Vom Kalk zum Beton – einige Beobachtungen zum Thema Baustoffe.

von Hansjürg Keller, Physiker

Gebrannter Kalk wird seit der Jungsteinzeit als Baumaterial verwendet. (nachgewiesen in Anatolien vor ca. 11'000 J.)
Dem Kalk (einigermassen reinem Kalkstein), chemisch Kalziumkarbonat $CaCO_3$ wird durch Erhitzen im Kalkofen bei 900 bis 950°C das CO_2 ausgetrieben und es verbleibt gebrannter Kalk (Kalziumoxid, engl. quicklime) CaO, eine stark alkalische und ätzende Substanz, in seiner chemischen Reaktion vergleichbar mit der Natronlauge NaO. Er wird in der Regel gleich nach dem Brennen „mit Wasser „gelöscht“, einer nicht ganz ungefährlichen Reaktion bei der durch Wasseraufnahme und ungestüme Erhitzung und Volumenvergrösserung Kalziumhydroxid entsteht. Durch diese Hitzeentwicklung trocknet er wieder und kann so in dieser Form transportiert werden (früher in Fässern) und auch in Gruben, mit Wasser zugedeckt, längere Zeit gelagert werden, wodurch er nach Monaten sogar an Geschmeidigkeit gewinnt und besser verarbeitet werden kann. (Sumpfkalk, engl. slaked lime).
Vermischt mit Wasser und Sand wurde der gelöschte Kalk mehrheitlich als Mörtel für Bruchsteinmauern verwendet und nimmt aus der Luft langsam wieder CO_2 auf und wird wieder zum ursprünglichen festen Kalkstein (Karbonatbildung). Dieser Vorgang dauert Wochen bis Jahre.
Über diesen gebrannten Kalk, seine Herstellung und Verwendung als Mörtel ist viel geschrieben worden, z.B. Im BK 29.
Hier sollen einige weniger bekannte Fakten beleuchtet werden, insbesondere die in der Literatur oft nicht berücksichtigten aber bedeutungsvollen Silikatreaktionen.
Durch oft ungewollten Gehalt des Kalkes an Tonen und anderen Gesteinsarten gab und gibt es auch Reaktionen des Kalziumoxides die unter Wasseraufnahme zu Silikaten oder Silikat-Hydraten führen. (Heute als „Hydraulischer Kalk“ bezeichnet), so dass der verwendete Kalkmörtel in historischer Zeit in der Regel unwissentlich sowohl durch Silikat- wie auch Karbonatbildung aushärtete.
Da der Chemismus bis in die Neuzeit unbekannt war, war die Herstellung von solchen, gegenüber dem Kalkmörtel schnellhärtenden und sehr viel stabileren und druckfesteren Mörteln eine rein empirische Kunst.

Wie heutiger Beton auf eine Schalung gegossenes römisches Opus Caementicium aus gebranntem Kalk, Pozzolanerde und Bachkieseln.
Aqua Marcia (Inbetriebnahme 140 v. Chr.) im Gebiet der Oasi Francescana, San Cosimato (Vicovaro) gut 40km östlich von Rom. Auch die Wandverkleidungen aus Opus Signinum sind hier nach 2000 Jahren noch sehr gut erhalten. Im unteren Teil ist zudem zu erkennen dass einmal Sinterablagerungen weggemeisselt worden sind.
Bild Luisa Karrer

Auch wenn die Phönizier diese Technik schon kannten, haben vor allem die Römer (s. Vitruv [1]) solchen „Beton“ in sehr grossem Stil eingesetzt für Monumentalbauten wie das Pantheon in Rom mit seiner 43m Durchmesser aufweisenden freitragenden Kuppel, ihre europaweit gebauten umfangreichen Thermen und das tausende Kilometer lange Netz von Aquädukten. Das römische Reich wäre ohne diesen

Baustoff schlicht undenkbar gewesen.

Kavernen des Pozzolanabbaues unter der Stadt Rom. Hier wurden die Wände in neuerer Zeit mit dem desinfizierenden Kalk geweisselt, um diese Räume für Champignon-Kulturen verwenden zu können. Bild HJ Keller

Diese Silikatbildung wurde bevorzugt durch die Mischung des gebrannten Kalkes mit **Pozzolanen** erreicht. Pozzolane, auch Puzzolane genannt, sind poröse vulkanische Aschen die als Ablagerungen vielerorts, so auch in der Umgebung von Rom und Neapel gefunden werden können. Ersatzweise kann ein fast identischer Effekt auch mit gemahlener Keramik oder Tonscherben erreicht werden. Dies ist das römische **Opus Signinum** das als Mörtel für Böden und zur wasserfesten Auskleidung der Aquädukte als dünne Schicht verwendet wurde.

Analog zum heutigen Beton enthält das Opus Caementicium zusätzlich noch Füllstoff in Form von Sand und harten Kieselsteinen oder Basaltbruchsteinen, so dass es gestampft für grossvolumige Konstruktionsteile oder als Füllung zwischen Bruchsteinmauern verwendet werden konnte und den heutigen Baustoffen in Sachen Druckfestigkeit und Bruchfestigkeit nahekommt. Bei solchen Anwendungen würde reiner Kalkmörtel gar nicht aushärten, da der zuerst an der Oberfläche fest werdende Mörtel den Zugang des atmosphärischen Kohlendioxides ins Innere verunmöglicht.
Insbesondere in Bezug auf Dauerhaftigkeit übertrifft das Opus Caementicium den heutigen Beton. Viele römische Bauten aus diesem Baustoff sind - sofern sie nicht gewaltsam zerstört worden sind - heute noch in gutem Zustand, währenddem moderne Konstruktionen , z.B. Autobahnbrücken, oft schon nach 20 bis 50 Jahren grössere Schäden zeigen, wie die jüngste Katastrophe in Genua deutlich zeigte.

Ausschnitt aus dem Fundament der römischen Kaiserthermen in Trier (DE) aus Opus Caementicium unter Verwendung von Quarzkiesel als druckfeste Beimengung (Füllmaterial). Zur Silikatbildung wurden hier gemahlene und gestossene Tonscherben verwendet, trotz der Nähe zur Eifel wo sowohl Pozzolanerden wie auch Basalt vorkommen. Bildausschnitt ca. 10 cm.
Bild HJ Keller.

Einen weiteren Vorteil zeigt das Opus Caementicium bei Unterwasser-Anwendungen im Meer. Schon Plinius schreibt dass das Material im Salzwasser immer nur härter wird. Offensichtlich führt das Salz dazu, dass sich entstehende Risse und Poren wieder mit Silikat-Kristalliten füllen.

So sind die Mauern des römischen Hafens von Ostia und viele weitere Häfen rund um das Mittelmeer nach zweitausend Jahren noch bestens erhalten.[6]

Im Mittelalter verschwand die Verwendung des Opus Caementicium vielerorts. Einerseits wurde viel weniger gebaut, und durch die lokale Herstellung des Kalkes fehlte wohl das nötige Wissen dazu. So ist die überwiegende Mehrheit der mittelalterlichen Burgen in der Schweiz aus Steinquadern und gewöhnlichem Kalkmörtel gebaut.
Früher hatte fast jedes Dorf einen Kalkofen, jedenfalls dort wo Kalkstein vorkam. Das sparte Transportwege. Mit der Industrialisierung entstand eine Kalkindustrie, zum Beispiel in Surava, wo bereits ausländische Kohle eingesetzt wurde (BK 124, BK 129) oder die Kalkfabrik Netstal (GL), die ab 1900 Kalk zu Bauzwecken brannte. Dank Bahnanschluss konnte mit Steinkohlen-Koks gearbeitet werden. Nach 1920 verlor jedoch der Kalk für das Baugewerbe die Bedeutung als Konstruktionsmaterial, so dass er heute nur noch in geringer Menge für Verputze und zur Restauration von historischen Objekten eingesetzt wird.

Der chemisch so reaktive gebrannte Kalk wurde auch seit der Antike zu anderen Zwecken eingesetzt. Kaum andere chemisch so reaktive Stoffe konnten auf so einfache Weise hergestellt werden. Schon die byzantinischen Seefahrer schleuderten aus ihren Kriegsschiffen den pulverisierten gebrannten Kalk mit Katapulten dem Feind entgegen, was zu Kampfuntauglichkeit und bei direktem Treffer zur Erblindung führt, da die menschliche Haut auf stark basische Substanzen viel verletzlicher ist als auf Säuren.

Gebrannter Kalk wird auch im Zusammenhang mit dem „Griechischen Feuer“ erwähnt , das auch Byzanz schon kannte. Hier geht es um Flammenwerfer und Brandbomben, die auch bevorzugt im Seekampf angewendet wurden. Das waren Geheimwaffen die nebst der direkten Wirkung psychologisch verheerend wirkten. Es wird besagt dass die Variante „Pyr Automaton“ aufgrund der Reaktion des enthaltenen Kalziumoxides mit Wasser zündete [3,4],

Jules Verne verwendete gelöschten Kalk in seinem Science Fiction Roman „Von der Erde zum Mond“ in weiser Überlegung zur Entfernung des CO_2 aus der Atemluft in seinem Raumschiff.

Infolge seiner desinfizierenden Wirkung wurde gebrannter Kalk nicht nur zur Präparation von Leichen und Mumien verwendet, sondern auch bis in die heutige Zeit als Wandanstrich in Küchen, Käsereien, Metzgereien, Ställen usw. (weisseln, kalken), und wird beim Auftreten der Maul-und Klauenseuche als Desinfektionsmittel ausgestreut.

So problemlos Kalkstein fast überall auf der Welt gefunden werden kann, so schwierig stellt sich die Situation auf Vulkaninseln wie dem kanarischen Archipel oder Madeira. Eruptivgesteine und Lava enthalten Kalk höchstens als geringen Gemengeteil. Ureinwohner in diesen Gebieten kannten Mörtel deshalb nicht. Die wenigen nutzbaren Kalkvorkommen sind durch angeschwemmte Muscheln am Strand entstanden, zum Beispiel die „Arenas Blancas“ auf der Insel El Hierro.

Kalköfen bei Ajuy auf Fuerteventura, direkt in eine strandnahe Kalkschicht eingegraben. Bild HJ Keller

Charakteristisch für diese Inseln ist, dass die Küsten untermeerisch steil abfallen und es kaum flache und seichte Meeresböden gibt auf denen sich Kalkbänke ausscheiden könnten, sodass sich solche Sand- und Muschelbänke auf kleine Vorkommen beschränken.

Auf den älteren Inseln kommt es vor, dass solche Sedimente aus Muschelfragmenten im Laufe der Entwicklung der Vulkane angehoben wurden. So sind die strandnahen Vorkommen auf Fuerteventura etwa 5 Mio Jahre alt und diejenigen auf Madeira (Lameiros an der Rota da Cal) etwa 7 Mio Jahre (Pliozän, oberes Tertiär). Bei letzteren ist bemerkenswert, dass sie heute auf 475m Höhe liegen. Aus dem genannten Grund sind auch diese Vorkommen selten und in aller Regel sehr klein.

Das grösste Vorkommen auf Madeira befindet sich auf der kleinen Nachbarinsel Ilhéu da Cal („Kalkinselchen“). Diese 15 Mio Jahre alten Schichten (Miozän) wurden bis anfangs 20. Jahrhundert abgebaut und an verschiedenen Orten auf der holzreichen Hauptinsel gebrannt und als Fertigprodukt exportiert. Der Abbau besteht aus einer grossen Anzahl nebeneinanderliegender Stollen, wobei jeder von einem Arbeiter bearbeitet wurden. Es wird erzählt dass diese Arbeiter aufgrund der abgelegenen Lage jeweils auch in ihrem Stollen wohnten und schliefen, wobei es häufig durch Einsturz der zerrütteten Felsmassen zu Todesfällen kam. Die tektonische Bearbeitung durch in Spalten eindringende Lava (Basalt) ist auf dem Bild gut zu sehen (senkrechte sogenannte Dykes). Die Insel ist heute striktes Naturschutzgebiet und die Stollen sind deshalb nicht mehr zugänglich.

Die Stollen des Kalkabbaues auf der Ilhéu da Cal, einer kleinen Nachbarinsel von Madeira. Bild Paulo Camacho

Der Kalkbrennofen in Lameiros (Madeira) wurde unlängst auf vorbildliche Art und Weise restauriert und ein kleines Museum angegliedert, in dem ein professioneller Video gezeigt wird, für welchen die gesamte Kalkherstellung im alten Stil nachvollzogen wurde. (Trailer auf Youtube, Suchbegriff Rota da Cal). Im weiteren werden sämtliche benötigten Werkzeuge und Hilfsmittel gezeigt. Naheliegenderweise bergen diese Kalkschichten auch einen grossen Fundus an Fossilien. Das Museum entstand auf privater Initiative, 30% privat, 70% öffentlich finanziert. Es kann unter kompetenter Führung für ein Trinkgeld besichtigt werden.

Der Ofen wird aufgrund seiner Bauart (Gewölbe mit grossen Basissteinen) auf das 18. Jahrhundert datiert. Er war noch bis im 1. Weltkrieg in Betrieb. Demgegenüber wurden die Öfen auf Fuerteventura schon im 19. Jahrhundert ausgeblasen, nachdem der letzte Wald auf der Insel kahlgeschlagen worden war.

Wunderschön restaurierter Kalkofen (im Bild die Feuerungs- und Abstichöffnung) mit angegliedertem Museum in Lameiros an der "Rota da Cal" auf Madeira. Dieses Museum ist aus privater Initiative entstanden, wird aber leider nur selten besucht. Bild HJ Keller

Der Tagebau und der Abbaustollen von Lameiros (Madeira) bauen auf eine 1,5m dicke, lokale Kalkschicht. Bild HJ Keller

Alte Zementmühle mit horizontal liegenden Mühlsteinen. Um 1900. Angegliedert an die Braunkohlenmine Son Fe, Mallorca. Sie war mit Dampfmaschinen angetrieben. Bild HJ Keller

Der heutige im Bauwesen übliche **Portland-Zement** wurde erst 1824 erfunden und wegen seiner Ähnlichkeit mit den berühmten Mauersteinen auf Portland (englische Kanalküste) so benannt. Er härtet durch reine Silikatbildung. Die Herstellung erfolgte ab etwa 1860 in Schachtöfen. Dabei wird tonhaltiger Kalkstein (Kalkmergel) bei 1450° gebrannt, wobei anstelle von Holz in der Regel Steinkohle eingesetzt werden muss, um die hohe Temperatur zu erreichen. Dabei kann auch minderwertige Kohle verwendet werden. Der Ascheanteil kann zur Silikatbildung beitragen und der Schwefelgehalt führt zum durchaus erwünschten Gips (Kalziumsulfat), der ansonsten oft nachträglich dem Zement zur Steuerung der Aushärtezeit beigefügt wird.

Ehemalige Zementöfen in Horgen ZH, auch hier angegliedert an das Braunkohlenbergwerk Käpfnach. In Betrieb von 1874 bis 1934. Bild HJ Keller

Bei der hohen Temperatur sintert das Material und der daraus resultierende harte Klinker muss anschliessend in einem aufwendigen Verfahren gemahlen werden (Was beim Kalk beim Löschen von selbst geschieht). Die Herstellung stellt somit wesentlich höhere technische Anforderungen und auch einen wesentlich höheren Kosten- und Brennstoffaufwand.

Es gab und gibt immer wieder Bestrebungen Zement vermehrt nach alter Manier aus Kalk und Pozzolanen herzustellen. Aus napoleonischer Zeit sind Schriften erhalten, die den Pozzolanzement aufgrund seiner Härte für Verteidigungsbauten empfehlen. Für die Festung von Lyon soll Pozzolanerde aus Rom antransportiert worden sein [6].

Auch heutzutage wird immer wieder auf die vorteilhaften Langzeiteigenschaften und den Umweltvorteil des Kalkes und des Opus Caementicium (Pozzolanzement) hingewiesen: Die CO_2 Emissionen der Zementindustrie machen heute weltweit etwa 7% der Gesamtemissionen aus. Dies gegenüber etwa 2,6% des gesamten Luftverkehrs. Beim Portland-Zement stammen dabei etwa 55% aus dem Kalkstein selbst, und diese werden bei der Abbindung zu Silikaten nicht wieder aus der Atmosphäre aufgenommen wie beim Kalkmörtel. Aufgrund der niederen Brenntemperatur des Kalkes liessen sich Energieverbrauch und CO_2 Emission wesentlich reduzieren, und anstelle der Pozzolane könnten auch anfallende Hochofenschlacken oder Flugasche Verwendung finden, so dass auch Kostenvorteile entstehen.
Eine Studie an der Universität von Utah kommt zum Schluss, dass bei Dämmen und Unterwasserbauten durch die Verwendung von Pozzolanzement massive finanzielle Einsparungen möglich sind, insbesondere für Häfen oder beim geplanten Gezeitenkraftwerk von Swansea (GB), die Jahrhunderte überdauern sollen und somit teure Reparaturen und Erneuerungen wegfallen [7].
Auch an der EMPA wird intensiv geforscht, wie die Zementformel verbessert werden kann, denn der Mechanismus der Aushärtung ist bis heute noch nicht bis ins letzte Detail

verstanden [2]. Die Welt der Silikate, deren Chemismus und die Vielfalt der möglichen Kristallformen ist extrem komplex.

Von heute auf morgen wird der Schritt vom heutigen Portlandzement zurück zum römischen Opus Caementicium allerdings nicht geschehen, denn die Zement-Lobby hält an ihren bewährten Produkten fest. Aber die ständig steigende Anzahl zu ersetzender Betonbauten und auch der Bedarf an dauerhaften Baustoffen für nachhaltige Konstruktionen und atomare Endlager mögen diesen Trend verstärken.

Herzlichen Dank an Dr. Andreas Schatzmann für das Lektorat und viele wertvolle Hinweise und Ergänzungen.

Literatur:

1. Marcus Vitruvius Pollio: de Architectura, Buch VII
2. Cornelia Zogg, xAuf der Spur der Zementformel, 2016, empa.ch
3. F. Feldhaus: Die Maschine im Leben der Völker:
4. Günther Bugge: Schieß- und Sprengstoffe
5. Heinz-Otto Lamprecht: Opus Caementicium. Bautechnik der Römer. Verlag Bau und Technik, 1996
6. Ignazio Morino: Cenni Storico-Pratici sulla Pozzolana die Roma, 1876
7. Svelato il segreto dell'antica Roma: "Il super calcestruzzo reso indistruttibile dal mare", http://www.repubblica.it/scienze/2017/07/04/news

Die Hinweise auf „BK“ beziehen sich auf den Bergknappen, siehe unten.

siehe auch:
http://www.regiun.ch ,
http://calcina.ch

Dieser Artikel ist erschienen im:
Bergknappe Nr. 133, 2/2018, Ausgabe Oktober
Publikation des Vereins „Freunde des Bergbaus in Graubünden“
https://bergbau-gr.ch