

Einfluss säureunlöslicher Rückstände auf die Farbe von Kalksteinen

Thomas Grunenberg

1. Farbmessung

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden gelbe und graue Kalksteine aus Treuchtlinger Jura gegenübergestellt. Beide Probenreihen wurden nach Augenschein jeweils in "helle" und "dunkle" Untergruppen eingeteilt.

Die Farbmessungen wurden an den gleichen Presstabletten des pulverisierten Gesteins durchgeführt, die auch für die chemischen Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse dienen. Es ist daher rein methodisch nur möglich die Farbmessung der chemischen Analytik voranzustellen, da durch die Röntgenstrahlung eine bleibende Verfärbung der Pulvertabletten verursacht wird, und eine anschließende Farbmessung ihren Sinn daher verfehlen würde. Durch die Herstellung von Presstabletten werden Inhomogenitäten der Gesteinsproben ausgeglichen, und Korngrößeneffekte, die bei der visuellen Beurteilung des marmorierten Treuchtlinger Gesteins eine Rolle spielen, eliminiert. Das Ziel der Farbmessung besteht darin, eventuelle Zusammenhänge zwischen petrographischen, mineralogischen und farbmetrischen Parametern darzustellen.

Zur Erkennung von Zusammenhängen sind farbmetrische Bewertungen natürlich besser geeignet als visuelle Betrachtungen, die vor allem bei geringen Farbunterschieden sehr schwierig sind. Die Bestimmung der Farbparameter erfolgte am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik) in Erlangen, mit einem Spektralphotometer ELREPHO 2000, der Firma Datacolor. Gemessen wird die spektrale Remission im Bereich von 400-700 nm, in Schritten von 20 nm. Das hier verwendete Messprogramm umfasst die Bestimmung der Normfarbwerte X, Y und Z (DIN 5033), der Normfarbwert-Anteile x und y (DIN 5033), die Parameter des $L^*a^*b^*$ -Systems sowie die Bestimmung des Weißgrades. Als Weißstandard (100% Remission) wird Bariumsulfat, als Schwarzstandard (0% Remission) schwarzer Samt verwendet.

Trägt man die Remission in Abhängigkeit der Wellenlänge auf, so erhält man die für eine bestimmte Farbe charakteristische Remissionskurve. Im hier untersuchten Fall sind dabei grundsätzlich zwei verschiedene Kurvenformen zu erkennen. Bezeichnenderweise zeigen die gelben Proben oberhalb 500nm eine sehr hohe Remission, der kurzwelligere Anteil der Strahlung wird hingegen stark absorbiert. Die Absorptionsbande bei 460 nm ist hier natürlich dem Goethit zuzuordnen. In den grauen Proben ist andererseits eine eher gleichmäßige Verteilung der Remission zu beobachten. Dies deutet bereits darauf hin, dass sich diese Proben stärker durch die Helligkeit als durch die Farbe voneinander unterscheiden.

Die untenstehende Abbildung 1.1 gibt die beiden beobachteten Kurventypen am Beispiel zwei extremer Probenpaare wieder.

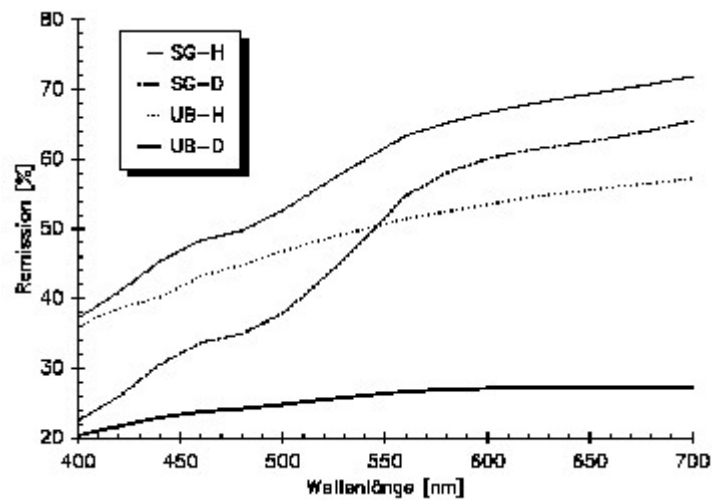


Abb. 1.1: Typische Remissionskurven für gelbe (SG) und graue (UB) Proben.

Wie sich zeigt, lassen sich im vorliegenden Probenmaterial die Zusammenhänge zwischen petrographischen und mineralogischen Kenngrößen und Farbparametern am besten mit dem $L^*a^*b^*$ -System beschreiben, das in der Keramikindustrie eine häufige Anwendung findet. Weniger geeignet erweisen sich Weißgradmessungen, wie sie zur Bestimmung der Weiße von Porzellan und Textilien angewendet werden. Das 1976 von der CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) normierte $L^*a^*b^*$ -System sei hier deshalb kurz skizziert. In diesem rechtwinkligen Koordinatensystem gibt der L^* -Wert die Lage auf der Hell-Dunkel-Achse, der a^* -Wert die Lage auf der Rot/Grün-Achse und der b^* -Wert die Lage auf der Blau/Gelb-Achse an. Die untenstehende Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung des $L^*a^*b^*$ -Systems.

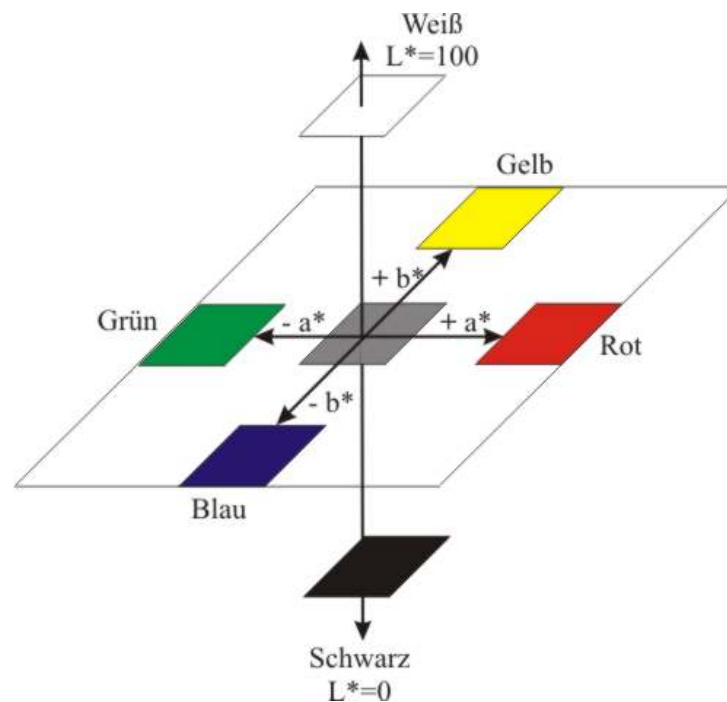


Abb. 1.2: $L^*a^*b^*$ -Farbsystem.

Die Koordinaten L^* , a^* und b^* ergeben sich aus den Normfarbwerten X , Y und Z :

$$L = 116 (Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$a = 500 [(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$$

$$b = 200 [(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$$

X_0 , Y_0 und Z_0 = Werte für Normalweiß gemäß DIN 6174.

Der Vorteil des L^* - a^* - b^* -Systems gegenüber dem CIE-Farbdreieck, in welches die Normfarbwert-Anteile x und y eingetragen werden, liegt darin, dass mathematisch gleiche Abstände in allen Farbbereichen auch etwa gleiche Abstände im graphischen System ergeben. Beim CIE-Farbdreieck ist dies nicht der Fall.

Im vorliegenden Probenmaterial werden ausschließlich positive L^* , a^* und b^* -Werte gemessen. Trägt man diese nun in das dazugehörige Koordinatensystem, so fallen alle Farbpunkte in den Farbenraum, der von den positiven a^* - und b^* -Achsen, sowie der Helligkeitsachse L^* aufgespannt wird. Das heißt, alle Proben besitzen einen gelben bis roten Farbton, mit unterschiedlicher Sättigung und Helligkeit. Wie die Mittelwerte der Kennzahlen zeigen (Tab. 1.1), sind die grauen Proben im Durchschnitt dunkler als die gelben Gesteine (niedrigere L^* -Werte) und liegen auch näher an der "Unbuntachse" (niedrigere a^* - und b^* -Werte), sind also "grauer" als die gelben Gegenstücke. Für alle drei Kennzahlen sind die Unterschiede zwischen gelben und grauen Proben signifikant. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten nach dem U-Test liegen unter 0,1%.

	Proben gelb (11)			Proben grau (10)			
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	
Mittelwert	81,41	2,3	11,9	Mittelwert	75,04	0,8	6,9
Standardabw.	3,13	1,3	3,9	Standardabw.	6,12	0,5	1,3
Maximalwert	86,14	6,0	22,5	Maximalwert	80,00	1,4	9,2
Minimalwert	76,28	1,3	8,4	Minimalwert	58,15	0,2	4,9

Tab. 1.1: Mittelwerte und Standardabweichungen der L^* -, a^* - und b^* -Werte für gelbe und graue Proben.

Betrachtet man die hellen und dunklen Untergruppen beider Testserien, so macht sich der färbende Einfluss des gelbbraunen Goethits in den gelben Proben durch einen Anstieg der a^* - und b^* -Werte in den dunklen Vergleichsstücken bei gleichzeitiger Abnahme des L^* -Wertes bemerkbar (Tab. 6.1.2). Im untersuchten Material aus Treuchtlingen und Eichstätt gilt dies für jedes hell-dunkel Probenpaar, obgleich die Unterschiede zum Teil gering sind, wie die Einzelwerte im Anhang zeigen. Durch Goethit wird das Karbonatgestein also sowohl gefärbt als auch dunkler. Die Proben aus Solnhofen zeigen von der hellen zur dunklen Probe hin lediglich eine Abnahme des L^* -Wertes, a^* - und b^* -Werte verhalten sich hingegen indifferent, was darauf hinweist, dass hier nicht Goethit alleine maßgebend sein kann für Helligkeit und Farbe des Gesteins.

Der Einfluß des Pyrits in den grauen Proben wird durch den gleichzeitigen Anstieg der L*-, a*- und b*-Werte in den hellen Vergleichsstücken beschrieben. Die Unterschiede sind hier signifikant, mit Irrtumswahrscheinlichkeiten unter 0,1%. Es ist klar, dass mit einer relativen Zunahme von Pyrit das Gestein grauer (unbunter) wird und ebenso dunkler (Tab. 1.3).

Proben gelb-hell (5)				Proben gelb-dunkel (5)			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
Mittelwert	82,25	2,0	11,3	Mittelwert	80,25	2,7	12,8
Standardabw.	3,17	0,5	2,4	Standardabw.	3,35	1,9	5,5
Maximalwert	86,14	2,5	14,2	Maximalwert	81,52	6,0	22,5
Minimalwert	77,55	1,3	8,4	Minimalwert	76,28	1,5	8,5

Tab. 1.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der L*-, a*- und b*-Werte der gelben Proben (hell, dunkel).

Proben grau-hell (5)				Proben grau-dunkel (5)			
L*	a*	b*		L*	a*	b*	
Mittelwert	77,9	1,2	8,0	Mittelwert	72,17	0,4	5,8
Standardabw.	1,5	0,2	0,7	Standardabw.	7,8	0,2	0,6
Maximalwert	80,0	1,4	9,2	Maximalwert	76,0	0,8	6,6
Minimalwert	77,3	1,0	7,3	Minimalwert	58,2	0,2	4,9

Tab. 1.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der L*-, a*- und b*-Werte der grauen Proben (hell, dunkel).

2. Korrelationen der Farbparameter L*, a* und b* mit den petrographischen Daten

Nach den bisherigen Erkenntnissen ist anzunehmen, dass die Ergebnisse der Farbmessung einen linearen Zusammenhang mit den petrographischen und mineralogischen Parametern erkennen lassen. Goethit und insbesondere Pyrit liegen in der Fraktion $>2\mu\text{m}$ des unlöslichen Rückstandes vor. Da beide eine Erniedrigung der L*-Werte im Karbonatgestein bewirken, ist eine negative Korrelation der L*-Werte mit der Fraktion $>2\mu\text{m}$ für gelbe und graue Proben zu erwarten. Wie Abbildung 2.1 zeigt, ist dies für Gehalte $>2\mu\text{m}$ bis 1,0% auch der Fall. Für beide Probengruppen gemeinsam ergibt sich für den Zusammenhang von L*-Wert und der Fraktion $>2\mu\text{m}$ in diesem Bereich ein Korrelationskoeffizient von 0,81. Betrachtet man gelbe und graue Proben einzeln, so ist festzustellen, dass sich im Falle der grauen Gesteine der Korrelationskoeffizient auf -0,89 erhöht, für die Gruppe der gelben Gesteine auf -0,73 erniedrigt. Dieser Befund ist dadurch zu erklären, dass Goethit auch in der Fraktion $<2\mu\text{m}$ vorhanden ist und nicht die einzige dunkle Phase in den gelben Proben darstellt.

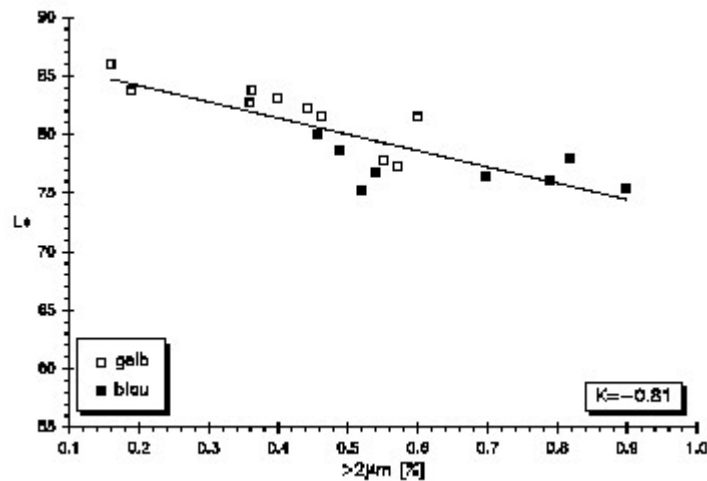


Abb. 2.1: Korrelation der Fraktion >2µm des unlöslichen Rückstandes mit dem L*Wert in gelben und grauen Proben.

Für die übrigen Korrelationen der L*-a*-b*-Werte mit den petrographischen Parametern ergeben sich rechnerisch die in den folgenden Matrizes zusammengestellten Korrelationskoeffizienten (Tab. 2.1).

	Proben gelb (11)				Proben grau (10)		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
Gsrst. [%]	-, -	0,62	0,57	Gsrst. [%]	-0,91	-, -	-0,60
>2µm [%]	-0,73	0,96	0,82	>2µm [%]	-0,89	-0,58	-0,65
<2µm [%]	-, -	-, -	-, -	<2µm [%]	-, -	-, -	-, -

Tab. 2.1: Korrelationsmatrizes der L*-a*-b*-Werte mit den petrographischen Parametern (Gsrst. = Gesamtückstand; -, - = Korrelation nicht gesichert).

Die zum Teil sehr guten Korrelationen in den oben gelisteten Matrizes werden in gelben wie grauen Proben durch Extremwerte in den Rückstandsparametern, und damit verbunden in den L*-a*-b*-Werten verursacht. Diese Extremwerte (Proben UB, SB, SG) sind in alle Berechnungen mit einbezogen, da sie in jedem Falle eine Extrapolation der Zusammenhänge zu höheren Werten erlauben. Die Korrelationskoeffizienten belegen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Quantität des Rückstandes in der Fraktion >2µm und der Helligkeit gelber wie grauer Proben besteht (Irrtumswahrscheinlichkeiten <0,1 %). Höhere Werte der Fraktion >2µm bewirken also dunklere Gesteine. In den grauen Proben läuft die Korrelation für den Gesamtückstand parallel zur Fraktion >2µm, was durch den deutlich klastischeren Charakter der säureunlöslichen Rückstände in diesen Kalken bewirkt wird. Für die Parameter a* und b* ist die Steigung der Korrelationsgeraden in den gelben Proben stets positiv, in den grauen Proben hingegen negativ. Dies verdeutlicht noch einmal den färbenden Charakter des Goethits, beziehungsweise den nicht färbenden Charakter des Pyrits. Die Fraktion <2µm korreliert in beiden Probengruppen nicht mit den Werten des L*-a*-b*-Systems.

3. Korrelationen der Farbparameter L*, a* und b* mit den mineralogischen Daten

Bei den nun folgenden Betrachtungen sollen die Beziehungen zwischen den mineralogischen Parametern und den L*-a*-b*-Werten beleuchtet werden. Um den Einfluss der einzelnen mineralogischen Phasen auf die Färbung des Gesteins zu überprüfen, kann die Korrelation der Farbparameter mit den entsprechenden Peakflächenanteilen aus den Diffraktometeraufnahmen herangezogen werden. Zunächst sei der Sachverhalt bei den gelben Proben diskutiert.

Die Fraktion $>2\mu\text{m}$ spielt, wie oben gezeigt, eine wichtige Rolle für die Gesteinsfärbung. Daher scheint eine spezielle Betrachtung der Phasen Goethit, Kalifeldspat und Quarz angebracht. Den bisherigen Ergebnissen zufolge ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Goethit und der Helligkeit der Gesteinsproben anzunehmen. Der Korrelationskoeffizient von $-0,79$ (G/L*), legt dies auch nahe. In gleicher Weise macht sich der Einfluss des Kalifeldspats bemerkbar (Korrelationskoeffizient $M/L^* = -0,80$). Sowohl Goethit als auch Kalifeldspat tragen also im negativen Sinne zur Helligkeit des hier untersuchten gelben Karbonatgesteins bei. Besonders deutlich wird dies bei der Korrelation der beiden rechnerisch zusammengefassten Phasen mit dem L*-Wert. Der Korrelationskoeffizient verbessert sich dabei auf $-0,88$. Die nachstehende Abbildung 3.1 veranschaulicht dies.

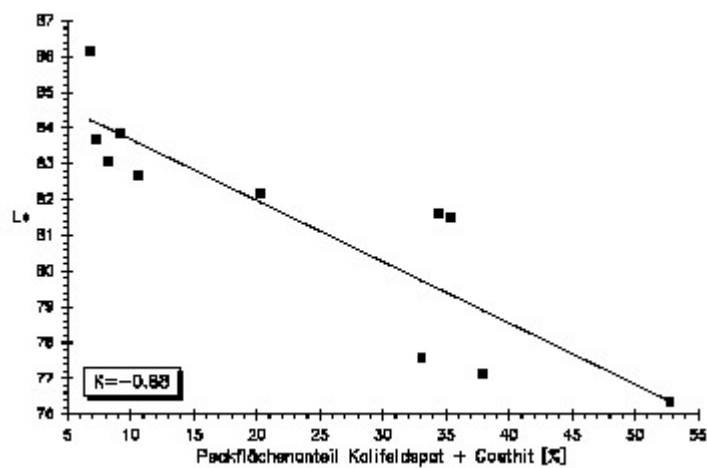


Abb. 3.1: Negative Korrelation von Goethit und Kalifeldspat mit dem L*-Wert in den gelben Proben.

Das Vorhandensein milchig trüben Quarzes hingegen sollte die Helligkeit der Gesteine erhöhen. An der Korrelation des Peakflächenanteils von Quarz, ebenfalls bestimmt in der Fraktion $>2\mu\text{m}$, mit dem L*-Wert lässt sich dies auch nachvollziehen (Korrelationskoeffizient = $0,81$), wie in Abbildung 3.2 gezeigt wird.

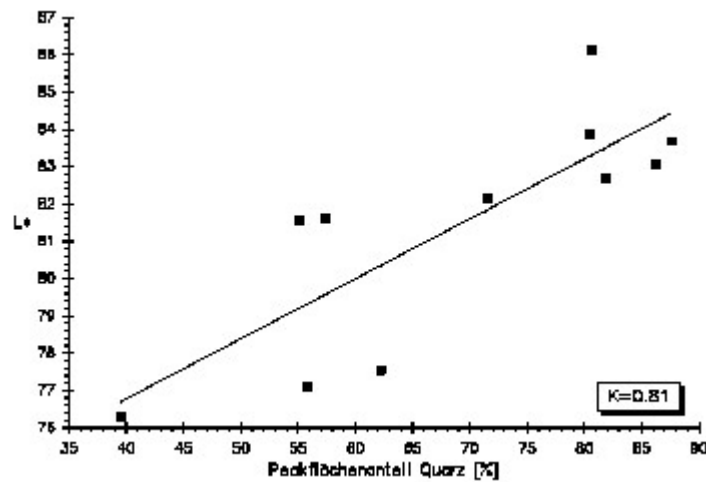


Abb. 3.2: Positive Korrelation von Quarz mit dem L*-Wert in den gelben Proben.

Wie sich anhand des Phasenbestandes erkennen lässt, ist der Anteil von Quarz in der Fraktion $>2\mu\text{m}$ sehr viel größer als der Anteil von Kalifeldspat oder Goethit. Beim Einfluss der drei Phasen auf die Helligkeit des Gesteins treten diese daher in Konkurrenz. Während Goethit und Kalifeldspat die Helligkeit der Proben herabsetzen, erhöht sie Quarz hingegen. Betrachtet man noch einmal die Korrelationsmatrix der petrographischen Parameter mit den L^* - a^* - b^* -Werten für die gelben Kalke (Tab. 2.1), so lässt sich diese Konkurrenz in der Korrelation der Fraktion $>2\mu\text{m}$ mit dem L^* -Wert erkennen. Der Korrelationskoeffizient liegt hier mit einem Wert von $-0,73$ niedriger als bei den Korrelationen der einzelnen Phasen mit dem L^* -Wert.

Bereits aus den gemittelten L^* - a^* - b^* -Werten für helle und dunkle Proben wird ersichtlich, dass in den gelben Kalken mit abnehmender Helligkeit eine zunehmende Färbung, also ein Ansteigen der a^* - und b^* -Werte verbunden ist (vgl. Tab. 2.1). So wie der Goethit im negativen Sinne seinen Beitrag zur Helligkeit der Proben leistet, so ist in noch stärkerem Maße sein Einfluss als gelbbraun färbendes Pigment im untersuchten Gestein belegt. Die untenstehende Abbildung 3.3 gibt die Korrelation des Goethits mit dem b^* -Wert, also dem Gelbanteil der Proben, wieder. Der Korrelationskoeffizient berechnet sich zu $0,96$. Das gleiche gilt in abgeschwächter Form für die Korrelation des a^* -Wertes, dem Rotanteil, mit Goethit. Hier liegt der Korrelationskoeffizient bei $0,92$. Auf eine graphische Darstellung kann verzichtet werden.

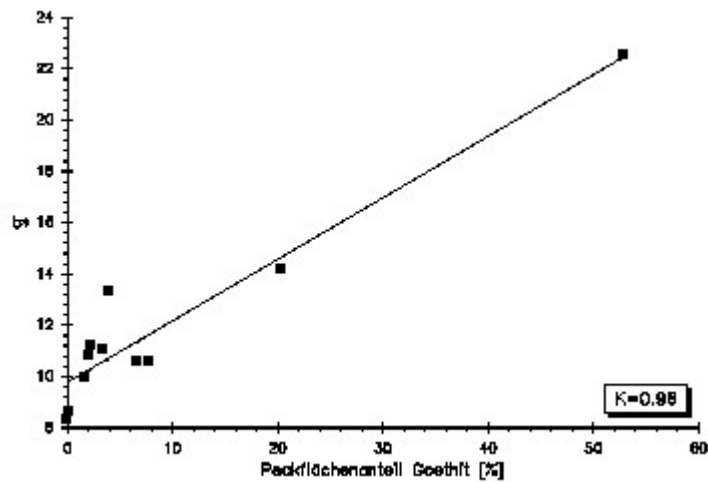


Abb. 3.3: Positive Korrelation von Goethit mit dem b*-Wert in den gelben Proben.

Beginnend im Ursprung der obigen Darstellung scheinen sich die Messwerte in zwei Korrelationsgeraden mit unterschiedlicher Steigung aufzuspalten. Da es sich beim untersuchten Material um zu Tabletten verpresstes Gesteinspulver handelt, ist die Kornform wohl eher für dieses Phänomen verantwortlich als die Korngröße. Welchen Einfluss Kornform und Korngröße auf die färbende Wirkung eines Pigmentes haben, ist bei WINTER (1979) ausführlich beschrieben. So ist beispielsweise beim Goethit mit der Annäherung an die isometrische Teilchenform eine Farbverschiebung von gelb zu braun zu beobachten.

Anders als die Mineralphasen der Fraktion $>2\mu\text{m}$ verhalten sich die Phasen der Fraktion $<2\mu\text{m}$. Wie schon in Tabelle 2.1 zu sehen ist, korreliert die Feinfraktion mit keinem der Farbparameter. Das gleiche gilt im speziellen Fall für jedes der hier vorkommenden Tonminerale. Die nachstehende Abbildung 3.4 zeigt am Beispiel des Illits, dass kein Zusammenhang zwischen dem Anteil dieser Phase mit der Helligkeit des Gesteins zu erkennen ist. Wechsellagerungsminerale und Kaolinit stehen ebenfalls in keiner linearen Beziehung zur Helligkeit der Proben.

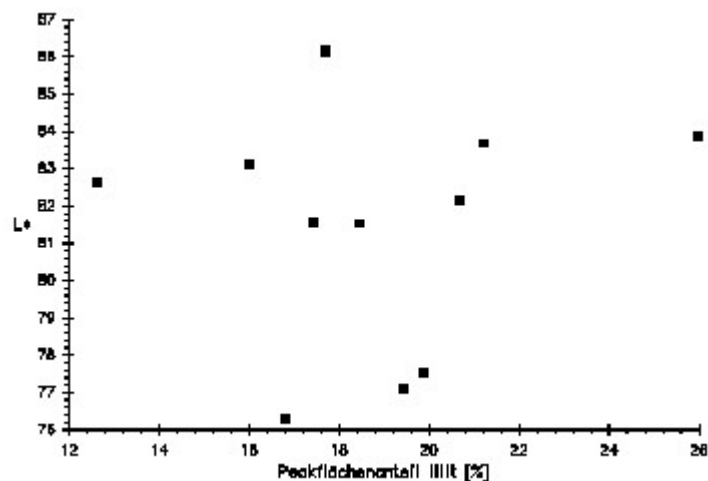


Abb. 3.4: Es besteht keine lineare Beziehung zwischen dem Peakflächenanteil des Illit und der Helligkeit der gelben Proben.

Für die Farbparameter a^* und b^* gilt Entsprechendes; sie sind mit keinem der Tonminerale korreliert. Die Korrelationsmatrizes (Tab. 3.1.a-b) am Ende des Kapitels listen zur Verdeutlichung die einzelnen Korrelationskoeffizienten.

Festgehalten werden muss jedoch eine interessante Ausnahme, die der Anteil des Quarzes in der Fraktion $<2\mu\text{m}$ bildet. Im Gegensatz zum Quarzanteil in der Fraktion $>2\mu\text{m}$ korreliert der Peakflächenanteil hier negativ mit dem L^* -Wert. Dies scheint zunächst einen Widerspruch darzustellen, da Quarz als helle Phase angenommen wird. Klar wird der Sachverhalt, zieht man a^* - und b^* -Wert mit in Betracht. Hier ist eine positive Korrelation mit Quarz doch zu erkennen (Tab. 3.1.a). Das heißt, gelbbraune Eisenhydroxidhäutchen, welche diesen feinkristallinen Quarz umgeben, bleiben beim Mahlen des Gesteins erhalten, wodurch der Quarz die Helligkeit des Gesteins dann scheinbar erniedrigt. Grobkristalliner Quarz, wie er in der Grobfraction vorliegt, kann ebenso von Eisenhydroxid umgeben sein, nur kommt dies hier weder in der gesägten und polierten Natursteinplatte, noch im Gesteinspulver zum Vorschein. Die untenstehende Abbildung 3.5 gibt diesen indirekten Zusammenhang von Quarz mit dem L^* -Wert wieder.

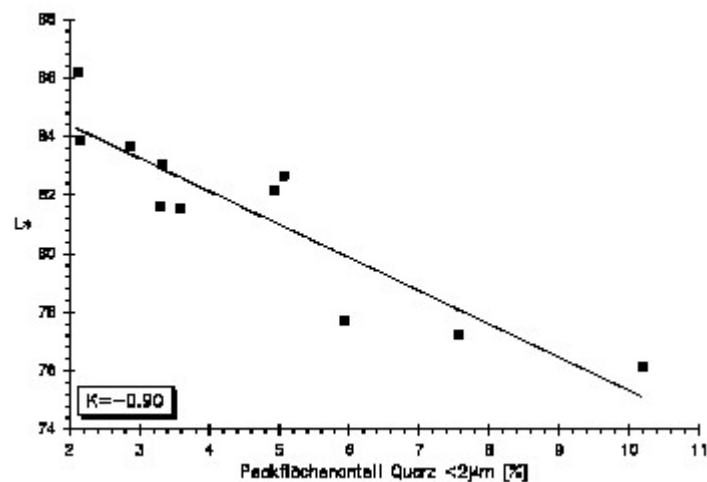


Abb. 3.5: Negative Korrelation von Quarz in der Fraktion $<2\mu\text{m}$ der gelben Proben mit dem L^* -Wert.

Die dunklen Vergleichsstücke enthalten mehr feinkristallinen Quarz, der von gelbbraunen Eisenhydroxidhäutchen umgeben ist, was insgesamt die Helligkeit des Gesteins erniedrigt. Aus Tabelle 3.1.b am Ende dieses Kapitels ist ersichtlich, dass in den grauen Proben, die keinen Goethit enthalten, keinerlei Zusammenhang zwischen dem Anteil von Quarz in der Feinfraktion und den Farbparametern besteht.

Mehr noch als im gelben Probenmaterial ist die Fraktion $>2\mu\text{m}$ in den grauen Gesteinen von Bedeutung (vgl. Tab. 2.1). Der säureunlösliche Rückstand weist hier einen vergleichsweise grobkörnigen Charakter auf. Interessant erscheint hier folglich eine spezielle Betrachtung des Einflusses von Pyrit, und ebenso wie in der gelben Testserie von Kalifeldspat und Quarz, auf die Gesteinsfärbung. Zu erwarten ist ein linearer

Zusammenhang zwischen Pyrit und der Helligkeit der untersuchten Kalke. Abbildung 3.6 gibt die tatsächlichen Verhältnisse wieder.

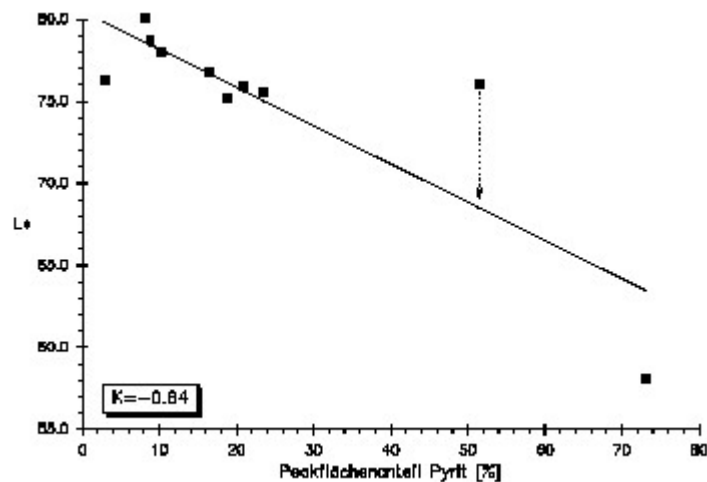


Abb. 3.6: Negative Korrelation von Pyrit mit dem L*-Wert in den grauen Proben.

Welche Rolle Pyrit für die Helligkeit des Gesteins spielt, zeichnet sich bereits bei der Betrachtung der Ergebnisse aus Phasenbestimmung und gemittelten Farbparametern (Tab.1.3) ab. Durch die Linearität (Korrelationskoeffizient = -0,84) der oben graphisch dargestellten Beziehung wird der Zusammenhang evident. Probe SB-D fällt hierbei durch einen relativ hohen L*-Wert aus der Reihe. Als Ursache hierfür sind Unterschiede im Pyritgehalt des Probenmaterials verantwortlich zu machen. Da das Probenmaterial zur Phasenbestimmung des säureunlöslichen Rückstandes aufgelöst werden muss, kann es mit dem Material der Pulvertablette nicht vollkommen identisch sein.

In gleicher Weise, wie sich Pyrit als dunkle Phase negativ auf die Helligkeit der Kalke auswirkt, beeinflusst Kalifeldspat in den grauen Proben den L*-Wert positiv. Mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,81 ergibt sich auch hier ein linearer Zusammenhang. Quarz trägt wie in den gelben Gesteinen auch in den grauen Kalken im positiven Sinne zur Helligkeit bei. Durch den Korrelationskoeffizienten von 0,84 wird auch dies belegt. Zählt man die Peakflächenanteile der hellen Phasen Kalifeldspat und Quarz rechnerisch zusammen, so verbessert sich die Korrelation mit dem L*-Wert (Korrelationskoeffizient = 0,86). Hierbei könnte es sich jedoch um einen nur scheinbaren Zusammenhang handeln. Da bei der Auswertung der Diffraktometeraufnahmen die Peakflächen der vorhandenen Phasen auf 100 % normiert werden, ist die Abnahme von Pyrit gleich einer relativen, aber nicht zwingend absoluten Zunahme des Kalifeldspat+Quarz-Anteils. In der Tat kommt bei den grauen Proben Pyrit rein additiv dazu, während Kalifeldspat und Quarz im Vergleich als relativ konstant angenommen werden können. Die nachstehende Abbildung 3.7 zeigt den Graphen dieser Beziehung. Auch hierbei fällt Probe SB-D durch unterschiedliche Pyritgehalte bei Phasenbestimmung und Farbmessung aus der Reihe.

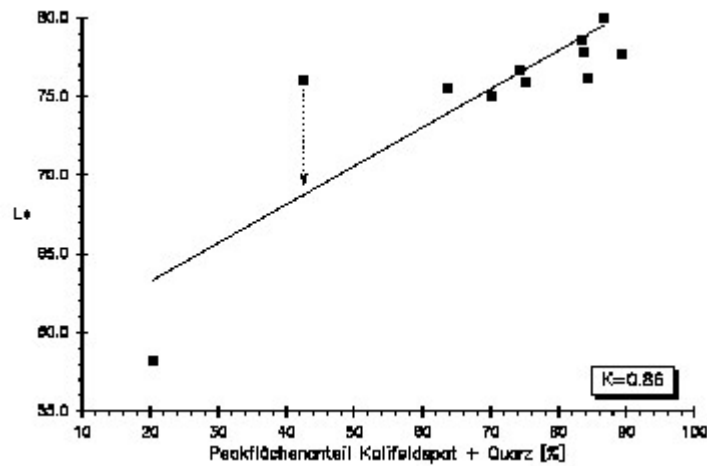


Abb. 3.7: Positive Korrelation von Kalifeldspat und Quarz mit dem L*-Wert in den grauen Proben.

Wie die Mittelwerte der Farbparameter (Tab. 1.3) weiter zeigen, geht im Gegensatz zu den gelben Proben in den grauen Gegenständen mit der Erniedrigung der Helligkeit ein Absinken des a*- und b*-Wertes einher. Da Pyrit für Ersteres verantwortlich zu machen ist, sollten auch abnehmende a*- und b*-Werte mit dieser Phase in Verbindung zu bringen sein. So ist auch beim Auftrag des Peakflächenanteils von Pyrit gegen den b*-Wert (Abb. 3.8) eine negative Korrelation zu erkennen (Korrelationskoeffizient = -0,80). Für den a*-Wert gilt Entsprechendes (vgl. Tab. 3.1.b).

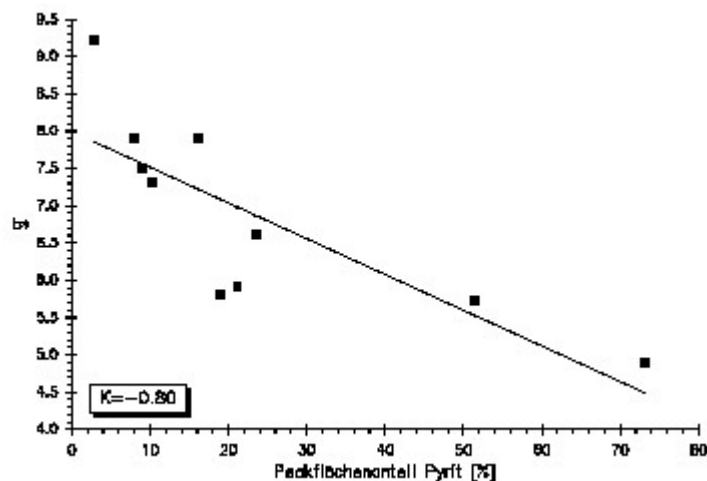


Abb. 3.8: Negative Korrelation von Pyrit mit dem b*-Wert in den grauen Proben.

Die anorganischen Phasen der Fraktion <math><2\mu\text{m}</math> der grauen Proben zeigen wie bei den gelben Gegenständen weder einen Zusammenhang mit der Helligkeit der Gesteine noch mit der Farbe. Auch der Anteil des Quarzes in der Feinfraktion ist hier nicht mit den L*-a*-b*-

Werten korreliert. Ursache in gelben wie grauen Kalken hierfür ist entweder eine nur schwache Färbung der einzelnen Phasen, oder eine zu geringe Quantität, um auf die Erscheinung des Gesamtgesteins einen Einfluss zu haben. Die schwarzbraune Farbe der isolierten Rückstände ist auf organische Bestandteile zurückzuführen und nicht als Eigenfarbe der vorkommenden Mineralphasen zu betrachten. Das organische Material ist zum einen unterschiedlich stark adsorbiert an die einzelnen Tonmineralphasen, zum anderen auch dispers verteilt. Eine Korrelation der einzelnen Tonmineralphasen mit dem L*-Wert kann daher den Einfluss der organischen Substanz auf die Helligkeit des Gesteins nicht wiedergeben. Inwieweit die organische Substanz sich auf die Erscheinung der Kalksteine auswirkt, ist in einer weiteren Studie besprochen.

In den nachstehenden Korrelationsmatrizes (Tab. 3.1.a-b) sind die Korrelationkoeffizienten der einzelnen Phasen mit den Farbparametern L*, a* und b* noch einmal zusammengefasst (G = Goethit; P = Pyrit; M = Kalifeldspat; Q = Quarz; WL = Wechsellagerungsminerale; Ill. = Illit; K = Kaolinit).

	Proben gelb (>2µm) (11)				Proben grau (>2µm) (10)		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
G	-0,79	0,92	0,96	P	-0,84	-0,68	-0,80
M	-0,80	-,	-0,73	M	0,81	0,68	0,71
Q	0,81	-0,71	-,	Q	0,84	0,63	0,78

Tab. 3.1.a: Korrelationsmatrizes der Phasen in der Fraktion >2µm mit den Werten des L*-a*-b*-Systems für gelbe und graue Proben (-,- = Korrelation nicht gesichert).

	Proben gelb (<2µm) (11)				Proben grau (<2µm) (10)		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
WL	-,	-,	-,	WL	-,	-,	-,
Ill.	-,	-,	-,	Ill.	-,	-,	-,
Q	-0,90	0,74	0,53	Q	-,	-,	-,
K	-,	-,	-,	K	-,	-,	-,

Tab. 3.1.b: Korrelationsmatrizes der Phasen in der Fraktion <2µm mit den Werten des L*-a*-b*-Systems für gelbe und graue Proben (-,- = Korrelation nicht gesichert).

4. Zusammenfassung

- Zur Beschreibung des vorliegenden Probenmaterials erweist sich das L*-a*-b*-System als besonders geeignet.
- Graue Proben weisen im Durchschnitt niedrigere L*-a*-b*-Werte auf als die gelben Gesteine
- Der an gesägten und polierten Natursteinplatten visuell für jede Bank getroffene hell-dunkel Unterschied lässt sich ausnahmslos in allen gelben und grauen Kalken an den Presstabletten aus Gesteinspulver farbmetrisch nachvollziehen.
- Die gemeinsame Betrachtung der L*-a*-b*-Werte macht den positiven Einfluss des Goethits im Gegensatz zum negativen Einfluss des Pyrits auf die Farbe klar.
- Die Grobfraction spielt eine maßgebende Rolle für Helligkeit und Farbe des Gesteins.
- In den gelben Kalken nimmt die Helligkeit mit ansteigendem Anteil an Goethit und Kalifeldspat ab. Der Quarzanteil der Grobfraction erhöht die Helligkeit des Gesteins.
- Feinkörniger, von Eisenhydroxidhäutchen überzogener Quarz in der Feinfraction erniedrigt die Helligkeit in den gelben Proben.
- Der Einfluss des Goethits auf die Gelbfärbung der Kalke kann als linear bezeichnet werden.
- Pyrit und die Helligkeit der grauen Proben korrelieren negativ, der Zusammenhang ist ebenfalls linear.
- Kalifeldspat ist in den grauen Kalken als helle Phase aufzufassen und erhöht zusammen mit Quarz die Helligkeit
- Ein linearer Zusammenhang der Tonminerale mit den Farbparametern ist weder in den gelben, noch in den grauen Proben zu erkennen.

5. Literatur

GRUNENBERG, Th., BAUSCH, W.M. (1991): Spektrale Farbmessung an grauen und gelben Malmkalken - Korrelation der Farbparameter mit den Gehalten an Eisen und organischem Kohlenstoff (TOC). - Berichte der deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogie Vol. 3: 102, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart

GRUNENBERG, Th. (1992): Ursachen von Farben und Verfärbungen in Natursteinplatten aus Treuchtlinger Marmor. - Dissertation am Lehrstuhl für Mineralogie der Universität Erlangen-Nürnberg

- GRUNENBERG, Th. (1992): Schädigungen an Wand- und Bodenbelägen aus Kalkstein aufgrund der Verfärbung durch gesteins-eigene organische Bestandteile. - Berichte der deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogie Vol. 4: 105, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart
- GRUNENBERG, Th. (1992): Über die organische Substanz in gelben und grauen Kalken des Treuchtlinger Marmors. - Berichte der deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogie Vol. 4: 106, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart
- GRUNENBERG, Th. (1999): Ursachen von Farben und Verfärbungen. – Fliesen und Platten 7/99, Rudolf Müller Verlag, Köln
- GRUNENBERG, Th. (1999): Über Farben und Verfärbungen von Naturwerksteinen – insbesondere Kalksteinen - - Berichtsband zum Fünften internationalen WTA-Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzung – MSR V, Technische Akademie Esslingen, Band 2: 1675-1682, AEDIFICATIO Publishers, Freiburg