

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

Geotechnische Serie, Lieferung 58

Schweizerischen Geotechnischen Kommission

**Zusammensetzung und Verwertbarkeit
von schweizerischen Kiesschlämmen
im hydrothermalen Härtungsprozess**

VON

TH. MUMENTHALER

KOMMISSIONSVERLAG: KÜMMERLY & FREY, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERN

1979

OFFSETDRUCK: HELIOPRINT AG, ZÜRICH

VORWORT DER SCHWEIZERISCHEN GEOTECHNISCHEN KOMMISSION

An der Sitzung vom 20. Januar 1979 beschloss die Kommission, die Arbeit von Th. Mumenthaler „Zusammensetzung und Verwertbarkeit von schweizerischen Kiesschlammern im hydrothermalen Härtungsprozess“ in die Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, aufzunehmen.

Die Untersuchung, die ein aktuelles Problem der technischen Petrographie sowohl von der erdwissenschaftlichen wie auch von der technologischen Seite her gründlich behandelt, zeigt, wie schweizerische Kiesschlämme für verschiedene Anwendungsbereiche in der Baustoffindustrie nutzbringend verwendet werden können. Wegen hoher Produktionsraten stellen solche aufbereiteten Steine- und Erdenrohstoffe, solange sie nicht verwertet werden, ein Problem dar. Ihre Verwendung ist daher im heutigen Zeitalter wachsender Umweltbelastung sowie der Energie- und Rohstoffkrisen von besonderer Bedeutung.

Die Kommission dankt dem Autor für diesen interessanten Beitrag und für seine finanzielle Mitwirkung an den Druckkosten.

Für den Inhalt von Text und Figuren ist der Autor allein verantwortlich.

Zürich, November 1979

Der Präsident der
Schweiz. Geotechnischen Kommission
V. Trommsdorff

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort des Autors	5
Abstract	6
Résumé	7
Zusammenfassung	8
 1. Einleitung und Problemstellung	 9
 2. Zusammensetzung von schweizerischen Kiesschlämmen	 10
2.1 Auswahl der Probeentnahmestellen	10
2.2 Bezeichnung und Lokalisierung der Entnahmestellen	10
2.3 Geologie der Rohmaterialvorkommen	10
2.4 Entnahme der Kiesschlammproben	10
2.5 Probenaufbereitung	14
2.6 Untersuchungsmethoden	14
2.7 Ergebnisse	15
2.7.1 Granulometrie	15
2.7.2 Mineralogie	15
2.8 Quartärgeologische Interpretation	20
 3. Verwertbarkeit von Kiesschlämmen im hydrothermalen Härtungsprozess	 23
3.1 Heutiger Stand in der Kiesschlammabeseitigung und Kiesschlammverwertung	23
3.1.1 Unbrauchbarer Feinstanteil im Rohmaterial	23
3.1.2 Feinsandrückgewinnung	24
3.1.3 Kiesschlammabeseitigung	24
3.1.4 Kiesschlammverwertung	25
3.2 Verwendung von thermisch aktiviertem Kiesschlamm als Bindemittel für hydrothermalgehärtete Baustoffe	25
3.2.1 Stand der Forschung	25
3.2.2 Versuchsmodell	27
3.2.3 Rohstoffe	27
3.2.3.1 Kiesschlammauswahl und Probeentnahme	27
3.2.3.2 Zusammensetzung	28
3.2.4 Thermische Aktivierung der Kiesschlämme	28
3.2.4.1 Granulierung	28
3.2.4.2 Aktivierung	29
3.2.4.3 Zusammensetzung der aktivierten Kiesschlämme	31
3.2.5 Probekörperherstellung	37
3.2.5.1 Materialmischungen	37
3.2.5.2 Herstellung der gepressten Probekörper	39
3.2.5.3 Herstellung der gegossenen Probekörper	39
3.2.5.4 Autoklavhärtung	39

3.2.6 Physikalische Eigenschaften der gehärteten Probekörper	39
3.2.6.1 Untersuchungsmethoden.	39
3.2.6.2 Ergebnisse	39
Probekörper aus reinen Kiesschlamm	41
Probekörper aus Mischungen von Natursand und aktiviertem Kiesschlamm	41
3.2.7 Mineralogische Untersuchungen	46
3.2.7.1 Untersuchungsmethoden.	46
3.2.7.2 Ergebnisse	47
Aktivierte Proben	50
Hydratisierte Proben	54
Hydrothermalgehärtete Proben	57
3.2.8 Strukturuntersuchungen	66
4. Diskussion	66
4.1 Bedeutung von Kiesschlamm im hydrothermalen Härtungsprozess	66
4.1.1 Mineralumsetzungsreaktionen im Herstellungsprozess.	66
4.1.2 Technologische Betrachtungen.	69
4.2 Verwendung von Kiesschlamm im ziegeleitechnischen Verfahren	70
5. Schlussbemerkungen	74
Anhang 1: Probeentnahme. Verzeichnis der Kieswerke der Rohmaterialvorkommen	75
Anhang 2: Granulometrische und mineralogische Zusammensetzung der Kiesschlammproben	80
Literaturverzeichnis	81

VORWORT DES AUTORS

Herrn Prof. Dr. Tj. Peters, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, danke ich herzlich für seine mir stets zuteil gewordene Förderung.

Herrn Prof. Dr. E. Niggli, Vorsteher des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Bern, bin ich für seine wohlwollende Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet. Die Jahre, die ich an seinem Institut verbracht habe, bedeuten für mich nicht nur eine wissenschaftliche sondern auch eine menschliche Bereicherung.

Der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Finanzierung der vorliegenden Studie (BIGA-Projekt Nr. 796) bestens gedankt.

Der Direktion der Zürcher Ziegeleien danke ich für die Erlaubnis, diese Untersuchungen durchführen zu dürfen sowie für die mir zur Verfügung gestellten Mittel. Besonderen Dank schulde ich meinem Vorgesetzten, Herrn Direktor Dr. R. Iberg, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir dabei mit Rat und Tat beistand.

Meinen Kollegen der Zürcher Ziegeleien, des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Bern und des Prüf- und Forschungsinstitutes der schweizerischen Ziegelindustrie in Sursee danke ich für die stets gewährte Hilfe.

In meinem Dank seien auch Herr J. Christen, Chemiker, der zahlreiche chemische Analysen durchführte, Herr A. Zweili für die Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop und Frl. B. Knüsli, die die Reinschrift des Manuskriptes besorgte, eingeschlossen.

Herrn A. Dörflinger, Geschäftsführer des Schweiz. Fachverbandes für Sand und Kies und den Kieswerkunternehmern danke ich für die Unterstützung und ihr Interesse an dieser Arbeit.

ABSTRACT

In order to evaluate the utilization of muds from gravel washeries for autoclaved building products, the mineralogy and grain size distribution of material from 65 Swiss gravel pits were investigated. The muds are composed of fine grained quartz, feldspars, carbonates and clay minerals. The clay minerals and carbonates show a regional distribution. In western Switzerland the muds are characterized by illite, chlorite and calcite. Towards northeastern Switzerland the amounts of montmorillonite and dolomite increase and kaolinite appears.

In a second step 7 representative muds from gravel washeries were activated at 900 – 930°C, slaked with water, poured or pressed into molds and hardened at 200°C under saturated steam pressure. The specimens were physically characterized by density, compressive strength, tensile strength, modulus of elasticity and drying shrinkage. Their fabric and mineralogy were investigated by scanning electron microscopy, differential thermal analysis and X-ray diffraction.

The physical properties of the autoclaved products are strongly dependant on the mineralogical composition of the original washing muds. Specimens manufactured from muds poor in clay minerals but rich in quartz and calcite show excellent physical properties. In this case the hydrothermal reaction is intensive, taking place mainly between quartz and Ca(OH)_2 , whereby CSH(I) and 11 Å tobermorite are formed. Muds with very high calcite but low quartz contents yield specimens with poor physical properties, due to the formation of $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. MgO contents $>5\%$ have a negative influence on the physical properties. Thermally activated clay mineral-rich muds harden already during hydration (hydraulic activity). After their autoclave hardening these samples still contain unreacted Ca(OH)_2 , indicating slow hydrothermal reaction. A strong influence of the compactness of the binding mass on the diffusion of silicon during the hydrothermal hardening is presumed.

Besides the use as hydrothermally hardened binding agent the utilization of the muds as raw material for brickmaking is discussed. The application as a leaning agent for carbonate poor and clay mineral-rich brickmaking clays appears especially promising.

The muds from gravel washeries, composed of finely dispersed silicates and carbonates, are a potential raw material for autoclaved building products as well as for heavy clay products.

RÉSUMÉ

Les boues de lavage de 65 gravières suisses ont été analysées tant au point de vue granulométrique que minéralogique. Ces boues se composent de silicates (quartz, minéraux argileux, feldspaths) et de carbonates (calcite, dolomite) finement divisés. Elles peuvent être groupées régionalement d'après la répartition des minéraux argileux et des carbonates. Dans la partie occidentale du Plateau suisse (Suisse française, canton de Berne), les minéraux argileux sont représentés principalement par l'illite et la chlorite. Dans cette région, la calcite prédomine nettement sur la dolomite. Dans la partie NE du Plateau suisse, à partir d'une ligne Lucerne – Aarau, la teneur en montmorillonite et dolomite augmente nettement et la kaolinite fait son apparition.

Le comportement des différents types de boues de lavage de graviers en tant que liant à durcissement hydrothermal a ensuite été étudié. Pour ce faire, 7 types de boues de lavage ont été activés à une température de 900 – 930°C, hydratés puis pressés ou coulés dans des formes et, pour finir, durcis par traitement hydrothermal à 200°C. Les propriétés physiques des corps ainsi obtenus ont été mesurées (densité, résistance à la compression et à la flexion, module d'élasticité, retrait normalisé). L'évolution de la texture et de la composition minéralogique des boues de lavage au cours de la fabrication a été suivie au moyen de la diffractométrie par rayons X, de l'analyse thermique différentielle et du microscope électronique à balayage. Les corps durcis à l'autoclave possèdent des propriétés physiques très variables suivant la composition minéralogique du matériau de départ. Les boues de lavage pauvres en minéraux argileux mais riches en quartz et calcite donnent des corps possédant des résistances mécaniques remarquables. La réaction hydrothermale est dans ce cas intense. Elle se produit principalement entre le quartz et le Ca(OH)_2 et donne un ciment à base de CSH (I) et tobermorite 11 Å. Les boues de lavage très riches en calcite et pauvres en quartz donnent des corps avec de mauvaises caractéristiques physiques dues à la formation de $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ lors de l'autoclavage. Des teneurs en MgO supérieures à 5 % dans le matériau activé ont un effet négatif sur les propriétés physiques des corps durcis. Les boues riches en minéraux argileux montrent, à l'état activé, un durcissement notable lors de l'hydratation (activité hydraulique). Après traitement hydrothermal, ces échantillons possèdent encore tous du Ca(OH)_2 libre, conséquence d'une réaction hydrothermale particulièrement lente. En ce qui concerne le mécanisme de réaction lors du durcissement hydrothermal, il semble que la densité de la masse en réaction joue un rôle important dans la diffusion de la silice. Chaque compaction de la texture freine cette diffusion et ralentit de ce fait le déroulement de la réaction.

En plus de l'emploi des boues de lavage comme liant hydrothermal, les possibilités d'emploi des boues comme matière première pour l'industrie de la terre cuite ont été abordées dans la discussion. L'utilisation des boues comme ajout amaigrissant à des argiles pauvres en carbonates et riches en minéraux argileux semble être particulièrement intéressante.

Les boues de lavage de graviers représentent ainsi une matière première potentiellement intéressante aussi bien pour la production de matériaux de construction autoclavés que pour les produits en terre cuite.

ZUSAMMENFASSUNG

Kiesschlämme aus 65 Kieswerken in der ganzen Schweiz wurden granulometrisch und mineralogisch untersucht. Sie bestehen aus feinverteilten Silikaten (Quarz, Tonmineralien, Feldspäte) und Karbonaten (Calcit, Dolomit). Auf Grund ihrer Tonmineralien- und Karbonatverteilung können die Kiesschlämme regional gruppiert werden. Im westlichen Teil des Mittellandes (Westschweiz, Kt. Bern) sind die Tonmineralien vorwiegend durch Illit und Chlorit vertreten und Calcit ist gegenüber Dolomit stark vorherrschend. In der Nordostschweiz, ab einer Linie Luzern – Aarau, nehmen die Anteile Montmorillonit und Dolomit deutlich zu und Kaolinit tritt neu auf.

Zur Beurteilung ihrer Verwertbarkeit als hydrothermalhärtende Bindemittel, wurden in einer zweiten Phase insgesamt 7 Kiesschlammtypen bei 900 – 930°C thermisch aktiviert, unter Zusatz von Wasser in Formen gepresst oder gegossen und anschliessend in einem Autoklav bei 200°C hydrothermal gehärtet. Die dabei hergestellten Probekörper wurden physikalisch charakterisiert (Raumgewicht, Druck- und Biegezugfestigkeit, E-Modul, Schwindung). Die texturellen und mineralogischen Veränderungen der Kiesschlämme im Verlauf des Herstellungsprozesses wurden mittels Röntgendiffraktometrie, Differential-Thermo-Analyse und Raster-Elektronenmikroskopie verfolgt. Die hydrothermalgehärteten Kiesschlammproben zeigen, je nach mineralogischer Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Tonmineralienarme, quarz- und calcitreiche Kiesschlämme ergeben Körper mit ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften. Die hydrothermale Reaktion erfolgt in diesem Fall intensiv, vorwiegend zwischen dem Quarz und dem Ca(OH)_2 . Die daraus entstandene Bindemasse besteht aus CSH(I) und 11 Å Tobermorit. Kiesschlämme mit sehr hohem Calcitgehalt und niedrigem Quarzgehalt ergeben Körper mit schlechten physikalischen Eigenschaften, was auf die Bildung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zurückzuführen ist. MgO-Gehalte > 5 Gew. % in den aktivierten Kiesschlämmen beeinflussen die Probekörpereigenschaften negativ. Aktivierter, tonmineralienreicher Kiesschlamm zeigt bereits bei der Hydratation einen deutlichen Härtungsvorgang (hydraulische Aktivität). Nach der hydrothermalen Härtung enthalten diese Proben noch unreaktiertes Ca(OH)_2 , was auf besonders träge hydrothermale Reaktionsvorgänge hinweist. In Bezug auf den Reaktionsverlauf während der hydrothermalen Härtung wird vermutet, dass die Dichte der Reaktionsmasse einen grossen Einfluss auf die Diffusion von Silicium hat. Jede Verdichtung des Gefüges vor der hydrothermalen Härtung bremst diese Diffusion und verzögert demzufolge den Reaktionsvorgang.

Weiter wurden, nebst dem Einsatz von Kiesschlamm als hydrothermalhärtendes Bindemittel, die Verwendungsmöglichkeiten von Kiesschlamm als Rohstoff für die Ziegeleiindustrie diskutiert. Interessant erscheint der Einsatz von Kiesschlamm als Magerungskomponente zu kalkarmen und tonmineralienreichen Ziegeleitonem. Der Kiesschlamm, als feindisperses Gemisch von Silikaten und Karbonaten, stellt somit einen potentiellen, interessanten Rohstoff dar, sowohl für die Produktion von hydrothermalgehärteten Baustoffen als auch für grobkeramische Produkte.

1. Einleitung und Problemstellung

Die Kiesgewinnung hat in der Schweiz ein bedeutendes industrielles Ausmass angenommen. So dürfte die Produktion von Kies und Sand im Jahr 1978 15 bis 20 Mio m³ betragen. Aus wirtschaftlichen Überlegungen – wegen hohem Ausbeutungsgrad mit geringem Waschaufwand und günstigen Transportdistanzen – werden als Rohstoffquellen hauptsächlich relativ reine Schottervorkommen im Mittelland bevorzugt, die einen nicht zu hohen Anteil an unbrauchbaren Feinstoffen aufweisen. Dieser Feinstoffanteil wird bei der Kiesgewinnung herausgewaschen und fällt als voluminöser Kiesschlamm an, dessen Beseitigung vielen Kieswerken grosse Probleme bereitet.

Die Möglichkeiten zur Ausbeutung solcher Schottervorkommen werden im Zusammenhang mit den Grundwasserproblemen, den Wald- und Naturschutzbelangen sowie durch Bauzonen mehr und mehr eingeschränkt, so dass für die Zukunft Alternativlösungen gesucht werden müssen. Eine davon ist die Gewinnung von Kies und Sand aus verlehnten Kiesvorkommen, wie zum Beispiel aus kieshaltigen Moränen. Das Kernproblem liegt dabei aber in der Beseitigung und der Verwertung des in grossen Mengen anfallenden Kiesschlammes.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen ersten Beitrag zu diesem Beseitigungs- und Verwertungsproblem zu leisten.

Zu diesem Zweck wurden zuerst Kiesschlämme aus 65 Kieswerken in der ganzen Schweiz gesammelt und mineralogisch untersucht. Daraus konnte eine regionale Gruppierung von ähnlich zusammengesetzten Kiesschlämmen vorgenommen werden.

In einer zweiten Phase erfolgte die thermische Aktivierung bei ca. 900°C und die hydrothermale Härtung von einigen repräsentativen Kiesschlammtypen. Dabei wurden besonders die Mineralumsetzungsreaktionen verfolgt und die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Probekörper bestimmt.

In der Diskussion werden sowohl die Verwertbarkeit der verschiedenen Kiesschlämme im hydrothermalen Härtungsprozess als auch die Einsatzmöglichkeiten von Kiesschlamm als Rohstoff für die Produktion von Ziegeleiprodukten beurteilt.

Diese Untersuchungen erfolgten in den Jahren 1975 – 1979 am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern und im Laboratorium der Zürcher Ziegeleien in Zürich. Am Prüf- und Forschungsinstitut der schweizerischen Ziegelindustrie wurden die Messungen der E-Moduli durchgeführt. Ferner stand uns das Raster-Elektronenmikroskop vom Geologischen Institut der Universität Bern zur Verfügung.

2. Zusammensetzung von schweizerischen Kiesschlämmen

2.1 AUSWAHL DER PROBEENTNAHMESTELLEN

Die Auswahl der Entnahmestellen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Sekretariat des Schweizerischen Fachverbandes für Sand und Kies in Nidau (BE), unter Berücksichtigung einer gleichmässigen geographischen Verteilung der Entnahmeorte, wobei in erster Linie grosse Kieswerke ausgewählt worden sind. Geologische Kriterien, wie z.B. Vergletscherungsgebiete, wurden nur in zweiter Linie in Betracht gezogen. Angestrebt wurde vor allem ein repräsentativer Querschnitt durch die heute im Abbau stehenden Kiesvorkommen.

2.2 BEZEICHNUNG UND LOKALISIERUNG DER ENTNAHMESTELLEN

Bei der Lokalisierung der Entnahmestellen wurden sowohl die Kiesaufbereitungsanlagen, wo die Kiesschlammproben entnommen wurden, als auch die Rohmaterialvorkommen, aus welchen diese Kiesschlämme herkommen, festgehalten (Fig. 1 und Anhang 1). Bei Kieswerken mit mehreren, kleineren Abbaustellen wurde jedoch auf eine genaue Lokalisierung der einzelnen Rohstoffvorkommen verzichtet. Im allgemeinen ist zu berücksichtigen, dass die Kiesschlammproben erst nach einem komplexen Abbau- und Aufbereitungsvorgang entnommen werden und deshalb die Angaben über die Materialherkunft mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind, dies besonders bei gleichzeitigem Abbau von mehreren Vorkommen.

2.3 GEOLOGIE DER ROHMATERIALVORKOMMEN

Die geologische Bearbeitung der Rohmaterialvorkommen erfolgte in Anlehnung an die Arbeit von GASSER und NABHOLZ (1969). Dabei wurde die Zuordnung nach geologisch-stratigraphischen Kriterien (Formation, Alter, Gletschergebiet) sowie nach Ablagerungsgebiet (Alpen, Molasse, Jura) durchgeführt (Anhang 1).

2.4 ENTNAHME DER KIESSCHLAMMPROBEN

In der Fig. 2 ist eine Kiesaufbereitungsanlage mit einer Vorwaschanlage zur Verarbeitung von verlehmttem Kies (Moränenmaterial) schematisch dargestellt. Vorwaschanlagen sind heute in schweizerischen Kieswerken selten vorhanden, dieses Beispiel wurde aber bewusst gewählt, weil in Zukunft immer mehr verunreinigte Kiesvorkommen abgebaut und dadurch Kiesschlammprobleme ausgeprägter werden. Durch die Vorwaschanlage wird das stark verunreinigte Rohmaterial soweit gewaschen, bis es, zusammen mit dem Schottermaterial, im normalen Aufbereitungskreislauf weiter verarbeitet werden kann. Dabei unterscheidet man vier Vorgänge:

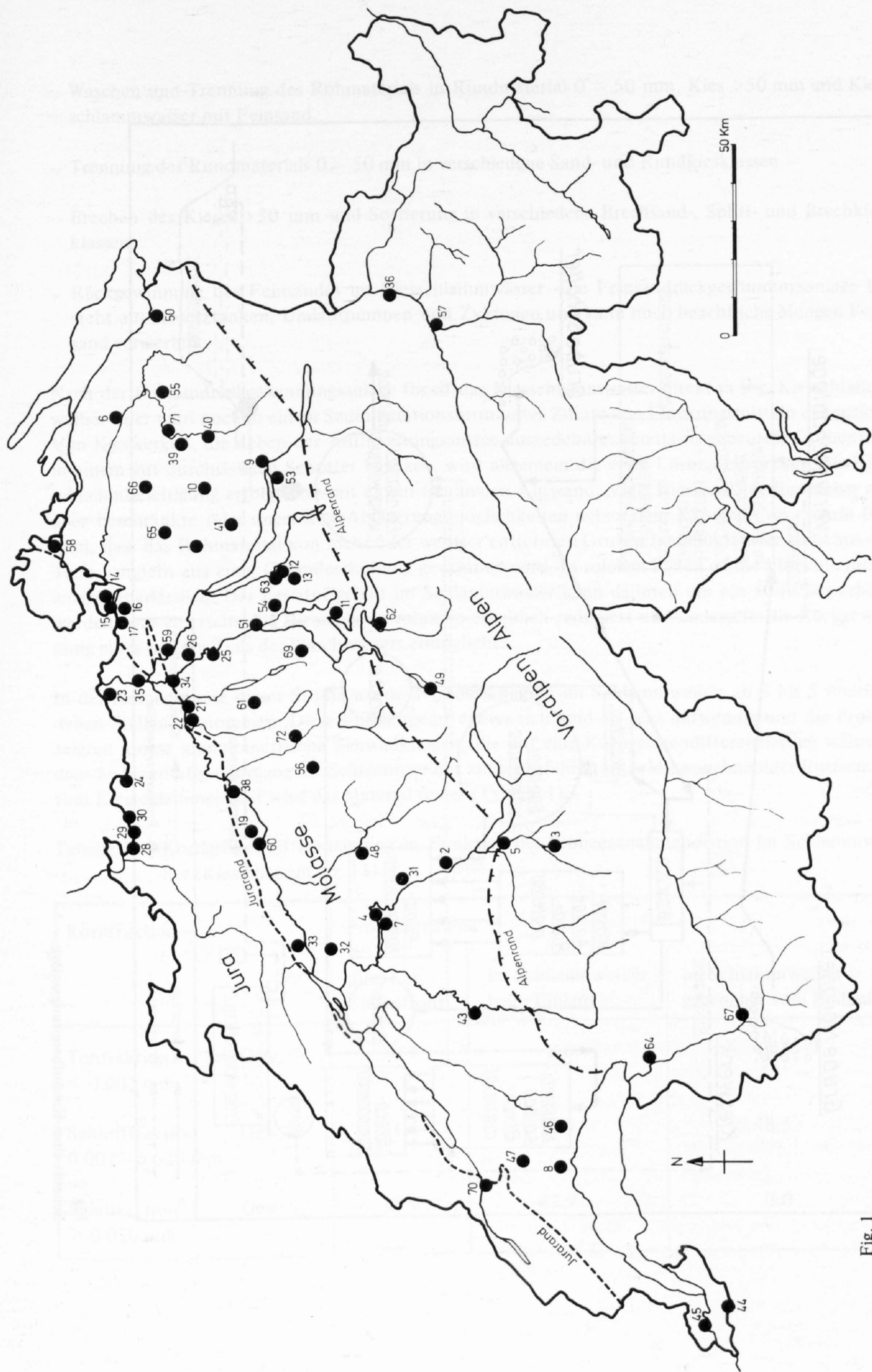


Fig. 1
Regionale Verteilung der Probenentnahmestellen.



Fig. 2

- Waschen und Trennung des Rohmaterials in Rundmaterial 0 – 50 mm, Kies >50 mm und Kiesschlammwasser mit Feinsand.
- Trennung des Rundmaterials 0 – 50 mm in verschiedene Sand- und Rundkiesklassen.
- Brechen des Kiesel >50 mm und Sortierung in verschiedene Brechsand-, Splitt- und Brechkiesklassen.
- Rückgewinnung des Feinsandes im Kiesschlammwasser. Die Feinsandrückgewinnungsanlage besteht aus Absetztanken, Umlaufpumpen und Zyklonen und kann noch beachtliche Mengen Feinsand verwerten.

Nach der Feinsandrückgewinnungsanlage fliesst das Kiesschlammwasser direkt in sog. Kiesschlammweiher oder wird noch in einem Sedimentationsturm unter Zusatz von Flockungsmitteln dekantiert. Von Kieswerken, die neben der Aufbereitungsanlage ausgedehnte, bereits ausgebeutete Grubenteile in einem gut durchlässigen Schotter besitzen, wird allgemein die erste Lösung bevorzugt. Die Kiesschlambeseitigung erfolgt hier mit einem minimalen Aufwand. Viele Kieswerke verfügen aber nur über beschränkte oder ungünstige Ablagerungsmöglichkeiten neben dem Kieswerk, sei es zum Beispiel, dass das Rohmaterial von mehr oder weniger entfernten Gruben hergeführt oder nicht aus der Tiefe, sondern aus einer Geländeerhöhung gewonnen wird. In solchen Fällen ist die Flockulierungsanlage unerlässlich. Der Feststoffgehalt im Schlammwasser kann dadurch um ein 10-faches erhöht werden, was einerseits das Kiesschlammvolumen erheblich reduziert und andererseits die Rückgewinnung eines grossen Teils des Waschwassers ermöglicht.

In der Anfangsphase dieser Studie wurde der Kiesschlamm im Schlammweiher an 3 bis 5 verschiedenen Stellen entnommen. Diese Entnahmeart erwies sich bald als sehr aufwendig und die Proben zeigten grosse granulometrische Schwankungen, die auf eine Korngrössendifferenzierung während dem Sedimentationsvorgang im Schlammweiher zurückzuführen sind. Mit zunehmender Entfernung vom Kiesschlammereinlauf wird das Material feiner (Tabelle 1).

Tabelle 1: Korngrössendifferenzierung in Funktion der Probeentnahmeposition im Schlammweiher (Kiesschlamm Nr. 11)

Kornfraktion		Probeentnahme		
		direkt ab Einlaufrohr	im Schlammweiher beim Einlauf	im Schlammweiher gegenüber vom Einlauf
Tonfraktion < 0.002 mm	Gew. %	30.7	3.6	44.5
Schlufffraktion 0.002 – 0.020 mm	Gew. %	31.4	12.5	48.5
Sandfraktion > 0.020 mm	Gew. %	37.9	83.9	7.0

Diesen Erkenntnissen zufolge wurden die Kiesschlammproben nur noch ab Einlaufrohr in den Schlammweiher oder unmittelbar nach der Feinsandrückgewinnungsanlage entnommen. Dabei wurden pro Kieswerk 30 – 35 l Kiesschlammwasser für die Untersuchungen an Durchschnittsproben und ca. 5 l für die Untersuchungen an Tonfraktionen gesammelt. Bei einigen Kieswerken konnte die Probe nur nach der Flockulierungsanlage entnommen werden.

2.5 PROBENAUFBEREITUNG

Die Kiesschlammproben wurden zuerst dekantiert und anschliessend bei 110°C getrocknet. Dabei wurde für die meisten Proben der Feststoffgehalt bestimmt. Das getrocknete Material (ca. 2 kg) wurde dann zerkleinert (Backenbrecher, Spalt 3 mm) und davon eine Durchschnittsprobe von ca. 100 g mit dem Probenteiler gezogen. Die Isolierung der Tonfraktion (< 0.002 mm) erfolgte separat durch Sedimentation des Kiesschlammwassers. Dabei bereitete die Dispergierung der Tonteilchen einige Schwierigkeiten – wegen der Wasserrückgewinnung enthält das Waschwasser noch Flockungsmittel – und konnte bei einzelnen Proben erst nach mehreren Wochen unter Zusatz einer ammoniakalischen Lösung erreicht werden.

2.6 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Korngrössenanalyse erfolgte nach dem Prinzip von Andreasen unter Verwendung einer Doppelpipette (Sedimentationsanalyse). Bestimmt wurden dabei die Kornfraktion < 0.002 mm („Tonfraktion“), 0.002 – 0.020 mm („Schlufffraktion“) und > 0.020 mm („Sandfraktion“).

Die quantitative Mineralanalyse wurde mit röntgenographischen und chemischen Methoden durchgeführt. Für die Röntgenanalyse wurde ein Philips-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung eingesetzt. Bei den Durchschnittsproben erfolgte die Mineralanalyse an drehenden, mit einem Teflonstempel disorientierten Präparaten, wobei LiF als interner Standard zu der Probe beigemischt wird (PETERS und JENNI, 1973). Quarz wurde nach der Methode von TALVITIE (1951) mit 83 %iger Phosphorsäure bestimmt, indem die Begleitminerale in Lösung gebracht werden. Bestimmung von Calcit und Dolomit: Ca^{2+} und Mg^{2+} komplexometrisch, CO_2 gravimetrisch. Für die quantitative Bestimmung der Tonminerale wurden einerseits die relativen Mengenverhältnisse der Tonminerale in der dekarbonatisierten Tonfraktion, auf Grund der Basisreflexintensitäten von Texturpräparaten ermittelt und andererseits der prozentuale Tonmineralienanteil in der Durchschnittsprobe mit Hilfe der Sedimentationsanalyse (% „Tonfraktion“) herangezogen. Die daraus errechneten Gehalte der einzelnen Tonminerale sind als semiquantitative Werte zu betrachten. Da in manchen Kiesschlämmen Kaolinit in kleinen Mengen neben Chlorit auftritt, war eine eindeutige Identifizierung dieses Tonminerals anhand seines Reflexes bei 3.57 Å, weil vom Chlorit-Reflex bei 3.53 Å überdeckt, nicht möglich. In diesen Fällen wurde die Tonfraktion mit HCl 1:2, bei 90°C während 6 Stunden behandelt. Durch die stark unterschiedliche Säureresistenz zwischen Chlorit und Kaolinit bleibt nach dieser Behandlung nur noch der Kaolinit-Reflex bei 3.57 Å erhalten, was eine sichere Identifizierung dieses Minerals erlaubt (PETERS, 1969b).

2.7 ERGEBNISSE

2.7.1 GRANULOMETRIE (Anhang 2)

Die Häufigkeitsverteilungsdiagramme der Anteile an „Ton“- und „Sandfraktion“ zeigen, dass mehr als die Hälfte der untersuchten Kiesschlammproben in einem ziemlich engen Korngrössenbereich liegen (Fig. 3).

Die Kiesschlammgranulometrie wird in erster Linie von der Kiesaufbereitungsanlage und insbesondere von der Feinsandrückgewinnungsanlage beeinflusst. Ein hoher Sandanteil (> 50 %) im Kiesschlamm kann fast immer auf das Fehlen einer Feinsandrückgewinnung oder auch auf eine Überlastung dieser Anlage zurückgeführt werden. Bei kleinen, relativ alten Aufbereitungsanlagen können sogar Grobsand und Kies im Kiesschlamm gefunden werden. Deutliche Zusammenhänge zwischen der Korngrössenzusammensetzung der Rohstoffvorkommen und der entsprechenden Kiesschlämme konnten nicht festgestellt werden.

2.7.2 MINERALOGIE

Die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Kiesschlämme ist im Anhang 2 angegeben.

Quarz ist in fast allen Proben mit einem Anteil von 15 bis 30 % beteiligt, dabei liegt ungefähr die Hälfte der Quarzgehalte zwischen 20 und 30 % (Fig. 4). Besonders hohe Quarzwerte treten bei Kiesschlämmen mit einem ausgeprägten Sandgehalt auf (Nr. 38 und 48). Regionale, signifikante Unterschiede im Quarzgehalt sind nicht wahrnehmbar.

Calcit liegt in den meisten Proben als Hauptmineral vor. Durch die Herkunft des Rohmaterials und zum Teil auch durch die Granulometrie des Kiesschlammes bedingt, kann jedoch der Calcitanteil stark schwanken. So zeigen Kiesschlämme von Kiesvorkommen aus dem Jurarand oder aus dem Einflussgebiet der Kalkalpen ausgesprochen hohe Calcitwerte (Fig. 4 und 5).

Dolomit zeigt ein regional stark differenziertes Bild. In der Westschweiz und im Kanton Bern nur mit wenigen % vorhanden, nimmt Dolomit östlich einer Linie Luzern – Aarau rapid zu und erreicht in der Nordostschweiz Werte von 15 bis 30 % (Fig. 4 und 5).

Die *Feldspäte* (Albit und Kalifeldspat) sind stets in Mengen von 5 bis 25 % vorhanden (Fig. 4), wobei Albit fast immer vorherrschend ist. Wie beim Quarz ist keine signifikante regionale Verteilung feststellbar. Im allgemeinen nimmt der Feldspatgehalt mit zunehmendem Sandanteil im Kiesschlamm zu.

Illit ist in fast allen Proben das mengenmässig wichtigste Tonmineral (Fig. 6). Eine Ausnahme bilden die drei Kiesschlämme aus dem Thurtal oberhalb Wil, wo eine ausgeglichene Zusammensetzung von Illit/Chlorit/Montmorillonit und Kaolinit anzutreffen ist.

Chlorit ist in allen Proben vorhanden. Von allen Tonmineralien zeigt er mengenmässig die kleinsten Variationen (Fig. 6).

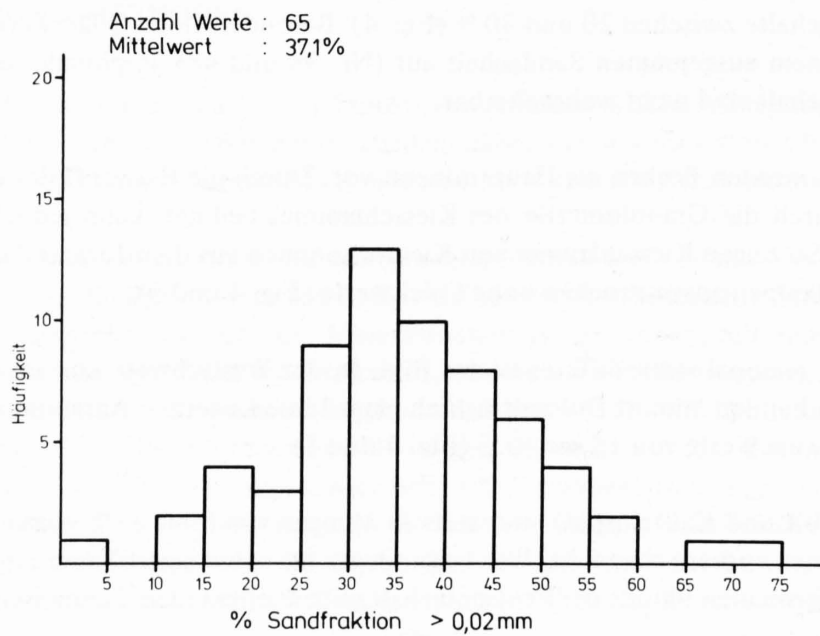
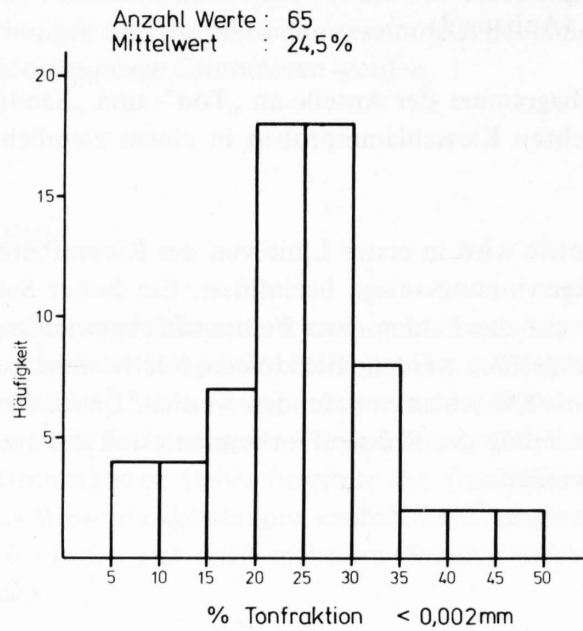


Fig. 3
Häufigkeitsverteilungsdiagramme der Anteile an „Ton“- und „Sandfraktion“
in den untersuchten Kiesschlämmen.

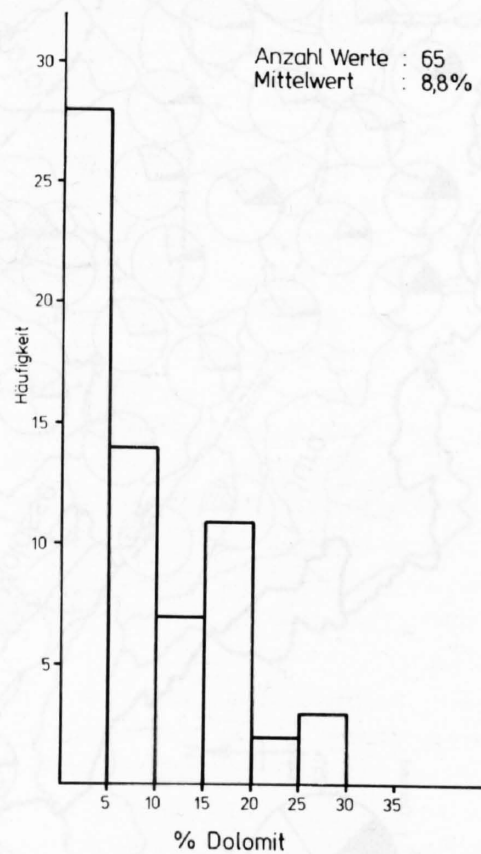
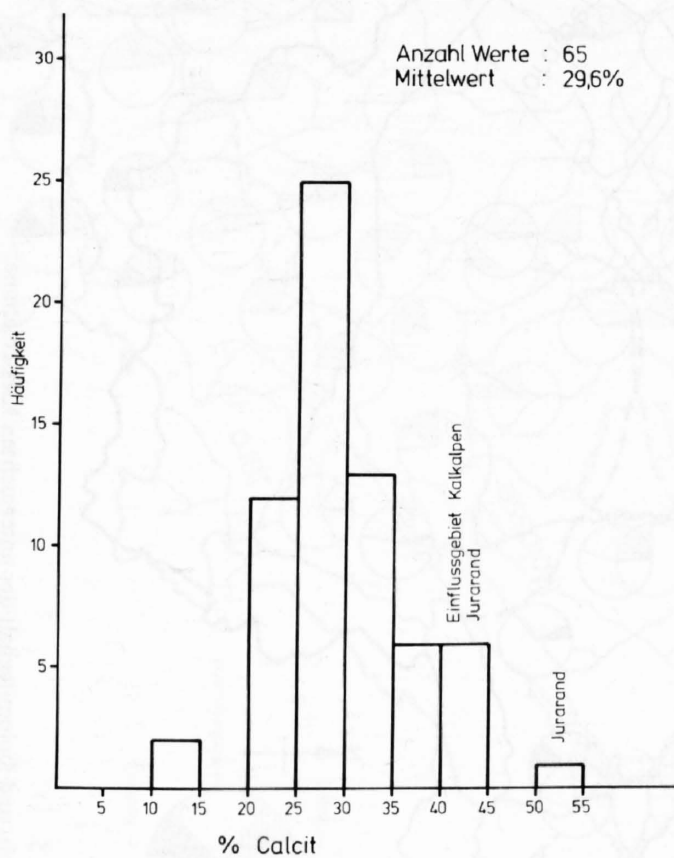
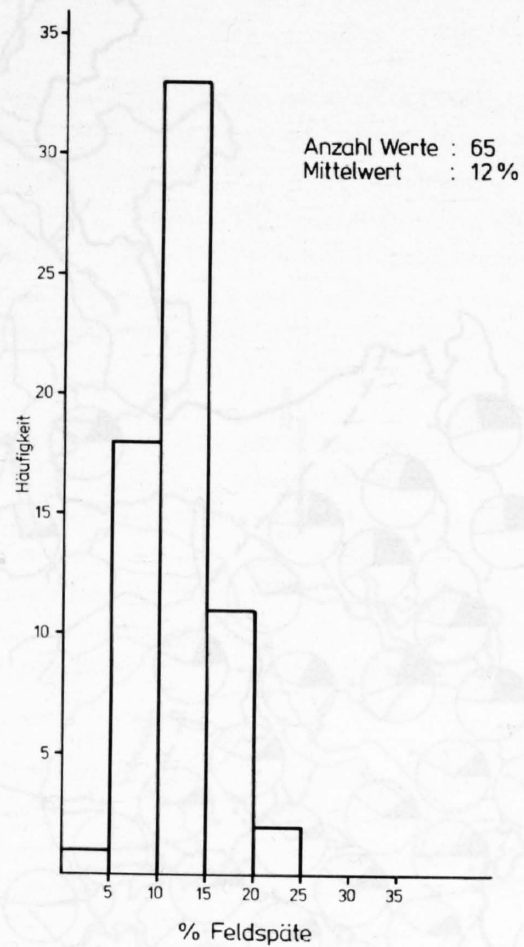
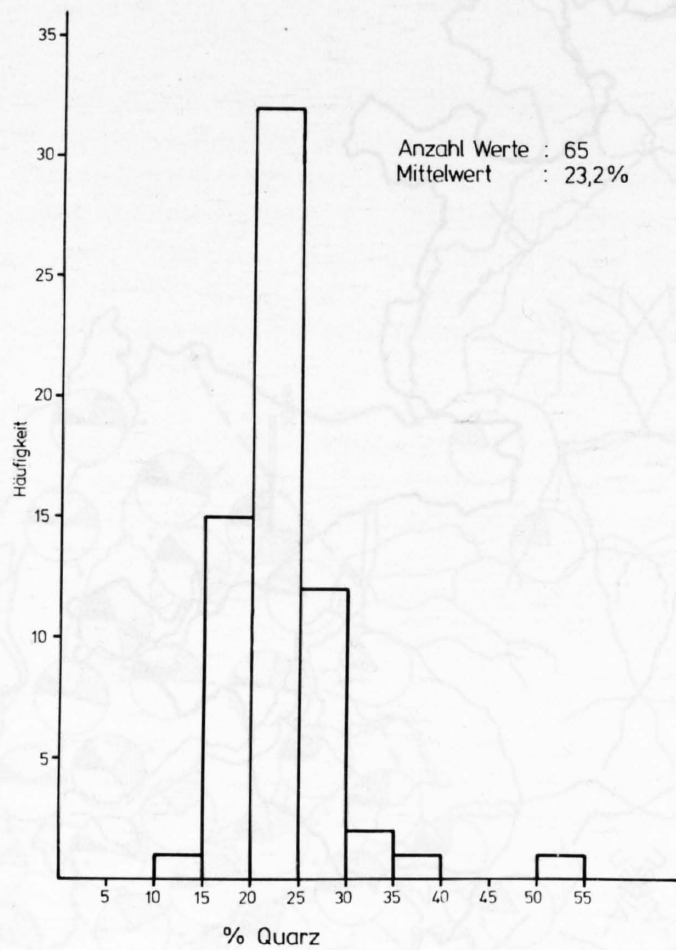


Fig. 4
Häufigkeitsverteilungsdiagramme der Anteile an Quarz, Feldspäten und Karbonaten in den untersuchten Kiesschlämmen.

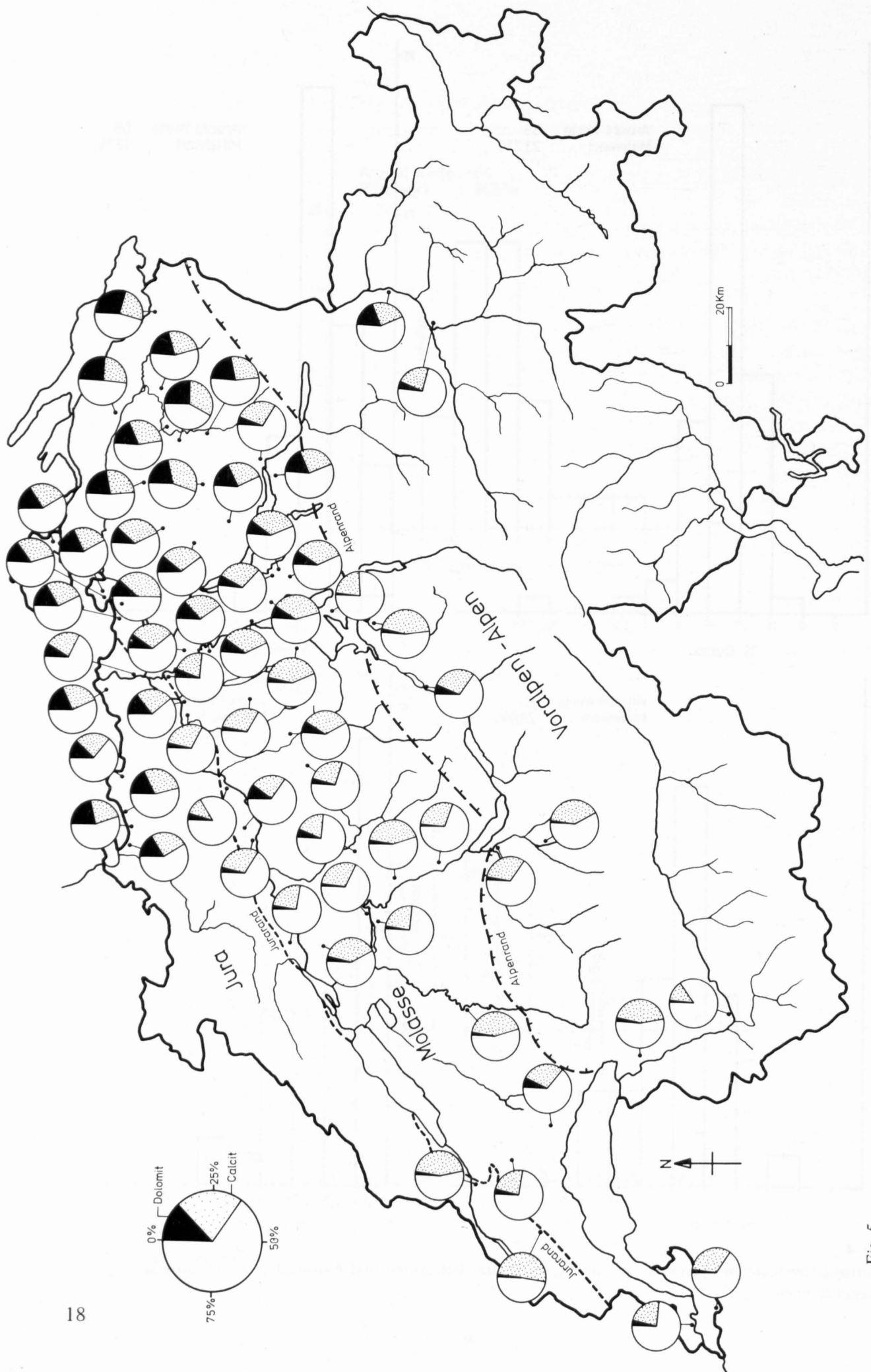


Fig. 5
Calcit- und Dolomitgehalt der untersuchten Kiesschlämme.

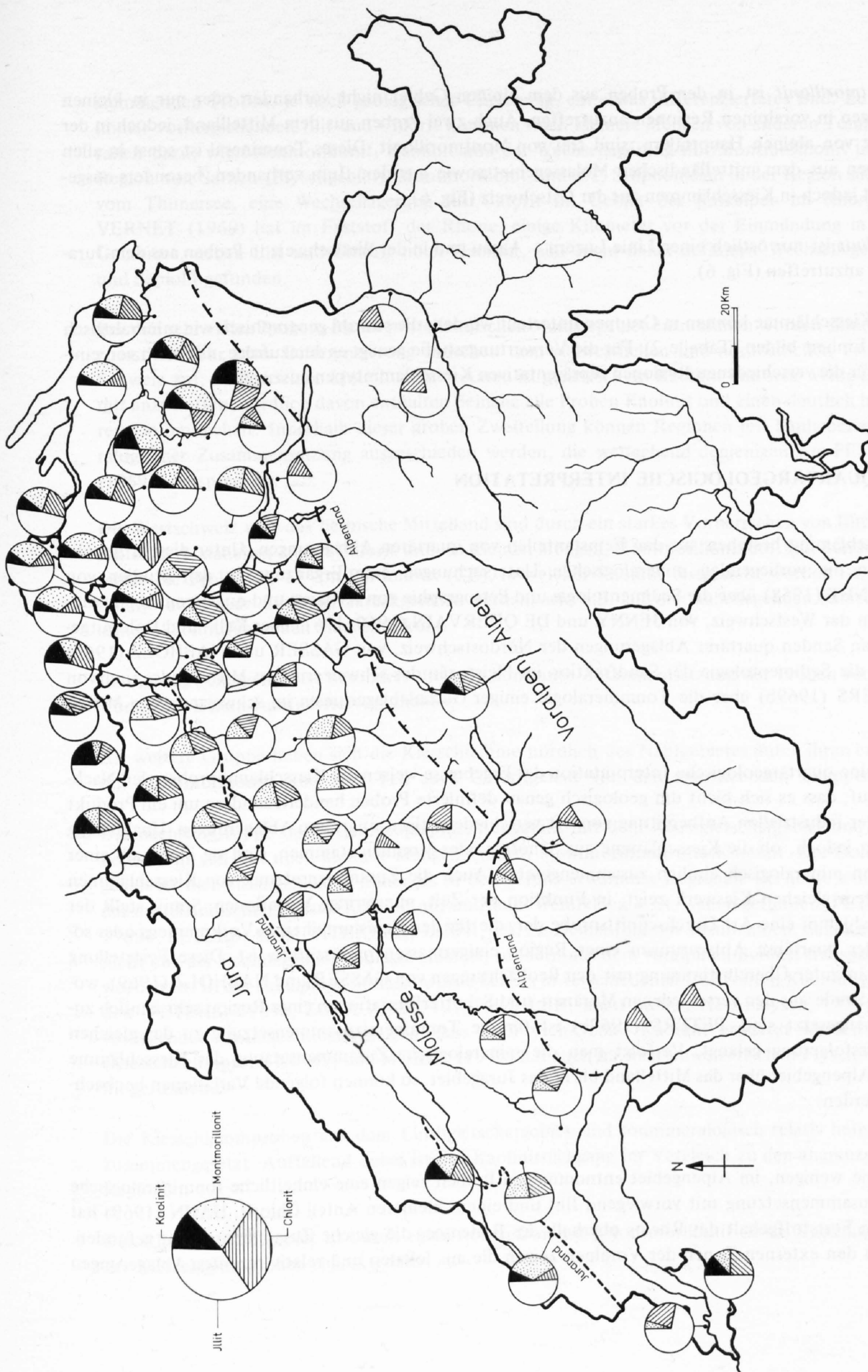


Fig. 6
Tonmineralienverteilung in den untersuchten Kiesschlamm.

Montmorillonit ist in den Proben aus dem alpinen Gebiet nicht vorhanden oder nur in kleinen Mengen in voralpinen Regionen anzutreffen. Auch zwei Proben aus dem Mittelland, jedoch in der Nähe von alpinen Haupttälern, sind frei von Montmorillonit. Dieses Tonmineral ist sonst in allen Proben aus dem mittelländischen Molassegebiet sowie aus dem Jura vorhanden, besonders ausgeprägt jedoch in Kiesschlämmen aus der Ostschweiz (Fig. 6).

Kaolinit ist nur östlich einer Linie Luzern – Aarau und in der Westschweiz in Proben aus dem Jura- und Aargau anzutreffen (Fig. 6).

Die Kiesschlämme können in Gruppen unterteilt werden, die sowohl geographisch wie mineralogisch eine Einheit bilden (Tabelle 2). Für die Verwertungsstudie genügt es demzufolge, nur noch von einigen für die verschiedenen Regionen repräsentativen Kiesschlammtypen auszugehen.

2.8 QUARTÄRGEOLOGISCHE INTERPRETATION

Kiesschlämme bestehen aus den Feinstanteilen von quartären Ablagerungen. Unter diesem Aspekt bilden die vorliegenden mineralogischen Untersuchungen eine Ergänzung zu den Studien von VERNET (1958) über die Sedimentologie und Petrographie von tertiären und quartären Ablagerungen in der Westschweiz, von JENNY und DE QUERVAIN (1960, 1961) über Kalk- und Dolomitgehalt an Sanden quartärer Ablagerungen der Nordostschweiz, von GASSER und NABHOLZ (1969) über die Sedimentologie der Sandfraktion im Pleistozän des schweizerischen Mittellandes und von PETERS (1969b) über die Tonmineralogie einiger Glazialablagerungen im schweizerischen Mittelland.

Für eine quartärgeologische Interpretation der Ergebnisse weisen die Kiesschlammproben den Nachteil auf, dass es sich nicht um geologisch genau definierte Proben handelt, sondern um ein Produkt aus der industriellen Aufbereitung von oft verschiedenartigen quartären Ablagerungen. Unabhängig davon jedoch, ob die Kiesschlämme aus Schotter oder Moränen stammen, sind sie innerhalb einer Region mineralogisch ähnlich zusammengesetzt. Auch die Zusammensetzung von Kiesschlämmen aus dem gleichen Kieswerk zeigt, in Funktion der Zeit, nur geringe Variationen. Somit stellt der Kiesschlamm eine Art Durchschnittsprobe dar, die für den Feinstanteil eines Vorkommens oder sogar der quartären Ablagerungen einer Region einigermaßen repräsentativ ist. Diese Feststellung steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von GASSER und NABHOLZ (1969), wonach Sande aus den verschiedenen Moränen- und Schotterformationen einer Region sehr ähnlich zusammengesetzt sind. PETERS (1969b) ist für die Tonmineralzusammensetzung zu der gleichen Schlussfolgerung gelangt. Verfolgt man die mineralogische Zusammensetzung der Kiesschlämme vom Alpengebiet über das Mittelland bis in das Jura- und Aargau, so können folgende Variationen beobachtet werden:

- Die wenigen, im Alpengebiet entnommenen Proben zeigen eine einheitliche tonmineralogische Zusammensetzung mit vorwiegend Illit und einem kleineren Anteil Chlorit. HAHN (1969) hat im Feststoffgehalt des Rheins oberhalb des Bodensees die gleiche Zusammensetzung gefunden. In den externen Zonen der Voralpen zeigen die aus lokalen und relativ rezenten Ablagerungen

stammenden Proben, je nach geologischer Umgebung, ein etwas differenzierteres Bild. Zu den immer vorherrschenden Illit und Chlorit kommen noch kleinere Mengen von anderen Tonmineralien dazu, wie Montmorillonit, Kaolinit und der Wechsellagerung Illit/Montmorillonit in der Region von Sarnen (Flyschgebiet), Montmorillonit und z.T. Stilpnomelan in der Region südlich vom Thunersee, eine Wechsellagerung Illit/Chlorit im Gebiet der Kalkalpen im Rhonetal. VERNET (1969) hat im Feststoff der Rhone, einige Kilometer vor der Einmündung in den Genfersee, neben Illit und Chlorit noch Kaolinit, eine nicht näher definierte Wechsellagerung und Sepiolit gefunden.

- Bei den sehr vielen Proben, die im mittelländischen Molassegebiet entnommen worden sind, fällt zuerst die sehr klare Differenzierung zwischen dem südwestlichen und nordöstlichen Teil der Schweiz auf. Südlich einer Linie Luzern – Aarau ist generell kein Kaolinit und sehr wenig Dolomit anzutreffen, nördlich davon enthalten beinahe alle Proben Kaolinit und einen deutlich höheren Dolomitgehalt. Innerhalb dieser groben Zweiteilung können Regionen mit ähnlicher mineralogischer Zusammensetzung ausgeschieden werden, die weitgehend denjenigen von PETERS (1969b) entsprechen.

Die Westschweiz und das bernische Mittelland sind durch ein starkes Vorherrschen von Illit charakterisiert, daneben treten Chlorit und, in kleinen Mengen, Montmorillonit auf. Ein Sonderfall bildet die Probe Nr. 44 von Bardonnex (GE), in welcher Kaolinit festgestellt worden ist. Dies könnte auf lokale Einflüsse zurückgeführt werden, wie z.B. auf den naheliegenden Salève mit seinem kaolinitführenden Siderolithikum.

Im Aaregletschergebiet ist besonders die sehr konstante Zusammensetzung der Proben von den Voralpen bis zum Jurafuss hervorzuheben.

Als weitere Gruppe heben sich die Kiesschlämme nördlich des Napfgebietes durch ihren erhöhten Montmorillonit- und zum Teil auch Chloritgehalt von den angrenzenden Gruppen ab.

Die nächste Gruppe deckt sich geographisch ungefähr mit dem Reussgletschergebiet und zeigt neben sehr viel Illit noch kleinere Mengen Chlorit, Montmorillonit und Kaolinit. Der Dolomitgehalt ist hier im allgemeinen höher als in den bereits erwähnten Regionen. Bis heute wurde in der mittelländischen Molasse Kaolinit nur im Raum Weinfelden – St. Gallen gefunden (PETERS, 1969b, PETERS, MUMENTHALER, JENNI, 1972). Demzufolge ist anzunehmen, dass Kaolinit nicht aus der flachliegenden Molasse stammt, sondern aus dem voralpinen Bereich transportiert worden ist. In der subalpinen Molasse wurde bereits in verschiedenen Horizonten Kaolinit gefunden (PETERS, 1969a, ZGRAGGEN, 1979, BÜHLER, nicht publizierte Analysen, 1979). Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass im Flysch-Gebiet Kaolinit erwartet werden kann (Kiesschlammprobe Nr. 49) und MOREL (1978) hat auch im westschweizerischen Flysch Kaolinit gefunden.

Die Kiesschlammproben aus dem Linthgletschergebiet sind tonmineralogisch relativ heterogen zusammengesetzt. Auffallend dabei ist der Kaolinitrückgang im Vergleich zu den angrenzenden Regionen.

Das Rheingletschergebiet ist durch einen hohen Dolomit-, Montmorillonit- sowie Kaolinitgehalt der Kiesschlammproben charakterisiert.

- Die Kiesschlammproben aus dem Juragebiet enthalten alle Kaolinit. In der Westschweiz, wo die Ablagerungen des Rhone- und Aaregletschers kein Kaolinit führen, ist der Juraeinfluss mit dem Auftreten von Kaolinit leicht zu erkennen. PERSOZ und REMANE (1976) haben gezeigt, dass im westschweizerischen Jura Kaolinit relativ häufig anzutreffen ist, dies besonders in den Kreideformationen. Im Juragebiet zwischen Baden und Basel ist der Einfluss aus dem Jura nicht so deutlich zu erkennen, weil die Ablagerungen des Rheingletschers schon ohnehin Kaolinit führen. Der ungewöhnlich hohe Kaolinitgehalt der Probe 24 (Wallbach) und das Auftreten von Corrensit in der Probe 23 deuten jedoch darauf hin, dass auch hier ein gewisser Einfluss vom Jura und wahrscheinlich auch vom Schwarzwald vorliegt. PETERS (1962 und 1964) hat im Aargauer Jura sowohl Kaolinit (Lias, Opalinuston, Renggeri-Tone) als auch Corrensit (Gipskeuper) gefunden.

Tabelle 2: Unterteilung der Kiesschlämme in Gruppen auf Grund ihrer mineralogischen Zusammensetzung

Gruppe	Kieswerk Nr.	Geographische und geologische Situation	Mineralogie						
			Karbonate		Cc/Dol.-Verhältnis	Tonminerale			
			Calcit	Dolomit		Illit	Chlorit	Montmorillonit	Kaolinit
A	36, 57, 67	Ablagerungen im Alpengebiet	xx	x–xx	—	xxx	xx		
B	3, 5, 43, 62, 64	Ablagerungen im Alpengebiet oder am Alpenrand, von den Kalkalpen beeinflusst	xxx	x	15–40	xxx	xx	(x)	
C	2, 4, 7, 31, 32, 33, 45, 46, 47, 48, 60	Ablagerungen auf dem westschweizerischen und bernischen Molassegebiet Rhône/Aare-Gletscher	xx	x	3–32	xxx	xx	x	
D	8, 44, 70	Ablagerungen am westschweizerischen Jura- und Kalkalpenrand, Rhône-Gletscher	xxx	x	18–30	xxx	x	xx	x
E	19, 21, 22, 38, 56, 61, 72	Ablagerungen im Molassegebiet nördlich vom Napf	xx	x	2–16	xxx	xx	xx	
F	1, 9, 11, 12, 13, 25, 26, 34, 41, 49, 51, 53, 54, 59, 63, 65, 69	Ablagerungen im Molassegebiet Reuss- und Linth-Gletscher	xx	x	2–23	xxx	xx	x	x
G	6, 10, 14, 15, 16, 17, 39, 40, 50, 55, 58, 66, 71	Ablagerungen auf der Molasse der NE-Schweiz, Rhein-Gletscher	xx	xx	1–3	xxx	x	xxx	x
H	23, 24, 28, 29, 30, 35	Niederterrassen-Schotter im Jura-Gebiet	xx	xx	1–2	xxx	xx	x	x–xx

(x) = Spuren

x = in kleinen Mengen vorhanden

xx = mittelmässig verbreitet

xxx = Hauptmineral

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen kommen wir zur Ansicht, dass die Ton- und Siltfraktionen von quartären Ablagerungen sowohl aus der näheren Umgebung des Vorkommens als auch aus relativ weit entfernten voralpinen und alpinen Einheiten stammen. Dabei wird vermutet, dass die subalpine Molasse sowie die externen Voralpen diesbezüglich eine grosse Rolle gespielt haben. Leider ist die Tonmineralogie dieser Einheiten noch zu wenig bekannt, um darüber eine gut fundierte Aussage machen zu können. Im Gebiet der Hauptachse des Gletschers erscheint der Feinstanteil eher von einem weiträumigen Transport aus dem voralpinen Gebiet geprägt zu sein. Am Rande und zwischen den Gletscherarmen wird die Zusammensetzung des Feinanteils sehr stark von lokalen Zufuhren beeinflusst.

3. Verwertbarkeit von Kiesschlämmen im hydrothermalen Härtungsprozess

3.1 HEUTIGER STAND IN DER KIESSCHLAMMBESEITIGUNG UND KIESSCHLAMMVERWERTUNG

Mit einer systematischen Umfrage anlässlich der Probeentnahme wurde versucht, möglichst viele Informationen im Zusammenhang mit der Kiesschlammeseitigung und -verwertung zu sammeln. Obwohl oft lückenhaft, da nicht immer genaue Angaben vorlagen, wurde dieses Informationsmaterial, ergänzt durch eigene Beobachtungen, ausgewertet. Die Ergebnisse davon werden nachfolgend dargestellt und kurz besprochen.

3.1.1 UNBRAUCHBARER FEINSTANTEIL IM ROHMATERIAL

Als unbrauchbaren Feinstanteil ist hier der Anteil gemeint, der bei der Kiesaufbereitung herausgewaschen wird und mit der Feinsandrückgewinnungsanlage nicht mehr zurückgewonnen werden kann. Bei modernen Kiesaufbereitungsanlagen liegt die Grenze zwischen „brauchbar“ und „unbrauchbar“ bei 0.06 mm. Dies ist aber eine eher theoretische Grenze bei einem optimalen Betrieb der Rückgewinnungsanlage. In Wirklichkeit liegt die Trennung zwischen 0.06 und 0.1 mm. Nur bei wenigen Kieswerken liegen konkrete Werte über den %-Gehalt an unbrauchbarem Feinstanteil im Rohmaterial vor. Oft werden nur grobgeschätzte Werte angegeben. In Fig. 7 ist die Häufigkeitsverteilung der % Feinststoffanteile im Rohmaterial graphisch dargestellt.

Saubere Schotter enthalten in der Regel 3 bis 10 % Feinstanteil, wobei der Feinststoffgehalt mit zunehmendem Sandanteil steigt. Zwischen 10 – 20 % Feinststoffe enthalten heterogene, oft lokale fluvio-glaziale Ablagerungen mit vorherrschendem Sand und z.T. auch verlehmtten Schichten. Über 20 % liegt der Feinstanteil bei Vorkommen, die bereits einen moränenähnlichen Charakter besitzen, mit einer schlechten Sortierung und einem erhöhten Siltanteil. Die obere Grenze für die wirtschaftliche Aufbereitung von kiesigem Material scheint heute bei ca. 30 % unbrauchbarem Feinstanteil zu liegen.

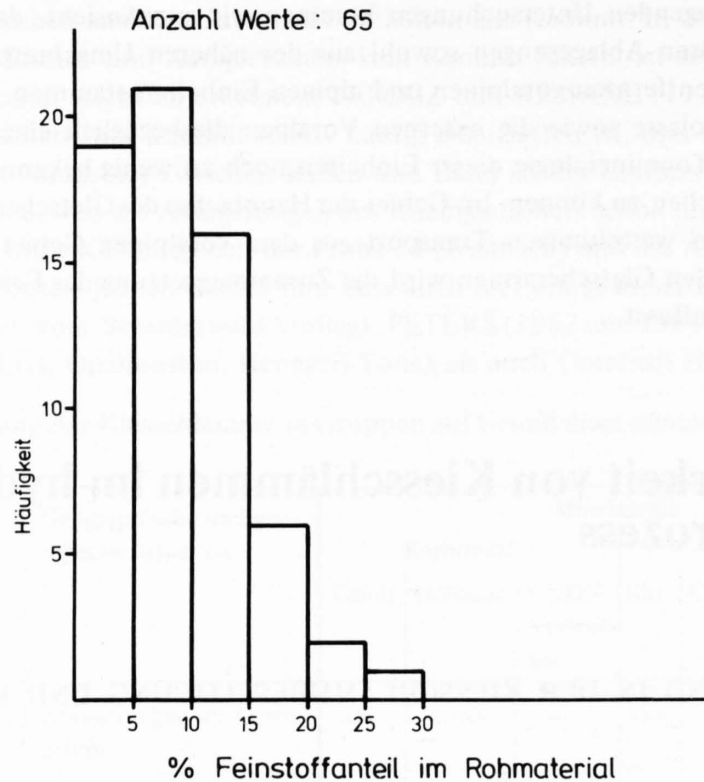


Fig. 7
Häufigkeitsverteilungsdiagramm der Feinstoffanteile in den
Kiesvorkommen.

3.1.2 FEINSANDRÜCKGEWINNUNG

Mit zunehmendem Feinstanteil im Rohmaterial steigt der Waschaufwand. Im Extremfall wird bei moränenähnlichen Rohmaterialien (ca. 30 % Feinstanteil) sogar eine Vorwaschanlage benötigt. Gleichzeitig steigt auch der Waschwasserbedarf und die Bedeutung der Feinsandrückgewinnungsanlage. Diese Einrichtung besteht aus Absetztanks, Pumpen sowie Zyklonen und ist bei fast allen modernen Kieswerken vorhanden. Dadurch kann eine wertvolle Komponente zurückgewonnen und der Kiesschlammanfall verringert werden. Wichtig für die Wirksamkeit einer solchen Anlage ist ihre richtige Dimensionierung und eine nicht zu hohe Feststoffkonzentration im Wasser, die wegen der Erhöhung der Flüssigkeitsdichte eine allgemeine Verschlechterung der Trenngrenze zur Folge hat. Das Häufigkeitsdiagramm der Feststoffgehalte im Schlammwasser ist in Fig. 8 ersichtlich.

3.1.3 KIESSCHLAMMBESEITIGUNG

Von den 65 besuchten Kieswerken besitzen 26 (40 %) davon eine Flockulierungsanlage. Dabei wird in einem Sedimentationsturm unter Zugabe von Flockulierungsmitteln – vor allem organische hochpolymere Verbindungen, wie die Polyacrylsäure, das Polyacrylamid oder Copolymerisate zwischen Acrylsäure und Acrylamid – der Feststoff im Kiesschlammwasser gefällt und eine deutlich höhere

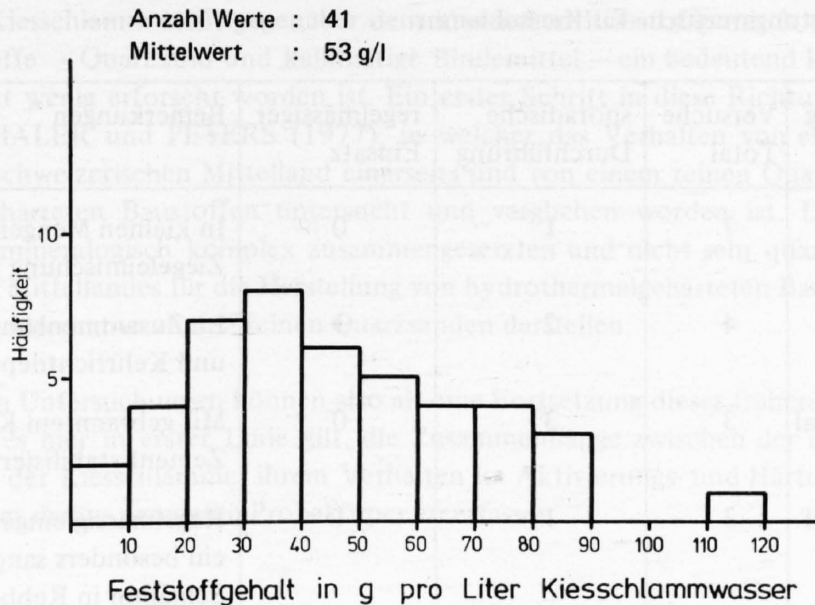


Fig. 8
Häufigkeitsverteilungsdiagramm des Feststoffanteils in den Kiesschlämmen.

Feststoffkonzentration erreicht. Dadurch kann ca. 80 – 90 % des Wassers zurückgewonnen werden, was den Frischwasserbedarf erheblich reduziert. Der Kiesschlamm gelangt schlussendlich in den Schlammweiher. Bei nicht behandeltem Kiesschlammwasser wird oft in mehreren hintereinander gestaffelten Weihern das Wasser dekantiert. Nach Absetzen des Feststoffes kann auch hier das Wasser in die Fabrikation zurückgeleitet werden. Als Weiher funktionieren bereits abgebaute Grubenteile.

Die 65 untersuchten Kieswerke produzieren ca. 9.8 Mio. m³ Kies und Sand pro Jahr. Der Kiesschlammanfall beträgt ca. 1.14 Mio. t Feststoff. Somit entfallen im Durchschnitt pro m³ produziertem Kies und Sand ca. 116 kg Kiesschlamm.

3.1.4 KIESSCHLAMMVERWERTUNG

Im allgemeinen wird der Kiesschlamm als platzraubender Abfall betrachtet und gar nicht weiter verwertet. Verschiedene, bisher anvisierte Verwertungsmöglichkeiten sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

3.2 VERWENDUNG VON THERMISCH AKTIVIERTEM KIESSCHLAMM ALS BINDEMITTEL FÜR HYDROTHERMALGEHÄRTETE BAUSTOFFE

3.2.1 STAND DER FORSCHUNG

Bei der Produktion von hydrothermalgehärteten Baustoffen werden silikatische Sande und kalkhaltige Bindemittel gemischt, geformt und in Autoklaven, in einer Atmosphäre von gespanntem Wasserdampf, gehärtet. Die Reaktionen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, die sich während der Härtung abspielen und zur Bildung einer CSH-Bindemasse führen, sind in einer früheren Arbeit beschrieben worden (MUMENTHALER, PETERS, 1977).

Tabelle 3: Verwertungsversuche für Kiesschlamm

Art der Verwertung	Versuche Total	sporadische Durchführung	regelmässiger Einsatz	Bemerkungen
– Rohstoff für die Ziegelindustrie	7	1	0	In kleinen Mengen zu einer Ziegeleimischung zugegeben
– Dichtungsmittel	4	2	1	Im Zusammenhang mit Schutt- und Kehrichtdeponien
– Aufschüttmaterial	3	3	0	Mit gebranntem Kalk oder Zement stabilisiert
– Bodenzusatzstoff	3	1	1	Regelmässig eingesetzt wird ein besonders sandiger Schlamm in Rebbergen (Bodenauflockerung)
– Filler in Beton o. Bitumenbelägen	3	0	0	Keine positiven Ergebnisse bekannt
– Bindemittel für hydrothermalgehärtete Baustoffe	1	1	0	Nach thermischer Aktivierung bei ca. 900°C. Versuche mit einer Pilotanlage.

Wird ein aus Karbonaten und Silikaten zusammengesetzter Rohstoff bei ca. 900°C kurz gebrannt, so entsteht aus den Karbonaten ein sehr aktives CaO einerseits und die Reaktionsfreudigkeit der Silikate andererseits wird durch die thermische Behandlung allgemein erhöht. Auf diese Weise „aktivierte“ Rohstoffe können ohne Bindemittelzusatz geformt und im Autoklav gehärtet werden. Die daraus entstandenen Baustoffe zeigen interessante physikalische Eigenschaften.

Das Verfahren, aus ton- und kalkhaltigen, wenig wertvollen Rohstoffen durch eine thermische Behandlung um 900°C ein hydrothermalhärtendes Bindemittel zu erzeugen, wurde Ende der 60er Jahre von den Zürcher Ziegeleien entwickelt und unter dem Namen „Röstton“-Verfahren in mehreren europäischen Ländern patentiert. Von HALLER, KOLLBRUNNER und IBERG erschien 1969 eine Arbeit über die Verwertung von mergeligen Molassesandsteinen nach diesem Verfahren, worin die Verfahrensprinzipien, der Fabrikationsvorgang und die physikalischen Parameter der erzeugten Bauelemente eingehend beschrieben werden. In den folgenden Jahren wurde dann besonders die Verwertung von Kiesschlamm im „Röstton“-Verfahren untersucht, zuerst im Labormassstab und anschliessend in einer hierfür konstruierten Pilot-Anlage. Als Rohstoff wurde dabei der Kiesschlamm des Kieswerkes Volketswil (ZH) verarbeitet. Die Produktion betrug bis 250 kg/Std. Der aktivierte Kiesschlamm oder „Röstton“ wurde versuchsweise als Bindemittel für hydrothermalgehärtete Baustoffe, insbesondere Kalksandsteine, sowie als Stabilisierungsmaterial im Strassenbau und als aktiver Filler im Beton eingesetzt. Im Jahre 1975 wurde diese Versuchsphase abgeschlossen. Trotz vielversprechenden Ergebnissen wurde auf eine industrielle Produktion von aktiviertem Kiesschlamm in erster Linie aus wirtschaftlichen Überlegungen vorläufig verzichtet.

Der aktivierte Kiesschlamm stellt gegenüber dem klassischen Rohstoffgemisch der hydrothermalgehärteten Baustoffe – Quarzsand und kalkhaltige Bindemittel – ein bedeutend komplexeres System dar, das bis jetzt wenig erforscht worden ist. Ein erster Schritt in diese Richtung bildet die Arbeit von MUMENTHALER und PETERS (1977), in welcher das Verhalten von einem fluvioglazialen Sand aus dem schweizerischen Mittelland einerseits und von einem reinen Quarzsand andererseits in hydrothermalgehärteten Baustoffen untersucht und verglichen worden ist. Dabei wurde festgestellt, dass die mineralogisch komplex zusammengesetzten und nicht sehr quarzreichen Sande des schweizerischen Mittellandes für die Herstellung von hydrothermalgehärteten Baustoffen eine durchaus interessante Alternative zu den reinen Quarzsanden darstellen.

Die vorliegenden Untersuchungen können also als eine Fortsetzung dieser früheren Arbeit betrachtet werden, wobei es hier in erster Linie gilt, die Zusammenhänge zwischen der mineralogischen Zusammensetzung der Kiesschlämme, ihrem Verhalten im Aktivierungs- und Härtingsprozess und den Eigenschaften der daraus erzeugten Probekörper zu erfassen.

3.2.2 VERSUCHSMODELL

Ausgegangen wird von 7 verschiedenen Kiesschlämmen, die in einem Labordrehrohrföfen bei ca. 900°C aktiviert werden. Mit den aktivierten Kiesschlämmen wurden dann die folgenden Versuche durchgeführt:

Ausgangsmischung	Wasserdosierung	Verformung	Härtung
reine „aktivierte“ Kiesschlämme	klein („Trockenmasse“)	Verpressung in Stahlformen	im Labordrehrohrföfen mit einheitlichen Härtebedingungen für alle Versuche
	gross („Schlicker“)	Giessen in Formen	
„aktivierte“ Kiesschlämme + Natursand	klein („Trockenmasse“)	Verpressung in Stahlformen	
	gross („Schlicker“)	Giessen in Formen	

3.2.3 ROHSTOFFE

3.2.3.1 Kiesschlammauswahl und Probeentnahme

Basierend auf der in Tabelle 2 beschriebenen Gruppeneinteilung wurden für die Versuche insgesamt 7 Kiesschlämme ausgewählt.

Gruppe B	Kieswerk Nr. 43, Tuffière Sables et Graviers Tuffière (FR) Losinger SA, Fribourg
Gruppe C	Kieswerk Nr. 7, Bern Messerli Kieswerk AG, Bern (BE)
Gruppe D	Kieswerk Nr. 8, Crissier Giobellina J. SA, Crissier (VD)
Gruppe E	Kieswerk Nr. 19, Niederbipp Iff AG, Niederbipp (BE)
Gruppe F	Kieswerk Nr. 1, Volketswil Hard AG, Volketswil (ZH)
Gruppe G	Kieswerk Nr. 6, Bürglen (TG) Egolf AG, Weinfelden (TG)
Gruppe H	Kieswerk Nr. 24, Wallbach (AG) Schwarb AG, Kieswerke, Münchwilen (AG)

Die Entnahme von ca. 100 l Kiesschlamm pro Kieswerk erfolgte nach der Kiesschlammflockulierungsanlage (Kiesschlämme Nr. 7, 19, 24, 43) oder nach der natürlichen Eindickung und zum Teil Austrocknung im Schlammweiher (Kiesschlämme Nr. 1, 6, 8).

3.2.3.2 Zusammensetzung (Tabelle 4)

Die Totalanalysen wurden mit der Röntgenfluoreszenz-Methode durchgeführt. Die granulometrischen und mineralogischen Analysen erfolgten nach den unter Punkt 2.6 beschriebenen Methoden.

3.2.4 THERMISCHE AKTIVIERUNG DER KIESSCHLÄMME

3.2.4.1 Granulierung

Brennvorversuche mit dem Labordrehrohröfen haben gezeigt, dass die Aktivierung von getrocknetem, feinkörnigem Kiesschlamm durch das Kleben des Rohmaterials an der Drehrohröfenwand wesentlich erschwert wird und dass eine ziemlich starke Staubemission auftritt. Diese Nachteile konnten durch eine Granulierung der Kiesschlämme beseitigt werden. Die Granulierung erfolgte bei der Firma Escher Wyss in Zürich mit einem Eirich-Mischgranulator R 7. Dabei wird der getrocknete, feindisperse Kiesschlamm chargenweise und unter Wasserzugabe in ein feinkörniges Granulat von 0.5 – 3 mm Durchmesser verwandelt. Die optimale Wasserzugabe betrug je nach Feinheit und Tonmineraliengehalt des Materials 13 bis 16 Gew. %. Mit zunehmendem Tonmineralienanteil im Rohmaterial konnte eine Zunahme der Granulatgrösse sowie auch der Granulattrockenfestigkeit beobachtet werden.

Tabelle 4: Chemische, mineralogische und granulometrische Zusammensetzung der Kiesschlammproben in Gew. %.

Kiesschlamm Nr.	1	6	7	8	19	24	43
Glühverlust	22.43	28.32	18.72	30.61	17.77	23.37	24.20
SiO ₂	42.44	29.85	41.82	22.73	43.14	37.07	34.12
Al ₂ O ₃	4.30	5.68	9.89	5.36	9.97	7.25	7.36
Fe ₂ O ₃	1.62	2.16	3.99	1.97	4.02	2.55	2.66
TiO ₂	0.24	0.25	0.39	0.25	0.43	0.31	0.28
CaO	23.88	24.24	19.65	34.31	18.36	21.48	26.78
MgO	2.88	7.72	2.53	1.51	2.96	5.00	1.96
MnO	0.06	0.07	0.12	0.05	0.11	0.06	0.07
K ₂ O	0.75	1.06	1.87	1.00	1.97	1.51	1.51
Na ₂ O	0.81	0.28	0.85	0.45	0.90	0.59	0.44
P ₂ O ₅	0.10	0.09	0.14	0.10	0.12	0.12	0.11
Total	99.51	99.72	99.97	98.34	99.75	99.31	99.49
Quarz	34.7	19.1	21.4	12.5	22.2	23.4	20.3
Calcit	38.6	30.1	29.3	59.7	29.7	31.1	44.6
Dolomit	5.5	20.6	4.2	2.6	3.7	13.6	3.3
Tonminerale	5-10	15-20	25-30	10-15	25-30	15-20	30-35
Feldspäte	5-10	5-10	10-15	5-10	10-15	5-10	1-2
„Tonfraktion“ < 0.002 mm	12.7	23.0	33.7	29.4	31.1	21.5	40.7
„Schlufffraktion“ 0.002-0.020 mm	44.1	33.2	46.2	43.4	49.2	30.1	30.7
„Sandfraktion“ > 0.020 mm	43.2	43.8	20.1	27.2	19.7	48.4	28.6

3.2.4.2 Aktivierung

Durch das Brennen oder „Rösten“ von ton- und kalkhaltigen Rohstoffen um 900°C wird versucht, einen besonders aktiven Zustand zu erreichen, indem einerseits die Karbonate in ein feinkörniges, sehr aktives CaO durch Abspaltung von CO₂ überführt werden, die Silikate andererseits durch Kristallstrukturzerfall und Erhöhung der kristallinen Fehlstellen aktiviert werden. Der aktive Zustand wird aber relativ schnell abgebaut, indem das CaO und die Silikate unter Bildung von neuen, stabileren Mineralien zusammen reagieren. Dieser Vorgang kann am besten mit Hilfe der Röntgendiffraktometer-Heizkamera beschrieben werden (Methode und Apparatur vgl. PETERS und JENNI, 1973). Der optimale Aktivierungszustand liegt demzufolge in einem engen Bereich zwischen der Mineralabbau-phase und der Mineralneubildungsphase (Fig. 9).

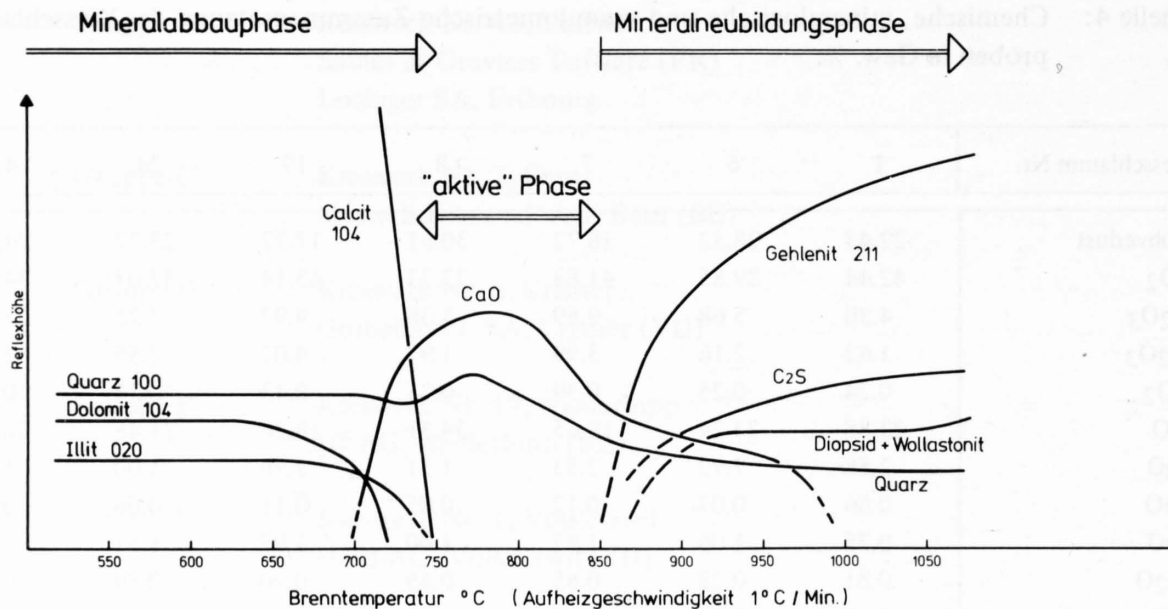


Fig. 9

Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen während des Brennens von Kiesschlamm Nr. 43 (Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera).

Das Diagramm der Fig. 9 ist jedoch nur für eine langsame Aufheizung (1°C/Min.) und für die Probenoberfläche gültig. Bei einer sehr raschen Aufheizung, wie im Labordrehrohrföfen und für Granulate bis 2 mm Durchmesser, sind die Mineralreaktionen allgemein nach höheren Temperaturen verschoben.

Die Aktivierung des Rohmaterials erfolgte in einem Labordrehrohrföfen der Firma Solo. Es handelt sich um einen elektrisch geheizten Ofen mit einem drehenden Keramik-Rohr von 8 cm Innendurchmesser und 150 cm Länge. Die Materialdurchsatzmengen können durch die Drehzahl und die Neigung des Rohres gesteuert werden. Die Temperatur ist zwischen 20 und 1060°C für jedes Rohrdrittel stufenlos regulierbar. Eine genaue Beschreibung dieser Anlage ist von ZGRAGEN (1979) gegeben. Die Zugabe von getrocknetem Kiesschlammgranulat 0 – 2 mm erfolgte kontinuierlich über ein Förderband.

Die Aktivierungsbedingungen der einzelnen Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Der Aktivierungsvorgang wurde mit der Brenntemperatur gesteuert, die anderen Bedingungen wurden bei sämtlichen Versuchen gleichgehalten. Die Ermittlung und Einstellung der optimalen Brenntemperatur erfolgt in der ersten Stunde des Aktivierungsversuches mit Hilfe von Röntgendiffraktometeraufnahmen. Mit dieser Methode ist es möglich, ohne grossen Aufwand den Karbonatabbau in Funktion der Brenntemperatur zu verfolgen, die entstandene Menge CaO halbquantitativ zu bestimmen und eventuelle Neubildungen zu identifizieren. Mit dem Ende des Calcit-Abbaues wird der optimale Aktivierungszustand erreicht, der je nach Kiesschlamm bei Temperaturen zwischen 900° und 930°C liegt. Mehrere Faktoren beeinflussen diese Temperatur. Erhöht wird sie mit steigendem Calcit-Gehalt im Rohmaterial, gesenkt dagegen durch die Erhöhung des Feinstanteiles < 0.002 mm, was auf die höhere Feinheit (Senkung des CO₂-Partialdruckes) und die Anwesenheit von Tonmine-

Tabelle 5: Aktivierungsbedingungen

Kiesschlamm Nr.	Max. Brenn- temperatur °C	Neigung Rohr Grad	Drehzahl Rohr pro Min.	Menge akt. Material pro Min. g	Durchlaufzeit Material Min.	Korngrösse des Granulates mm
1	920	5	11.5	35–45	2–3	0–2
6	915	5	11.5	35–45	2–3	0–2 (2–3)
7	900	5	11.5	35–45	2–3	0–2
8	930	5	11.5	35–45	2–3	0–2
19	900	5	11.5	35–45	2–3	0–2
24	910	5	11.5	35–45	2–3	0–2
43	915	5	11.5	35–45	2–3	0–2

ralien, die mit dem Karbonat Umsetzungsreaktionen eingehen und dadurch eine frühere CO₂-Abspaltung bewirken, zurückzuführen ist (IBERG, 1971). Bei tonreicheren Kiesschlämmen können sogar Mineralneubildungen, wie Gehlenit Ca₂Al₂SiO₇ und Larnit Ca₂SiO₄, zusammen mit einem kleinen Calcit-Rest beobachtet werden (Fig. 10, Diffraktogramm a). Dies zeigt, dass bei sehr rascher Aufheizung – im Labordrehrohrofen wird das Granulat innerhalb von ca. einer Minute von 20 auf ca. 900°C gebrannt! – der Probe je nach Position im Rohmaterial verschiedentlich aktiviert wird, wobei die äussere Zone der Granalien überaktiviert (Mineralneubildungen), das Innere der Körner jedoch ungenügend aktiviert wird (Calcit-Rest). Um diese Erscheinung auf ein Minimum zu reduzieren, ist es notwendig, das Granulat in einem relativ engen Korngrössenbereich zu halten und seine maximale Grösse zu beschränken. In Fig. 10, Diffraktogramme b und c, ist der Einfluss der Granulatgrösse auf den Calcit-Abbau klar ersichtlich. Im Raster-Elektronenmikroskop (REM) zeigen die aktivierten Granulate neben Silikatkörnern Aggregate von feinkörnigem CaO (Fig. 11) und, bei tonreicheren Proben, amorphe Tonmineralienrelikte (Fig. 12, 13).

3.2.4.3 Zusammensetzung der aktivierten Kiesschlämme

Durch die thermische Behandlung wird die mineralogische Zusammensetzung der Kiesschlämme weitgehend verändert; Karbonate und Tonmineralien werden unter Abspaltung von CO₂ resp. H₂O weitgehend zerstört, und es entstehen amorphe Phasen sowie mehr oder weniger stabile kristalline Neubildungen. Diese Gemische, in Tabelle 6 charakterisiert, bilden das Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche.

Für die chemische Analyse wurden die Werte der Röntgenfluoreszenzanalyse der bei 1050°C geglühten Proben übernommen. Die gravimetrische CO₂-Bestimmung nach Schroeter zeigt aber, dass in den aktivierten Kiesschlämmen noch etwas Calcit vorliegt, so dass diese Röntgenfluoreszenzwerte nicht ganz der Realität entsprechen; sie genügen aber für unseren Zweck völlig. Das aktive oder freie CaO wurde chemisch mit der Zucker-Methode bestimmt. Die gute Korrelation (Fig. 14) zwischen den Werten der chemischen CaO-Analyse und der CaO-Röntgenreflexpeakhöhe bei 2 θ CuK α = 32.2° zeigt, dass CaO röntgenographisch quantitativ gut bestimmbar sein müsste.

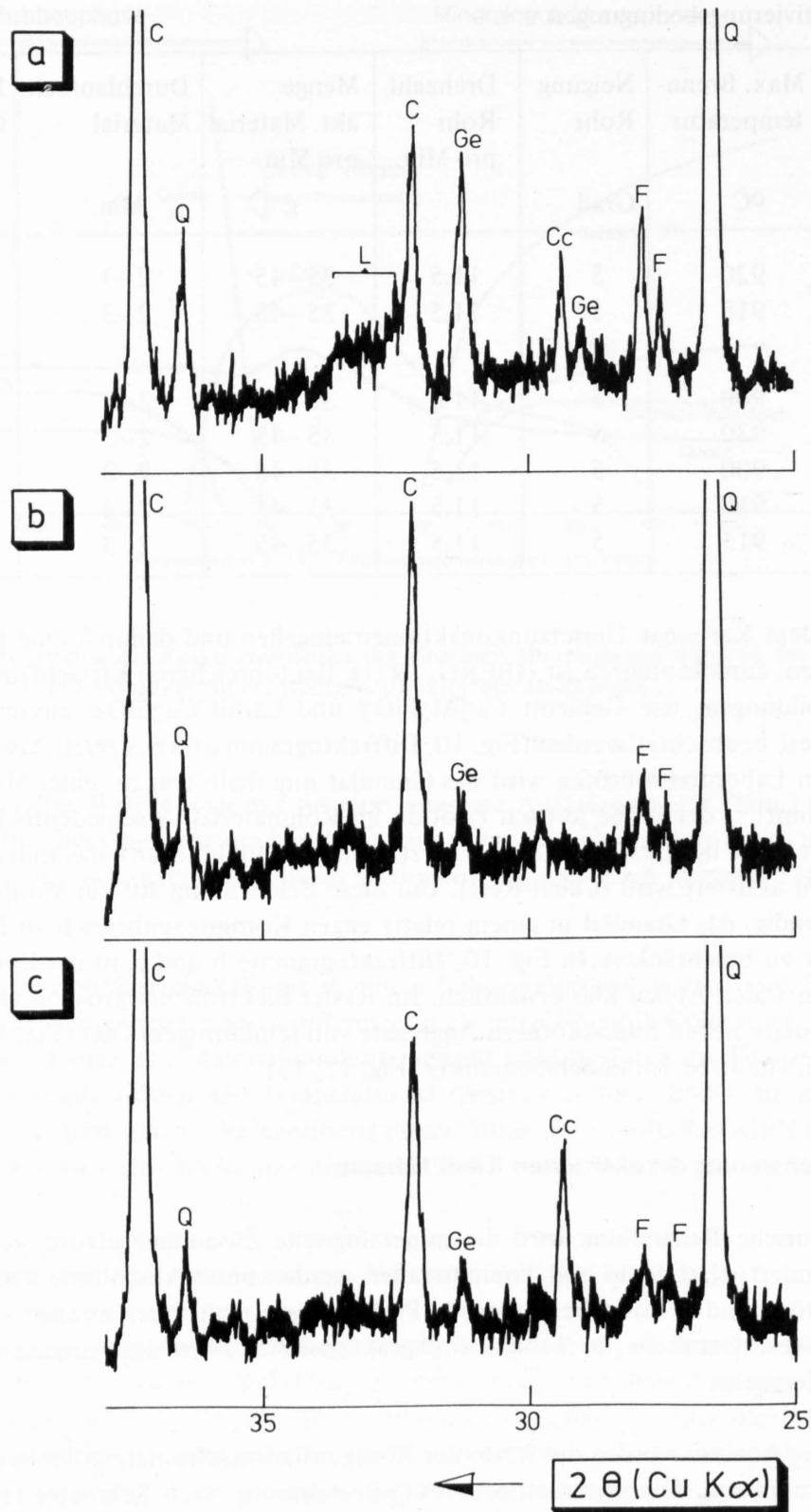


Fig. 10

Diffraktogramme von aktivierten Kiesschlammern

- a Kiesschlamm Nr. 43, Calcit noch vorhanden, Neubildungen von Gehlenit und Larnit $\beta\text{-C}_2\text{S}$
- b Kiesschlamm Nr. 6, Granulat 0 – 2 mm bei 915°C aktiviert, kein Calcit mehr vorhanden
- c Kiesschlamm Nr. 6, Granulat 2 – 3 mm bei 938°C aktiviert, Calcit noch nicht völlig abgebaut

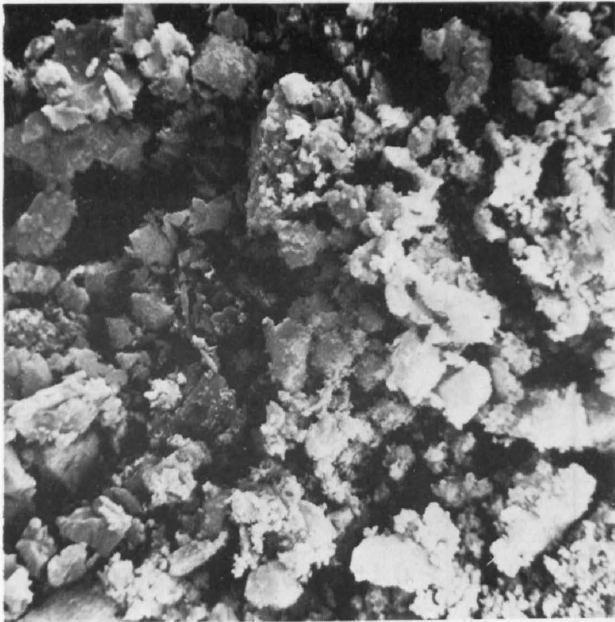


Fig. 11
REM-Aufnahme vom aktivierten Kiesschlamm Nr. 1.
Feinkörniges CaO mit Silikaten. Vergrößerung 1'200 x.



Fig. 12
REM-Aufnahme vom aktivierten Kiesschlamm Nr. 8.
Feinkörnige Aggregate von CaO und amorphe Tonmineralrelikte. Vergrößerung 5'800 x.

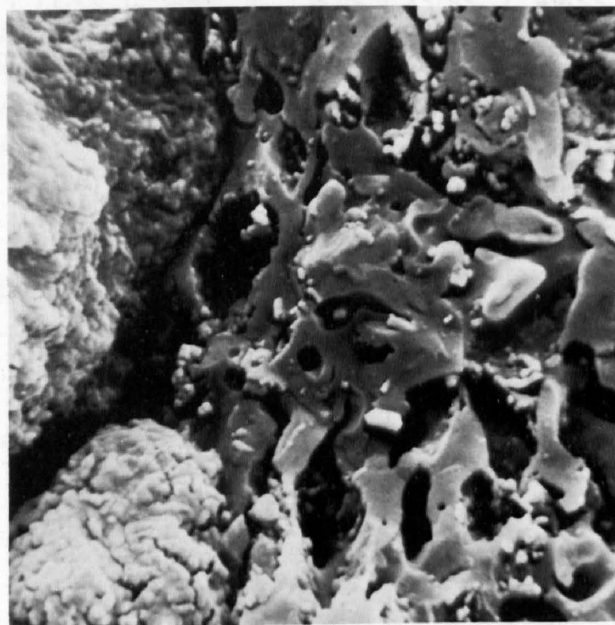


Fig. 13
REM-Aufnahme vom aktivierten Kiesschlamm Nr. 43.
Amorphe Tonmineralrelikte in Teilschmelze? überge-
hend. Vergrößerung 6'000 x.

Tabelle 6: Chemisch-mineralogische Zusammensetzung der aktivierten Kiesschlämme

Kiesschlamm Nr.	1	6	7	8	19	24	43	Fluvio- glazialer Sand aus Montet (FR)
	%	%	%	%	%	%	%	%
Glühverlust	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.27
SiO ₂	54.71	41.64	51.45	32.76	52.46	48.38	45.01	66.10
Al ₂ O ₃	5.54	7.93	12.17	7.72	12.12	9.46	9.65	10.79
Fe ₂ O ₃	2.09	3.01	4.91	2.84	4.89	3.33	3.51	0.92
TiO ₂	0.31	0.35	0.48	0.36	0.52	0.41	0.37	0.19
CaO	30.79	33.81	24.18	49.44	22.33	28.03	35.33	8.55
MgO	3.71	10.77	3.11	2.18	3.60	6.53	2.59	0.80
MnO	0.08	0.09	0.15	0.07	0.13	0.08	0.09	—
K ₂ O	0.96	1.50	2.30	1.44	2.40	1.97	1.99	1.67
Na ₂ O	1.05	0.39	1.05	0.65	1.10	0.77	0.58	1.89
P ₂ O ₅	0.13	0.13	0.17	0.14	0.15	0.15	0.14	—
Total	99.37	99.62	99.97	97.6	99.3	99.11	99.26	99.18
Quarz	42	20	20-25	14	23	24	19	49.9
Calcit	0.6	0.8	1.3	3.7	1.5	2.1	1.7	13.0
aktives CaO	20.7	22.0	10.9	31.7	12.4	17.8	13.9	0.0
Feldspäte	16	12	15-20	12	18	16	11	23
Gehlenit	2.5	3	3-4	3	4	3	9	0
Spezifisches Gewicht	2.73	2.73	2.67	2.78	2.68	2.72	2.75	—
Spezifische Oberfläche (Blaine) cm ² / g	4800*	7100*	6200*	10200*	7800*	5400*	4600*	96.7
* nach kurzer Mahlung des Granulates (Laborprallmühle)								

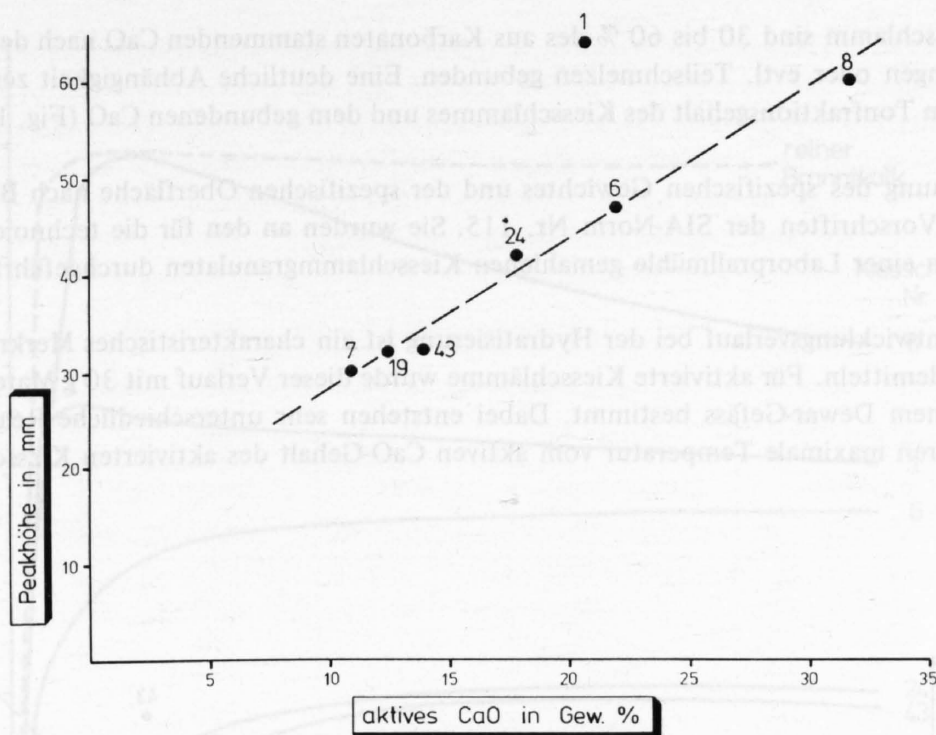


Fig. 14
Korrelation zwischen dem chemisch bestimmten CaO-Gehalt und der CaO-Röntgen-peakhöhe bei $2\theta = 32.2^\circ$ (CuK α).

Die Entstehung von Neubildungen in den aktivierten Kiesschlammern deutet darauf hin, dass ein Teil des CaO während der Aktivierung in Silikaten gebunden wird. Ein genaues Mass für diese Bindung gibt der Vergleich zwischen dem theoretisch zu erwartenden CaO aus den Karbonaten und dem effektiv gefundenen, freien CaO (Tabelle 7).

Tabelle 7: Berechnung des bei der Aktivierung gebundenen CaO

Kiesschlamm Nr.	Total CaO aus Karbonaten	Freies CaO	Total CaO abzüglich freies CaO	CaO gebunden in % des tot. CaO
1	30	20.7	9.3	31 %
6	32	22.0	10.0	31 %
7	22	10.9	11.1	50 %
8	47	31.7	15.3	33 %
9	21	12.4	8.6	41 %
24	27	17.8	9.2	34 %
43	33	13.9	19.1	58 %

Je nach Kiesschlamm sind 30 bis 60 % des aus Karbonaten stammenden CaO nach der Aktivierung in Neubildungen oder evtl. Teilschmelzen gebunden. Eine deutliche Abhängigkeit zeigt sich dabei zwischen dem Tonfraktionsgehalt des Kiesschlammes und dem gebundenen CaO (Fig. 15).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der spezifischen Oberfläche nach Blaine erfolgte gemäss den Vorschriften der SIA-Norm Nr. 115. Sie wurden an den für die technologischen Versuche kurz in einer Laborprallmühle gemahlenen Kiesschlammgranulaten durchgeführt (Tabelle 6).

Der Wärmeentwicklungsverlauf bei der Hydratisierung ist ein charakteristisches Merkmal von CaO-haltigen Bindemitteln. Für aktivierte Kiesschlämme wurde dieser Verlauf mit 30 g Material und 20 g Wasser in einem Dewar-Gefäss bestimmt. Dabei entstehen sehr unterschiedliche Reaktionskurven (Fig. 16), deren maximale Temperatur vom aktiven CaO-Gehalt des aktivierten Kiesschlammes abhängig ist.

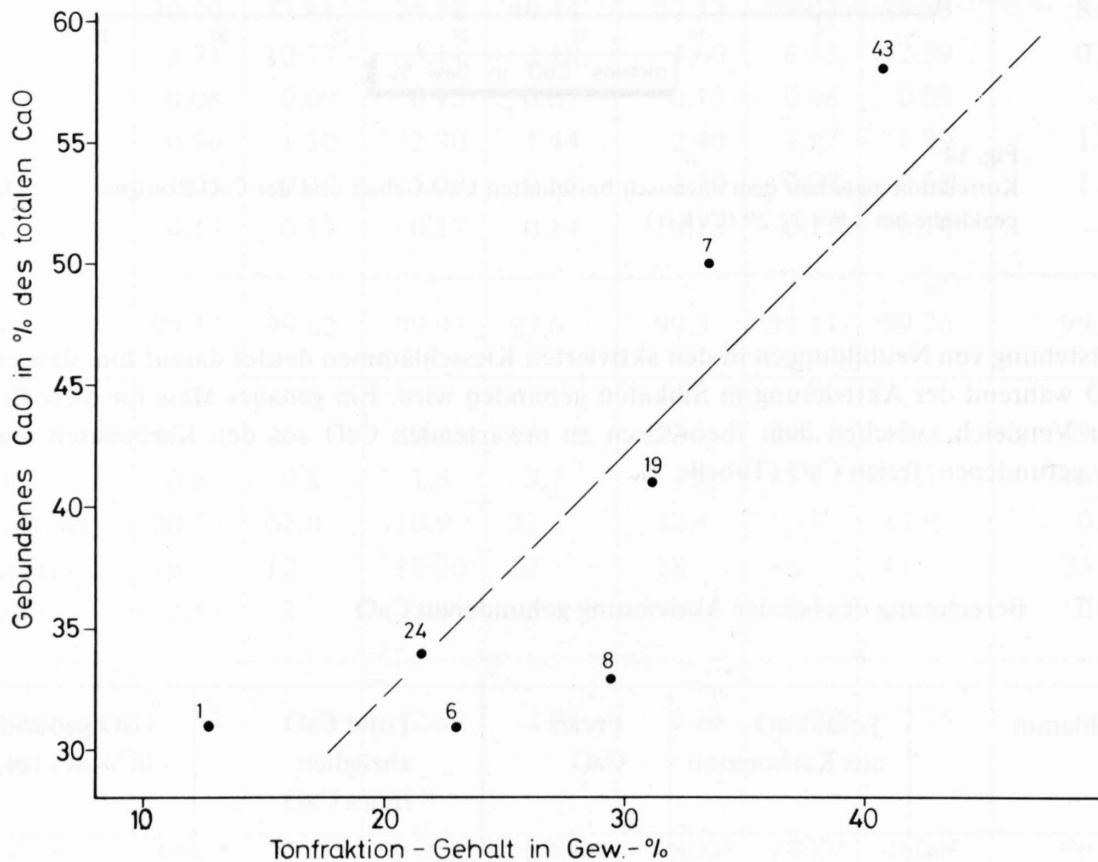


Fig. 15
Zusammenhang zwischen dem bei der Aktivierung gebundenen CaO und dem Tonfraktionsgehalt des Kiesschlammes.

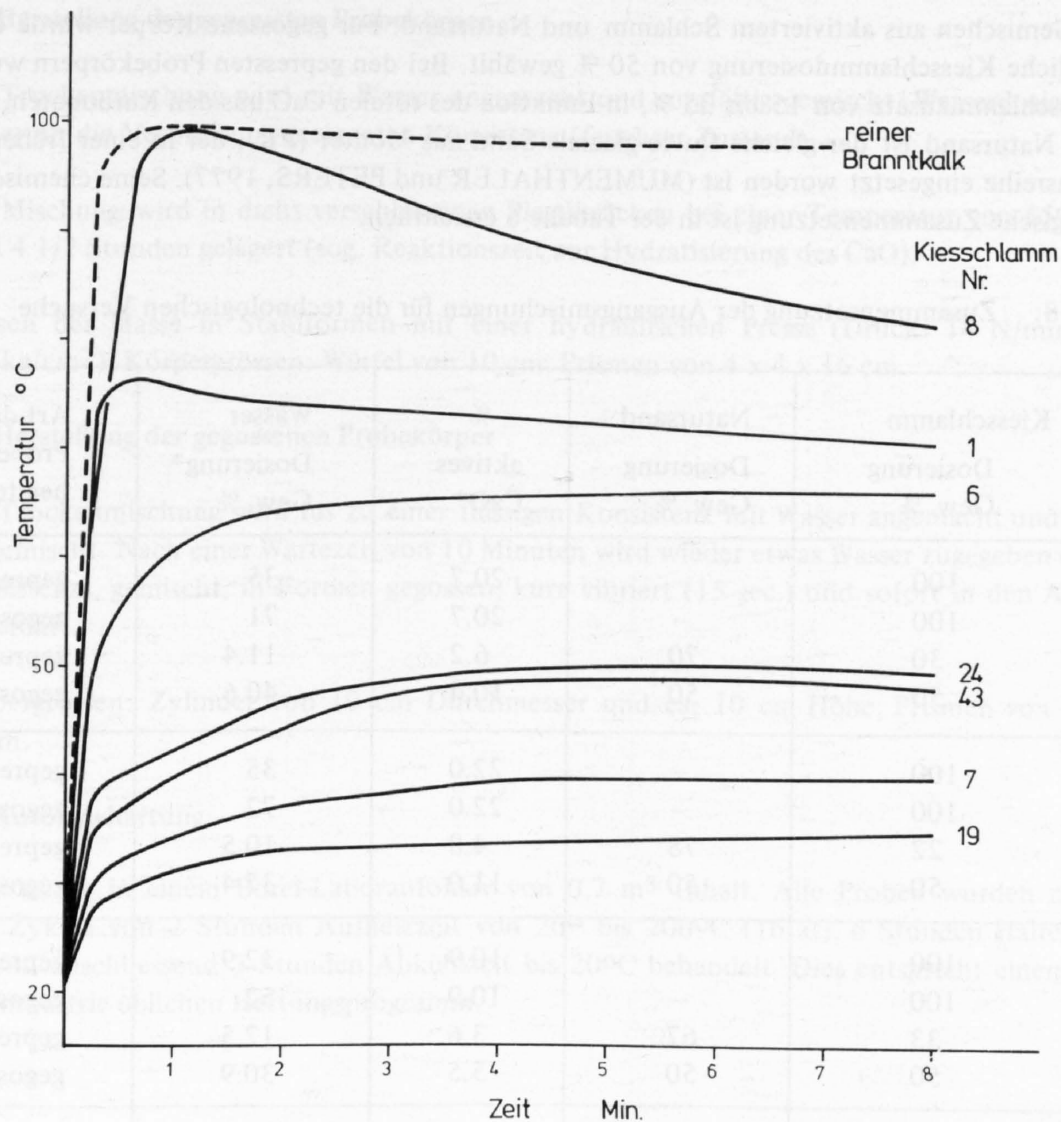


Fig. 16
Wärmeentwicklungsverlauf bei der Hydratisierung der aktivierten Kiesschlämme.

3.2.5 PROBEKÖRPERHERSTELLUNG

3.2.5.1 Materialmischungen

Die Ausgangsmischungen für die Versuche sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Die technologischen Versuche erfolgten an zwei Gruppen von Materialmischungen:

- an reinen Kiesschlämmen, die je nach Probekörperherstellungsart — gepresst oder gegossen — mit verschiedenen Wasserdosierungen angemacht wurden;

- an Gemischen aus aktiviertem Schlamm und Natursand. Für gegossene Körper wurde eine einheitliche Kiesschlamm dosierung von 50 % gewählt. Bei den gepressten Probekörpern wurde der Kiesschlammzusatz von 15 bis 35 %, in Funktion des totalen CaO aus den Karbonaten, variiert. Der Natursand ist der gleiche fluvio-glaziale Sand aus Montet (FR), der in einer früheren Versuchsreihe eingesetzt worden ist (MUMENTHALER und PETERS, 1977). Seine chemisch-mineralogische Zusammensetzung ist in der Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Ausgangsmischungen für die technologischen Versuche

Nr.	Kiesschlamm Dosierung Gew. %	Natursand Dosierung Gew. %	% aktives CaO*	Wasser Dosierung* Gew. %	Art der Probekörper- herstellung
1	100	—	20.7	35	gepresst
1	100	—	20.7	71	gegossen
1	30	70	6.2	11.4	gepresst
1	50	50	10.4	40.6	gegossen
6	100	—	22.0	35	gepresst
6	100	—	22.0	72	gegossen
6	22	78	4.8	10.5	gepresst
6	50	50	11.0	37.4	gegossen
7	100	—	10.9	32.9	gepresst
7	100	—	10.9	52	gegossen
7	33	67	3.6	12.5	gepresst
7	50	50	5.5	30.9	gegossen
8	100	—	31.7	46.6	gepresst
8	100	—	31.7	103.6	gegossen
8	15	85	4.6	9.4	gepresst
8	46	54	14.5	47.5	gegossen
19	100	—	12.4	35	gepresst
19	100	—	12.4	55	gegossen
24	100	—	17.8	35	gepresst
24	100	—	17.8	70.4	gegossen
24	35	65	6.2	13.3	gepresst
24	50	50	8.9	34.9	gegossen
43	100	—	13.9	35	gepresst
43	100	—	13.9	57	gegossen

* bezogen auf die Trockenmischung

3.2.5.2 Herstellung der gepressten Probekörper

- Die Trockenmischung wird mit Wasser angemacht und sorgfältig gemischt. Wasserdosierung bis zu der für die Verpressung geeigneten Konsistenz (feuchter Zustand).
- Die Mischung wird in dicht verschlossenen Plastiksäcken bei einer Temperatur von 55°C während 4 1/2 Stunden gelagert (sog. Reaktionszeit zur Hydratisierung des CaO).
- Pressen der Masse in Stahlformen mit einer hydraulischen Presse (Druck: 14 N/mm² bzw. 140 kg/cm²), Körpergrößen: Würfel von 10 cm, Prismen von 4 x 4 x 16 cm.

3.2.5.3 Herstellung der gegossenen Probekörper

- Die Trockenmischung wird bis zu einer flüssigen Konsistenz mit Wasser angemacht und sorgfältig gemischt. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten wird wieder etwas Wasser zugegeben (flüssige Konsistenz), gemischt, in Formen gegossen, kurz vibriert (15 sec.) und sofort in den Autoklav eingeführt.
- Körpergrößen: Zylinder von 10 cm Durchmesser und ca. 10 cm Höhe, Prismen von 4 x 4 x 16 cm.

3.2.5.4 Autoklavhärtung

Gehärtet wurde in einem Borel-Laborautoklav von 0.7 m³ Inhalt. Alle Proben wurden mit dem gleichen Zyklus von 2 Stunden Aufheizzeit von 20°C bis 200°C (16 at), 6 Stunden Haltezeit bei 200°C und anschliessend 3 Stunden Abkühlzeit bis 20°C behandelt. Dies entspricht einem in der Baustoffindustrie üblichen Härungsprogramm.

3.2.6 *PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER GEHÄRTETEN PROBEKÖRPER*

3.2.6.1 Untersuchungsmethoden

Alle Probekörper erfuhren vor den Messungen eine Raumlagerung während mindestens eines Monats bei 20°C und 45 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Druckfestigkeit, der statische Elastizitätsmodul und das Raumgewicht wurden an 10 cm-Würfeln und Zylinder gemessen.

Die Biegezug- und Druckfestigkeit sowie die Schwindung (Längenänderung zwischen dem wassergesättigten Zustand und demjenigen nach Trocknung bei 20°C und 45 % relativer Luftfeuchtigkeit) wurden an 4 x 4 x 16 cm Prismen nach der SIA-Norm Nr. 115 bestimmt. Die Bestimmung des Wassersaugvermögens erfolgte ebenfalls an Prismen 4 x 4 x 16 cm.

3.2.6.2 Ergebnisse

Die ermittelten physikalischen Eigenschaften der Probekörper sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften der autoklavgehärteten Probekörper

Kiesschlamm Nr.	Mischung			Herstellung	Raumgewicht g/cm ³	Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit an 4x4x16 cm Prismen			E-Modul und Druckfestigkeit an 10 cm Würfel und Zylinder			Schwindung			Wasserausvermögen g/dm ² Min.
	% akt. Kiesschlamm	% Natursand	% Wasser			Biegezugfestigkeit N/mm ²	Druckfestigkeit N/mm ²	Wassergehalt %	E-Modul 10 ³ N/mm ²	Druckfestigkeit N/mm ²	Wassergehalt %	Wassergehalt nach 5 Tage Wasserlagerung %	Wassergehalt nach Trocknung 45 % r. LF. 200C %	Schwindung ‰	
1	100	—	35	p	1.45	7.5	55.4	4.3	14.0	41.4	6.1	29.3	7.1	0.99	7.2
1	100	—	71	g	1.09	3.2	43.3	3.2	9.5	28.6	5.6	51.8	5.4	0.89	13.9
1	30	70	11.4	p	1.89	6.7	38.2	1.0	—	—	—	13.6	2.0	0.54	5.0
1	50	50	40.6	g	1.46	5.0	31.9	1.7	—	—	—	28.6	2.2	0.69	7.5
6	100	—	35	p	1.39	4.3	27.8	1.5	11.2	22.6	3.4	32.7	4.8	0.98	12.7
6	100	—	72	g	1.20	1.4	10.9	1.3	5.0	7.4	5.2	41.5	4.3	1.19	22.3
6	22	78	10.5	p	1.76	2.5	9.7	0.5	—	—	—	16.1	0.8	0.46	37.2
6	50	50	37.4	g	1.50	3.1	13.5	1.3	—	—	—	28.0	2.5	0.86	10.7
7	100	—	32.9	p	1.53	11.7	47.3	2.7	18.6	34.4	5.6	27.4	5.4	0.61	9.4
7	100	—	52	g	1.32	5.7	30.9	2.2	6.5	15.7	3.6	37.0	3.3	0.54	13.8
7	33	67	12.5	p	1.80	3.4	13.8	0.5	—	—	—	15.5	0.7	0.38	14.8
7	50	50	30.9	g	1.57	3.6	14.7	1.0	—	—	—	25.0	0.9	0.45	12.2
8	100	—	46.6	p	1.34	4.3	36.8	1.7	Risse	31.6	3.0	36.0	5.5	0.92	21.7
8	100	—	103.6	g	0.99	0.5	5.3	1.7	Risse	3.9	2.7	52.0	2.4	0.87	27.3
8	15	85	9.4	p	1.83	4.1	14.6	0.5	—	—	—	15.0	0.7	0.40	26.7
8	46	54	47.5	g	1.35	4.2	24.0	1.2	—	—	—	32.8	1.8	0.65	15.8
19	100	—	35	p	1.45	4.9	51.3	2.1	17.3	36.0	4.5	31.9	4.1	0.67	9.7
19	100	—	55	g	1.29	4.8	28.8	1.7	7.6	18.2	3.1	39.3	3.7	0.66	14.2
24	100	—	35	p	1.44	4.6	42.8	3.1	15.3	30.1	4.4	30.4	5.6	0.98	9.4
24	100	—	70.4	g	1.18	2.1	14.9	2.4	5.1	11.3	3.5	45.1	4.3	1.00	15.8
24	35	65	13.3	p	1.79	4.9	22.6	1.0	—	—	—	16.4	1.3	0.51	12.3
24	50	50	34.9	g	1.53	4.2	22.4	1.2	—	—	—	26.0	1.7	0.68	9.2
43	100	—	35	p	1.51	7.7	38.6	3.1	16.7	28.3	5.7	28.1	6.8	0.84	10.2
43	100	—	57	g	1.34	5.3	32.7	2.1	12.0	21.8	4.6	35.7	5.3	0.77	13.3

Herstellung:

p = gepresst

g = gegossen

Probekörper aus reinen Kiesschlämmen

Die Probekörper besitzen ein *Raumgewicht* von 1.0 bis 1.5 g/cm³ und liegen somit in der Gruppe der Leichtbetone, wobei die gepressten Körper höhere Raumgewichte (1.35 – 1.50 g/cm³) aufweisen als die gegossenen Körper (1.0 – 1.35 g/cm³). Das Raumgewicht wird vor allem durch den Gehalt an aktivem CaO (Fig. 17) und durch den damit verbundenen Anmachwassergehalt sowie durch die Art der Formgebung beeinflusst. Die Festigkeitseigenschaften – *Druck- und Biegezugfestigkeit*, *E-Modul* – nehmen mit Erhöhung des Raumgewichtes allgemein zu (Fig. 18, 19, 20).

Bei Raumgewichten zwischen 1.30 und 1.53 g/cm³ liegen für eine industrielle Verwertung interessante Festigkeitseigenschaften vor. Die gegossenen Probekörper der Kiesschlämme Nr. 6, 8 und 24 mit Raumgewichten zwischen 1.0 und 1.2 g/cm³ besitzen dagegen eher mittelmässige bis schlechte Festigkeitseigenschaften. Ein Sonderfall stellen die gegossenen Probekörper des Kiesschlammes Nr. 1 dar, die mit einem Raumgewicht von ca. 1.1 g/cm³ ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften besitzen. Die meisten an 10 cm Würfeln und Zylinder bestimmten Druckfestigkeiten liegen um ca. 30 % tiefer als die Druckfestigkeiten der 4 cm Würfel. Dieser ungewöhnlich starke Festigkeitsabfall – normalerweise beträgt er ca. 15 % – kann durch mehrere Faktoren erklärt werden, wie den etwas höheren Wassergehalt und eine nicht optimale Parallelität der geschliffenen Druckflächen der 10 cm Proben sowie durch die mehrfache Beanspruchung dieser Körper bei der E-Modul-Messung.

Das *Wassersaugvermögen* nimmt mit zunehmendem Raumgewicht ab, wobei die Probekörper des Kiesschlammes Nr. 8 besonders hohe Werte aufweisen, die auf die Anwesenheit von Mikrorissen zurückzuführen sind (Fig. 21).

Die *Schwindung* ist der einzige physikalische Parameter, der vom Raumgewicht nicht eindeutig beeinflusst ist. Dagegen besteht eine gute Korrelation mit dem Gehalt an aktivem CaO (Fig. 22), jedoch mit Ausnahme der Körper vom Kiesschlamm Nr. 8.

Probekörper aus Mischungen von Natursand und aktiviertem Kiesschlamm

Durch den Sandzusatz wird das *Raumgewicht* der Probekörper deutlich erhöht, dies besonders bei den gepressten Prismen, bei welchen die Kiesschlamm dosierung nur 15 bis 35 % beträgt. Die Raumgewichte der gepressten Körper entsprechen mit 1.76 bis 1.89 g/cm³ dem Raumgewicht von Kalksandsteinen. Die Raumgewichte der gegossenen, mit ca. 50 % Kiesschlamm hergestellten Körper liegen tiefer, wobei diese mit zunehmendem Gehalt an aktivem CaO kleiner werden (Fig. 23).

Die *Festigkeitseigenschaften* der gepressten Körper mit Sandzusatz liegen im Vergleich mit denjenigen der reinen Kiesschlammkörper deutlich tiefer, was durch die relativ geringe Kiesschlamm dosierung erklärt werden kann. Die gegossenen Körper mit Sandzusatz zeigen dagegen oft eine Verbesserung dieser Eigenschaften, dies allerdings bei einem erhöhten Raumgewicht. Von seiner Bindekraft her steht der Kiesschlamm Nr. 1 deutlich über den anderen Kiesschlämmen. Die *Schwindung* wird durch den Sandzusatz deutlich herabgesetzt, wobei auch hier eine Korrelation mit dem aktiven CaO zu erkennen ist (Fig. 24).

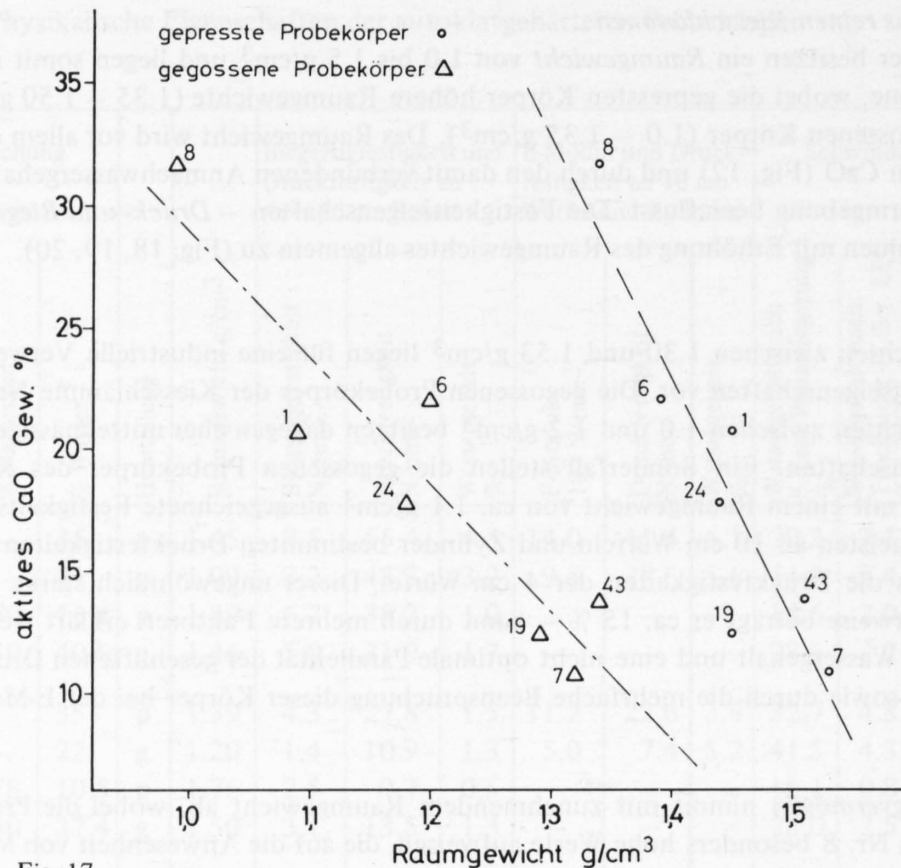


Fig. 17
 Zusammenhang zwischen dem Raumgewicht der gehärteten Körper und dem Gehalt von aktivem CaO im Ausgangsmaterial.

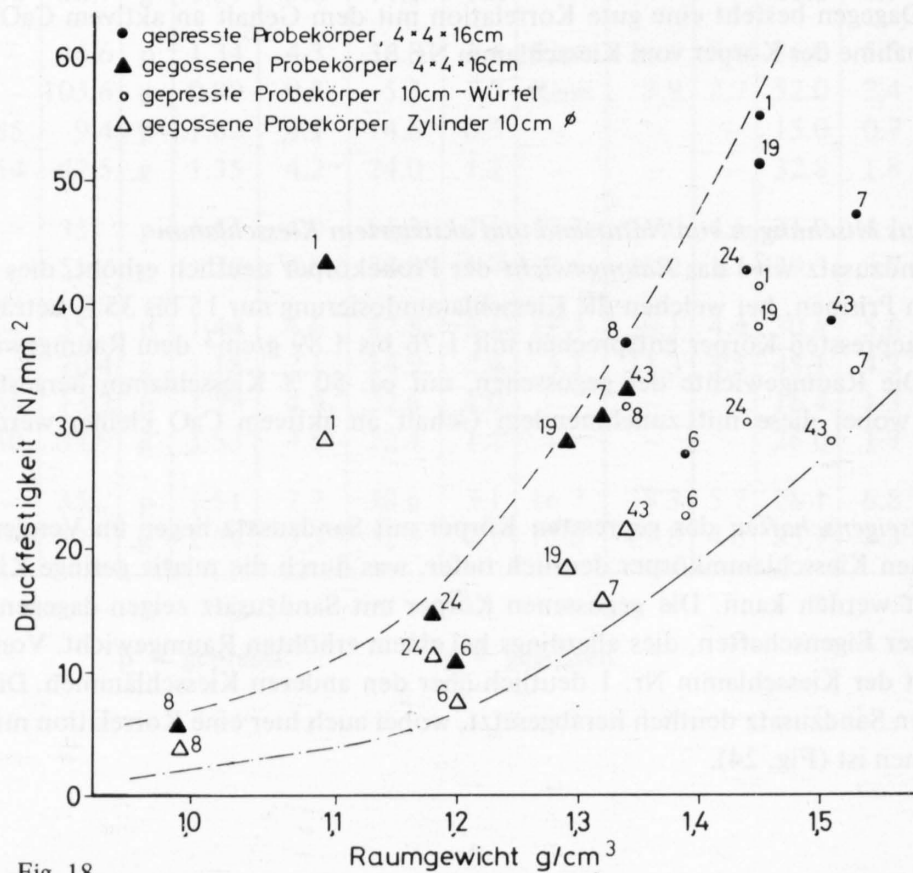


Fig. 18
 Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und dem Raumgewicht der gehärteten Körper.

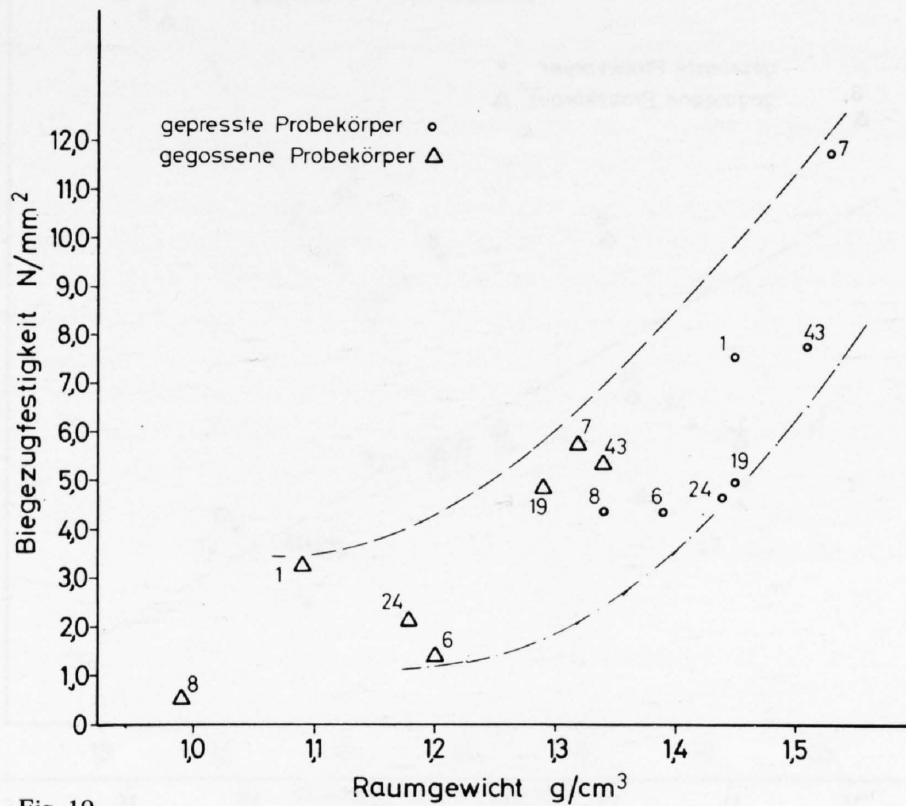


Fig. 19
Zusammenhang zwischen der Biegezugfestigkeit und dem Raumgewicht der gehärteten Körper.

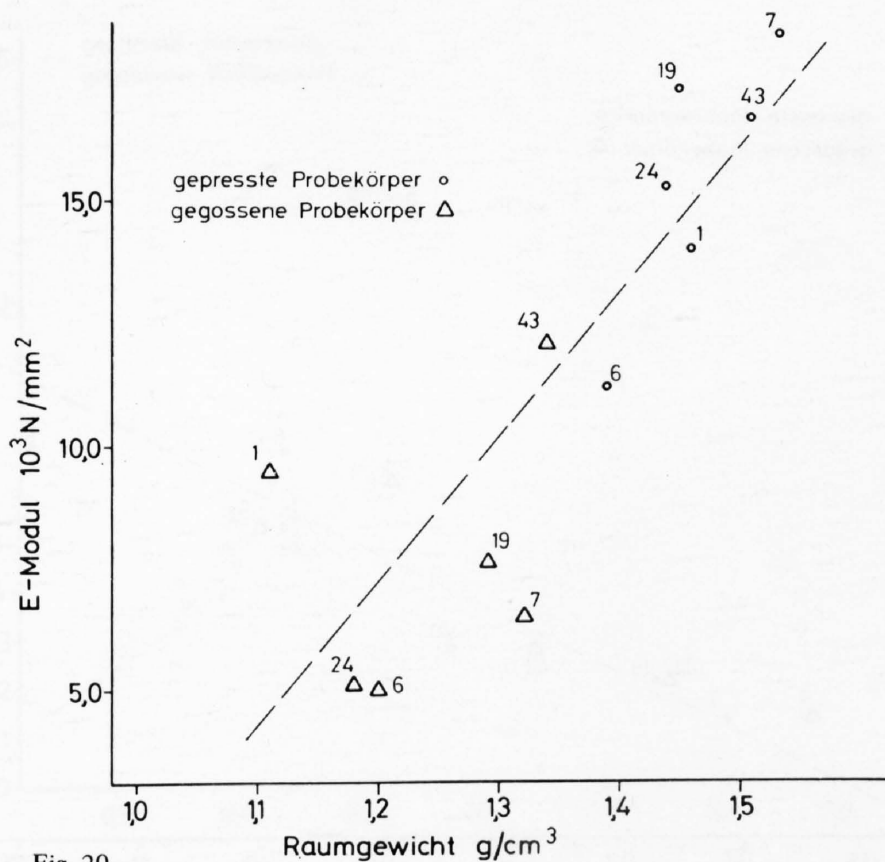


Fig. 20
Zusammenhang zwischen dem E-Modul und dem Raumgewicht der gehärteten Körper.

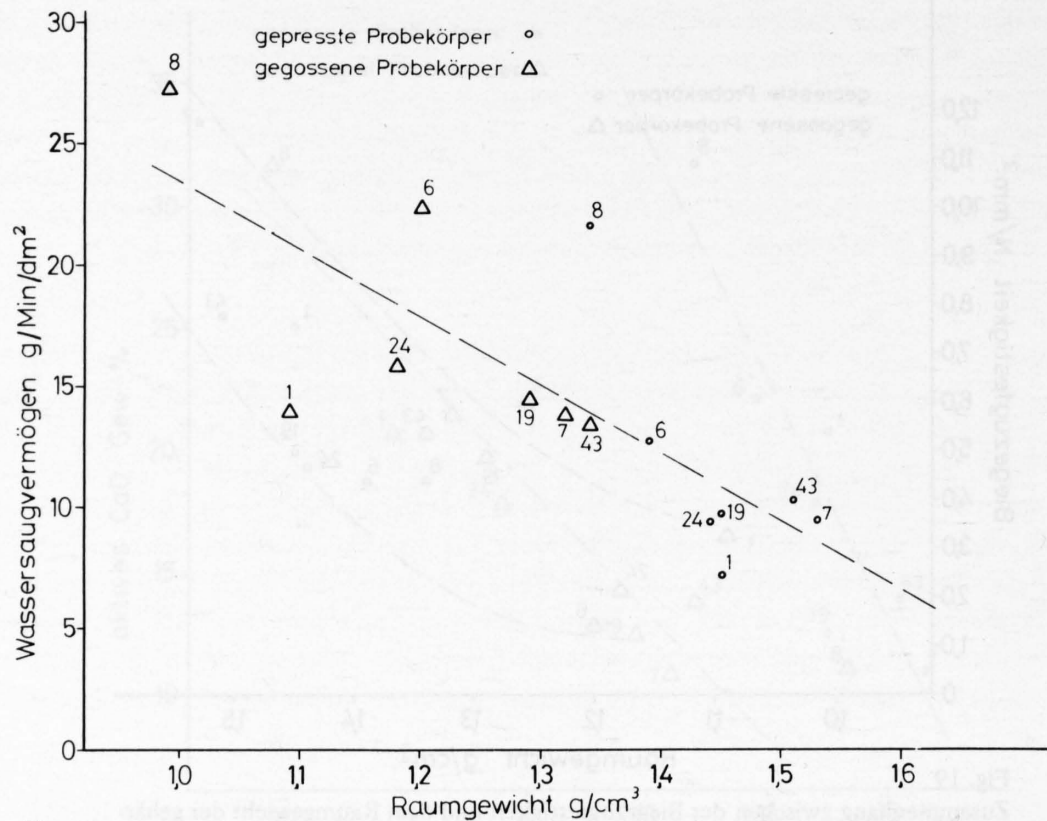


Fig. 21
Zusammenhang zwischen dem Wassersaugvermögen und dem Raumgewicht der gehärteten Körper.

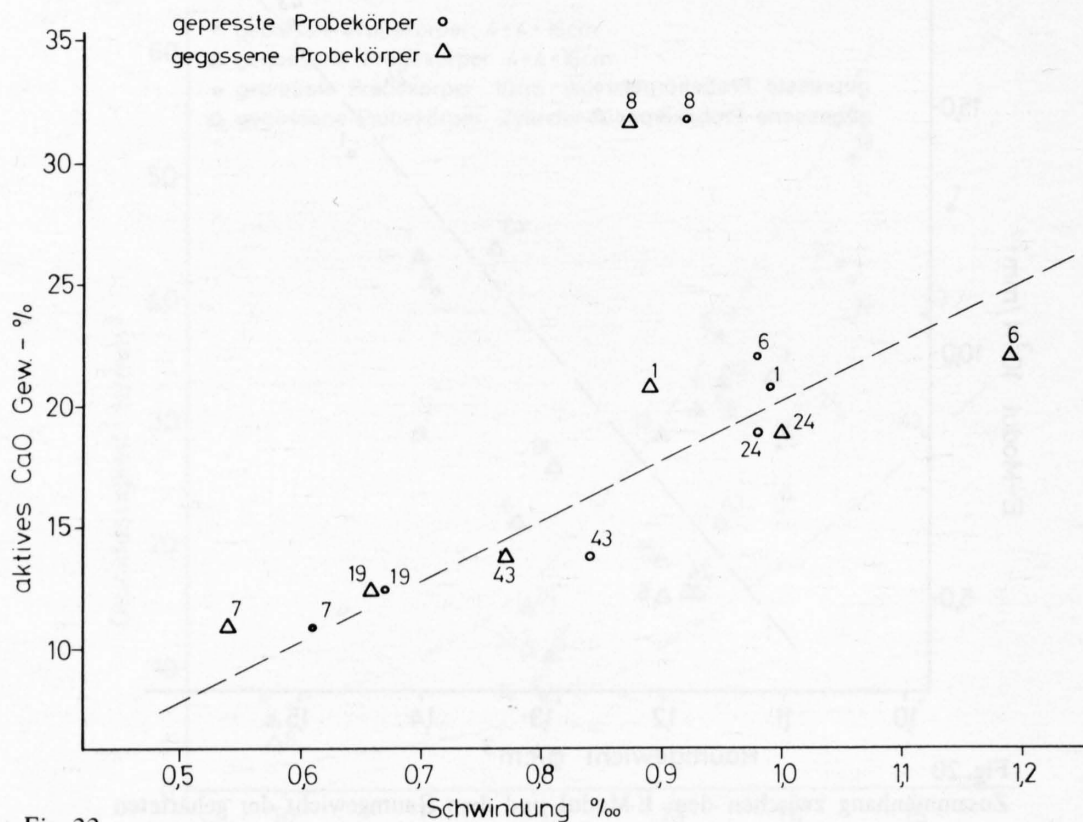


Fig. 22
Zusammenhang zwischen der Schwindung der gehärteten Probekörper und dem Gehalt von aktivem CaO im Ausgangsmaterial.

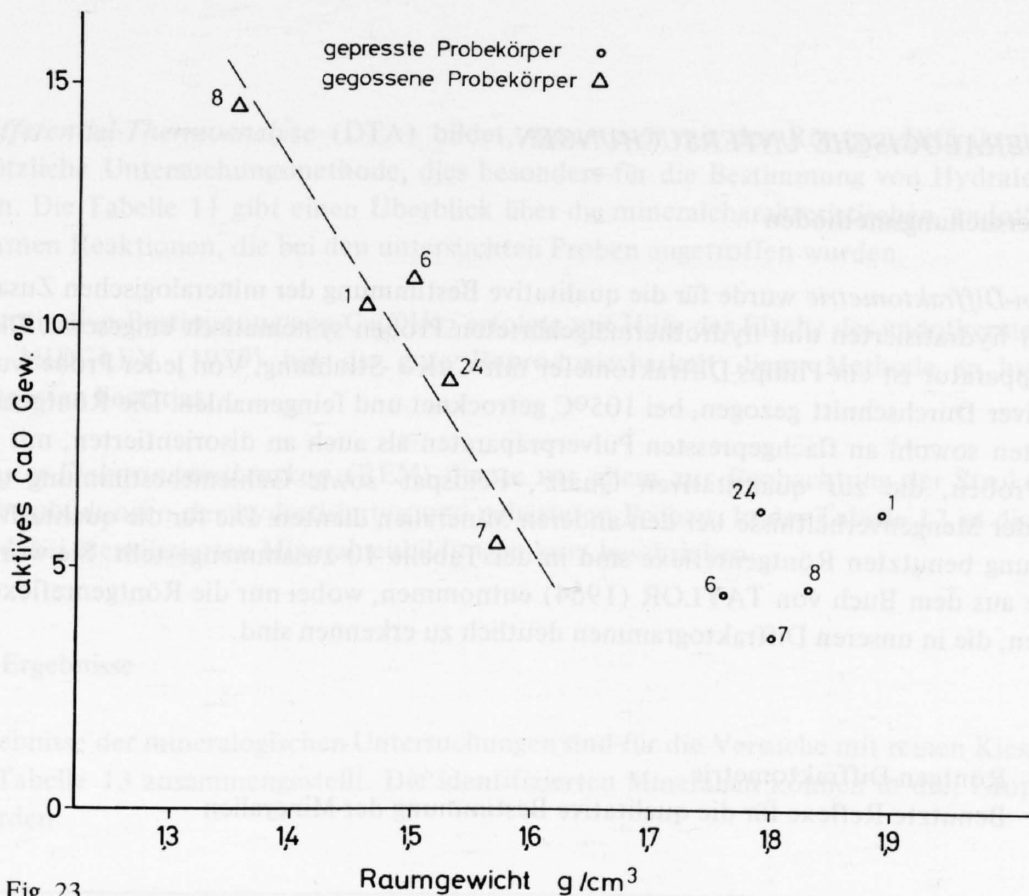


Fig. 23
 Zusammenhang zwischen dem Raumgewicht der gehärteten Körper und dem Gehalt von aktivem CaO in der Ausgangsmischung.

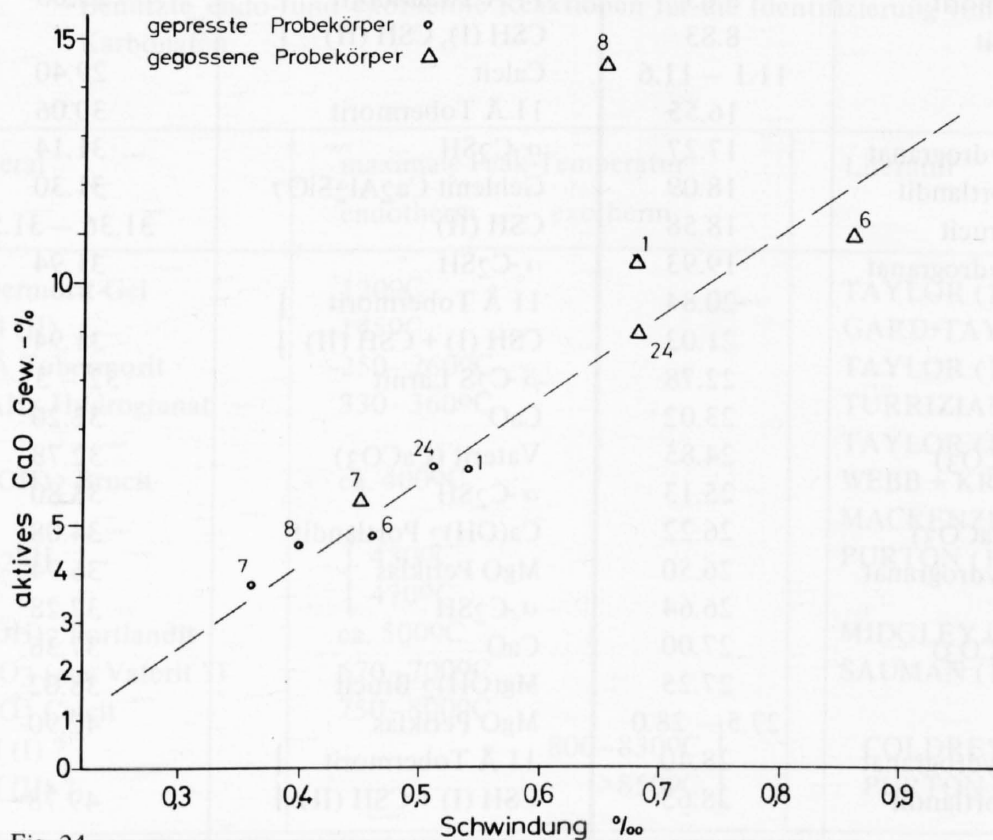


Fig. 24
 Zusammenhang zwischen der Schwindung von gehärteten, sandhaltigen Probekörpern und dem Gehalt an aktivem CaO in der Ausgangsmischung.

3.2.7 MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.2.7.1 Untersuchungsmethoden

Die Röntgen-Diffraktometrie wurde für die qualitative Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung von hydratisierten und hydrothermalgehärteten Proben systematisch eingesetzt. Die dabei benutzte Apparatur ist ein Philips-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Von jeder Probe wurde ein repräsentativer Durchschnitt gezogen, bei 105°C getrocknet und feingemahlen. Die Röntgenaufnahmen erfolgten sowohl an flachgepressten Pulverpräparaten als auch an disorientierten, mit LiF gemischten Proben, die zur quantitativen Quarz-, Feldspat- sowie Gehlenitbestimmung und zur Schätzung der Mengenverhältnisse bei den anderen Mineralien dienten. Die für die qualitative Mineralbestimmung benutzten Röntgenreflexe sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Sie wurden zur Hauptsache aus dem Buch von TAYLOR (1964) entnommen, wobei nur die Röntgenreflexe aufgeführt werden, die in unseren Diffraktogrammen deutlich zu erkennen sind.

Tabelle 10: Röntgen-Diffraktometrie
Benutzte Reflexe für die qualitative Bestimmung der Mineralien

Mineral	2θ $\text{CuK}\alpha$	Mineral	2θ $\text{CuK}\alpha$
11 Å Tobermorit	8.03	11 Å Tobermorit	29.06
Illit/Muskovit	8.83	CSH (I), CSH (II)	
C ₄ A H ₁₃	11.1 – 11.6	Calcit	29.40
α -C ₂ SH	16.55	11 Å Tobermorit	30.06
C ₃ A H ₆ Hydrogranat	17.27	α -C ₂ SH	31.14
Ca(OH) ₂ Portlandit	18.09	Gehlenit Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	31.30
Mg(OH) ₂ Brucit	18.58	CSH (II)	31.36 – 31.58
C ₃ A H ₆ Hydrogranat	19.93	α -C ₂ SH	31.94
Quarz	20.84	11 Å Tobermorit	
α -C ₂ SH	21.03	CSH (I) + CSH (II)	31.94
α -C ₂ SH	22.78	β -C ₂ S Larnit	32 – 33
Calcit	23.02	CaO	32.20
Vaterit (CaCO ₃)	24.85	Vaterit (CaCO ₃)	32.78
α -C ₂ SH	25.13	α -C ₂ SH	33.80
Aragonit (CaCO ₃)	26.22	Ca(OH) ₂ Portlandit	34.08
C ₃ A H ₆ Hydrogranat	26.50	MgO Periklas	36.94
Quarz	26.64	α -C ₂ SH	37.28
Vaterit (CaCO ₃)	27.00	CaO	37.36
α -C ₂ SH	27.25	Mg(OH) ₂ Brucit	38.02
Plagioklas	27.5 – 28.0	MgO Periklas	42.90
C ₃ A H ₆ Hydrogranat	28.40	11 Å Tobermorit	
Ca(OH) ₂ Portlandit	28.65	CSH (I) + CSH (II)	49.78

Die *Differential-Thermoanalyse* (DTA) bildet, zusammen mit der Röntgen-Diffraktometrie, eine sehr nützliche Untersuchungsmethode, dies besonders für die Bestimmung von Hydraten und Karbonaten. Die Tabelle 11 gibt einen Überblick über die mineralcharakteristischen, endothermen und exothermen Reaktionen, die bei den untersuchten Proben angetroffen wurden.

Die quantitative Bestimmung von Ca(OH)_2 erfolgte mit Hilfe der Fläche des endothermen Peaks bei 500°C . MIDGLEY (1979) hat die gute Reproduzierbarkeit dieser Methode an hydratisierten Zementpasten bestätigt.

Das *Raster-Elektronenmikroskop* (REM) diente vor allem zur Beobachtung der Struktur und der Mineralneubildungen der hydratisierten und gehärteten Proben. In der Tabelle 12 ist die Morphologie der dabei identifizierten Mineralneubildungen kurz beschrieben.

3.2.7.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen sind für die Versuche mit reinen Kiesschlammern in der Tabelle 13 zusammengestellt. Die identifizierten Mineralien können in drei Gruppen unterteilt werden:

Tabelle 11: Differential-Thermoanalyse (DTA)

Benutzte endo- und exotherme Reaktionen für die Identifizierung von Hydraten und Karbonaten

Mineral	maximale Peak-Temperatur		Literatur
	endotherm	exotherm	
Tobermorit-Gel	120°C		TAYLOR (1964)
CSH (II)	145°C		GARD+TAYLOR (1976)
11 Å Tobermorit	$250-260^\circ\text{C}$		TAYLOR (1964)
C_3AH_6 Hydrogranat	$330-360^\circ\text{C}$		TURRIZIANI in TAYLOR (1964)
Mg(OH)_2 Brucit	ca. 400°C		WEBB + KRUEGER in MACKENZIE (1972)
$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	$\left\{ \begin{array}{l} 430^\circ\text{C} \\ 470^\circ\text{C} \end{array} \right.$		PURTON (1970)
Ca(OH)_2 Portlandit	ca. 500°C		MIDGLEY (1979)
CaCO_3 (aus Vaterit ?)	$670-700^\circ\text{C}$		SAUMAN (1971)
CaCO_3 Calcit	$750-800^\circ\text{C}$		
CSH (I) ?		$800-830^\circ\text{C}$	COLDREY + PURTON (1968)
CSH (II) ?		$>850^\circ\text{C}$	

- Ausgangsminerale, d.h. Mineralien, die bereits in den aktivierten Kiesschlämmen vorhanden sind.
- Hydrate, die während der Hydratation der aktivierten Kiesschlämme entstanden sind.
- Mineralneubildungen, die sich im Verlaufe der hydrothermalen Härtung gebildet haben.

Bei den Versuchen mit Sandzusatz wurden nur die hydrothermalgehärteten Proben röntgenographisch untersucht. Die dabei identifizierten Neubildungen sind ziemlich konstant und bestehen zur Hauptsache aus gut kristallisiertem 11 Å Tobermorit und CSH (I), dies unabhängig vom eingesetzten Kiesschlamm.

Tabelle 12: Raster-Elektronenmikroskop (REM)
Morphologie der angetroffenen Mineralneubildungen

Mineral	Morphologie	Beispiel
Ca(OH) ₂ Portlandit	Hexagonale Plättchen, dichte Massen mit typischer Spaltbarkeit	vgl. Fig. 29
Mg(OH) ₂ Brucit (?)	Schwammartige Neubildung	vgl. Fig. 30
α-C ₂ SH	typische, gut ausgebildete orthorhombische Kristallite, dicktafelig	vgl. Fig. 37
CSH (I) und (II)	semi-kristalline Neubildungen, ohne charakteristische Morphologie, Filzaggregate	vgl. Fig. 42
11 Å Tobermorit	sehr verbreitete Neubildung, von rundlichen, oft leicht gebogenen Fasern, bis zu latten- und schwertförmigen Kristalliten	vgl. Fig. 43
Vaterit (?)	strahlenförmige Büschel, bestehend aus feinen Nadeln mit rauher Oberfläche und zepterähnlichem Ende	vgl. Fig. 40
amorphes SiO ₂ (?)	rundliche botroidale Aggregate	vgl. Fig. 41

Tabelle 13: Mineralogische Zusammensetzung der aktivierten, hydratisierten und hydrothermalgehärteten Proben aus reinen Kiesschlammern

Kiesschlamm Nr.	Zustand A= aktiviert H= hydratisiert G= gehärtet P= gepresst g= gegossen	Ausgangsminerale								Mineralneubildungen in den hydratisierten Proben					Mineralneubildungen in den gehärteten Proben					
		Quarz	Muskovit / Illit	Feldspäte	Calcit	CaO	MgO	Gehlenit	C ₂ S	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	C ₃ AH ₆	C ₄ AH ₁₃	Tobermorit-Gel	11 Å Tobermorit	CSH semi-kristalline Tobermorit-Phasen CSH (I) und CSH (II)	α -C ₂ SH	Vaterit	Aragonit	SiO ₂ -Gel
1	A	+++	Sp	++	Sp	+++	+	Sp	Sp	Sp										
1	H p	+++		++	+			Sp	Sp	+++	+	Sp								
1	H g	+++		++	Sp			Sp	Sp	+++	+	Sp								
1	G p	+++		++	+					+	+	Sp			++	+++	Sp			
1	G g	+++		++	+						+	Sp			++	+++	Sp	Sp		
6	A	+++		+		+++	++	Sp	Sp	Sp										
6	H p	+++		+				Sp	Sp	+++	++			+						
6	H g	+++		+	Sp			Sp	Sp	+++	++			Sp?						
6	G p	+++		+	+			Sp	Sp	++	++	Sp		++	+					+
6	G g	+++		+	+			Sp	Sp	++	++	Sp		+	+					
7	A	+++	Sp	++	Sp	++	Sp	+		Sp										
7	H p	+++	Sp	++	Sp			+		++	Sp	Sp		+						
7	H g	+++	Sp	++	Sp			+		++	Sp	Sp		+						
7	G p	+++	Sp	++	+			+			Sp	Sp		++	++		Sp			
7	G g	+++	Sp	++	+			+			Sp	Sp		+++	++		Sp			
8	A	++	Sp	+	+	+++	Sp	+	+	+										
8	H p	++	Sp	+	+			+		+++	Sp	+								
8	H g	++	Sp	+	+			+		+++	Sp	+								
8	G p	+	Sp	Sp	++			+		++	Sp	+		++	+		+			
8	G g	+	Sp	Sp	++			+				+		Sp	+	+++	++	Sp		
19	A	+++	+	++	Sp	++	Sp	+		Sp										
19	H p	+++	+	++	Sp			+		++	Sp	Sp		+						
19	H g	+++	+	++	Sp			+		++	Sp	Sp		+						
19	G p	+++	+	++	Sp			+			Sp	Sp		++	++		Sp			
19	G g	+++	+	++	Sp			+			Sp	Sp		++	++		Sp			
24	A	+++	Sp	+	Sp	+++	+	+												
24	H p	+++	Sp	+	+			+		+++	+	Sp		+						
24	H g	+++	Sp	+	+			+		+++	+	Sp		+						
24	G p	+++	Sp	+	+			+		+	++	Sp		++	++					
24	G g	+++	Sp	+	+			+			++	Sp		++	++		+	Sp	Sp?	
43	A	+++		+	+	++	Sp	++	+											
43	H p	+++		+	+			++		++	Sp	+	+	+						
43	H g	+++		+	+			++		++	Sp	+		+						
43	G p	+++		+	+			++		+	Sp	+		++	++		Sp			
43	G g	+++		+	+			++		+	Sp	+		++	++		Sp			

Sp = Spuren

++ = mittelmässig verbreitet

+ = in kleinen Mengen vorhanden

+++ = Hauptmineral

Aktivierte Proben

Quarz ist der wichtigste SiO_2 -Lieferant bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen. Deshalb werden in der Praxis möglichst quarzreiche Rohstoffe eingesetzt. In der Schweiz müssen aber, mangels reiner Quarzsande, Rohstoffe verwendet werden, die relativ tiefe Quarzgehalte (35 bis 50 %) aufweisen. MUMENTHALER und PETERS (1977) haben gezeigt, dass bei der hydrothermalen Härtung von Kalksandsteinmassen ein Sand mit ca. 50 % Quarz ungefähr gleich viel SiO_2 für die Bindemasse liefert, wie ein reiner Quarzsand. Weniger zutreffend ist dies dagegen bei feingemahlenen, für die Herstellung von Gasbeton eingesetzten Sanden, wobei aber auch hier der relativ quarzarme Sand im Verhältnis zu seinem Quarzgehalt mehr SiO_2 abgibt als der Quarzsand.

Die aktivierten Kiesschlämme weisen unterschiedliche, z.T. relativ tiefe Quarzgehalte auf. Die Frage, ob der Quarz in solchen aktivierten und besonders feinen Stoffen auch wesentlich zur Bildung der CSH-Bindemasse beiträgt, wird nachfolgend kurz behandelt. Die in der Tabelle 14 zusammengestellten Quarzgehalte wurden röntgenographisch bestimmt, mit Ausnahme der chemisch ermittelten Quarzgehalte der unbehandelten Kiesschlämme.

Die Quarzgehalte der aktivierten Kiesschlämme liegen allgemein etwas höher als diejenigen der unbehandelten Kiesschlämme. Durch die Aktivierung wird der Quarz einerseits angereichert (Glühverlustkorrektur) und andererseits geht eine gewisse Menge Quarz in Neubildungen und Teilschmelzen. Ist die relative Anreicherung durch den Glühverlust bedeutend grösser als der Quarzumsatz, so wird der Quarzgehalt im aktivierten Kiesschlamm deutlich höher liegen als im Rohmaterial (Kiesschlamm Nr. 1). Ist dagegen der Quarzumsatz besonders gross, so kann der Quarzgehalt des aktivierten Materials sogar tiefer liegen als im Ausgangsmaterial (Kiesschlamm Nr. 43). Die Menge Quarz, die bei der Aktivierung umgesetzt wird, ist vor allem von der Rohmaterialfeinheit beeinflusst; im Kiesschlamm Nr. 1 mit 12.7 „Tonfraktion“ < 0.002 mm beträgt der Quarzumsatz nur 2.7 %, im Kiesschlamm Nr. 43 mit 40.7 „Tonfraktion“ dagegen bereits 8.1 %. Der Quarzumsatz während der hydrothermalen Härtung ist je nach Kiesschlamm sehr unterschiedlich. Der Kiesschlamm Nr. 1 mit 20 – 26 Gew. % Quarzumsatz liegt eindeutig über den anderen Kiesschlämmen (ca. 10 % Quarzumsatz). Der Kiesschlamm Nr. 43 zeigt einen überraschend kleineren Quarzverbrauch von nur 6 Gew. %. Zwischen den gepressten und den gegossenen Proben liegen keine grossen Unterschiede, wobei die gegossenen Proben eher die höheren Quarzumsätze aufweisen. Mit der sogenannten Quarzbilanz wird ausgedrückt, wieviel % des Quarzes vom Ausgangsmaterial während der hydrothermalen Härtung umgesetzt worden ist. Daraus ist ersichtlich, dass 30 bis 60 % des Ausgangs Quarzes aufgebraucht worden ist und dass diese Umsetzung mit zunehmendem CaO-Gehalt im Ausgangsmaterial gefördert wird (Fig. 25). Festzustellen ist andererseits, dass auch bei einem niedrigen Quarzgehalt und einem hohen CaO-Gehalt nicht mehr als 60 % des Quarzes umgesetzt wird.

Im REM können typische, stark korrodierte Quarzoberflächen beobachtet werden (Fig. 26), sowie die allgemein schlechte Bindung dieser Körner mit der CSH-Masse (Fig. 27).

Tonmineralien können in den aktivierten Kiesschlämmen röntgenographisch nicht mehr identifiziert werden. Im besten Fall sind noch sehr schwache Illit-Reflexe sporadisch anzutreffen. Es ist somit anzunehmen, dass die grösste Menge der Tonmineralien bereits als amorphe Masse oder eventuell als Teilschmelze vorliegt. Eine Reaktion, während der Hydratationsphase, zwischen den amorphen Tonmineralienrelikten und Ca(OH)_2 ist, belegt durch die Bildung von Calciumaluminaten, an-

Tabelle 14: Umgesetzter Quarz in den aktivierten und hydrothermalgehärteten Kiesschlämmen

Kiesschlamm Nr.	1	6	8	19	24	43
unbehandelter Kiesschlamm	Quarzgehalt in Gew. %					
	34.7	19.1	12.2	22.2	23.4	20.3
aktivierter Kiesschlamm						
– <i>gerechnet</i> mit Glühverlust- korrektur	44.7	26.6	17.6	27.0	30.5	27.1
– <i>effektiv</i> <i>gefunden</i>	42	20	14	23	24	19
bei der Aktivierung umgesetzter Quarz	umgesetzter Quarz in Gew. %					
	2.7	6.6	3.6	4.0	6.5	8.1
gehärteter Kiesschlamm	Quarzgehalt in Gew. %					
– gepresst *	22	11	5	15	16	13
– gegossen *	16	13	6	14	13	13
* mit Glühverlust- korrektur						
umgesetzter Quarz bei der Härtung	umgesetzter Quarz in Gew. %					
– gepresst	20	9	9	8	8	6
– gegossen	26	7	8	9	11	6
gehärteter Kiesschlamm	Quarzbilanz (umgesetzter Quarz in % des Ausgangs Quarzes nach Aktivierung)					
– gepresst	48	45	64	35	33	32
– gegossen	62	35	57	39	46	32
∅	55	40	60	37	40	32

zunehmen. Bei tonreichen, aktivierten Kiesschlammern ist auch eine deutliche hydraulische Härtung während der Hydratation festzustellen, die wahrscheinlich auf solche Reaktionen zurückzuführen ist (puzzolanartige Aktivität). Inwieweit die amorphen Körner bei der hydrothermalen Härtung oberflächlich gelöst werden können und somit an der Bildung der CSH-Bindemasse beteiligt sind, kann nicht genau festgelegt werden. Im REM können freigelegte, stark angeätzte Oberflächen von amorphen Teilchen nur selten beobachtet werden.

Feldspäte wurden quantitativ in aktivierten und gehärteten Proben bestimmt. Eine deutliche Abnahme der Feldspatgehalte im Zusammenhang mit der hydrothermalen Härtung konnte dabei nicht festgestellt werden. Es ist allerdings zu betonen, dass die quantitative röntgenographische Feldspatbestimmung bei Feldspatgehalten um 5 % nicht mehr sehr genau ist.

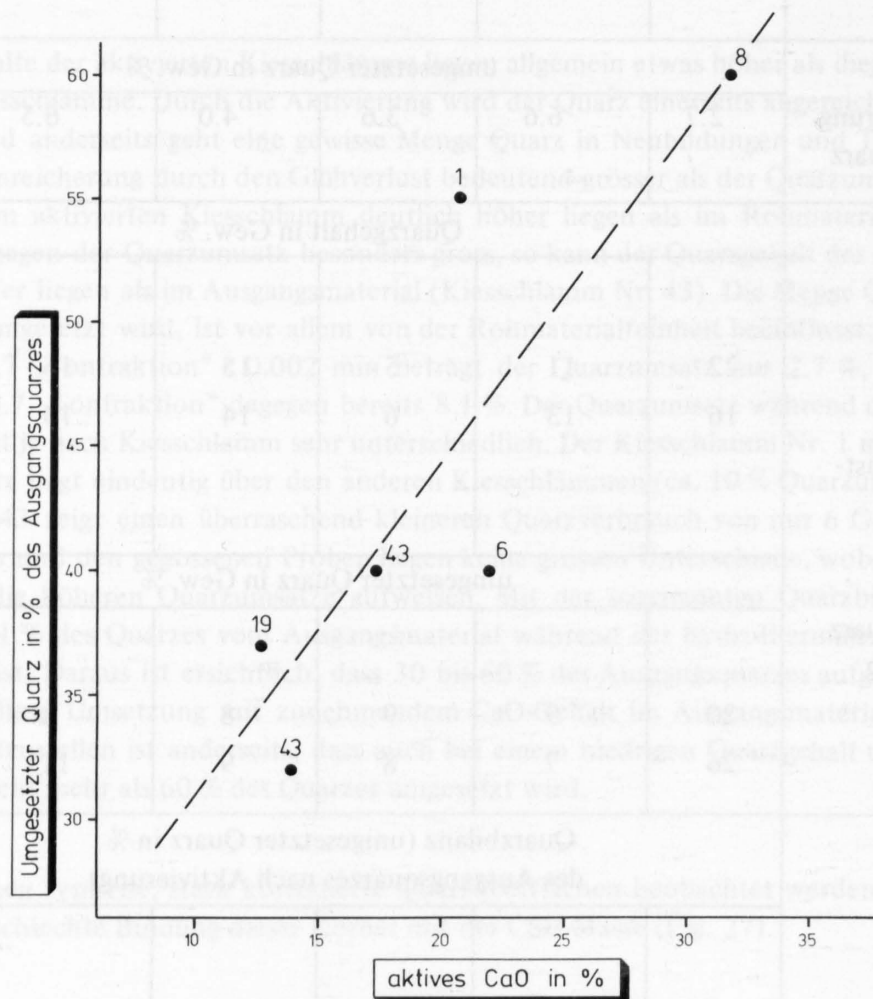


Fig. 25

Zusammenhang zwischen dem umgesetzten Quarz während der hydrothermalen Härtung und dem Gehalt an aktivem CaO im Ausgangsmaterial.

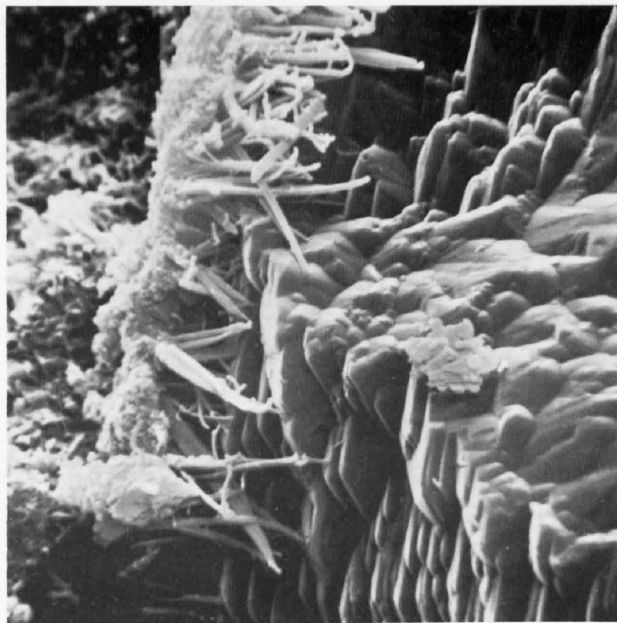


Fig. 26
REM-Aufnahme vom gegossenen, gehärteten Kiesschlamm Nr. 1. Stark angeätzte Quarzoberfläche. Vergrößerung 4'800 x.



Fig. 27
REM-Aufnahme vom gepressten, gehärteten Kiesschlamm Nr. 43. Schlechte Bindung zwischen Quarzkorn und Bindemasse. Vergrößerung 5'300 x.

Calcit ist in kleineren Mengen in allen Proben vorhanden, z.T. als Rest-*Calcit* aus dem Rohmaterial, z.T. auch als neugebildetes *Calcit*. Als Neubildung tritt *Calcit* besonders bei gehärteten, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -reichen Proben, zusammen mit den anderen Karbonaten *Vaterit* und *Aragonit*, auf (Kiesschlamm Nr. 8).

CaO kann dank seinen zwei scharfen Röntgenreflexen bei $2\theta = 32.2^\circ$ und 37.36° auch in kleinen Mengen identifiziert werden. Die Eigenschaften von *CaO* sind stark von der Brenntemperatur abhängig. Nach WUHRER (1958), SCHRAEMLI und BECKER (1960), CHONÉ (1973), OBST, MUENCHBERG und RAEHDER (1978) ist das bei niedrigen Temperaturen gebrannte *CaO* (Weichbrand) bedeutend aktiver als das bei Temperaturen über 1000°C gebrannte *CaO* (Hartbrand). Mit Erhöhung der Brenntemperatur werden dabei die mittlere Teilchengrösse und das Raumgewicht höher, die Porosität, die spezifische Oberfläche, die Aktivität und die Löschgeschwindigkeit des *CaO* kleiner. Durch die sehr kurze Aktivierungszeit und die niedrig gehaltene Brenntemperatur entsteht bei der Aktivierung von Kiesschlämmen ein besonders aktives und feinkörniges *CaO*, was durch die intensive Wärmeentwicklung bei der Kiesschlammhydratation – sie verläuft für den Kiesschlamm Nr. 8 mit ca. 32 % aktivem *CaO* ungefähr gleich wie für einen reinen Branntkalk mit über 90 % aktivem *CaO*! – belegt wird (Fig. 16).

MgO (Periklas) zeigt im Röntgendiagramm einen breiten Peak bei $2\theta = 36.9^\circ$, was auf eine niedrige Kristallinität und Teilchengrösse hindeutet. Wie *CaO* wird es bei steigender Brenntemperatur weniger aktiv und hydratisiert auch langsamer (GUNDLACH, 1973, VOROBYEV, 1973).

Gehlenit zeigt einen deutlichen Röntgenreflex bei $2\theta = 31.3^\circ$ und kann quantitativ bestimmt werden. Diese aus Tonmineralien und CaO entstandene Neubildung ist in der tonreichen Kiesschlammprobe Nr. 43 am meisten vertreten (Tabelle 6). Während der Hydratation und der hydrothermalen Härtung bleibt der Gehlenit-Reflex bei 31.3° praktisch unverändert. Es ist deshalb anzunehmen, dass Gehlenit nur eine unwesentliche Rolle bei der hydrothermalen Verfestigung spielt.

Larnit ($\beta - C_2S$), identifizierbar dank einem doppelten, ziemlich breiten Reflex zwischen $2\theta = 32-33^\circ$, tritt besonders im aktivierten Kiesschlamm Nr. 43 auf. Diese Neubildung hydratisiert unter Bildung von Tobermorit-Gel und ist deshalb in den hydratisierten und gehärteten Proben nicht mehr zu finden.

Hydratisierte Proben

Portlandit ($Ca(OH)_2$). Die quantitative Bestimmung dieses Minerals mit dem endothermen DTA-Peak bei $500^\circ C$ zeigt, dass die gepressten, gehärteten Probekörper allgemein mehr noch nicht umgesetzten Portlandit enthalten als die gegossenen, gehärteten Proben (Tabelle 15).

Tabelle 15: $Ca(OH)_2$ -Gehalt der gehärteten Probekörper

Kiesschlamm Nr.	Ca(OH) ₂ -Gehalt in Gew. %	
	gepresste Probekörper	gegossene Probekörper
1	1.9 %	0 %
6	5.6 %	4.4 %
7	0 %	0 %
8	9.1 %	0 %
19	0 %	0 %
24	2.2 %	0 %
43	2.9 %	2.4 %

Aktivierte Kiesschlämme, die nur hydratisiert worden sind, zeigen mit zunehmender Hydrationsdauer eine deutliche Abnahme des $Ca(OH)_2$ -Gehaltes, die zum grössten Teil auf die Bildung von Calciumaluminat- und Calciumsilikathydrate zurückzuführen ist (Fig. 28).

$Mg(OH)_2$ bildet sich bei der Hydratisierung von MgO. Dieser Vorgang erfolgt aber bedeutend langsamer als die Hydratisierung von CaO. Für kalkhaltige Bindemittel wird eine obere Grenze für den MgO-Gehalt vorgeschrieben (im Zement max. 5 % MgO nach SIA Norm 115), dies zur Vermeidung von Expansionsschäden infolge der verzögerten MgO-Hydratisierung nach der Formgebung. VOROBYEV (1973) erwähnt aber die Möglichkeit einer Verwendung von weichgebranntem, MgO-haltigem Kalk bei der Herstellung von hydrothermalgehärtetem Gasbeton. Obwohl unsere Kiesschlämme bis 11 % MgO enthalten, konnten an unseren Körpern keine Expansionsschäden beobachtet werden.

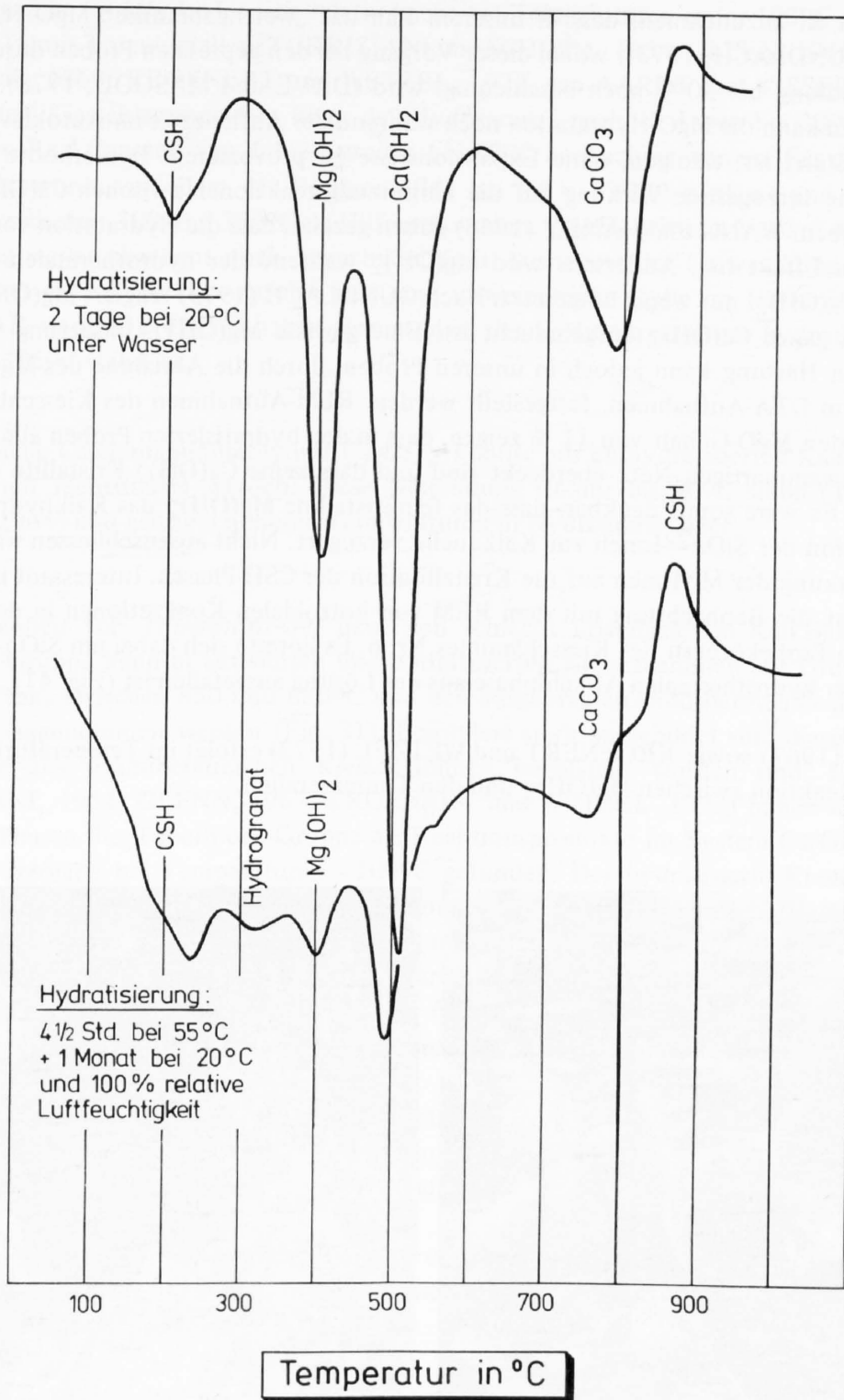


Fig. 28
DTA-Aufnahme des aktivierten Kiesschlammes Nr. 43 nach unterschiedlicher Hydrationsdauer.

tet werden. Es ist anzunehmen, dass in unserem Fall das „weichgebrannte“ MgO relativ schnell hydratisiert (GUNDLACH, 1973), wobei dieser Vorgang bei den gepressten Proben durch die 4 1/2-stündige Behandlung bei 500°C noch beschleunigt wird (DAVE und MASOOD, 1978). Bei den gegossenen Proben kann die MgO-Hydratation noch während der Aufheizzeit im Autoklav, solange die Probe nicht erstarrt ist, erfolgen, ohne Expansionsrisse zu provozieren. Der erhöhte MgO-Gehalt scheint nur eine verzögernde Wirkung auf die Umsetzungsreaktionen zwischen Ca(OH)_2 und den Silikaten zu haben. WANG und HANDY (1966) haben gezeigt, dass die Hydratation von MgO einen zementierenden Effekt hat. Andererseits wird Mg(OH)_2 während der hydrothermalen Härtung, im Gegensatz zu Ca(OH)_2 , nur wenig umgesetzt. Nach GUNDLACH (1973) reagiert Mg(OH)_2 mit SiO_2 erst, wenn das ganze Ca(OH)_2 aufgebraucht ist. Eine gewisse Mg(OH)_2 -Umsetzung während der hydrothermalen Härtung kann jedoch in unseren Proben, durch die Abnahme des Mg(OH)_2 -Peaks bei ca. 400°C in DTA-Aufnahmen, festgestellt werden. REM-Aufnahmen des Kiesschlammes Nr. 6 mit dem höchsten MgO-Gehalt von 11 % zeigen, dass in den hydratisierten Proben alle Oberflächen von einem schwammartigen Netz überdeckt sind und dass keine Ca(OH)_2 -Kristallite sichtbar sind (Fig. 29, 30). Es wäre somit denkbar, dass das feinkristalline Mg(OH)_2 das Kalkhydrat überdeckt und die Diffusion der SiO_4^{2-} -Ionen zur Kalkquelle verzögert. Nicht auszuschliessen wäre auch eine hemmende Wirkung der Mg-Ionen auf die Kristallisation der CSH-Phasen. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung mit dem REM von botroidalen Konkretionen in den gepressten und gehärteten Probekörpern des Kiesschlammes Nr. 6. Es könnte sich dabei um SiO_2 -Gel handeln, das während der hydrothermalen Abkühlphase aus der Lösung ausgefallen ist (Fig. 41).

Nach GLEEN (1967) sowie KROENERT und WETZEL (1972) erfolgt im Temperaturbereich unter 1000°C keine Reaktion zwischen Mg(OH)_2 und den Tonmineralien.



Fig. 29
REM-Aufnahme vom aktivierten und hydratisierten Kiesschlamm Nr. 8. Kristallite von Ca(OH)_2 . Vergrößerung 2'800 x.

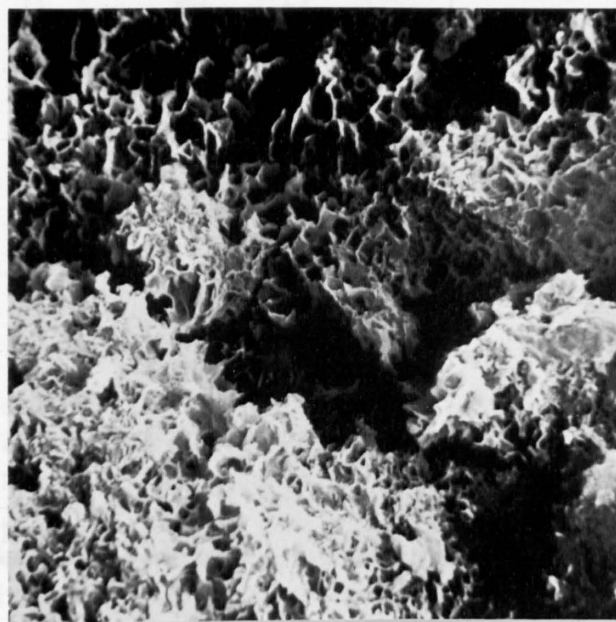


Fig. 30
REM-Aufnahme vom aktivierten und hydratisierten Kiesschlamm Nr. 6. Schwammartige Neubildung, eventuell Mg(OH)_2 . Vergrößerung 4'800 x.

Der Hydrogranat C_3AH_6 bildet sich relativ leicht bei Temperaturen unter 100°C aus der Reaktion von Ca(OH)_2 mit Tonmineralien (TURRIZIANI und SCHIPPA, 1954, GLEEN, 1967, RAMACHANDRAN et al., 1969, KROENERT und WETZEL, 1972, van AARDT und VISSER, 1977). In den hydratisierten Kiesschlammproben kann der Hydrogranat nach 90 Tagen bei 20°C oder nach der sogenannten Reaktionszeit von $4\frac{1}{2}$ Stunden bei 50°C beobachtet werden. Für die Identifikation von C_3AH_6 wurde vor allem der Röntgenreflex bei $2\theta = 17.27^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) und der endotherme DTA-Peak zwischen 300 und 350°C zu Hilfe genommen. C_3AH_6 wird im Verlauf der hydrothermalen Härtung weder abgebaut noch neugebildet (mit Ausnahme der Umwandlung von C_4AH_{13} in Hydrogranat) und dürfte demzufolge nur eine unwesentliche Rolle im Härtungsprozess spielen. MAJUMDAR und ROY (1956) haben gezeigt, dass der Hydrogranat unter hydrothermalen Bedingungen bis 225°C stabil ist.

Das hexagonale Calciumaluminathydrat C_4AH_{13} konnte nur im hydratisierten Kiesschlamm Nr. 43 mit Sicherheit identifiziert werden. Diese Neubildung ist nur bis 90°C stabil (TURRIZIANI in TAYLOR, 1964) und geht bei höheren Temperaturen in Hydrogranat über.

Die Anwesenheit von *Tobermorit-Gel* bzw. von schlecht kristallisierten Kalksilikathydraten der Tobermorit-Gruppe kann in aktivierten und hydratisierten Kiesschlämmen auf Grund des exothermen DTA-Peaks zwischen 850 und 880°C und den ausgeprägten endothermen Peaks zwischen 100 und 300°C angenommen werden (Fig. 31). Besonders stark ausgebildet sind diese DTA-Peaks bei Proben, die aus tonmineralreichen Kiesschlämmen hergestellt worden sind. Diverse Autoren (TURRIZIANI, 1954, GLENN, 1967, KROENERT und WETZEL, 1972) haben schlecht kristallisierte CSH-Phasen der Tobermorit-Gruppe als Reaktionsprodukte im System Ca(OH)_2 -Tonmineralien bzw. Puzzolane bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ gefunden. Der hydratisierte Kiesschlamm Nr. 43 zeigt schon nach der Behandlung von $4\frac{1}{2}$ Stunden bei 50°C eine deutliche Härtung, was auf die hydraulische Aktivität dieses Materials hinweist und offensichtlich auf die Bildung von Tobermorit-Gel zurückzuführen ist. Indikativ für die zu erwartenden Festigkeiten von aktivierten, hydratisierten Proben aus tonhaltigen Kiesschlämmen können folgende Druckfestigkeitswerte angegeben werden. Es handelt sich dabei um vereinzelte, nicht systematisch durchgeführte Messungen

Kiesschlamm Nr. 43	20.5 N/mm ²
Kiesschlamm Nr. 19	10.4 N/mm ²
Kiesschlamm Nr. 7	12.7 N/mm ²

Diese Prüfungen erfolgten an Zylindern von 10 cm Durchmesser, nach 1 Monat Hydratisierung bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und anschliessend 3 monatiger Austrocknung bei ca. 20°C und 45 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Hydrothermalgehärtete Proben

11 Å Tobermorit ist die meistverbreitete Neubildung in den gehärteten Probekörpern. Nur in Spuren vorhanden ist 11 Å Tobermorit in den gegossenen Proben des Kiesschlammes Nr. 8, in welchem, wahrscheinlich wegen dem hohen C/S-Verhältnis des Ausgangsmaterials, sich vorwiegend $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ gebildet hat. Gepresste Proben enthalten allgemein mehr 11 Å Tobermorit als die gegossenen Proben.

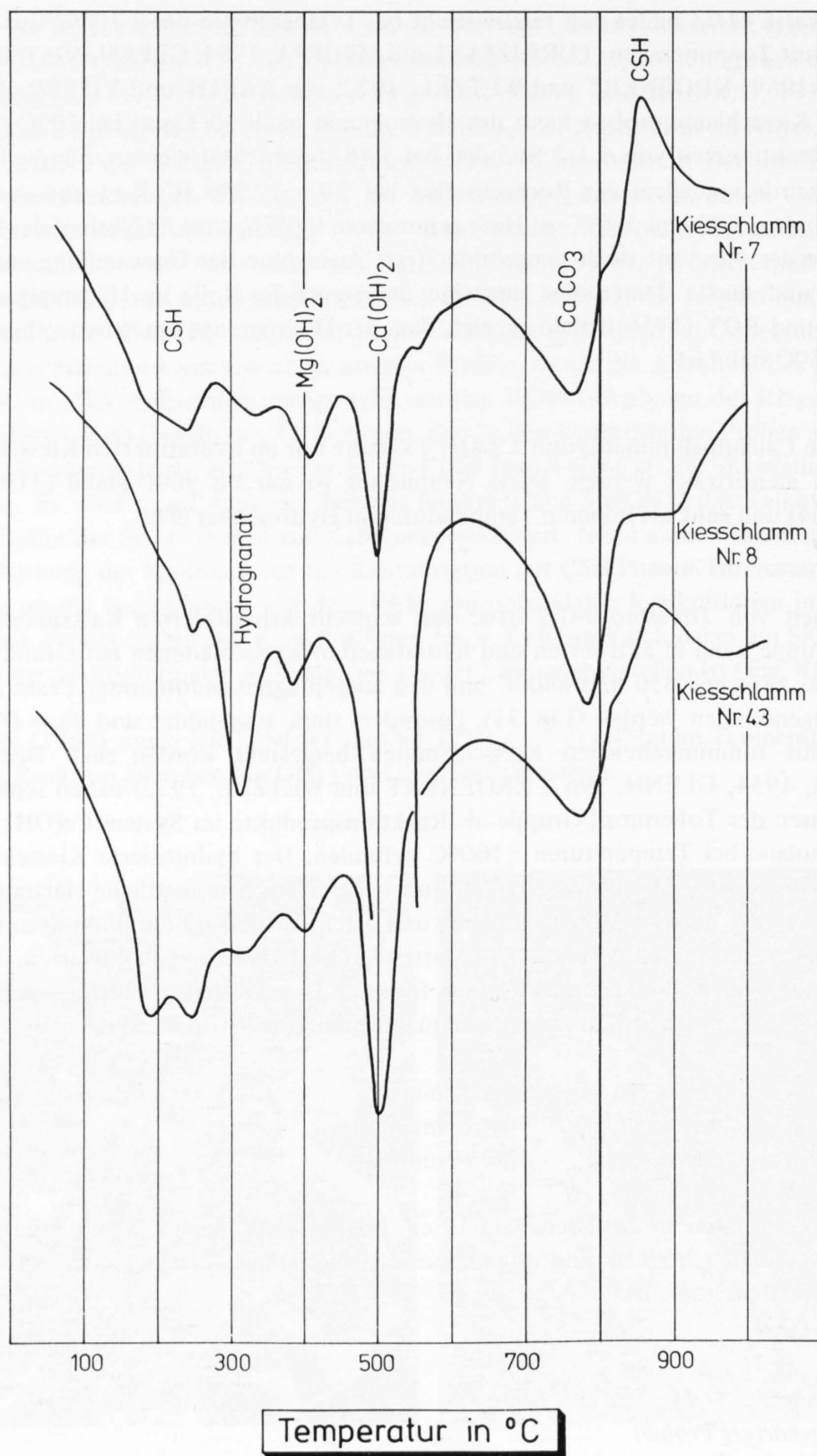


Fig. 31
DTA-Aufnahmen von aktivierten und hydratisierten Kiesschlämmen nach 3-monatiger Lagerung bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Die zwei semi-kristallinen Neubildungen der Tobermorit-Gruppe *CSH (I)* und *CSH (II)* können röntgenographisch voneinander nicht unterschieden werden. PURTON und COLDREY (1969) versuchen diese zwei Phasen mit der Temperatur des exothermen DTA-Peaks oberhalb 800°C zu unterscheiden (Tabelle 11). GARD und TAYLOR (1976) berichten aber, dass bei *CSH (II)* kein Peak oberhalb 800°C zu beobachten ist, so dass wir weiterhin diese zwei Phasen global als *CSH* bezeichnen. Der exotherme Peak oberhalb 800°C bleibt aber für *CSH (I)* indikativ, wobei die auch bei uns festgestellten Variationen in der Peaktemperatur und Peakform unerklärt bleiben (Fig. 32).

Zwischen der Grösse des exothermen Peaks oberhalb 800°C und der Druckfestigkeit besteht eine gewisse Korrelation. Für gepresste Probekörper ergibt eher die Peak-Höhe und für gegossene Probekörper eher die Peak-Fläche die bessere Korrelation (Fig. 33, 34). Dies deutet auf die komplexe Ausbildung von diesem Peak, der auf die Neubildung von β -CS und β -C₂S aus *CSH*-Phasen zurückzuführen ist (COLDREY und PURTON, 1968).

Die sehr hohen Festigkeitseigenschaften der Körper aus dem Kiesschlamm Nr. 1 könnten durch die deutlich höhere Menge *CSH (I)* in diesen Proben erklärt werden. KALOUSEK (1976) hat gezeigt, dass *CSH (I)* die höchsten Druckfestigkeiten von allen *CSH*-Phasen ergibt.

Das *Dicalciumsilikathydrat* α -C₂SH wurde nur in den gegossenen Probekörpern des Kiesschlammes Nr. 8 in grösseren Mengen angetroffen. Diese Neubildung kann sowohl röntgenographisch (Fig. 35) als auch mit der DTA (Fig. 36) und mit dem REM (Fig. 37, 38) mit Sicherheit bestimmt werden. α -C₂SH liegt in Form von relativ grossen, dicktafeligen, orthorhombischen Kristalliten vor. Das hohe CaO/SiO₂-Verhältnis des Ausgangsmaterials ist die Voraussetzung für die Entstehung dieser kalkreichen Neubildung. Besonders interessant ist aber die Tatsache, dass die dichten, gepressten Probekörper aus dem gleichen Material kein α -C₂SH, sondern neben nicht umgesetztem Ca(OH)₂ noch 11 Å Tobermorit und *CSH* enthalten.

Bei mehreren Probekörpern konnte eine deutliche Karbonatisierung während der Autoklavbehandlung festgestellt werden. Dies besonders bei solchen, die nicht umgesetztes Ca(OH)₂ oder α -C₂SH enthalten. Die Karbonatisierung erfolgt hauptsächlich an der Probenoberfläche. HEUGEL und PETERS (1978) haben gezeigt, dass während der hydrothermalen Härtung eine Karbonatisierung der Probenoberfläche kaum zu vermeiden ist. Nach diesen Autoren erfolgt die Karbonatisierung während der Autoklavhärtung nur solange noch Ca(OH)₂ vorhanden ist.

Als häufigste Karbonatneubildung neben Calcit tritt *Vaterit* auf, eine schlecht kristallisierte und instabile CaCO₃-Modifikation. Nach ŠAUMAN (1971) zeigen die DTA-Aufnahmen von *Vaterit* eine schwache exotherme Reaktion bei ca. 450°C (Umwandlung von *Vaterit* in einen schlecht kristallisierten Calcit) und eine starke endotherme Reaktion um 700°C, die auf die Zersetzung des aus *Vaterit* entstandenen Calcits zurückzuführen ist. *Vaterit* wurde hauptsächlich in der Randzone des gegossenen und gehärteten Kiesschlammes Nr. 8 (Fig. 36) angetroffen. In dieser Probe können büschelartige Gebilde beobachtet werden. Es könnte sich dabei um *Vaterit* handeln (Fig. 39, 40). Bekannt ist *Vaterit* als frühere Karbonatisierungsphase in Zementen und Mörteln (COLE und KROONE, 1959). ŠAUMAN (1971, 1972) hat dieses Karbonat, neben Calcit und Aragonit, in Gasbetonproben gefunden, die in einer CO₂-haltigen und feuchten Atmosphäre gelagert worden sind.

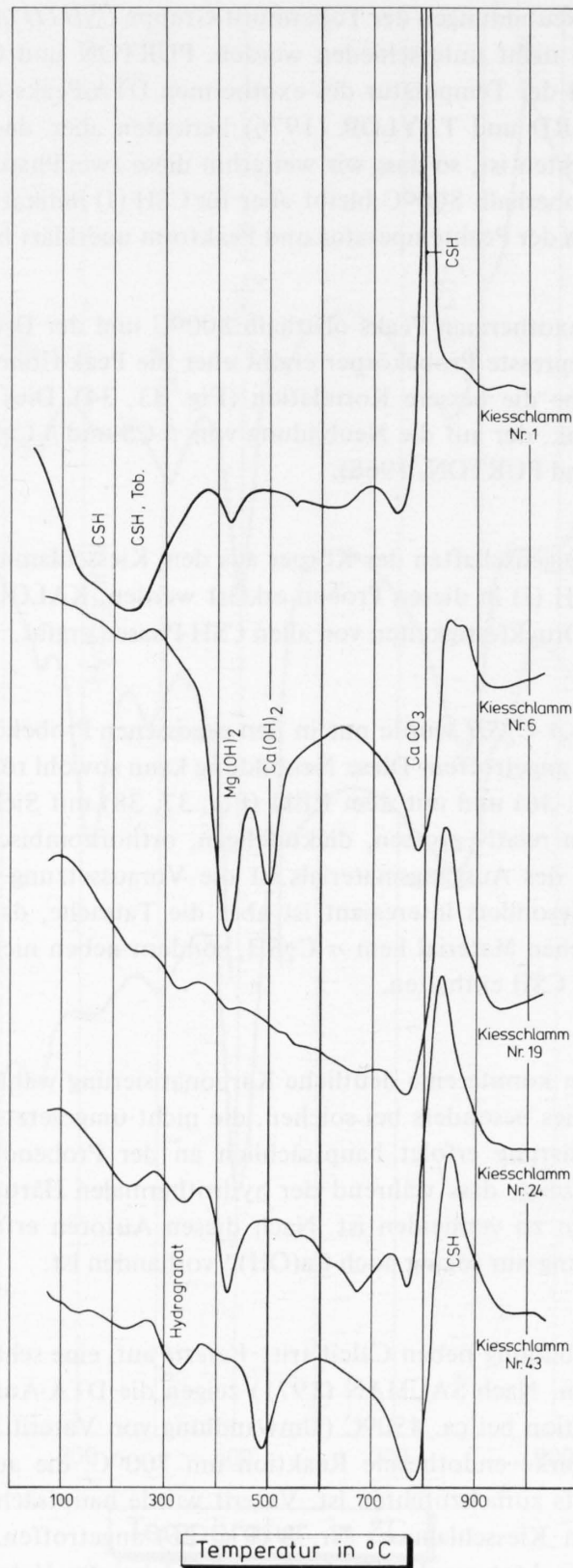


Fig. 32
DTA-Aufnahmen von aktivierten, gegossenen und gehärteten Kiesschlamm.

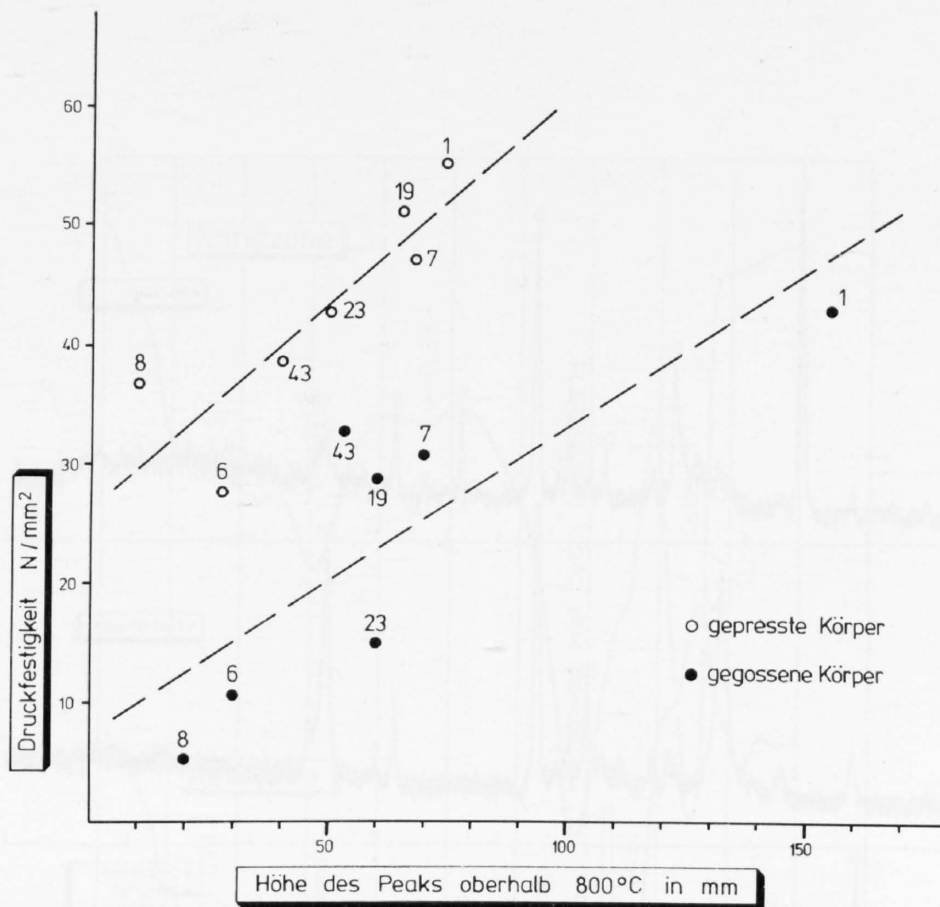


Fig. 33
Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit der gehärteten Körper und der DTA-Peak-höhe oberhalb 800°C.

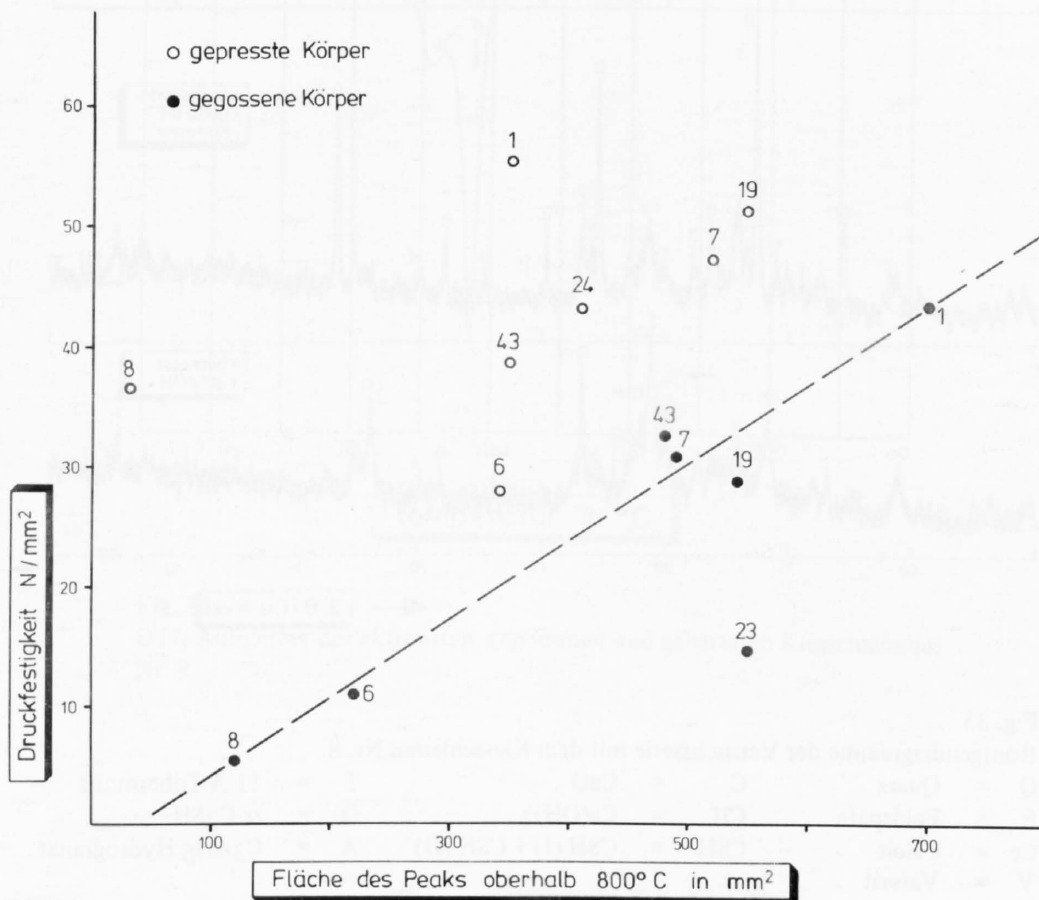


Fig. 34
Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit der gehärteten Körper und der DTA-Peakfläche oberhalb 800°C.

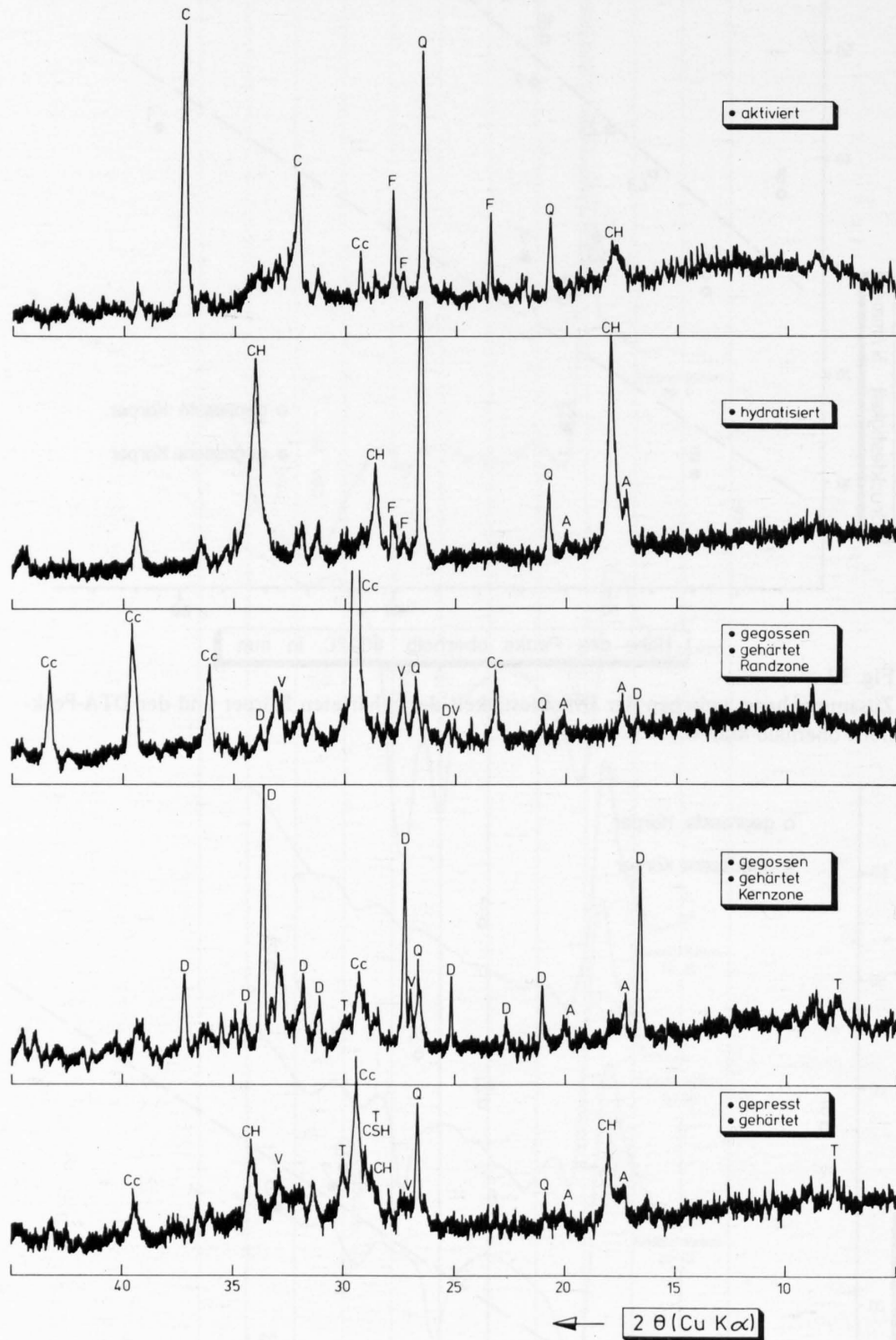


Fig. 35

Röntgendiagramme der Versuchsserie mit dem Kiesschlamm Nr. 8.

Q = Quarz	C = CaO	T = 11 Å Tobermorit
F = Feldspäte	CH = Ca(OH) ₂	D = α-C ₂ SH
Cc = Calcit	CSH = CSH (I) + CSH (II)	A = C ₃ AH ₆ Hydrogranat
V = Vaterit		

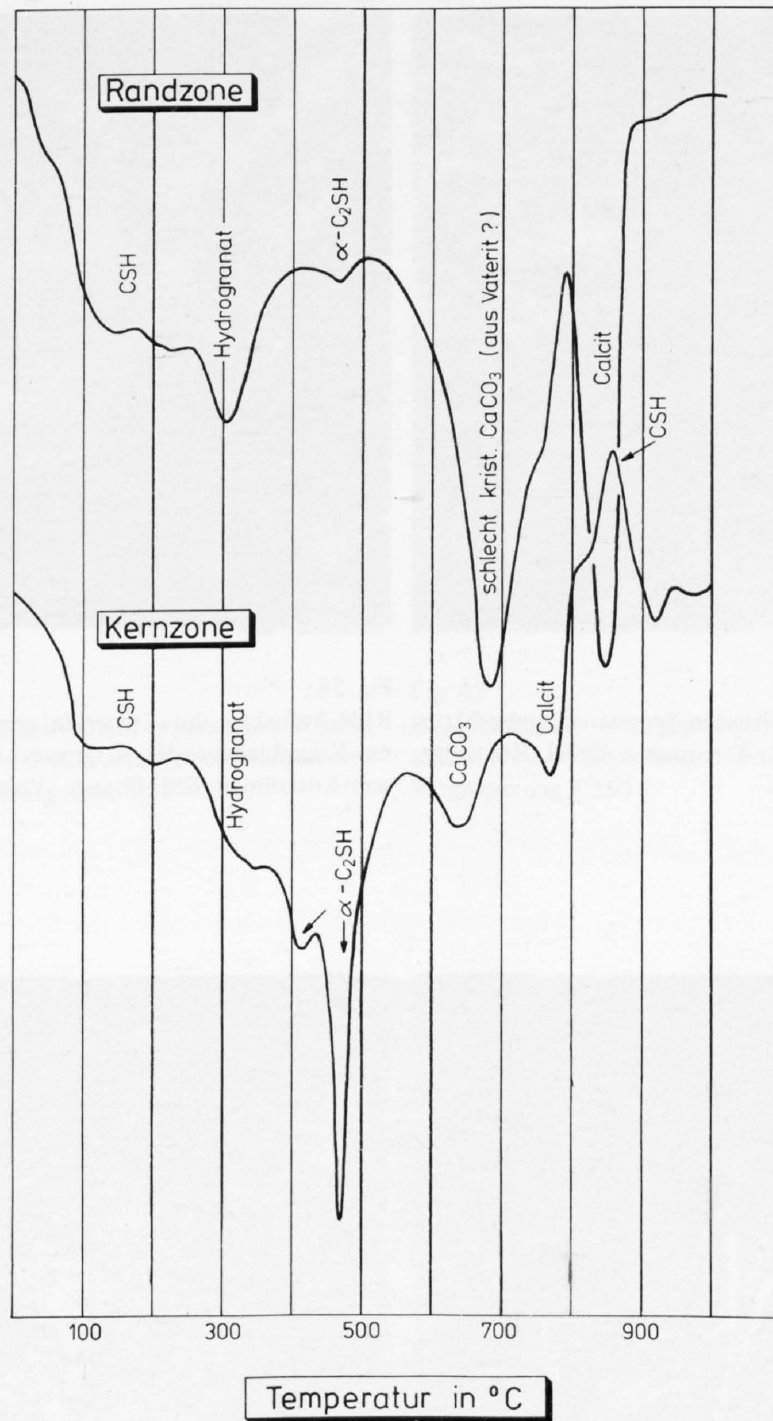


Fig. 36
DTA-Aufnahme des aktivierten, gegossenen und gehärteten Kiesschlammes
Nr. 8.

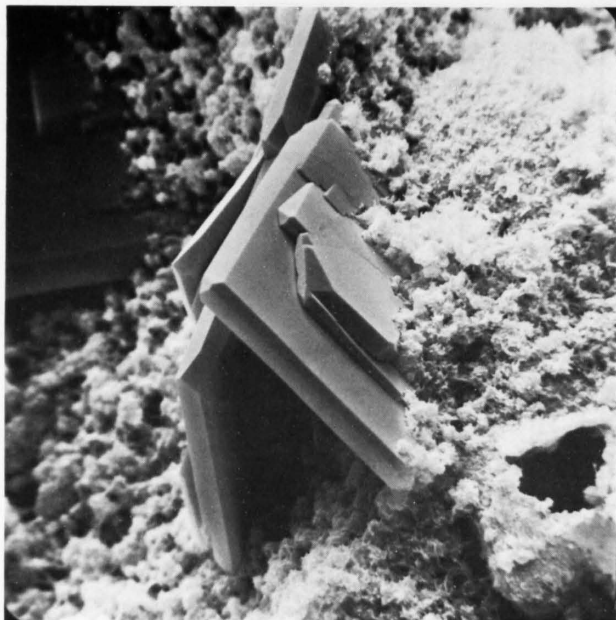


Fig. 37
REM-Aufnahme des aktivierten, gegossenen und gehärteten Kiesschlammes Nr. 8. Grosse α -C₂SH Kristallite. Vergrösserung 1'300 x.

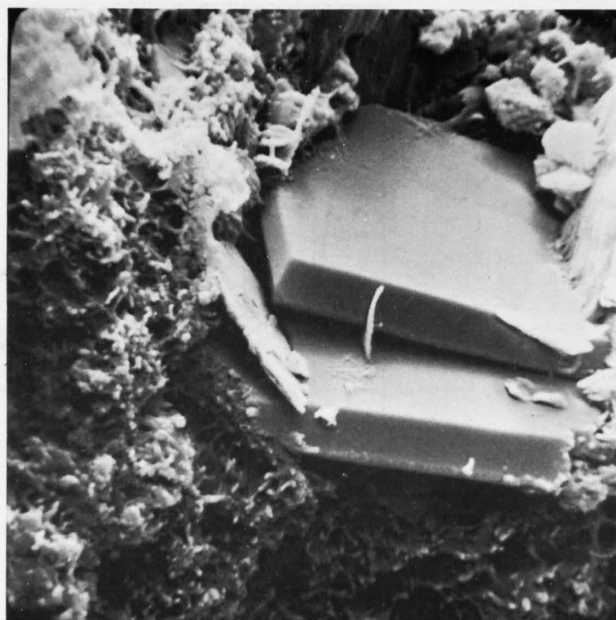


Fig. 38
REM-Aufnahme des aktivierten, gegossenen und gehärteten Kiesschlammes Nr. 8. Grosse α -C₂SH Kristallite mit semi-kristallinen CSH-Phasen. Vergrösserung 4'600 x.

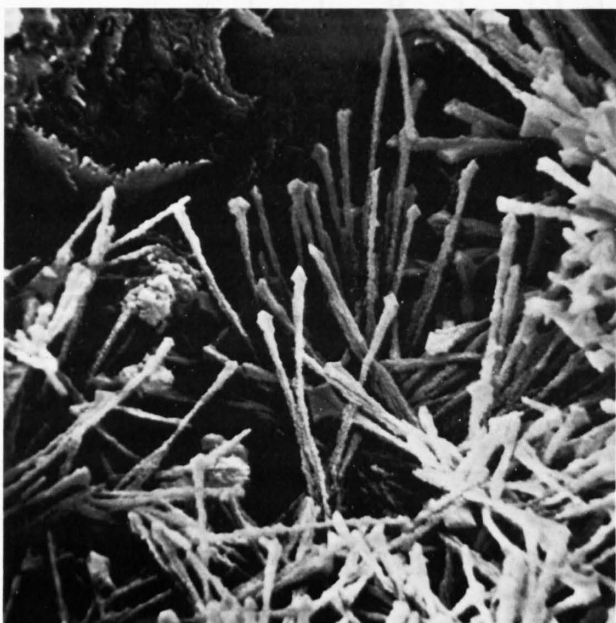


Fig. 40
REM-Aufnahme vom aktivierten, gegossenen und gehärteten Kiesschlamm Nr. 8. Vermutlich Vaterit-Nadeln. Vergrösserung 4'800 x.



Fig. 39
REM-Aufnahme vom aktivierten, gegossenen und gehärteten Kiesschlamm Nr. 8. Vermutlich Vaterit auf α -C₂SH aufgewachsen. Vergrösserung 1'900 x.



Fig. 41
REM-Aufnahme vom aktivierten, gepressten und gehärteten Kiesschlamm Nr. 6. Botroidale Neubildungen eventuell amorphes SiO_2 . Vergrößerung 5'400 x.



Fig. 42
REM-Aufnahme vom gegossenen und gehärteten Kiesschlamm Nr. 1. Quarzkorn mit dichter CSH-Bindemasse. Vergrößerung 3'250 x.



Fig. 43
REM-Aufnahme des gepressten und gehärteten Kiesschlammes Nr. 1. Quarzkorn mit gut ausgebildetem 11 Å Tobermorit. Vergrößerung 3'250 x.

Runde, botroidale Konkretionen wurden in den gepressten Probekörpern des Kiesschlammes Nr. 6 beobachtet (Fig. 41). Es könnte sich dabei um amorphes SiO_2 handeln, das aus einer mit SiO_2 gesättigten Lösung im Verlaufe der Abkühlung ausgeschieden wurde. MUMENTHALER und PETERS (1977) haben diese Möglichkeit erwähnt, auf Grund einer Differenz zwischen der Menge gelöstem Quarz und der Menge löslichem SiO_2 , das in CSH-Phasen gebunden ist.

3.2.8 STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

Im REM zeigen die gegossenen, gehärteten Probekörper eine allgemein dichtere Bindemasse und weniger gut kristallisierte Neubildungen als die gepressten Körper (Fig. 42, 43). In Anbetracht der Tatsache, dass die gegossenen Proben die tieferen Raumgewichte aufweisen, müsste eine hohe, diffus verteilte Porosität im submikroskopischen Bereich ($< 0.1 \mu$) vorliegen.

4. Diskussion

4.1 BEDEUTUNG VON KIESSCHLAMM IM HYDROTHERMALEN HÄRTUNGSPROZESS

4.1.1 MINERALUMSETZUNGSREAKTIONEN IM HERSTELLUNGSPROZESS

Die Reaktionen und Mineralneubildungen, die während den drei Phasen der Probekörperherstellung – Aktivierung, Hydratation und hydrothermale Härtung – vorkommen, sind in der Fig. 44 schematisch dargestellt.

Bei der *Aktivierung* entstehen, neben CaO und MgO , noch Mineralneubildungen, amorphe Substanz und eventuell Teilschmelzen, deren Menge weitgehend vom Tonfraktionsanteil im Rohmaterial abhängig ist. Dabei werden auch die zwei wichtigsten Reaktionspartner der hydrothermalen Härtung, Quarz und CaO , teilweise umgesetzt. Besonders ausgeprägt sind diese Reaktionen im tonfraktionsreichen Kiesschlamm Nr. 43, bei welchem ca. 60 % des CaO und ca. 30 % vom Quarz umgesetzt werden. Bei dem bedeutend tonfraktionsärmeren Kiesschlamm Nr. 1 sind es nur noch ca. 30 % CaO und ca. 5 % Quarz. Diese Umsetzungen spielen insoweit eine Rolle für die hydrothermale Härtung, als dadurch ein Teil der Reaktionspartner Quarz und CaO in Phasen gebunden wird (z.B. Gehlenit), die bei der Autoklavbehandlung nur unwesentlich zur Bindemasseentstehung beitragen.

Im Verlauf der *Hydratisierung* bilden sich in den aktivierten Materialien, die aus tonhaltigen Kiesschlammern herkommen, Calciumaluminat- und Calciumsilikathydrate. Auch hier wird ein Teil von Ca(OH)_2 in ziemlich stabilen Neubildungen gebunden (insbesondere Hydrogranat), die im hydrothermalen Härtungsprozess nicht mehr aktiv sind. Die bei der 4 1/2 stündigen Vorbehandlung bei 50°C entstandene Verfestigung der hydratisierten, aktivierten Kiesschlämme ist auf die Bildung von Calciumsilikathydraten der Tobermorit-Gruppe zurückzuführen. Nur aktivierte Materialien aus tonhaltigen Kiesschlammern zeigen diese hydraulische Aktivität. Es ist anzunehmen, dass die Entstehung dieser Hydrate die Struktur der hydratisierten Proben verdichtet und dadurch die Diffusion, während der hydrothermalen Härtung, der Reaktionspartner, insbesondere Silicium, erschwert wird.

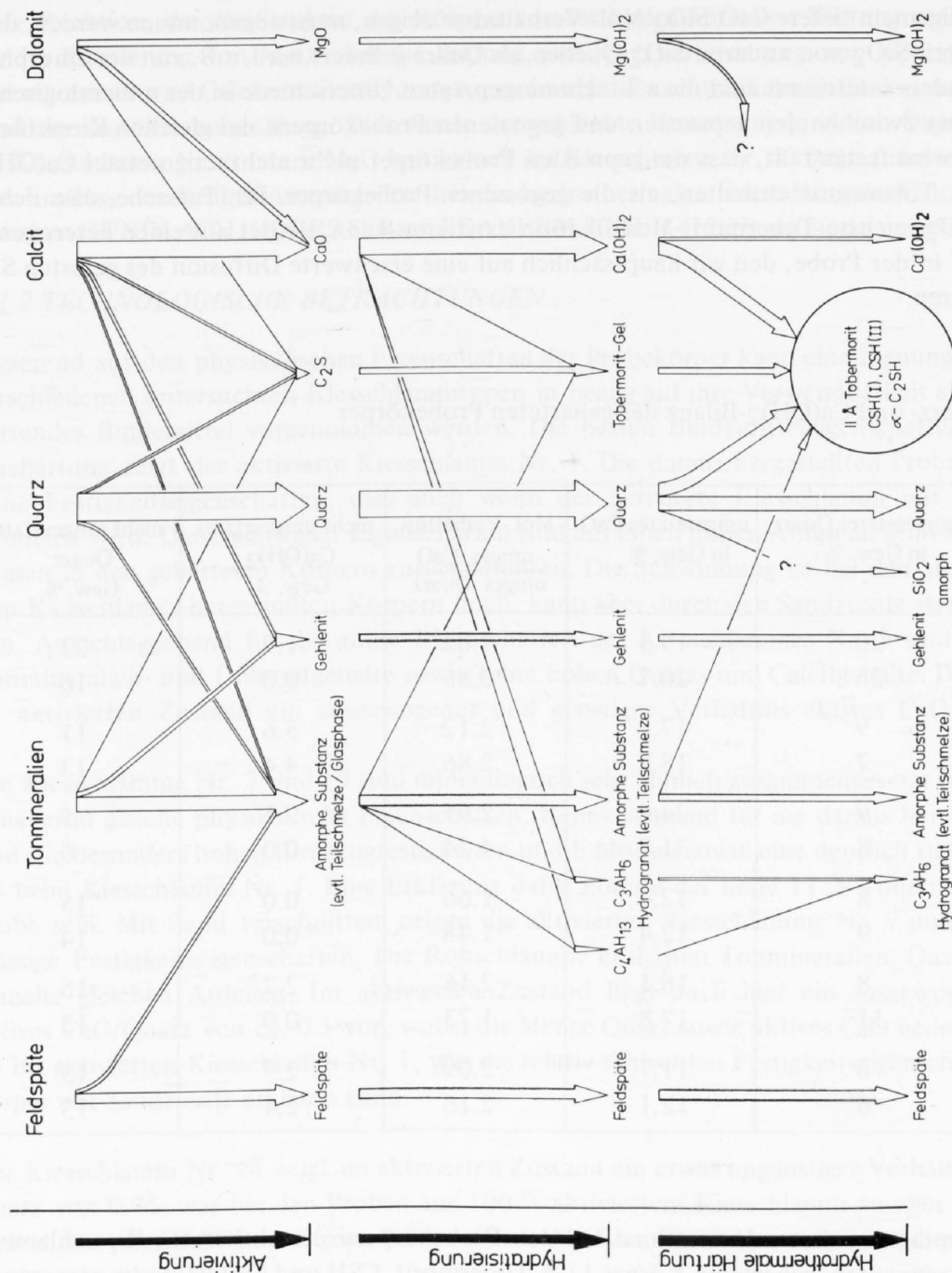


Fig. 44
Schema der Mineralreaktionen bei der Aktivierung, Hydratation und hydrothermalen Härtung von Kiesschlamm.

Die beiden für den *Härtungsprozess* wichtigsten Reaktionspartner sind Quarz und Portlandit (Ca(OH)_2). Wie aus der Tabelle 16 ersichtlich, ist die umgesetzte Quarzmenge im Kiesschlamm Nr. 1 doppelt bis dreimal so gross, als in den anderen Kiesschlamm. Für diesen Kiesschlamm liegt das Mol.-Verhältnis umgesetztes CaO zu umgesetztem Quarz um 1.0, was den Werten für industrielle, hydrothermalgehärtete Baustoffe entspricht. Hier dürfte die Bindemasse fast ausschliesslich aus den Produkten der Reaktion Quarz- Ca(OH)_2 bestehen. Anders ist es bei den übrigen Kiesschlamm, die

bedeutend kleinere Quarzumsätze und demzufolge auch deutlich höhere Mol.-Verhältnisse umgesetztes CaO/umgesetzter Quarz zeigen. Da die in den entsprechenden Probekörpern gefundenen Neubildungen allgemein tiefere CaO/SiO₂ Mol.-Verhältnisse zeigen, muss angenommen werden, dass ein gewisser Anteil SiO₂ von anderen SiO₂-Quellen als Quarz geliefert wird, z.B. von der amorphen Substanz. Besonders interessant sind die z.T. sehr ausgeprägten Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung zwischen den gepressten und gegossenen Probekörpern des gleichen Kiesschlammes. Allgemein wird festgestellt, dass die gepressten Probekörper mehr nicht umgesetztes Ca(OH)₂ und mehr 11 Å Tobermorit enthalten, als die gegossenen Probekörper. Die Tatsache, dass neben Ca(OH)₂ die SiO₂-reichste Tobermorit-Modifikation existieren kann, deutet auf einen heterogenen Reaktionsablauf in der Probe, den wir hauptsächlich auf eine erschwerte Diffusion des gelösten Siliciums zurückführen.

Tabelle 16: Quarz- und Ca(OH)₂-Bilanz der gehärteten Probekörper

Kiesschlamm	umgesetzter Quarz in Gew. %	umgesetztes CaO in Gew. %	Mol.-Verhältnis $\frac{\text{umges. CaO}}{\text{umges. Quarz}}$	nicht umgesetztes Ca(OH) ₂ Gew. %	nicht umgesetzter Quarz Gew. %
1 gepresst	20	19.3	1.03	1.9	22
1 gegossen	26	20.7	0.85	0.0	16
6 gepresst	9	17.8	2.12	5.6	11
6 gegossen	7	18.7	2.86	4.4	13
8 gepresst	9	24.8	2.95	9.1	5
8 gegossen	8	31.7	4.24	0.0	6
19 gepresst	8	12.4	1.66	0.0	15
19 gegossen	9	12.4	1.48	0.0	14
24 gepresst	8	16.1	2.16	2.2	16
24 gegossen	11	17.8	1.73	0.0	13
43 gepresst	6	11.7	2.09	2.9	13
43 gegossen	6	12.1	2.16	2.4	13

Besonders ausgeprägt ist dieser Unterschied bei den Probekörpern des aktivierten Kiesschlammes Nr. 8, indem die gepressten, gehärteten Körper 11 Å Tobermorit, CSH und Ca(OH)₂, die gegossenen, gehärteten Proben aber vorwiegend α -C₂SH enthalten. In beiden Fällen ist ungefähr gleich viel Quarz umgesetzt worden. Dies könnte wie folgt erklärt werden: in den gepressten, relativ dichten Probekörpern ist die Diffusion vom gelösten SiO₂ stark gebremst. Um die SiO₂-Quelle ist die SiO₂-Konzentration relativ gross, es entstehen eher CaO-arme Neubildungen wie 11 Å Tobermorit. Daneben bleibt Ca(OH)₂, in Zonen, in denen SiO₂ nicht diffundiert, weitgehend bestehen. In den gegossenen, sehr wasserreichen Proben erfolgt die Diffusion von SiO₂, dank der bedeutend lockeren Struktur, schneller. Die SiO₂-Konzentration der Lösung ist relativ tief, dafür aber in der ganzen Probe ziemlich konstant. Es entsteht die kalkreiche Phase α -C₂SH und Ca(OH)₂ wird völlig umgesetzt.

Jede Reaktion, die die Struktur des Körpers vor der hydrothermalen Härtung verdichtet, wie z.B. die Hydratisierung von MgO oder die Bildung, bei der Hydratisierung, von niedrigkristallinen Calciumaluminat- und Calciumsilikathydraten, erschwert die nachträgliche Diffusion vom Silicium während der Autoklavbehandlung. Dies würde der schlechte Umsetzungsgrad von Quarz und Ca(OH)_2 im Kiesschlamm Nr. 6 (stark MgO-haltig) und im Kiesschlamm Nr. 43 (sehr tonreich) erklären. Auf den Einfluss der Reaktionsraumgrösse bei der hydrothermalen Entstehung der Calciumsilikathydrate haben GUNDLACH, HOERSTER und RADERMACHER (1969) aufmerksam gemacht.

4.1.2 TECHNOLOGISCHE BETRACHTUNGEN

Basierend auf den physikalischen Eigenschaften der Probekörper kann eine Eignungsbeurteilung der verschiedenen untersuchten Kiesschlammtypen in bezug auf ihre Verwendbarkeit als hydrothermalhärtendes Bindemittel vorgenommen werden. Die besten Bindemiteleigenschaften bei der Autoklavhärtung zeigt der aktivierte Kiesschlamm Nr. 1. Die daraus hergestellten Probekörper besitzen hohe Festigkeitseigenschaften, dies auch wenn der aktivierte Kiesschlamm mit Sand stark verschnitten wird. Diese günstigen Eigenschaften sind auf einen hohen Anteil an semi-kristallinen CSH-Phasen in den gehärteten Körpern zurückzuführen. Die Schwindung ist bei den aus 100 % aktiviertem Kiesschlamm hergestellten Körpern hoch, kann aber durch den Sandzusatz stark reduziert werden. Ausschlaggebend für die guten Eigenschaften des Kiesschlammes Nr. 1 sind seine niedrigen Tonmineralien- und Dolomitgehalte sowie seine hohen Quarz- und Calcitgehalte. Daraus ergibt sich im aktivierten Zustand ein ausgewogenes und günstiges Verhältnis aktives CaO /Quarz von 0.5.

Die Kiesschlämme Nr. 7 und 19 sind mineralogisch sehr ähnlich zusammengesetzt und bringen auch annähernd gleiche physikalische Eigenschaften. Kennzeichnend für die daraus hergestellten Körper sind die besonders hohen Biegezugfestigkeiten und E-Moduli sowie eine deutlich tiefere Schwindung als beim Kiesschlamm Nr. 1. Eine Erklärung dafür könnte der hohe 11 Å Tobermoritgehalt dieser Probe sein. Mit Sand verschnitten, zeigen die aktivierten Kiesschlämme Nr. 7 und 19 eher mittelmässige Festigkeitseigenschaften. Die Rohschlämme enthalten Tonmineralien, Quarz und Calcit in beinahe gleichen Anteilen. Im aktivierten Zustand liegt auch hier ein ausgewogenes Verhältnis aktives CaO /Quarz von ca. 0.5 vor, wobei die Menge Quarz sowie aktives CaO bedeutend kleiner ist als im aktivierten Kiesschlamm Nr. 1, was die relativ schlechten Festigkeitseigenschaften der Probekörper mit Sandzusatz erklären kann.

Der Kiesschlamm Nr. 24 zeigt im aktivierten Zustand ein etwas ungünstiges Verhältnis aktives CaO /Quarz von 0.75, was bei den Proben aus 100 % aktiviertem Kiesschlamm zu eher mittelmässig bis schlechten physikalischen Eigenschaften führt. Mit dem Sandzusatz werden diese Eigenschaften etwas verbessert.

Der tonmineralienreiche Kiesschlamm Nr. 43 ist insofern eine Ausnahme, als er schon bei der Hydratisierung einen deutlichen Härtungsvorgang zeigt. Nach der hydrothermalen Härtung werden mittelmässige bis gute physikalische Eigenschaften erreicht. Der optimale Reaktionszustand ist hier offensichtlich nicht erreicht, indem in den gepressten sowie in den gegossenen Proben noch Ca(OH)_2 vorliegt und rel. wenig Quarz umgesetzt worden ist.

Die aus dem aktivierten Kiesschlamm Nr. 6 hergestellten Probekörper besitzen allgemein schlechte physikalische Eigenschaften. Neben dem ungünstigen Verhältnis aktives CaO /Quarz von 0.75 im aktivierten Material, dürfte auch der relativ hohe MgO-Gehalt eine negative Rolle spielen.

Die bereits unter Punkt 4.1.1 erwähnte, stark unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung zwischen den gepressten und gegossenen Probekörpern aus dem aktivierten Kiesschlamm Nr. 8 führt auch zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Die gepressten Proben mit Tobermorit-Phasen neben viel unreaktiertem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zeigen bessere Festigkeitseigenschaften als die gegossenen Proben, die vorwiegend $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ enthalten. Beide Sorten zeigen aber starke Risse und sind als Baustoffe ungeeignet. Mit dem Zusatz von quarzhaltigem Sand verschwinden jedoch die Risse und die physikalischen Eigenschaften können deutlich verbessert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die verschiedenen Kiesschlämme, je nach mineralogischer Zusammensetzung, ein sehr unterschiedliches Verhalten im Aktivierungsprozess, bei der Hydratation und im Verlauf der hydrothermalen Härtung aufweisen. Daraus zeichnen sich in bezug auf eine Verwertung als Bindemittel einige interessante Möglichkeiten ab. Durch die Optimalisierung der Rohmaterialmischungen (aktivierter Kiesschlamm/Sand/Wasser + eventuell Zusätze) und des Herstellungsprozesses dürfte es noch möglich sein, die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Körper zu verbessern. Denkbar wären in diesem Zusammenhang folgende Änderungen gegenüber dem in der vorliegenden Arbeit gültigen Herstellungsprozess:

- Aktivierung des feindispersen Rohschlammes im Schwebезustand. Dadurch könnten die Aktivierungstemperatur noch herabgesetzt werden und die Mineralneubildungen auf einem Minimum gehalten werden.
- Verkürzung der Hydratationszeit bzw. Herabsetzung der Hydratationstemperatur für die Materialmischungen, die gepresst werden. Die Hydratationszeit von 4 1/2 Stunden bei 50°C wurde in Anlehnung an die industrielle Praxis gewählt. Da aber das freie CaO in den aktivierten Kiesschlämmen tiefer gebrannt ist als das Handelsprodukt Branntkalk, dürfte seine Hydratationszeit entsprechend kürzer sein. Durch die Verkürzung der Hydratationszeit oder die Herabsetzung der Hydratationstemperatur könnte die frühzeitige hydraulische Härtung und demzufolge die Verdichtung der Reaktionsmasse vor der hydrothermalen Härtung reduziert werden. Zu erwarten wäre dadurch ein verbesserter Reaktionsablauf während der hydrothermalen Härtung.
- Optimalisierte Autoklavbehandlung in Funktion der mineralogischen Zusammensetzung der aktivierten Kiesschlämme.

4.2 VERWENDUNG VON KIESSCHLAMM IM ZIEGELEITECHNISCHEN VERFAHREN

Das Aktivierungsverfahren ist, ziegeleitechnisch gesehen, ein sehr kurzer und unvollständiger Brand. Im Verlaufe der vorliegenden Studie stellte sich immer wieder die Frage des Verhaltens von Kiesschlamm bei einem längeren Brand mit Temperaturen um 1000°C und der Verwertungsmöglichkeiten dieses Abfallstoffes als Ziegeleirohstoff. Basierend auf den Kiesschlammanalysen und Brennversuchen mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera wird nachfolgend eine erste Beurteilung dieser Verwertungsmöglichkeit vorgenommen.

Bedeutung der Karbonate im ziegeleitechnischen Verfahren

Eine gezielte Verwendung von Kiesschlamm in der Ziegelindustrie bedingt sehr genaue Kenntnisse über die Technologie der Grobkeramik und über die Mineralreaktionen, die sich während der Fabrikation abspielen und die Qualität des Endproduktes entscheidend beeinflussen können. In diesem Zusammenhang spielt der Karbonatgehalt des Rohstoffes eine entscheidende Rolle. Da die Kiesschlämme allgemein sehr karbonatreich sind, erscheint es notwendig, zuerst die Bedeutung der Karbonate (Kalk) für die Qualität der gebrannten Baustoffe zu besprechen.

Die Rolle des Kalkes im grobkeramischen Herstellungsprozess wurde in der Fachliteratur bis jetzt oft negativ gewichtet, so dass heute noch kalkfreie, rotbrennende Tone als qualitativ besser beurteilt werden als die kalkhaltigen, hellfarbig brennenden Tonsorten. In Unkenntnis der komplexen Reaktionen, die sich in einem Mineralgemisch während der Fabrikation abspielen, wurden viele Qualitätsstörungen, wie Kalktreiber, Ausblühungen, geringe Druckfestigkeit, hohes Saugvermögen, spezifisch dem Kalk zugeschrieben. Dabei wurde oft übersehen, dass nicht der Kalk als solcher schädlich ist, sondern das während des Brandes nicht völlig von den Silikaten gebundene CaO. Die Störungen lassen sich vielmehr auf Anwendungsfehler, wie ungünstige Zusammensetzung der Rohmaterialmischung, ungenügende Zerkleinerung und Aufbereitung sowie nicht optimale Brennbedingungen, zurückführen.

Die schweizerische Ziegelindustrie verwendet fast ausschliesslich kalkhaltige bis kalkreiche Rohstoffkomponenten, wobei über die Hälfte der abgebauten Rohstoffvorkommen Molassesedimente sind (PETERS, MUMENTHALER, JENNI, 1972). In diesen Rohstoffen liegen die Karbonate vorwiegend in *feinverteilter Form* vor. Während des Brandes entsteht aus den Karbonaten zuerst CaO, welches ab 850 – 900°C mit den Silikaten, vor allem mit den Tonmineralien, reagiert. Dabei entstehen die folgenden Mineralneubildungen: Gehlenit $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, Wollastonit $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, Anorthit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$, Diopsid $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$, Sanidin $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$ (PETERS und JENNI, 1973).

Nach den Untersuchungserkenntnissen der letzten Jahre kann die Anwesenheit von feinverteiltem Kalk in Ziegeleirohstoffen als ein Vorteil in bezug auf die Endqualität der gebrannten Baustoffe betrachtet werden. Diese positive Wirkung kommt aber nur dann zur Geltung, wenn der Kalk feinverteilt ist und genügend Tonmineralien als Reaktionspartner in der Mischung vorliegen sowie bei optimalen Brennbedingungen. Der Kalk als aktives Magerungsmittel übt eine sehr wichtige, stabilisierende und mineralisierende Funktion aus (PETERS und MUMENTHALER, 1977). Bei der Verpressung wirkt Kalk als Magerungsmittel und reduziert dadurch die Anisotropie der Scherbenstruktur.

Während des Brennprozesses wirkt der Kalk als Mineralisator; die daraus entstehenden Mineralneubildungen ergeben einen homogenen, stabilen Scherben von hoher Festigkeit. Dadurch werden eine Reihe von Eigenschaften verbessert: Feuerstandfestigkeit des Brenngutes, Druckfestigkeit, Frostwiderstandsfestigkeit und Stabilität des gebrannten Scherbens (PETERS und IBERG, 1978).

Durch die Umsetzungsreaktionen mit dem Kalk wird der Quarzanteil im Scherben deutlich herabgesetzt. Die Gefahr von Kühlrissen, die während der Abkühlung durch die Volumenänderung des Quarzes bei 573°C eingeleitet werden, wird dadurch vermindert (IBERG, 1971).

Bei der CO_2 -Abspaltung der Karbonate und durch die Reaktion des CaO mit den umgebenden Silikaten entstehen runde Poren, die im Gegensatz zu Kapillaren die Frostwiderstandsfestigkeit des Scherbens günstig beeinflussen.

Die Mineralneubildungen bauen Elemente wie Magnesium, Kalium und Natrium ein, die sonst im amorphen Anteil, worin sie durch Wasser leicht herausgelöst werden können, vorhanden sind. Die Ausblühneigung wird damit stark herabgesetzt (IBERG, PETERS und MUMENTHALER, 1972).

Die technologische Bedeutung des feinverteilten Kalkes war offensichtlich den Römern bekannt. Sie verwendeten für die Herstellung von hochwertigen Gefäßen (Terra Sigillata) geschlemmte Rohstoffe mit einem Karbonatgehalt von ca. 20 bis 25 % (KUEPFER und MAGGETTI, 1978).

Verwendung von Kiesschlamm als Ziegeleirohstoff

Die Kiesschlämme können ziegeleitechnisch als „magere“, kalkreiche Lehme qualifiziert werden. Solche tonmineralienarme und kalkreiche Rohstoffe sind als Hauptkomponente für die Produktion von hochwertigen, gebrannten Baustoffen kaum brauchbar. Der Grund dafür liegt in erster Linie in einem zu kleinen Tonmineraliengehalt verbunden mit einem zu hohen Karbonatgehalt. Die Kiesschlämme unterscheiden sich deutlich von schweizerischen Ziegeleimischungen im Al_2O_3 - und CaO -Gehalt (Fig. 45).

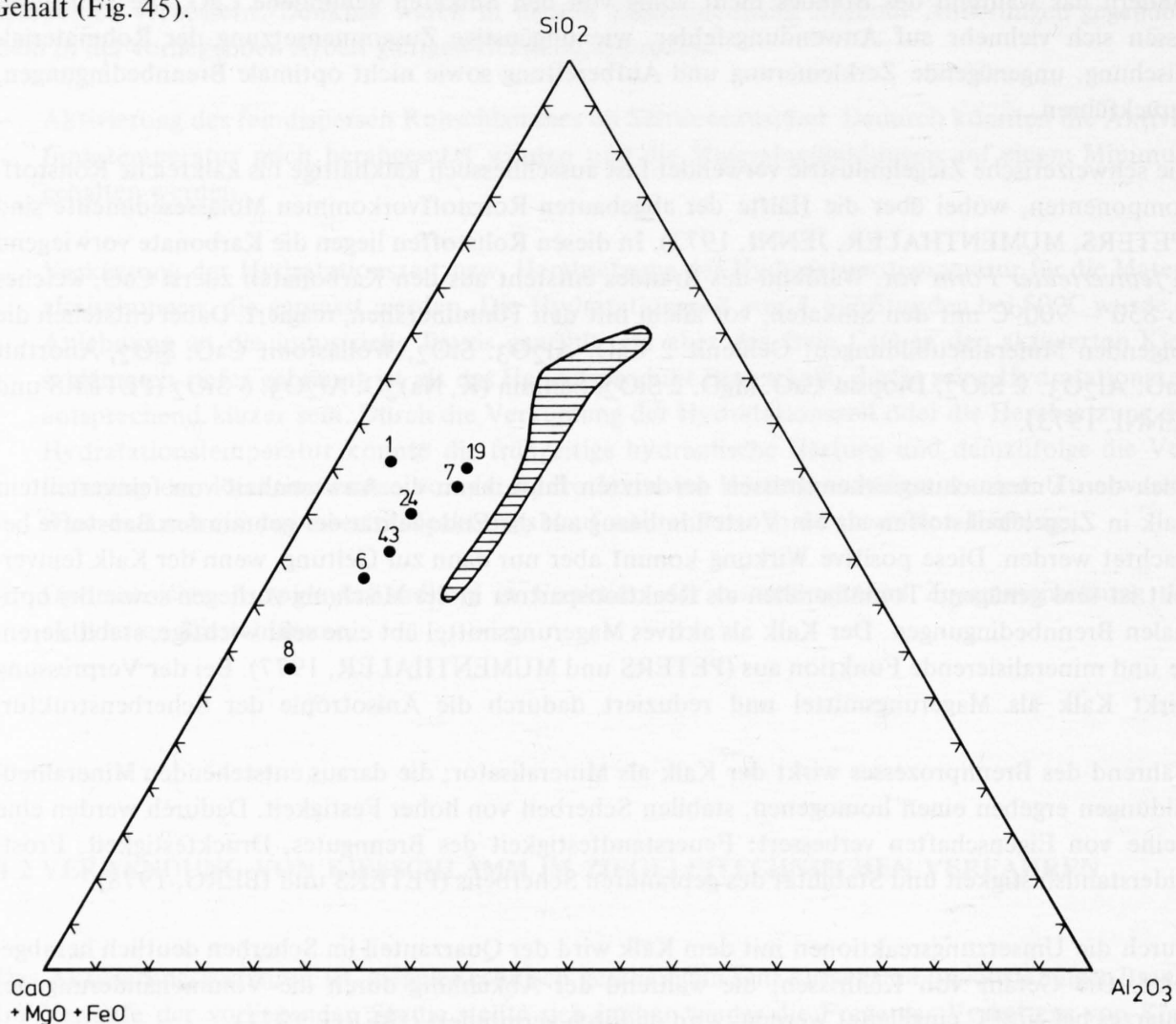


Fig. 45

Darstellung der chemischen Zusammensetzung von 7 Kiesschlammtypen im Konzentrationsdreieck $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}$ (Punkte). Als Vergleich dazu ist der Zusammensetzungsbereich von einigen schweizerischen Ziegeleimischungen angegeben (schraffierte Fläche, nach PETERS und JENNI, 1973).

Versuche mit der Heizkamera haben gezeigt, dass in allen Kiesschlammtypen bis zu einer Brenntemperatur von 1050°C noch CaO, z.T. MgO und kalkreiche, instabile Neubildungsphasen vorhanden sind. (Fig. 46).

Inwieweit durch einen einfachen Trennvorgang, zum Beispiel Sedimentationsvorgänge im Schlammweiher, eine Anreicherung des Tonmineralienanteils noch durchführbar ist, bleibt abzuklären. Dadurch wäre es eventuell möglich, gewisse nicht allzu kalkreiche Kiesschlämme (wie zum Beispiel die Nrn. 7 und 19) als Hauptkomponenten einzusetzen.

Tonreiche, kalkfreie bzw. kalkarme Ziegeleirohstoffe besitzen neben sehr wertvollen Eigenschaften, wie ausgezeichnete Verformbarkeit und Bindefähigkeit, auch eine Reihe von negativen Charakteristiken, wie Trocknungsempfindlichkeit, Riss- und Texturanfälligkeit, niedrige Feuerstandfestigkeit. Diese Nachteile können nur durch den Zusatz von Magerungskomponenten korrigiert werden. Die Kiesschlämme, die vorwiegend „Magerungsmineralien“ wie Quarz, Feldspäte und Karbonate enthalten, sind grundsätzlich geeignet, diese Magerungsfunktion zu übernehmen. Zu der rein physikalischen Wirkung der Magerungsmineralien bei der Formgebung und der Trocknung dürfte die mineralisierende Funktion des Kalkes während des Brandes einen grossen Einfluss auf die Endprodukteigenschaften ausüben. Wichtig dabei ist die richtige Auswahl und Dosierung des Kiesschlammes in Funktion der Zusammensetzung und der Eigenschaften der „fetten“ Hauptkomponente. Bei diesem Problem ist von Fall zu Fall eine Eignungsbeurteilung vorzunehmen, am besten über chemisch-mineralogische Analysen, technologische Laborversuche und schliesslich Fabrikationsversuche im Werk.

Da der grobkörnige Kalk ziegeleitechnisch sehr gefährlich ist (Kalktreiber, Ausblühungen), dürfen die Kiesschlämme, die als Magerungskomponente in Frage kommen, die obere Korngrenze von 0.2 mm nicht überschreiten. Einige Siebungen bei 0.2 mm haben gezeigt, dass Kiesschlämme im allgemeinen nur sehr geringe Anteile >0.2 mm enthalten. Größere Anteile in Kiesschlämmen konnten jedoch immer wieder beobachtet werden, so dass bei einem allfälligen Kiesschlammeinsatz auf jeden Fall eine regelmässige Kontrolle des Überkorns >0.2 mm vorzunehmen wäre.

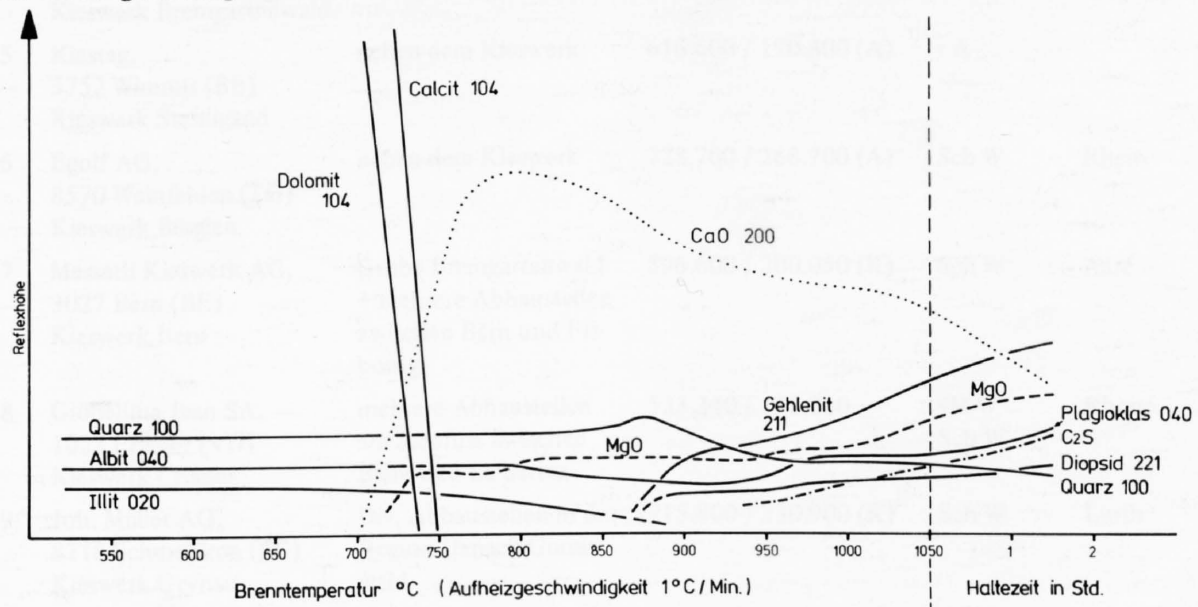


Fig. 46

Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen während des Brennens vom Kiesschlamm Nr. 6. Aufnahme mit der Röntgendiffraktometer-Heizkamera.

5. Schlussbemerkungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der Kiesschlamm, als feindisperses Gemisch von Silikaten und Karbonaten, einen potentiellen, interessanten Rohstoff darstellt, sowohl für die Produktion von hydrothermalgehärteten Baustoffen, als auch für grobkeramische Produkte. In beiden Anwendungsbereichen bilden aber genaue Kenntnisse über die mineralogische Zusammensetzung der Rohmaterialkomponenten und über die sich während der Härtevorgänge abspielenden Umsetzungsreaktionen die Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz von Kiesschlamm.

Bei den hydrothermalen Härtingsversuchen von aktivierten Kiesschlammern haben sich grundsätzlich zwei Tendenzen in Funktion des Tonmineraliengehaltes der Rohschlämme abgezeichnet. Die Härtung von tonmineralienarmen Kiesschlammern basiert auf der klassischen hydrothermalen Reaktion zwischen Quarz und CaO bzw. Ca(OH)_2 , wie sie bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen erfolgt. Aktivierte, tonmineralienreiche Kiesschlammern zeigen dagegen sowohl bei der Hydatisierung (hydraulische Aktivität), als auch bei der hydrothermalen Härtung ein viel komplexeres Verhalten, das auf Grund der wenigen durchgeführten Versuche noch zuwenig überblickbar ist. Zweifellos bestehen in diesem Gebiet sowie in anderen technologischen Bereichen noch interessante Verwertungsmöglichkeiten für Kiesschlammern, die Gegenstand von weiteren Untersuchungen sein müssten.

ANHANG 1:

Probeentnahme.

Verzeichnis der Kieswerke und der Rohmaterialvorkommen

Abkürzungen

Formation und Alter

M Moräne
vM verschwemmte Moräne
Sch Schotter
VSch Vorstossschotter
RSch Rückzugsschotter
r A rezente Alluvionen

W Würm
R - W Riss-Würm
R Riss

Ablagerungsgebiet (Ag)

M Mittelland / Molasse
VA Voralpen-Alpen
J Jura

Nr.	Unternehmung Kieswerk	Rohmaterialabbau- stelle	Koordinaten – der Abbau- stelle (A) – des Kieswerkes (K)	Formation und Alter	Gletscher	Ag
1	Hard AG, 8604 Volketswil (ZH) Kieswerk Volketswil	mehrere Abbau- stellen in einem Umkreis von ca. 5 km	694.850 / 248.700 (K)	Sch W M W	Linth	M
2	Kies AG Aaretal, 3117 Kiesen (BE) Kieswerk Bümberg	neben dem Kieswerk	611.240 / 183.800 (A)	Sch W	Aare	M
3	Kieswerk Trummer + Cie, 3716 Kandergrund (BE) Kieswerk Kandergrund	Kiesgewinnung aus der Kander	616.550 / 157.200 (K)	r A		VA
4	B. + P. Künti AG, 3072 Ostermundigen (BE) Kieswerk Bremgartenwald	mehrere Abbau- stellen	598.700 / 201.900 (K)	Sch W	Aare	M
5	Kiestag, 3752 Wimmis (BE) Kieswerk Steinigand	neben dem Kieswerk	616.600 / 170.300 (A)	r A		VA
6	Egolf AG, 8570 Weinfelden (TG) Kieswerk Bürglen	neben dem Kieswerk	728.700 / 268.700 (A)	Sch W	Rhein	M
7	Messerli Kieswerk AG, 3027 Bern (BE) Kieswerk Bern	Grube Bremgartenwald + mehrere Abbau- stellen zwischen Bern und Fri- bourg	596.600 / 200.050 (K)	Sch W	Aare	M
8	Giobellina Jean SA, 1023 Crissier (VD) Kieswerk Crissier	mehrere Abbau- stellen am Jura- fuss zwischen Bière und La Sarraz	533.340 / 155.280	vM W Sch W	Rhone	J
9	Joh. Müller AG, 8716 Schmerikon (SG) Kieswerk Grynau	Div. Abbau- stellen in der Region Uznach-Gomis- wald	715.800 / 230.900 (K)	Sch W	Linth	M
10	Kies AG Turbenthal, 8494 Bauma (ZH) Kieswerk Saland	Grube zwischen Schal- chen und Wila	758.000 / 251.250 (A)	Sch W	Linth / Rhein	M

Nr.	Unternehmung Kieswerk	Rohmaterialabbau- stelle	Koordinaten — der Abbau- stelle (A) — des Kieswerkes (K)	Formation und Alter	Gletscher	Ag
11	Tschümperlin A. AG, 6403 Küsnacht a. Rigi (LU) Kieswerk Küsnacht	neben dem Kieswerk	676.300 / 214.550 (A)	Sch W	Reuss	M
12	Sand AG Neuheim 6345 Neuheim (ZG) Kieswerk Neuheim	neben dem Kieswerk	687.000 / 229.000 (A)	Sch W M W	Linth / Reuss	M
13	Kibag AG, 8038 Zürich Kieswerk Bethlehem (ZG)	neben dem Kieswerk	685.600 / 225.300 (A)	Sch W	Linth / Reuss	M
14	Kies AG Wil, 8196 Wil (ZH) Kieswerk Wil	neben dem Kieswerk	681.500 / 272.150 (A)	Sch W	Rhein	M
15	Holderbank Kies u. Beton AG, 8194 Hüntwangen (ZH) Kieswerk Hüntwangen	neben dem Kieswerk	680.200 / 271.350 (A)	Sch W	Rhein	M
16	Toggenburger AG, 8400 Winterthur (ZH) Kieswerk Glattfelden	neben dem Kieswerk	678.300 / 268.500 (A)	Sch W	Rhein	M
17	Weiacher Kies AG, 8433 Weiach (ZH) Kieswerk Weiach	neben dem Kieswerk	676.200 / 269.000 (A)	Sch W	Rhein	M
19	Iff AG, 4704 Niederbipp (BE) Kieswerk Niederbipp	neben dem Kieswerk	620.800 / 233.800 (A)	Sch W	Rhone / Aare	M
21	F. Berner-Iberg AG, 5102 Ruppertswil (AG) Kieswerk Ruppertswil	Div. Abbau- stellen in der näheren Umgebung des Kieswerkes	652.900 / 250.800 (K)	Sch W	Reuss	M
22	H. Keiser, Kies- u. Sandw. AG 5033 Buchs (AG) Kieswerk Buchs	neben dem Kieswerk	649.800 / 248.900 (A)	Sch W	Reuss	M
23	Kieswerk Baumgartner AG 4353 Leibstadt (AG) Kieswerk Leibstadt	neben dem Kieswerk	656.700 / 272.700 (A)	Sch W	Rhein	J
24	Schwarb AG Kieswerke 4332 Münchwilen (AG) Kieswerk Wallbach	neben dem Kieswerk	634.250 / 267.200 (A)	Sch W	Rhein	J
25	Comolli AG, 5620 Bremgarten (AG) Kieswerk Bremgarten	Div. Abbau- stellen ca. 2 km NE vom Werk	667.500 / 244.750 (K)	R Sch W	Reuss	M
26	Kieswerk O. Notter AG, 5649 Stetten (AG) Kieswerk Stetten	neben dem Kieswerk	666.000 / 250.100 (A)	VSch W M W	Reuss	M

Nr.	Unternehmung Kieswerk	Rohmaterialabbau- stelle	Koordinaten – der Abbaustelle (A) – des Kieswerkes (K)	Formation und Alter	Gletscher	Ag
28	K. Meyer-Spinnler AG, 4132 MuttENZ (BL) Kieswerk MuttENZ	neben dem Kieswerk	616.900 / 264.100 (A)	Sch W	Rhein	J
29	E. Frey AG, 4303 Kaiseraugst (AG) Kieswerk Rinau	neben dem Kieswerk	622.100 / 265.500 (A)	Sch W	Rhein	J
30	Kieswerk Hard AG, 4303 Kaiseraugst (AG) Kieswerk Hardfeld	neben dem Kieswerk	624.000 / 265.700 (A)	Sch W	Rhein	J
31	B. Kästli + Söhne, 3072 Ostermündigen (BE) Kieswerk Rubigen	neben dem Kieswerk	607.600 / 195.000 (A)	VSch W	Aare	M
32	A. Bangerter + Cie. AG, 3250 Lyss (BE) Kieswerk Lyss	neben dem Kieswerk	590.400 / 215.050 (A)	Sch W	Rhone / Aare	M
33	Biedermann AG, 2553 Safnern (BE) Kieswerk Safnern	neben dem Kieswerk	591.150 / 223.100 (A)	Sch R	Rhone / Aare	M
34	Kieswerk Hauser AG, 5243 Mülligen (AG) Kieswerk Mülligen	neben dem Kieswerk	660.700 / 263.850 (A)	Sch W	Reuss	J-M
35	Kieswerk Siggenthal AG, 5301 Siggenthal- Station (AG) Kieswerk Siggenthal	Villigerfeld	658.850 / 262.900 (A)	Sch W	Reuss / Linth	J
36	Kieswerk Untervaz AG, 7204 Untervaz (GR) Kieswerk Untervaz	ca. 1 km nördlich vom Kieswerk, im Grund- wasser	761.000 / 199.100 (A)	r A		VA
38	Kieswerk Boningen AG, 4618 Boningen-Olten (SO) Kieswerk Boningen	neben dem Kieswerk	631.200 / 239.000 (A)	Sch W	Rhone / Aare	M-J
39	ABAG, 9533 Kirchberg (SG) Kieswerk am Altbach	neben dem Kieswerk	720.200 / 253.500 (A)	Sch W-M W	Rhein	M
40	Grob, Kies u. Transport AG, 9630 Wattwil (SG) Kieswerk Bütschwil	mehrere Abbaustellen in einem Umkreis von ca. 20 km	723.800 / 248.500 (K)	Sch W	Rhein	M
41	Kies AG Turbenthal, 8494 Bauma (ZH) Kieswerk Gossau	neben dem Kieswerk	699.500 / 241.000 (A)	Sch W	Linth	M
43	Sables et Gravieres Tuffière Losinger SA, 1701 Fribourg Kieswerk Tuffière	neben dem Kieswerk	573.500 / 177.700 (A)	Sch R-W	Saane	M

Nr.	Unternehmung Kieswerk	Rohmaterialabbaustelle	Koordinaten – der Abbaustelle (A) – des Kieswerkes (K)	Formation und Alter	Gletscher	Ag
44	Bardogrades, 1257 Bardonnex (GE) Kieswerk Bardonnex	neben dem Kieswerk	496.400 / 111.450 (A)	Sch W	Rhone	M
45	Gravière Moret, 1202 Genève (GE) Kieswerk Peney	neben dem Kieswerk	492.800 / 117.000 (A)	r A	Rhone	M
46	Gravière Claie-aux- Moines SA, 1073 Savigny (VD) Kieswerk Claie-aux-Moines	neben dem Kieswerk	544.000 / 154.450 (A)	Sch W	Rhone	M
47	Gravière Cantonale, 1049 Bioley-Orjulaz (VD) Kieswerk Bioley-Orjulaz	neben dem Kieswerk	534.850 / 163.600 (A)	Sch W	Rhone	M
48	F. Blaser, 3415 Hasle-Rüegsau (BE) Kieswerk Hasle	neben dem Kieswerk	616.000 / 206.700 (A)	Sch W	Aare	M
49	P. Fanger, 6072 Sachseln (OW) Kieswerk Sachseln	Div. Abbaustellen in der näheren Umgebung des Kieswerkes	657.300 / 189.200 (K)	r A		VA
50	A. Gerschwiler + Co. AG, 9403 Goldach (SG) Kieswerk Goldach	neben dem Werk und in Amriswil	752.800 / 261.100 (A)	M W	Rhein	M
51	Agir AG, 8913 Ottenbach (ZH) Kieswerk Obfelden	neben dem Werk	673.750 / 233.400 (A)	Sch W	Reuss	M
53	Janser, Kies-u.Betonw.AG 8856 Tuggen (SZ) Kieswerk Girendorf	neben dem Werk	712.000 / 228.500 (A)	Sch W	Linth	M
54	A. + W. Kalberer, 6330 Cham (ZG) Kieswerk Oberwil	neben dem Werk	677.700 / 229.500 (A)	Sch W	Reuss	M
55	Kies AG St. Gallen 9014 St. Gallen (SG) Kieswerk Niederbüren	neben dem Kieswerk	733.800 / 258.700 (A)	Sch W	Rhein	M
56	Kies- u. Sandwerk Hüs wil 6152 Hüs wil (LU) Kieswerk Hüs wil	neben dem Kieswerk	635.600 / 218.900 (A)	Sch W	Reuss	M
57	Kieswerk Calanda AG, 7000 Chur (GR) Kieswerk Reichenau	neben dem Kieswerk	750.800 / 187.600 (A)	r A		VA
58	Kieswerk Solenberg AG 8200 Schaffhausen (SH) Kieswerk Solenberg	neben dem Kieswerk	692.300 / 285.400 (A)	Sch W	Rhein	M
59	Kieswerk Tägerhard AG 5430 Wettingen (AG) Kieswerk Tägerhard	neben dem Kieswerk	667.800 / 256.750 (A)	Sch W	Linth / Reuss	M

Nr.	Unternehmung Kieswerk	Rohmaterialabbaustelle	Koordinaten – der Abbaustelle (A) – des Kieswerkes (K)	Formation und Alter	Gletscher	Ag
60	Marti AG, 4500 Solothurn (SO) Kieswerk Walliswil	neben dem Kieswerk	618.600 / 231.900 (A)	Sch W	Rhone / Aare	M
61	S. Müller, Betonwerke 6211 Rickenbach (LU)	mehrere Abbaustellen in der näheren Umgebung	652.700 / 233.100 (K)	Sch W	Reuss	M
62	Niederberger AG, 6370 Stans (NW) Kieswerk Ennerberg	neben dem Kieswerk	667.700 / 201.300 (A)	Sch W	Reuss	VA
63	Gebr. Risi AG, 6317 Oberwil-Zug (ZG) Kieswerk Neuheim	neben dem Kieswerk	686.000 / 229.750 (A)	Sch W-M W	Linth / Reuss	M
64	Agrécons, Luini + Chabod AG 1800 Vevey (VD) Kieswerk Roche	Diverse Abbaustellen in der Rhoneebene zwischen Ollon und Bex	561.950 / 132.650 (K)	r A		VA
65	Toggenburger AG, 8404 Winterthur (ZH) Kieswerk Seen	Aushubmaterial u. div. Abbaustellen der Region Winterthur	700.000 / 259.450 (K)	Sch W-M W	Rhein	M
66	H. Wellauer AG, 8500 Frauenfeld (TG) Kieswerk Egghof	neben dem Kieswerk	709.900 / 262.700 (A)	Sch W	Rhein	M
67	Granges, Guérin, Roduit + Cie 1926 Branson-Fully (VS) Kieswerk Branson	aus der Rhone, neben dem Kieswerk	572.500 / 108.000 (A)	r A		VA
69	F. Lötscher AG, 6014 Littau (LU) Kieswerk Ballwil	neben dem Kieswerk	667.300 / 222.400 (A)	Sch W	Reuss	M
70	Gravière d'Agiez SA, Luini + Chabod, 1800 Vevey (VD) Kieswerk Agiez	neben dem Kieswerk	529.100 / 175.200 (A)	v M W	Rhone	J
71	Kies AG Schwarzenbach/ Salen 9248 Schwarzenbach (SG) Kieswerk Salen	neben dem Kieswerk	722.800 / 256.500 (A)	Sch W	Rhein	M
72	Kigro AG, 6022 Grosswangen (LU)	Div. Abbaustellen in der Umgebung von Gettnau	645.100 / 221.600 (K)	Sch W	Reuss	M

ANHANG 2:

Granulometrische und mineralogische Zusammensetzung der Kiesschlammproben

Probe-Nr.	Kornverteilung in Gew. %			Mineralien in Gew. %									
	Tonfraktion < 0.002 mm	Schlufffraktion 0.002-0.020 mm	Sandfraktion 0.020 mm >	Calcit	Dolomit	Quarz	Albit	K-Feldspat	Illit	Chlorit	Montmorillonit	Kaolinit	Diverse Tonminerale
1	14.9	34.9	50.2	32.5	9.0	32.5	5	5	6	3	1	-	-
2	21.9	54.6	23.5	29.7	0.9	21.9	9	< 1	15	4	1	-	-
3	10.8	52.9	36.3	40.5	1.1	24.3	3	1	10	2	< 1	-	Stilpnomelan
4	32.9	53.0	14.1	27.9	1.3	22.3	9	5	24	4	3	-	-
5	11.9	41.9	46.2	33.7	2.2	25.4	6	5	13	2	1	-	-
6	25.3	40.1	34.6	26.3	25.2	16.0	7	4	10	2	6	2	-
7	27.1	43.5	29.4	25.5	2.0	23.3	9	4	24	5	2	-	-
8	31.4	50.5	18.1	50.9	1.7	10.7	5	1	15	2	10	3	-
9	48.4	46.9	4.7	27.3	3.7	15.6	8	1	35	3	2	1	-
10	23.2	41.9	34.9	34.1	20.6	17.8	7	1	8	3	3	2	-
11	30.7	31.4	37.9	23.0	< 1	19.2	15	5	23	3	2	3	-
12	22.4	33.7	43.9	35.5	7.3	24.6	10	5	10	2	1	2	-
13	25.1	35.1	39.8	34.6	7.9	21.3	10	3	15	2	2	1	-
14	26.0	43.3	30.7	24.6	18.4	17.4	10	4	10	2	6	2	-
15	25.9	46.8	27.3	31.4	14.7	20.2	10	3	10	3	4	2	-
16	23.9	49.4	26.7	37.4	11.8	23.1	8	3	7	2	5	1	-
17	26.4	41.4	32.2	26.8	15.1	22.7	7	4	10	3	6	2	-
19	27.8	46.7	25.5	25.2	7.9	23.4	7	3	18	6	6	-	-
21	27.6	32.6	39.8	25.3	13.0	23.7	8	6	15	9	6	-	-
22	34.0	37.9	28.1	33.3	2.6	21.9	7	6	14	7	5	-	-
23	20.3	37.0	42.7	24.9	17.3	22.8	11	6	10	4	1	2	Corrensit
24	30.2	28.1	41.7	22.6	10.7	22.6	8	4	18	3	2	6	-
25	23.6	42.7	33.7	26.3	11.4	20.7	7	5	16	5	2	1	-
26	27.7	39.5	32.8	32.6	7.4	22.5	7	8	12	6	3	-	-
28	16.0	36.2	47.8	24.9	15.8	32.5	8	4	7	2	1	1	-
29	16.9	33.6	49.5	21.5	20.8	25.4	13	5	6	2	1	1	-
30	17.4	38.8	43.8	28.6	16.6	23.2	10	4	8	3	2	2	-
31	22.9	48.5	28.6	42.9	2.4	24.6	6	5	13	2	-	-	-
32	16.3	40.1	43.6	38.5	3.5	26.2	13	4	8	2	1	-	-
33	25.6	37.1	37.3	24.0	2.0	30.2	14	6	15	4	2	-	-
34	39.4	29.6	31.0	21.7	4.8	22.9	8	7	18	6	3	3	-
35	25.4	59.8	14.8	21.2	7.4	22.6	9	5	15	7	4	4	-
36	5.9	41.7	52.4	25.6	15.8	28.8	10	6	8	2	-	-	-
38	5.4	8.8	85.8	10.9	3.3	51.9	16	9	3	1	1	-	-
39	20.0	42.7	37.3	34.3	25.2	17.6	6	3	3	2	4	1	-
40	25.1	36.0	38.9	28.9	18.4	19.4	4	3	4	5	6	5	-
41	20.2	38.6	41.2	26.9	16.2	23.2	7	3	10	5	5	1	-
43	29.2	36.6	34.2	43.6	2.0	23.3	5	2	15	5	1	-	-
44	29.8	43.6	26.6	33.2	1.8	23.0	7	2	14	7	4	5	-
45	25.8	42.4	31.8	22.1	3.3	27.7	9	3	18	6	1	-	-
46	37.6	46.6	15.8	29.0	5.5	20.2	5	2	23	9	4	-	-
47	24.0	44.0	32.0	23.9	3.5	25.0	11	4	14	6	5	-	-
48	16.6	18.0	65.4	20.2	5.3	39.1	12	7	10	3	2	-	-
49	20.6	26.4	53.0	27.7	5.9	25.1	5	3	14	4	1	2	Mixed-layer Illit/Montmo- rillonit
50	18.8	37.5	43.7	27.1	28.7	17.1	5	2	8	3	3	2	-
51	31.5	38.8	29.7	32.9	8.3	18.4	8	5	18	5	1	1	-
53	20.3	32.5	47.2	25.2	16.9	16.9	14	2	16	4	-	-	-
54	31.6	33.9	34.5	36.7	6.8	21.1	6	2	15	6	3	1	-
55	26.6	40.6	32.8	25.3	17.3	22.3	7	5	9	4	4	3	-
56	20.6	42.3	37.1	25.6	3.5	23.5	9	5	15	8	7	-	-
57	9.2	33.4	57.4	21.3	3.7	27.3	14	4	15	4	-	-	-
58	21.0	30.0	49.0	26.5	14.0	26.5	6	5	10	4	4	2	-
59	41.2	40.5	18.3	28.1	8.1	17.9	7	5	20	6	3	2	-
60	24.2	37.7	38.1	31.6	3.1	28.6	11	6	10	4	2	-	-
61	26.4	32.8	40.8	35.5	2.2	22.4	7	5	17	4	4	-	-
62	24.4	46.6	29.0	43.2	2.4	17.2	7	5	17	3	-	-	-
63	43.4	39.4	17.2	29.6	5.0	22.0	6	2	18	6	4	3	-
64	22.6	38.6	38.8	43.3	2.4	20.9	6	5	13	2	-	-	Mixed-layer Illit/Chlorit
65	49.3	30.6	20.1	28.1	8.3	15.8	5	2	13	10	8	6	-
66	20.3	32.5	47.2	28.3	19.9	22.7	5	3	7	3	4	2	-
67	5.9	23.9	70.2	12.6	1.3	27.7	15	6	5	1	-	-	-
69	34.0	37.2	28.8	38.9	3.1	19.9	8	7	15	3	2	1	-
70	30.0	37.4	32.6	42.6	2.4	19.8	6	6	10	3	5	3	-
71	17.2	28.8	54.0	30.3	14.7	26.4	5	6	4	3	5	3	-
72	10.8	33.0	56.2	30.5	7.0	27.1	9	3	10	4	6	-	-

LITERATURVERZEICHNIS

- VAN AARDT, J.H.P., VISSER, S. (1977): Formation of Hydrogarnets: Calcium Hydroxide attack on Clays and Feldspars. *Cement and Concr. Res.*, 7, 39 – 44.
- CHONÉ, K. (1973): Entwicklung bei der Brantkalk-Herstellung und deren Bedeutung für die Kalksandstein- und Porenbeton-Erzeugung. *Proc. 3 rd Int. Symp. on Autoclaved Calcium Silicate Buildings Products*, Dutch Sticing Research Centrum, Kalksandsteinindustrie, Utrecht, Paper 4.3
- COLE, W.F., KROONE, B. (1959): Carbonate Minerals in Hydrated Protland Cement, *Nature*, B.A. 57.
- COLDREY, J.M., PURTON, M.J. (1968): Application of Thermal Analysis in Investigations on Calcium Silicates Bricks. *J. appl. Chem.*, Vol. 18, 353 – 360.
- DAVE, N.G., MASOOD, I. (1978): Untersuchungen über die drucklose Hydratisierung von dolomitischen Kalken. *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 8, 404 – 407.
- GASSER, U., NABHOLZ, W. (1969): Zur Sedimentologie der Sandfraktion im Pleistozän des schweizerischen Mittellandes. *Eclogae geol. Helv.*, 62/2, 467 – 516.
- GARD, J.A., TAYLOR, H.F.W. (1976): Calcium Silicate Hydrate (II) („C-S-H (II)“). *Cement and Concr. Res.*, 6, 667 – 678.
- GLENN, G.R. (1967): X-Ray Studies of Lime-Bentonite Reaction Products. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 6, 312 – 316.
- GUNDLACH, H. (1973): Dampfgehärtete Baustoffe. *Bauverlag GmbH*, Wiesbaden und Berlin.
- GUNDLACH, H., HOERSTER, E., RADERMACHER, G. (1969): Der Einfluss der Reaktionsraumgrösse bei der Hydrothermalsynthese der Calciumsilikathydrate. *Tonind. Ztg.*, 93, 3, 107 – 114.
- HAHN, C. (1969): Mineralogisch-sedimentpetrographische Untersuchungen an den Flussbettsanden im Einzugsbereich des Alpenrheins. *Eclogae geol. Helv.*, 62/1, 227 – 278.
- HALLER, P., KOLLBRUNNER, C.F., IBERG, R. (1969): Aktivierter Ton (Röstton-Verfahren), *Inst. für bauwissenschaftliche Forschung*, Zürich.
- HEUGEL, W., PETERS, Tj. (1978): Kontinuierliche Verfolgung der Mineralreaktionen bei der hydrothermalen Härtung mit einem Autoklavzusatz zum Diffraktometer. *Abhandlungen des Int. Kalksandstein-Symposiums 1978 in Karlsruhe*. Bundesverband der Kalksandsteinindustrie, Hannover.
- IBERG, R. (1971): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton. *Tonind. Ztg.*, 95, 3, 79 – 81.
- IBERG, R., PETERS, Tj., MUMENTHALER, Th. (1972): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton, *Tonind. Ztg.*, 96, 2, 34 – 37.
- JENNY, V., DE QUERVAIN, F. (1960, 1961): Untersuchungen von Kalk- und Dolomitgehalt an Sanden quartärer Ablagerungen der Nordostschweiz, *Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie*, Kl. Mitt. Nr. 21 und Nr. 24.
- KALOUSEK, G.L. (1976): CSH (I) – Binder of Potentially Superior Strength. *Cement and Concr. Res.*, 6, 417 – 418.
- KROENERT, W., WETZEL, K. (1972): Reaktionen von Erdalkalihydroxiden mit Tonmineralien. *Ziegelindustrie*, H. 10, 468 – 471, H. 11, 524 – 527, H. 12, 562 – 567.
- KUEPFER, Th., MAGGETTI, M. (1978): Die Terra Sigillata von La Péniche (Vidy/Lausanne). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 58, 189 – 212.
- MACKENZIE, R.C. (1970): *Differential Thermal Analysis*. Academic Press, London and New York
- MAJUMDAR, A.J., ROY, R. (1956): The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 12, 434 – 442.
- MIDGLEY, H.G. (1979): The Determination of Calcium Hydroxide in Set Portland Cements. *Cement and Concr. Res.*, 9, 77 – 82.
- MUMENTHALER, Th., PETERS, Tj. (1977): Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von reinem Quarzsand und einem fluvio-glazialen Sand aus dem schweizerischen Mittelland bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen. *Beitr. Geol. Schweiz, Geotech. Serie*, 47.
- MOREL, R. (1978): *Géologie du massif du Niremont et de ses abords (Préalpes romandes)*, Thèse, Institut de Géologie de l'Université de Fribourg.
- OBST, K.-H., MUENCHBERG, W., RAEHDER, M. (1978): Zur Erzeugung von aktivem Brantkalk. *Zement-Kalk-Gips*, 8, 373 – 385.
- PERSOZ, F., REMANE, J. (1976): Minéralogie et géochimie des formations à la limite Jurassique – Crétacé dans le Jura et le Bassin vocontien. *Eclogae geol. Helv.*, 69/1, 1 – 38.
- PETERS, Tj. (1962): Tonmineralogische Untersuchungen an Opalinuston und einem Oxfordienprofil im Schweizer Jura. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 42/2, 359 – 380.
- PETERS, Tj. (1964): Tonmineralogische Untersuchungen an einem Keuper-Lias-Profil im Schweizer Jura (Frick). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 44/2, 559 – 588.
- PETERS, Tj. (1969a): Mineralogische Untersuchungen an einigen schweizerischen Ziegeleirohstoffen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 49, 391 – 405.
- PETERS, Tj. (1969b): Tonmineralogie einiger Glazialablagerungen im schweizerischen Mittelland. *Eclogae geol. Helv.*, 62/2, 517 – 525.
- PETERS, Tj., MUMENTHALER, Th., JENNI, J.P. (1972): Mineralogische und technologische Untersuchungen an Ziegeltonen aus der Molasse der NE-Schweiz. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 52/2, 331 – 348.

- PETERS, Tj., JENNI, J.P. (1973): Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser., 50.
- PETERS, Tj. MUMENTHALER, Th. (1977): Mineralische Baustoffe – Chance für die Schweiz, Neue Zürcher Zeitung, Forschung und Technik, 3. Aug. 1977.
- PETERS, Tj., IBERG, R. (1978): Mineralogical Changes During Firing of Calcium-Rich Brick Clays. Am. Cer. Soc. Bull., 57/5, 503 – 506.
- PURTON, M.J., COLDREY, J.M. (1969): The Effect of Autoclaving Conditions upon the Composition and Properties of Dense Autoclaved Calcium Silicate Specimens. Proc. 2nd Int. Symp. on Autoclaved Calcium Silicate Buildings Products, Bundesverband Kalksandsteinindustrie e. V., Hannover.
- PURTON, M.J. (1970): Comparison of the Binding Properties of Hydrated Lime and Zement in Brick Manufacture. J. appl. Chem., 20, 293 – 299.
- RAMACHANDRAN, V.S., GARG, S.P., RAI, M. (1969): Hydrothermal Reactions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with Calcined Clay Minerals. Proc. 2nd Int. Symp. on Autoclaved Calcium Silicate Buildings Products, Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V., Hannover.
- ŠAUMAN, Z. (1971): Carbonization of Porous Concrete and its Main Binding Components. Cement and Concr. Res., 1, 645 – 662.
- ŠAUMAN, Z. (1972): Effect of CO_2 on Porous Concrete. Cement and Concr. Res., 2, 541 – 549.
- SCHRAEMLI, W., BECKER, F. (1960): Die Reaktionen zwischen Kalk und Kieselsäure verschiedener Aktivität im Temperaturbereich unter 1100°C . Zement-Kalk-Gips, 6, 265 – 270.
- TALVITIE, N.A. (1951): Determination of Quartz in Presence of Silicates Using Phosphoric Acid. Anal. Chem., 23, 623 – 626.
- TAYLOR, H.F.W. (1964): The Chemistry of Cements. Academic Press, London and New York.
- TURRIZIANI, R. (1954): Prodotti di reazione dell'idrato di calcio con la pozzolana. Ric. Scient., 24, 1709 – 1717.
- TURRIZIANI, R., SCHIPPA, G. (1954): Contributo alla conoscenza di un idrogranato presente nei prodotti di reazione del caolino disidratato con l'idrato di calcio alla temperatura di 50°C . Ric. Scient., 24, 2645 – 2648.
- VERNET, J-P. (1958): Etudes sédimentologiques et pétrographiques des Formations Tertiaires et Quaternaires de la partie occidentale du Plateau suisse. Eclogae geol. Helv., 51/3, 1115 – 1152.
- VERNET, J.-P. (1969): Etude pétrographique des matières en suspension dans le Rhône et ses affluents. Bull. Lab. Géol. Min. Geoph. de l'Univ. de Lausanne, 177.
- VOROBYEV, Kh. S. (1973): New Raw Materials and Methods of Cellular and Dense Autoclaved Concrete Units Production Proc. 3rd. Int. Symp. on Autoclaved Calcium Silicate Buildings Products, Dutch Sticking Research Centrum Kalksandsteinindustrie, Utrecht, Paper 4.7.
- WANG, J.W.H., HANDY, R.L. (1966): Role of MgO in Soil-Lime Stabilization. Highway Research Board, Spezial Rept. 90, 475 – 492.
- WUHRER, J. (1958): Wissenschaftliche und verfahrenstechnische Probleme des Kalkbrennens. Chemie-Ing. Techn., 30/1, 19 – 30.
- ZGRAGGEN, P. (1979): Die Möglichkeit der Verwendung von karbonathaltigen Molassesandsteinen als Rohstoffe für dampfgehärtete Baustoffe. Dissertation, Min. Petr. Inst. der Univ. Bern.