum Teil bereits starke Auflösungserscheinungen zeigen.

Die Methode Röntgendiffraktometrie identifizierte neben den granittypischen Mineralien Feldspat, Quarz und Glimmer auch kristalline Phasen mit farbgebenden chemischen Elementen in der Kristallstruktur: Chlinochlore mit Eisen (Fe) und Pyrochroite mit Mangan (Mn). Fe-haltige Erze wie Magnetit und Ilmenit konnten wegen der geringen Menge in den einzelnen Pulverproben nicht eindeutig nachgewiesen werden.

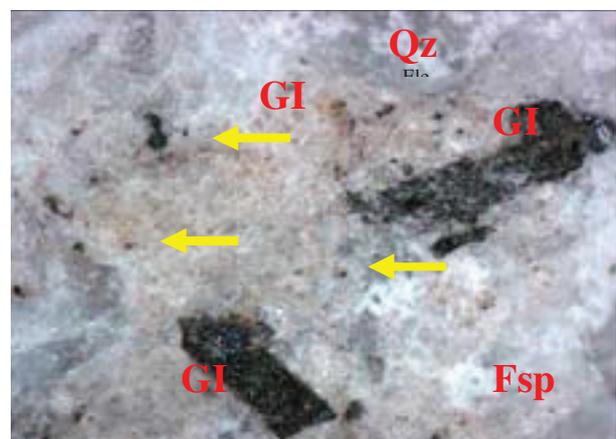


Abbildung 2: Neben den typischen Mineralisationen eines Granits: Feldspat (Fsp), Quarz (Qz) und Glimmer (Gl), sind hier akzessorische Erze, erkennbar an den kleinen schwarzen Bereichen (Pfeile) in der Matrix optisch nachweisbar (Pfeile). Bildbreite: 0,5 cm

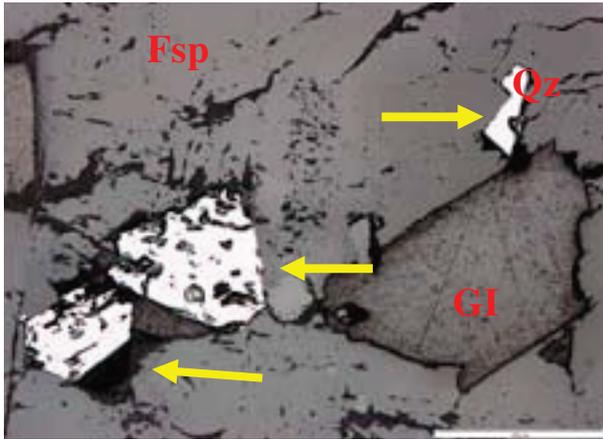


Abbildung 3: Mittels Auflichtmikroskopie sind neben Feldspat (Fsp), Quarz (Qz) und Glimmer (Gl) auch die akzessorischen Erze als »metallisch« glänzende Kristalle im Anschliff zu identifizieren (Pfeile). Bildbreite: 0,8

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie konnte eindeutig die Existenz von idiomorphen, Fe-haltigen (Magnetit) und Fe- und Mn-haltigen (Mn-Ilmenit) Kristallen elektronenoptisch nachgewiesen werden. Die Erze zeigen deutliche Anlösungserscheinungen und bereits chemisch herausgelöste Bereiche. An vielen Probenoberflächen konnten eindeutig Fe-haltige Krusten neben sekundären Fe-Verbindungen identifiziert werden. Diese Fe-haltigen Phasen konnten mittels EDX-Analytik bestätigt werden. Die Rasterelektronenmikroskopie konnte weiterhin neben einer sehr ausgeprägten Porosität der Granitproben auch eine sehr raue und äußerst grobe Oberfläche mit klaren Korngrenzen, Spalten und Rissen in der Gesteinsmatrix nachweisen.

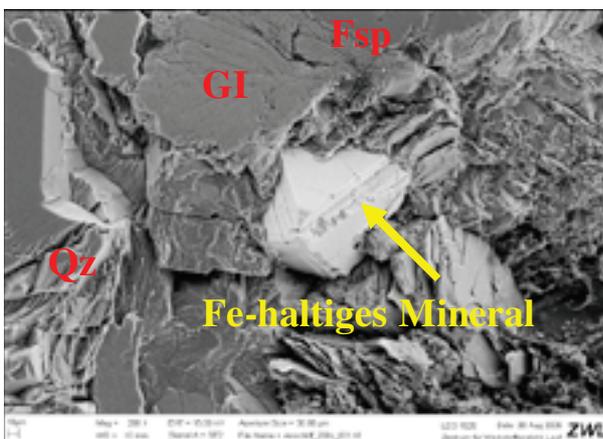


Abbildung 4: REM-Aufnahme eines gefärbten Bereichs. Einzelne Mineralphasen im Bild beschriftet: Feldspat (Fsp), Quarz (Qz), Glimmer (Gl) und idiomorphes Fe-haltiges Mineral.

Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Element-Mapping konnten an einer Anschliff Oberfläche eines bräunlich gefärbten Bereichs einer Granitplatte im Querschnitt idiomorphe Mineralphasen als Magnetit Fe_3O_4 und als Mangan-haltigen Ilmenit, FeTiO_3 identifizieren. Beide kristallinen Erzphasen beinhalten die stark farbgebenden chemischen Elemente Eisen (Fe) und Mangan (Mn) in der Formel.

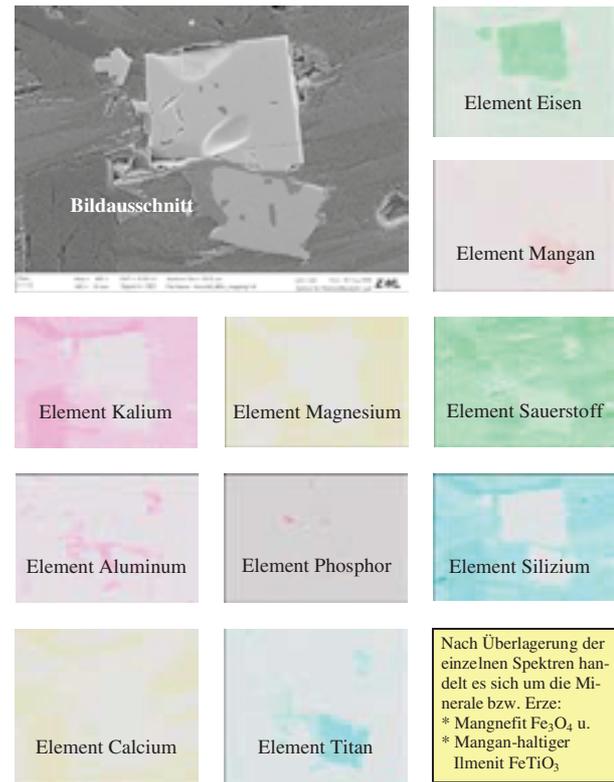


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopie und Element-Mapping eines repräsentativen Ausschnitts.

Diskussion:

Die hier eingesetzten wissenschaftlichen Untersuchungen zeigten, dass für die Verfärbungen bzw. für die Fleckenbildung im verlegten Granitsteinverbund aus Granitsteinplatten chinesischer Herkunft, Oberfläche geflammt, die akzessorischen eisen- und manganhaltigen Minerale im Original-Granit, die durch Behandlung und/oder Reinigung mit Lösungsmitteln aufgelöst bzw. angelöst und somit u.a. die starkfärbenden chemischen Elemente Eisen und Mangan freigesetzt wurden, als Ursache für die Fleckenbildung angesehen werden können. Laut Eigentümer wurden unmittelbar nach der Verlegung zur Reinigung Steinrostlöser, die u.a. aus Salzsäure (HCl) bestehen, verwendet.

Folgender Schadensverlauf ist denkbar:

1. Granitplatten mit natürlichem Gehalt an Erzen werden geliefert. Erze können an den jeweiligen Oberflächen durch verschiedenste Parameter wie Temperatur, Feuchte und mechanische Beeinflussung während des Transports oder auf der Baustelle chemisch reagieren. Erze »im Inneren« der jeweiligen Granitplatten sind davon unberührt.
2. Färbende chemische Elemente wie Eisen und Mangan gehen in Lösung durch folgende Prozesse bzw. Faktoren:
 - a. Bereits bei der Verlegung der Granitplatten wird ein falscher Verlegemörtel oder eine falsche Verlegetechnik angewandt (ist im Nachhinein nicht mehr exakt nachzuweisen). Bei stark wassersaugenden Natursteinplatten (hier chinesischer Granit) muss ein guter Haftverbund durch geringen Wasser-Zement-Wert und eine schnelle Wasserbindung durch den Mörtel gewährleistet sein. Zur Gewährleistung eines schnellen Abbindeprozesses ist nach Expertenmeinungen eine Verlegetemperatur von mindestens 15 °C zu empfehlen. Weiterhin muss auf eine hohlraumfreie Verlegung auf dem Mörtelbett geachtet werden.
 - b. Unmittelbar nach der Verlegung werden Mörtel-, Zement- oder Fugenreste auf den Granitplatten mit sauren oder basischen Reinigern behandelt (entspricht erster Baureinigung). Als Konsequenz entstehen die ersten, auch mit dem Auge sichtbaren Verfärbungen (ist mit den beschriebenen analytischen Methoden exakt nachzuweisen).
 - c. Bei weiteren Reinigungsarbeiten mit säurehaltigen Substanzen und nachträglicher Reinigung mit Wasser werden färbende chemische Elemente aus den akzessorischen Erzen jetzt aus der Tiefe der Natursteinplatte, bedingt durch die hohe Porosität des chinesischen Granits, an die Oberfläche transportiert.
3. Sind die färbenden chemischen Elemente erst in den Reinigungssubstanzen (sei es Wasser, Regenwasser aber auch das Reinigungsmittel selbst) gelöst, so können sie ungehindert längs der Korngrenzen entlang, in die Hohlräume des Gesteins hinein oder auch an der Oberfläche entlang in andere Bereiche der jeweiligen Platte gelangen. Diese Lösungen – konzentriert oder verdünnt – dringen ungehindert in jeden Spalt und in jeden Riss des Gesteins ein.
4. Verdunstet jetzt z. B. bei direkter Sonneneinstrahlung oder bei hohen sommerlichen Temperaturen das Wasser, so fallen diese gelösten färbenden chemischen Elemente aus und bilden eisenhaltige Krusten und/oder eisenhaltige Kristalle, die optisch rot-bräunlich (rostfarben) gefärbt sind.
5. Weitere chemische Behandlungen führen dazu, dass immer mehr färbende chemische Elemente aus dem »Inneren« der Granitplatte gelöst werden. Durch anschließende Ausfällungen oder Einlagerungen in die natürlich vorhandenen Kapillarporen kommt es zu weiteren optischen Verfärbungen.
6. Bei wiederholter Zugabe von Wasser (etwa bei Regen oder Rasengießen) und/oder Reinigungsmitteln können diese sekundären Ausfällungsprodukte wiederum gelöst werden, und bei nachfolgender Verdunstung des Wassers entstehen weitere Verfärbungen an anderen Stellen mit unterschiedlichster Intensität.
7. Je rauer und gröber die Oberfläche, und je poröser das Gestein – wie in den hier verlegten Platten der Fall – desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer irreversiblen Verfärbung, zumal die farbgebenden Minerale sogar in den kleinsten Kapillaren und Hohlräumen sitzen und durch keinen Reinigungsprozess mehr entfernt bzw. gelöst werden können.

Dieser geschilderte, theoretische Schadensverlauf wurde durch Reproduktion des Schadenverlaufs im Labormaßstab eindeutig bestätigt.

Nach diesen wissenschaftlich gewonnenen Ergebnissen und nach den bekannten und seit der Verlegung der Granitplatten im Jahre 2003 durchgeführten Reinigungs- und Sanierungsschritten sind die Verfärbungen und Flecken in den Platten, auch im Seiten- und Sockelbereich, vorhanden, wenn auch zum Teil nur unter dem Mikroskop sichtbar. Weitere Reinigungszyklen mit sauren Reinigern in Verbindung mit Wasser würden auch diese nur unter dem Mikroskop sichtbaren Verfärbungen verstärken bzw. neue Orte der Fleckenbildung schaffen.

Weiterhin ist zu beachten, dass jeder saure Reinigungsschritt auch das Fugenmaterial beschädigt. Das daraus resultierende Absanden führt zum kompletten Fugenverlust und zum ungehinderten Eintritt von schädigenden Lösungen in den Mörtelbereich. Schließlich ist es nur noch eine Frage der Zeit, wann sich die Granitplatten vom Untergrund lösen. Ist die Fuge nicht mehr vorhanden, so beginnt eine weitere Fleckenbil-

dung bzw. Verfärbung von nun zugänglichen Granitplattenbereichen.

Fazit:

Als Hauptursache für die wiederkehrenden »braunen Verfärbungen« sind alternierende Reaktionen (Lösen und Ausfällen) färbender chemischer Elemente, vor allem Eisen und Mangan, die naturbedingt im chinesischem Granit als akzessorische Minerale enthalten sind, zu nennen. Wiederholte Reinigungs- und Sanierungsschritte seit der Verlegung der Granitplatten im Jahre 2003 haben die Verfärbungen und Flecken in den Platten hervorgerufen, wenn auch im Seiten- und Sockelbereich zum Teil nur unter dem Mikroskop sichtbar. Weitere Reinigungszyklen mit sauren oder basischen Reinigern in Verbindung mit Wasser würden die Verfärbungen intensivieren bzw. neue Orte der Fleckenbildung bilden. Die Verfärbungen sind nach den analytischen Untersuchungen bereits irreversibel. Nach den wissenschaftlich gewonnenen Erkenntnissen sind die Verfärbungen ohne Abbruch und Neuverlegung der Granitsteinplatten nicht zu beseitigen.

Literatur:

- Blaich, J.: Bauschäden, Analyse und Vermeidung, EMPA, 1999
 Cammenga, H.K., et.al.: Bauchemie, 1996
 Handbook of Mineralogy, MSA, Volume I-III, 2003
 Henning, O., et.al.: Technologie der Bindebaustoffe, Band 1., 1989
 Karsten R.: Bauchemie – Ursachen, Verhütung und Sanierung von Bauschäden, 2003
 Matthes, S.: Mineralogie, 1983
 Pichler, H. & Schmitt-Riegraf, C.: Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff, 1987
 Rösler, H.J.: Lehrbuch der Mineralogie, 1991
 Tröger, W.E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1&2, 1969

Dr. Hans Dieter Wirts, Dr. Jürgen Hupfeld,
 Peter Rabes

Tel.: 05 11/9 50 79 80 (Dr. Wirts)
 0 43 42/88 96 57 (Dr. Hupfeld)
 03 37 62/7 14 85 (P. Rabes)

Brandlegemittel Spiritus – ein Dauerbrenner?

Eine Reihe von Fehlurteilen eines deutschen Landgerichtes führten in den vergangenen Jahren zu Verurteilungen mit mehrjährigen bis zu lebenslangen Haftstrafen, indem den Beklagten Brandstiftung mit Spiritus zur Last gelegt wurde. Das Gericht stützte sich in allen Fällen auf die Ermittlungen des zuständigen Landeskriminalamtes (LKA).

Die Brandursachenermittler des LKA entnahmen an den Brandstellen eine Reihe von Branddruckstandsproben, die dann im zugehörigen Labor chemisch untersucht wurden. Auffallend war, dass die bewertenden Ermittler (auch Chemiker) immer wieder Spiritus nachweisen konnten, obwohl Spiritus vom Brandverhalten kein typisches Brandlegemittel ist, und weiterhin vor Ort vom Brandspurenbild keine zwingenden Verdachtsmomente für den Einsatz von Brandbeschleunigern vorlagen.

Spiritus (auch Brennspritus) besteht aus Ethanol (auch Ethylalkohol genannt), dem eine gesetzlich geregelte Menge an Vergällungsmitteln zugesetzt werden muss, um den Alkohol für die Verwendung zu Trinkzwecken genussuntauglich zu machen. Die zugesetzten Vergällungsmittel 2-Butanon, 3-Methyl-2-Butanon, 5-Methyl-3-Heptanon sind nach Art und Menge so eingestellt, dass ein azeotropes Gemisch vorliegt, d.h. Flüssigkeits- und Dampfphase weisen immer dieselbe Zusammensetzung auf und verhalten sich damit trotz 4 verschiedener Komponenten vom Siedeverhalten wie ein Stoff. Alkohol und Vergällungsmittel lassen sich destillativ nicht trennen, womit der einfachen Eigenbedarfsherstellung eines Hochgebrannten ein unbekömmliches Hemmnis inkorporiert wurde. Lässt man Spiritus verdampfen, so verbleiben nur Spuren einer öligen Verunreinigung von Rückständen. Eine Anreicherung des Vergällungsmittels findet somit nicht statt.

Entsprechend ist der Nachweis des Einsatzes von Spiritus als Brandbeschleuniger nur dann zutreffend, wenn alle Komponenten, Hauptbestandteil Ethanol und die 3 Vergällungsmittel analytisch eindeutig auffindbar sind, d.h. es müssen Reste der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden sein.