

**Zeitschrift:** Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =  
Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

**Band:** 56 (1976)

**Heft:** 1

**Artikel:** Tobermorit, eine Modellsubstanz für synthetische Kalziumsilikathydrate

**Autor:** Harnik, Avo B. / Harnik, Gorica

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-43681>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 26.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Tobermorit, eine Modells substanz für synthetische Kalziumsilikathydrate

Von *Avo B. Harnik*\*) und *Gorica Harnik*\*\*)

Mit 3 Figuren und 1 Tabelle

## Abstract

Tobermorite,  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a chain silicate mineral, has a triclinic unit cell but can conveniently be described as having a C-centered orthogonal cell ( $D_2^5\text{-C}222_1$ ) with lattice constants  $a_0 = 11.3$ ,  $b_0 = 7.33$ , and  $c_0 = 22.6 \text{ \AA}$  which contains 4 formula units. Tobermorite has become famous in the materials sciences because of its structural relationship with a large group of calcium silicate hydrates representing the hydration products of Portland cement which play an important rôle as binding agents in concrete and other building materials.

Tobermorite minerals found in six countries on three continents are described and new data on their structures are summarized. C-S-H (I) and C-S-H (II) phases are briefly reviewed and scanning electron micrographs of calcium silicate hydrates in a 84 year old concrete are presented.

The apparent contradiction between the fibrous or cylindrical appearance of many of the C-S-H (II) particles and the X-ray evidence pointing to an internal disordered sheet structure // (001) can possibly be explained by assuming that fragments of sheets are rolled up round a main crystallographic axis; in compounds with a structure resembling that of tobermorite, this axis preferably would be the longitudinal axis of the  $[\text{Si}_3\text{O}_9]_x^{6-}$  silicate chains, i.e. the b axis.

## 1. Einleitung

Das Mineral Tobermorit, das zu den Kettensilikaten gehört, erlangte seine Bedeutung für die Materialwissenschaften aufgrund der strukturellen Verwandtschaft mit einer grossen Gruppe von Kalziumsilikathydraten, die Hydratationsprodukte von Portlandzement sind und als Bindemittel unter anderem in Beton eine wichtige Rolle spielen.

---

\*) Dr. Avo B. Harnik, Departement für Materialwissenschaften, Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich (Schweiz).

\*\*\*) Frau Dr. Gorica Harnik, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz).

Beton stellt makroskopisch ein quasi-homogenes, quasi-isotropes System dar, in dem Zuschlagstoffe wie Kies und Sand in einer zusammenhängenden Matrix von Zementstein, der als Bindemittel dient, verteilt sind. Werden die Zuschlagstoffe in erster Näherung als inert angesehen, so ist der Ursprung der meisten noch nicht völlig verstandenen Eigenschaften und Vorgänge im Beton – etwa die im Vergleich zur Druckfestigkeit geringe Zugfestigkeit oder das zeitabhängige Kriechen unter Belastung – in der Bindemittel-Matrix zu suchen.

Diese Matrix, die durch die Reaktion von Zement mit Wasser entsteht, ist auf mikroskopischer und submikroskopischer Stufe ein heterogenes, anisotropes Vielphasensystem. Portlandzement enthält in der Regel folgende Komponenten (ungefähre Anteile<sup>1)</sup>): C<sub>3</sub>S (40–60%), C<sub>2</sub>S (20–40%), C<sub>3</sub>A (5–12%) und C<sub>4</sub>AF (5–12%) sowie als Zusatz Gips (4–6%). Das Abbinden und Verfestigen dieser Mischung mit Wasser geht in verschiedenen Stufen vor sich, die einander auch überlagern können, sodass ein äusserst komplexes Phasengemenge entsteht.

Rund drei Viertel dieses Bindemittels bestehen aus einer Vielzahl verschiedenster Kalziumsilikathydrate, abgekürzt C-S-H (calcium-silicate-hydrate), wo C, S und H allgemein für die Komponenten CaO, SiO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O stehen und

Tabelle 1. *Einige Kalzium-Silikat-Hydrate*

Verbindungen	Zusammensetzung <sup>1)</sup>	C/S	aÅ	bÅ	cÅ	β	Dichte g/cm <sup>3</sup>
C-S-H	C <sub>0,5-3,0</sub> S aq	0,5–3,0					
C-S-H (I)	C <sub>0,8-1,5</sub> S aq	0,8–1,5					
C-S-H (II)	C <sub>1,5-2,0</sub> S aq	1,5–2,0					
Dikalziumsilikat-Hydrat	C <sub>2</sub> SH	2,0					2,8
Trikalziumsilikat-Hydrat	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3,0					2,61
<i>Minerale</i>							
Riversideit <sup>2)</sup>	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H	0,83			19,2		2,7
Tobermorit	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,83	11,3	7,33	22,6	Pseudorhomb.	2,44
Plombierit <sup>3)</sup>	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	0,83			29,2		2,2
Tacharanit	<sup>4)</sup>		17,07	3,65	27,9	114° 06' <sup>5)</sup>	~ 2,36
Xonotlit	C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H	1,0	8,57	7,35	7,04	Monoklin	2,7
Foshagit	C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> H	1,3	10,32	7,36	7,04	106° 24'	2,7
Afwillit	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1,5	16,27	5,63	13,23	134° 48'	2,63
Jennit	C <sub>9</sub> S <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>6)</sup>	1,5					
Hillebrandit	C <sub>2</sub> SH	2,0	16,60	7,26	11,85	Pseudorhomb.	2,66

<sup>1)</sup> In einigen Fällen angenähert. C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O, aq = aqua.

<sup>2)</sup> 9 Å-Tobermorit.

<sup>3)</sup> 14 Å-Tobermorit.

<sup>4)</sup> ~ Ca<sub>12</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>18</sub>O<sub>69</sub>H<sub>36</sub> (CLIFF et al., 1975).

<sup>5)</sup> A-zentrierte Pseudozelle.

<sup>6)</sup> J. A. GARD and H. F. W. TAYLOR, neue Daten.

<sup>1)</sup> Gebräuchliche Abkürzungen in der Zementchemie: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O.

nicht eine bestimmte Zusammensetzung angeben. Weil diese Kalziumsilikat-hydrate das Verhalten der Matrix ganz wesentlich prägen, soll die Diskussion im folgenden ganz auf sie beschränkt werden. Die chemische Zusammensetzung der unzähligen im Zementstein vorkommenden C-S-H-Phasen, insbesondere das Verhältnis von Kalziumoxid zu Siliziumoxid, variiert in weiten Grenzen (siehe Tabelle 1). Nur wenige dieser Verbindungen sind genauer bestimmt worden, darunter die semikristallinen sogenannten C-S-H (I)- und C-S-H (II)-Phasen. Die Charakterisierung dieser und der vielen anderen im Zementstein vorkommenden, meist semikristallinen bis amorphen Hydratphasen gestaltet sich jedoch ausserordentlich schwierig. Aus diesem Grunde versucht man, Mineralien vergleichbarer Zusammensetzung und Struktur als *Modellsubstanzen* zu benützen, um mit ihrer Hilfe das Verhalten dieser Verbindungen unter wechselnden Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit oder mechanischer Belastung genauer untersuchen zu können. Eine dieser Modellsubstanzen ist der Tobermorit.

## 2. Das Mineral Tobermorit

Erstmals wurde Tobermorit von HEDDLE (1880) an vier schottischen Fundorten erwähnt: nördlich des Hafendamms von *Tobermory*; in den Klippen beim Leuchtturm nördlich Tobermory; am Strand in Richtung Bloody Bay (alle drei Stellen auf der Insel Mull); und ein Steinbruch nahe dem Hafen von Dunvegan auf der Insel Skye. HEDDLE beschrieb das Mineral als entweder massiv oder sehr exakt körnig, blass rosaweiss und durchscheinend; häufig ist es von einer dünnen Schicht blassblauen massiven Mesoliths umgeben, teilweise auch von anderen Zeolithen wie Faröolith (= Thomsonit). Tobermorit von Scuir nam Boc am Loch Eynort auf der Insel Skye weist eine flaumige Struktur auf (HEDDLE, 1892); die Büschel gehen ganz unabhängig voneinander in verschiedene Richtungen, um sich danach eng miteinander zu verweben. Blaue und gelbe Farben erscheinen gemeinsam, verblassen jedoch mit abnehmender Dicke, und im Dünnschliff ist nur noch Hell und Dunkel sichtbar. CURRIE (1905) entdeckte vereinzelt rötlich-weissen, massigen Tobermorit, anscheinend auf Mesolith, in Drusen des Basaltes von Ardtornish Bay in Morvern, Argyllshire, Schottland, die in der Regel mit Gyrolith gefüllt waren. Tobermorit wurde auch etwa eine halbe Meile N Portree auf der Insel Skye in einem Olivin-Dolerit gefunden (SWEET et al., 1961), zusammen mit Xonotlit, Gyrolith und verschiedenen Zeolithen. WEBB (1971) entdeckte 11 Å-Tobermorit in Drusen des Basaltes bei Castle Hill, 2 Meilen WSW Kilbirnie in Ayrshire, Schottland. Die winzigen dünnen Kristalle bilden eine weiss-rosa Masse; ihre Dichte wurde mit 2,65 g/cm<sup>3</sup> und die Härte mit 5,5 angegeben.

Die beiden von EAKLE (1917) beschriebenen und von McMURDIE and FLINT

(1943) geröntgten neuen faserförmigen Minerale Crestmoreit und Riversideit aus einem kristallinen Kalkstein in der Nähe von Crestmore, Riverside County, Kalifornien, erwiesen sich später als submikroskopische Verwachsung von Tobermorit mit Wilkeit (TAYLOR, 1953). Das in blauem Kalzit befindliche Material war weich, weiss und faserig und bildete unregelmässige, einige Millimeter dicke Adern. Die einzelnen Fasern lagen nur über kurze Strecken parallel zueinander. In unmittelbarer Nähe befanden sich Idokras (= Vesuvian), Diopsid, Kalzit und Wollastonit. MURDOCH (1961) fand in Crestmore 14 Å-Tobermorit in massigem braunem Monticellit-Gestein. Die weissen plattigen Kristalle waren meist eng gehäuft; einzelne freie Exemplare waren von der Kante her gesehen praktisch unsichtbar dünn. Abwechselnd mit Tobermorit kam Thumasit vor. LENTZ (1966) führte eine genaue chemische Analyse des Tobermorits von Crestmore durch. HARVEY and BECK (1962) haben 11 Å-Tobermorit in hydrothermal umgewandelten vulkanischen Gesteinen etwa 4 Meilen östlich Goldfield, Nevada, zwischen Preble Mountain und Blackcap Mountain beschrieben; er bildet dort gemeinsam mit Alunit ein weisses, feinkörniges, erdiges Material, das die früheren Plagioklas-Einsprenglinge im Dacit pseudomorph ersetzt hat.

In Italien haben GOTTARDI e PASSAGLIA (1966, 1967) in der Provinz Trento zwei Vorkommen gefunden. Weisser, kompakter 11,3 Å-Tobermorit befand sich im Basalt von Prà da la Stua, Gemeinde Avio, unweit von Malga Cola, und milchweisser kompakter, mikrokristalliner 11,6 Å-Tobermorit war als Einschluss in einem Olivinbasalt am östlichen Abhang des Monte Biaëna, Gemeinde Pannone, wo auch Gyrolith vorkam. BENTOR et al. (1963) fanden vor allem 14 Å-, aber auch 11 Å-Tobermorit in Israel in Kalzit-Spurrit-Gestein, das in verschiedenen Gegenden vorkommt, wie im Tal von Beersheba im nördlichen Negev, in der Hatrurim-Region, bei Ramleh in der Küstenebene und bei Maaleh Adumim im jordanischen Teil der Wüste Juda. Die Kristalle befanden sich in meist weniger als 1 mm breiten Adern im rot-braunen Gestein. Sie bildeten weisse Fasern mit Seidenglanz, meist in radialen Aggregaten, jedoch lokal auch in bis 2 mm grossen Linsen. 2V und die Doppelbrechung waren sehr klein. In Japan fanden MITSUDA et al. (1972) 14 Å-Tobermorit bei Fuka. MITSUDA (1973) beschrieb auch 11 Å-Tobermorit mit viel Al, jedoch wenig Mg in bis 5 mm breiten Adern in einem basischen abgelagerten Tuff bei Heguri, Chiba; die Adern enthielten ausserdem noch ein wenig Kalzit und schlecht kristallisiertes Magnesiumsilikathydrat.

Optische Untersuchungen gestalten sich infolge der faserigen Mineralausbildung recht schwierig. CLARINGBULL and HEY (1952) beschrieben rosafarbenen Tobermorit vom Tobermory-Hafendamm und von Loch Eynort. Die sehr kompakten, feinkörnigen Aggregare bestanden aus winzigen doppelbrechenden Einheiten ( $\varnothing$  im Mittel etwa 0,02 mm) und wiesen einen mittleren Brechungsindex von  $1,558 \pm 0,003$  auf. MCCONNELL (1954) bestimmte am 11,3

Å-Tobermorit von Ballycraig, Larne, County Antrim (Irland) die Härte zu 2,5 und die Dichte zu 2,44 g/cm<sup>3</sup>. Im Dünnschliff zeigten die Fasern gerade Auslöschung und eine maximale Doppelbrechung von 0,005. In Faseraggregaten war 2V klein und positiv, und die optische Achsenebene verlief senkrecht zur Längsrichtung der Fasern. Einzeln isolierte Kristalle hatten stets die Form länglicher Plättlein // (001) als ausgezeichneter Spaltfläche mit einer zweiten guten Spaltfläche // zur Längserstreckung (b-Achse). Die Brechungsindizes betragen  $n_a = 1,570$  (senkrecht (001)),  $n_b = 1,571$  (parallel zur Längsrichtung) und  $n_c = 1,575$ , alle  $\pm 0,002$ . Eine schwache Dispersion war bemerkbar.

Die Beziehungen zwischen Tobermorit und den Tonmineralien wurden besonders durch TAYLOR and HOWISON (1956) studiert. Die Variationen im Wassergehalt sind ähnlich denjenigen, die bei Vermiculit gefunden wurden (McCONNEL, 1954). Die Variabilität des basalen Netzebenen-Abstandes mit dem Wassergehalt stellt wiederum eine Analogie zu Montmorillonit dar.

### STRUKTUR

Das Strukturschema wurde von MEGAW and KELSEY (1956) für Tobermorit von Ballycraig vorgeschlagen<sup>2)</sup>.

Die Struktur (Fig. 1) basiert vermutlich auf einer triklinen, praktischerweise jedoch pseudo-orthogonal angenommenen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $D_2^5 - C222_1$  mit den Gitterkonstanten  $a_0 = 11,3$ ,  $b_0 = 7,33$  und  $c_0 = 22,6$  Å, die 4 Formeleinheiten  $Ca_5H_2(Si_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$ , abgekürzt  $C_5S_6H_5$ , enthält. Die Zelle enthält zwei je etwa 11,3 Å dicke Schichten // (001), die bis zu einem gewissen Grad den Schichten in Glimmern oder in Tonmineralien wie Vermiculit ähneln.

Jede Schicht besteht aus zwei dicht gepackten Ebenen von Ca- und O-Ionen // (001). Die Sauerstoffionen gehören gleichzeitig auch zu den Wollastonit-Dreierketten  $[Si_3O_9]_3^{6-}$ , die parallel zur b-Achse wie gewinkelte Rippen auf beiden Seiten der Schichten verlaufen. Diese erhalten dadurch gewissermassen das Aussehen von Wellkartonplatten. Die Silikatketten können entlang der b-Achse gegeneinander statistisch um 0 oder  $b/2$  versetzt sein, wie BOLLMANN (1968) aufgrund von Elektronendiffraktogrammen von GROTHE und SCHIMMEL (1960) vorgeschlagen hat. Weil dadurch der Zusammenhalt innerhalb der einzelnen Schichten offensichtlich nicht gestört wird, ist auch ein äquivalenter Bindungscharakter der Ca-Ionen wahrscheinlich. Je vier Tetraeder einer Kette bilden zusammen einen Halbring, der durch die darüberfolgende Kette zu einem ganzen Ring geschlossen wird. In den Hohlräumen und

<sup>2)</sup> Eine genaue Strukturbestimmung soll durch C. H. KELSEY noch erfolgen (H. F. W. TAYLOR, 1975, persönl. Mitteilung).

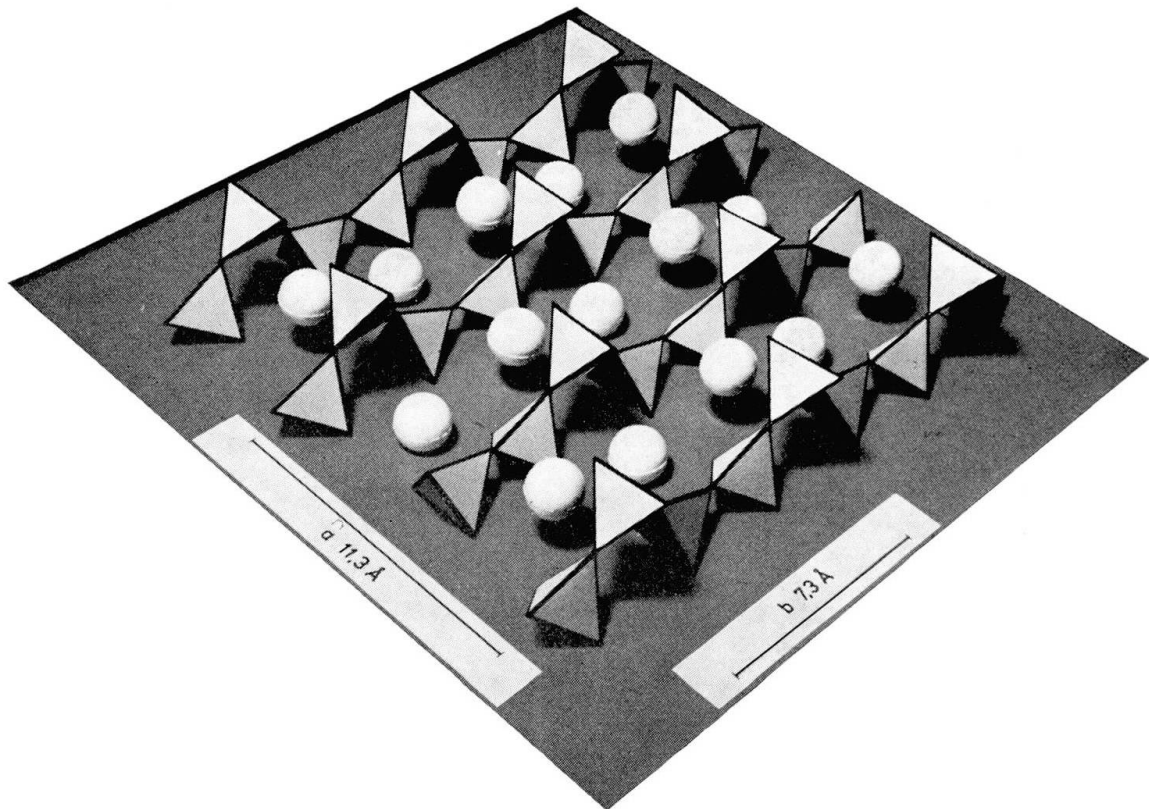


Fig. 1. Struktur von Tobermorit (schematisch).

Die  $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4$ -Tetraeder bilden Wollastonitketten //  $b$  (Dreiereinfachketten). Die O-Ionen (Tetraederecken) und Ca-Ionen (Kugeln) sind zu dicht gepackten Schichten //  $(001)$  vereint, die durch die Tetraederketten verstärkt werden, wodurch eine wellkartonähnliche Schicht entsteht. Je vier Tetraeder einer Kette formen einen halben Ring, der durch die darüberliegende Kette zu einem ganzen Ring vervollständigt wird; in diesen Hohlräumen sowie zwischen den Schichten befinden sich die übrigen Ca-Ionen und das Wasser, deren exakte Lagen unbekannt sind. Die Tetraederketten sind entlang  $b$  gegeneinander statistisch um 0 oder  $b/2$  versetzt, wie BOLLMANN (1968) vorschlug (siehe Text).

zwischen den Schichten befinden sich die übrigen Ca-Ionen sowie das Wasser, deren exakte Positionen allerdings nicht bekannt sind. Die Schichten sollen übrigens nach MAMEDOV und TSCHIRAGOV (1972) möglicherweise aus Xonotlit-Bändern aufgebaut sein.

Benachbarte Schichten können entweder so aufeinandergestapelt sein, dass Silikatkette direkt auf Silikatkette liegt, oder aber derart, dass die Ketten der einen Schicht in die Vertiefungen der Nachbarschicht passen. Diese Annahme steht in guter Übereinstimmung mit der röntgenographisch festgestellten Verkleinerung des Netzebenenabstandes  $(002)$  im Falle einer Dehydratation der Kristalle.

$d$ -Wert und Intensität des  $(002)$ -Reflexes liefern Anhaltspunkte über den Wassergehalt und den Kristallinitätsgrad verschiedener Tobermorite. Es sind eine ganze Reihe von Varietäten bekannt, die entsprechend  $d_{(002)} = c/2$  als 14, 12,6, 11,3, 10,0 und 9,3 Å-Tobermorit klassifiziert werden. Bei der thermi-

schen Dehydratation verhalten sich Kristalle von verschiedenen Fundorten nicht gleich. Sie gehen, teilweise über Zwischenstufen, bei rund 800°C in Wollastonit,  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> über (FARMER et al., 1966; TAYLOR, 1968); beide Silikate besitzen gemeinsame b-Achsen, und die nur wenig versetzten Ca-Ionen bilden ein relativ stabiles Skelett.

Zur Bezeichnung der Haupthydratstufen von Tobermorit wurden folgende Namen vorgeschlagen (McCONNELL, 1954 und 1955, STRUNZ, 1970, BETECHTIN, 1971, POVARENNYKH, 1972):

- (9 Å-Tob.) *Riversideit*  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $c_0 = 19,2$  (unbestimmt)  
 (11 Å-Tob.) *Tobermorit*  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $c_0 = 22,6$  (rhomb.)  
 (14 Å-Tob.) *Plombierit*  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $c_0 = 29,2$  (unbestimmt)

Während STRUNZ die Tobermorit-Okenit-Gruppe als Kettensilikate anschliessend an Wollastonit aufführt, zählt BETECHTIN die Tobermorit-Reihe etwas unklar als Anhang zu Rhodonit (der Fünferketten Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub> besitzt) auf; der eigentliche Tobermorit wird als feinstkörniges weisses Aggregat beschrieben. POVARENNYKH wiederum reiht Tobermorit als Schichtsilikat zwischen die Okenit-Gruppe (mit Truscottit = Reyerit, Gyrolith, Nekoit und Okenit) und die Afwillit-Gruppe (nur Afwillit) ein; die Zusammensetzung wird als fast konstant mit Ca-Mg-Isomorphismus angegeben, die Gestalt als plattig mit vollkommener (001)-Spaltbarkeit. Diese offensichtlichen Klassifizierungs-Divergenzen sind vermutlich der Nichtbeachtung der Strukturverhältnisse zuzuschreiben.

Die Konfusion wird noch dadurch erhöht, dass viele Mineralogen unter Plombierit ein gelartiges, wenig kristallines Material verstehen; das kristalline 14 Å-Mineral sollte daher besser als 14 Å-Tobermorit bezeichnet werden. Aber auch Riversideit drängt sich nicht als Name für die 9 Å-Form auf, denn EAKLE (1917) verwendete ihn ursprünglich für eine Verwachsung, und heute wird sowieso häufig einfach von 9 Å-Tobermorit gesprochen. Eine starke strukturelle Ähnlichkeit mit Tobermorit weist übrigens in gewisser Hinsicht auch *Tacharanit*,  $\sim \text{Ca}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{69}\text{H}_{36}$ , auf (CLIFF et al., 1975).

### 3. Kalziumsilikathydrate

Die beim Abbinden und Erhärten von Portlandzement mit Wasser entstehenden verschiedenartigsten, amorphen bis semikristallinen, gelförmigen C-S-H-Phasen sind allerdings weit weniger genau definierbar als jede kristalline Modells substanz. Besonders eingehend sind zwei semikristalline Phasen untersucht worden, nämlich C-S-H (I) und C-S-H (II); grössere Übersichten finden sich u. a. bei LEA (1970) und HANSEN et al. (1973).



## C-S-H (I)

Semikristalline Hydrate mit einem Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  von etwa 0,8 bis 1,5 werden unter dem Namen C-S-H (I) zusammengefasst (siehe Tabelle 1). Der hie und da verwendete Begriff CSH (B) umfasst generell jedes Material mit C/S von etwa 0,8–1,0, unabhängig davon, ob es nun semikristallin (entsprechend C-S-H (I)) oder amorph (wie C-S-H) ist. Das Verhältnis C/S ist gewöhnlich höher als bei den Tobermoriten. Es können zusätzliche Wassermoleküle in die Schichten eingebaut werden, wodurch diese dicker werden. Dementsprechend sind viele der C-S-H (I)-Phasen nicht in vollkommenem Gleichgewicht, und es können verschiedene Hydrate nebeneinander existieren.

Die Teilchen erscheinen im Elektronenmikroskop als eine Art von zerknitterten Blättchen. Das Pulverdiagramm enthält gewöhnlich bis zu neun hk0-Reflexe der Tobermorite, dazu einen starken, der Schichtdicke entsprechenden Basalreflex sowie noch wenige weitere Linien. Dadurch scheint der Schluss auf eine strukturelle Verwandtschaft mit Tobermorit gerechtfertigt. Der Kristallinitätsgrad variiert bei gegebenem C/S-Verhältnis vermutlich kontinuierlich von kristallinem Tobermorit über semikristallines C-S-H (I) bis zu fast amorphem C-S-H mit nur zwei breiten Linien bei etwa 3,05 und 1,82 Å. In gewisser Beziehung ähnelt auch das Mineral Plombierit diesem C-S-H (I).

## C-S-H (II)

Die einzige wohldefinierte Form von C-S-H (II) ist ein semikristallines Material mit C/S von 1,5–2,0, meistens nahe 1,7 (siehe Tabelle 1). Es ist faserförmig ausgebildet mit charakteristischen zigarrenförmigen Rollen. Zwar ähnelt das Pulverdiagramm demjenigen von C-S-H (I) in einigen Aspekten, doch weisen Elektronendiffraktogramme von faserigen Aggregaten nicht auf eine Tobermorit-Abart hin, obwohl die 3,65-Å-Periode (=  $b/2$ ) ebenfalls vorkommt. Nach TAYLOR (1974) scheint eine starke Ähnlichkeit mit *Jennit*,  $\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$ <sup>3)</sup>, zu bestehen, doch bleiben noch grosse Diskrepanzen zu deuten.

#### 4. Verhältnisse im Zementstein

Die bei der Reaktion von Portlandzement mit Wasser entstehenden C-S-H-Phasen bilden eine gelartige, kompakte Masse. Ihre Teilchen sind womöglich noch weniger exakt definierbar als die C-S-H (I)- und (II)-Phasen. Die meisten von ihnen sind praktisch amorph und zeigen im Pulverdiagramm nur zwei

<sup>3)</sup> J. A. GARD und H. F. W. TAYLOR, neue Daten (persönl. Mitteilung, 1975).

breite Reflexe bei etwa 3,05 und 1,82 Å. Das Verhältnis C/S kann zwischen 0,5 und 3,0 und mehr variieren (siehe Tabelle).

Die exotherme Reaktion verläuft in den ersten Minuten rapide, verlangsamt sich dann während einer halben bis zwei Stunden und schreitet danach wieder schneller vor sich. Dabei werden die Zementkörner von Hydratprodukten von kolloidalen Dimensionen umhüllt; so waren bei der Hydratation von reinem  $C_3S$  nach einer halben Stunde schon 5% umgesetzt –  $C_3S$  reagiert rasch,  $C_2S$  dagegen langsam –, und die Dicke der Hydratschicht um Zementkörner von etwa 3–6  $\mu$   $\varnothing$  betrug etwa 250 Å (KANTRO et al., 1962), also rund  $1/100$  des ursprünglichen Kornradius.

Möglicherweise entstehen zunächst C-S-H (I)-ähnliche Phasen, während sich im späteren Verlauf der Verfestigung vermehrt C-S-H (II)-artiges Material bildet. Es handelt sich dabei jedoch nicht um kristalline Komponenten stöchiometrischer Zusammensetzung, sondern vielmehr um «solid solutions» von verschiedenen praktisch amorphen C-S-H-Phasen und Kalziumhydroxid. Von grossem Einfluss in dieser Hinsicht sind u. a. das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement sowie die Temperatur. Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, dass die Aufnahme von Hydraten anderer Ionen wie Al (MITSUDA and TAYLOR, 1975), Fe, Mg und anderen in die Struktur die Phasenbildung beeinflussen. Die im Laufe der Zeit abnehmende Reaktivität der Silikatanionen könnte durch eine gewisse Oligomerisation (nicht Polymerisation, da Teilchenzahl klein) der  $SiO_4$ -Monomere zu Ketten, Ringen oder Schichten erklärt werden (TAMÁS and FÁBRY, 1973). Die allmählich einsetzende Erhärtung des Zementgels wird auf die Entstehung neuer Hydrate und auf die Umwandlung schon gebildeter Hydrate im Kontakt mit der umgebenden übersättigten wässrigen Lösung zurückgeführt sowie auf das fortschreitende Füllen zunächst Wasser enthaltender Zwischenräume mit diesen Produkten. Weitere Komponenten des Zementsteins sind in erster Linie oft gutgeordnete Kristalle von Kalziumhydroxid,  $Ca(OH)_2$  und Überreste nicht-hydratisierter Zementkörner. Weil die einzelnen Partikel im Zementgel in der Regel nur von kolloidaler Grössenordnung sind, ist ihre spezifische Oberfläche entsprechend gross (etwa 100–400  $m^2/g$ ). Dieser Umstand hat einen bestimmenden Einfluss auf viele der physikalischen Eigenschaften des Zementgels und damit auch des Betons, insbesondere auf dessen Zeit-, Temperatur- und Feuchtigkeits-abhängiges Verhalten.

#### AUFBAU DES ZEMENTGELS

Eines der vielen für den Aufbau des Zementgels vorgeschlagenen Modelle, das auf der Schichtstruktur von Tobermorit basiert, besteht (Fig. 2) aus mehr oder weniger stark zusammengeschichteten, gewellten Blättchen, die sich als

Schichtpakete in einer Dimension über einige Hundert bis Tausend Å erstrecken und gelegentlich sogar ein oder mehrere Mikron erreichen können (ISHAI, 1965). Die winzigen, hygroskopischen Partikel können Wasser auf mehrere Arten (Fig. 2) adsorbieren, und entsprechend komplex ist denn auch das Verhalten der Zementgelmatrix. Die Hohlräume in diesem Gel, die *Gelporen*, sind schmale Zwischenräume mit einem Durchmesser von etwa 15 bis 40 Å; ihr Anteil am Gelvolumen ist vom Feuchtigkeitsgehalt unabhängig und beträgt etwa 28% (POWERS and BROWNYARD, 1947). Die auch nach Beendigung des Abbindens nicht mit Hydraten gefüllten Hohlräume zwischen den früheren Zementkörnern, die *Kapillarporen*, haben Durchmesser bis über 1000 Å. Unterhalb einer Feuchtigkeitsschwelle von 30–45% r.F. wird sämtliches adsorbierte Wasser im Zementgel festgehalten, bei höherer Feuchtigkeit auch in den Kapillarporen.

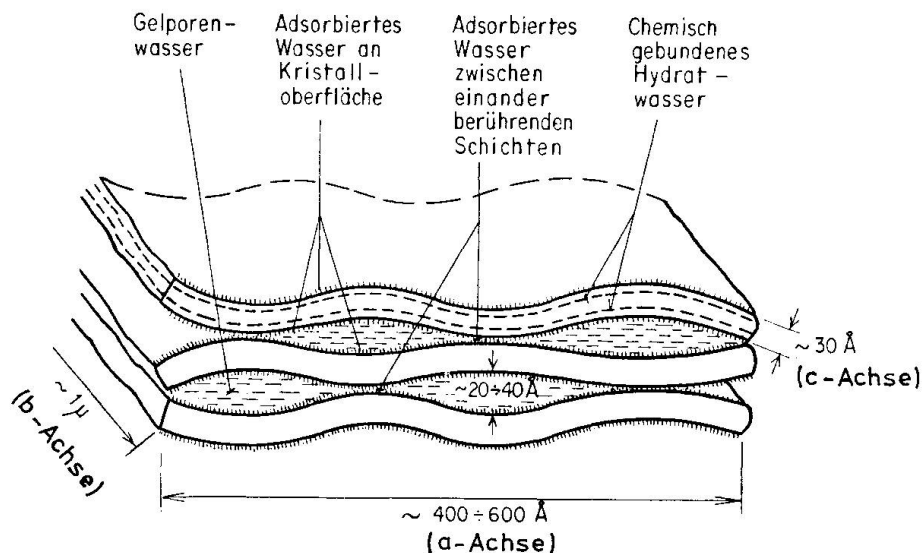


Fig. 2. Mögliche Ausbildung von Tobermorit-Schichten als gewellte Blättchen im Zementgel. Schematisches Modell nach ISHAI (1965). Ausser dem Hydratwasser sind noch drei weitere Möglichkeiten der Wasseranlagerung skizziert.

Neben mehreren anderen Modellen für den Aufbau des Zementgels (zum Beispiel FELDMAN and SEREDA, 1970; CHATTERJI, 1971) wurden in jüngster Zeit auch mathematisch abgeleitete Modelle für das Zementgel vorgeschlagen, die auf der Voraussetzung basieren, dass der Kondensationsprozess als Zufallszusammenballung kolloidaler Gelpartikel angesehen werden kann, zum Beispiel KAWAMURA (1972) und MIKHAIL et al. (1975).

Zur Bezeichnung der im Zementgel vorkommenden C-S-H-Phasen haben sich mittlerweile viele Namen eingebürgert, die sich auf Tobermorit beziehen, so etwa Tobermorit-Gel, Tobermorit (G), Tobermorit-ähnliche Phase oder «ill-crystallized tobermorite». Mit diesen und ähnlichen Begriffen werden

oft sämtliche in einer untersuchten Probe vorkommenden diversen C-S-H-Phasen zusammengefasst. Im Grunde genommen wäre es jedoch konsequenter, den Namen Tobermorit nur für kristallines Material in einem Zustand entsprechend dem 11,3 Å-Tobermorit zu verwenden und andere kristalline Varietäten zum Beispiel ihrem Basalabstand entsprechend etwa als 14 Å-Tobermorit zu bezeichnen.

Das beschriebene Wellkarton-Modell von Tobermorit ist natürlich nicht das einzig mögliche Modell für die Struktur der vielen Kalzium-Silikat-Hydrat-Phasen im Zementstein. In der Tat hat TAYLOR (1974) darauf hingewiesen, dass wenigstens ein Teil der bei Raumtemperatur entstehenden C-S-H-Phasen unter Umständen strukturell weniger mit Tobermorit als mit Jennit (siehe Tabelle) verwandt sein könnten. GRUDEMO (1972) schlug kürzlich eine auf Protonen-gebundenen Silikatketten basierende Struktur vor, die allerdings, im Gegensatz zu Tobermorit und Jennit, nicht lamellar ist.

#### MORPHOLOGIE

Die direkte Beobachtung der winzigen C-S-H-Partikel im Transmissions-Elektronenmikroskop (zum Beispiel CIACH et al., 1971) erlaubt auch, anhand der Beugungsdiagramme die Natur der abgebildeten Objekte zu bestimmen. Zwar setzt die Dehydratation der Proben im Hochvakuum den Untersuchungen gewisse Grenzen, doch berichtete kürzlich DOUBLE (1973) über den Bau eines Miniatureinsatzes mit Elektronen-transparenten Fenstern, mit dem die Hydratisierung kontinuierlich ab initio verfolgt werden kann.

Die Formen der Zementhydrate wurden besonders intensiv mit dem Raster-Elektronenmikroskop erforscht (zum Beispiel WALSH et al., 1974). Es können generell zwei Hauptformen unterschieden werden, nämlich einerseits mehr oder weniger stark gekrümmte, zusammengepresste Blättchen oder Folien und andererseits stengelige oder faserige, nadelförmige Partikel. Fig. 3a zeigt Fasern und Nadeln am Boden einer Luftpore in 84 Jahre altem Beton (GEBAUER und HARNIK, 1975), die bis 10  $\mu$  lang, jedoch kaum mehr als 1  $\mu$  dick sind. Sowohl die in den freien Luftporenraum hineingewachsenen dünnen Nadeln wie auch das darunterliegende, anscheinend aus den gleichen Fasern bestehende massige Zementgel bestehen vorwiegend aus C-S-H mit variablem Al-Gehalt, der möglicherweise bis zu  $C_3AH_{31}(CaSO_4)_3$  reicht (Ettringit). Auf die letztere Möglichkeit weist die relative Schärfe des 9,8-Å-Reflexes in Pulveraufnahmen hin, der für reines C-S-H (II) normalerweise etwas verbreitert ist. Immerhin könnte angesichts des hohen Alters dieser Probe auch eine gewisse Transformation der vorhandenen C-S-H-Phasen aus einem strukturell relativ ungeordneten Zustand in einen geordneteren Gleichgewichtszustand möglich gewesen sein. Im Verlauf einer solchen Umwandlung kann in



Fig. 3a.

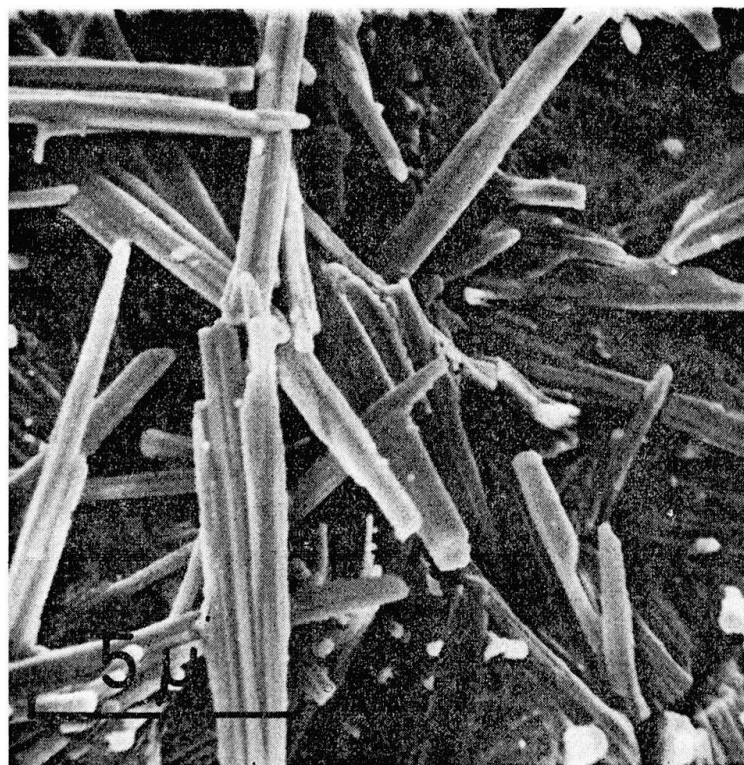


Fig. 3b.

Teilen des Materials eine so ausgeprägte gegenseitige Anpassung der Strukturen erfolgt sein, dass der anfangs diffuse Reflex allmählich immer schärfer und intensiver wurde.

Es besteht ein scheinbarer Widerspruch zwischen der faserigen oder rollenförmigen Ausbildung mancher C-S-H-Phasen, die wie in Fig. 3b auch teilweise wie schlecht zusammengerollte Blätter oder wie halbe oder Hohlzylinder aussehen, und den röntgenographischen Daten, die auf eine innere ungeordnete Schichtstruktur // (001) hindeuten. In diesem Falle könnte indessen angenommen werden, dass die Schichten beziehungsweise Schichtfragmente um eine kristallographische Hauptachse herum aufgerollt sind; in Verbindungen mit einer Struktur ähnlich derjenigen von Tobermorit dürfte diese Achse vorzugsweise die Längsachse der  $[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}^{6-}$ -Tetraederketten, das heisst die b-Achse sein. Ähnliches ist übrigens auch von anderen Mineralen bekannt; so stellen DEER et al. (1971) fest, dass die meisten Chrysotile anscheinend ihre Basisschichten um die x-Achse gerollt haben, wodurch entweder konzentrische hohle Zylinder oder Rollen //x entstehen. Für die Wahrscheinlichkeit eines solchen wenigstens teilweisen Zusammenrollens der Schichten spricht auch die Tatsache, dass dabei eine beträchtliche Verkleinerung der freien Oberfläche zu erwarten ist, was zu einem Zustand grösserer Stabilität führen dürfte.

#### Dank

Diese Arbeit entstand im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Baustoffen, die von Herrn Prof. Dr. A. Rösli angeregt und unermüdlich gefördert wurde, wofür ihm an dieser Stelle sehr herzlich gedankt sei. Für wertvolle Diskussionen und Hinweise sind wir vor allem Herrn Prof. Dr. H. F. W. Taylor (Aberdeen) äusserst dankbar, wie auch unseren Freunden Dr. A. Stahel und Dr. K. Girgis (Zürich). Danken möchten wir sodann Herrn E. Bohtz (EMPA Dübendorf) für das Photographieren des Strukturmodells.

#### LITERATUR

- BENTOR, Y. K., S. GROSS and L. HELLER (1963): Some unusual minerals from the "Mottled Zone" complex, Israel. *Amer. Mineralogist* 48, 924-930.
- BETECHTIN, A. G. (1971): Lehrbuch der speziellen Mineralogie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

---

Fig. 3. Bruchfläche in Zementstein aus einem 84 Jahre alten Beton (GEBAUER und HARNIK, 1975): Rasterelektronenmikroskop-Abbildung.

- a) Dünne Nadeln bedecken den Boden einer kugelförmigen Luftpore im Zementstein. Auch das darunterliegende massige Zementgel erscheint aus unzähligen dieser länglichen Partikel zusammengesetzt. Quer durch den Zementstein verläuft ein Riss (vermutlich Schwindriss).
- b) Ausschnitt: Viele dünne Stengel sind in Wirklichkeit eher zusammengerollte Blättchen oder Hohlzylinder. Im massigen Zementgel sind, z. B. rechts unten, auch sehr stark gekrümmte Schichtpakete sowie ein Stück des Risses sichtbar.

- BOLLMANN, W. (1968): A special case of two-dimensionally disordered crystals. *Z. Kristallogr.* *126*, 1–6.
- CHATTERJI, S. (1971): Formation of the microstructure of cement pastes and its relationship with various physical properties. *Trans. and J. British Ceramic Soc.* *70*, 195–198.
- CIACH, T. D., J. E. GILLOTT, E. G. SWENSON and P. J. SEREDA (1971): Microstructure of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Res.* *1*, 13–25.
- CLARINGBULL, G. F. and M. H. HEY (1952): A re-examination of tobermorite. *Mineral. Mag.* *29*, 960–962.
- CLIFF, G., J. A. GARD, G. W. LORIMER and H. F. W. TAYLOR (1975): Tacharanite. *Mineral. Mag.* *40*, 113–126.
- CURRIE, J. (1905): Note on some new localities for Gyrolite and Tobermorite. *Mineral. Mag.* *14*, 93–95.
- DEER, W. A., R. A. HOWIE and J. ZUSSMAN (1971): An introduction to the rock-forming minerals. Longmans, Green and Co., London.
- DOUBLE, D. D. (1973): Some studies of the hydration of Portland cement using high voltage (1 MV) electron microscopy. *Materials Sci. and Engineering* *12*, 29–34.
- EAKLE, A. S. (1917): Minerals associated with the crystalline limestone at Crestmore, Riverside County, California. *Bull. Dept. Geol. Univ. Calif.* *10/19*, 327–360.
- FARMER, V. C., J. JEEVARATNAM, K. SPEAKMAN and H. F. W. TAYLOR (1966): Thermal decomposition of 14 Å tobermorite from Crestmore. *Proc. Symp. "Structure of Portland cement paste and concrete"* (1965), 291–299.
- FELDMAN, R. F. and P. J. SEREDA (1970): A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Engineering J.* *53*, 53–59.
- GEBAUER, J. and A. B. HARNIK (1975): Microstructure and composition of the hydrated cement paste of an 84 year old concrete bridge construction. *Cement and Concrete Res.* *5*, 163–170.
- GOTTARDI, G. and E. PASSAGLIA (1966): Tobermorite «non espandibile» di Prà da la Stua (Trento). *Period. Mineral.* *35*, 197–204.
- (1967): Tobermorite «non espandibile» e Gyrolite del Monte Biacna (Trento). *Period. Mineral.* *36*, 1079–1083.
- GROTHE, H. und G. SCHIMMEL (1960): Zur Struktur von Tobermorit. *Proc. European reg. Conf. in Electron Microscopy (Delft)* *1*, 527–530.
- GRUDEM, A. (1972): On the development of hydrated crystal morphology in silicate cement binders. *RILEM Symp. (Toulouse)*.
- HANSEN, T. C., F. RADJY and E. J. SELLEVOLD (1973): Cement paste and concrete. *Annual Review of Mat. Science (R. A. Huggins, editor)* *3*, 233–268.
- HARVEY, R. D. and C. W. BECK (1962): Hydrothermal regularly interstratified chlorite-vermiculite and tobermorite in alteration zones at Goldfield, Nevada. *Clays and Clay Miner.* *9*, 343–354.
- HEDDLE, M. F. (1880): Preliminary notice of substances which may prove to be new minerals. *Mineral. Mag.* *4*, 117–123.
- (1892): On pectolite and okenite from new localities: the former with new appearances. *Trans. geol. Soc. Glasgow* *9*, 241–255.
- ISHAI, O. (1965): The time-dependent deformational behaviour of cement paste, mortar and concrete. *Proc. int. Conf. Struct. Concrete (London)*, 345–364.
- KANTRO, D. L., S. BRUNAUER and C. H. WEISE (1962): Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration. *J. Phys. Chem.* *66*, 1804–1809.

- KAWAMURA, M. (1972): An application of statistical geometry to the formation of a fibrous C-S-H gel particle network in the structure of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Res.* 2, 507–520.
- LEA, F. M. (1970): *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold, London.
- LENTZ, C. W. (1966): Analysis of tobermorite by the silicate-derivative technique. *Mag. Concrete Res.* 18, 231–236.
- MAMEDOV, K. S. und M. I. TSCHIRAGOV (1972): Über die Struktur der Tobermorite (in Russisch). *Aserbeidjan. Chem. J. Nr.* 1, 120–124.
- McCONNELL, J. D. C. (1954): The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite. *Mineral. Mag.* 30, 293–305.
- (1955): The hydration of larnite ( $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and bredigite ( $\alpha$ <sub>1</sub>-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and the properties of the resulting gelatinous mineral plombierite. *Mineral. Mag.* 30, 672–680.
- McMURDIE, H. F. and E. P. FLINT (1943): X-ray patterns of hydrated calcium silicates. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (USA)* 31, 225–228.
- MEGAW, H. D. and C. H. KELSEY (1956): Crystal structure of tobermorite. *Nature* 177/4504, 390/91.
- MIKHAIL, R. S., D. H. TURK and S. BRUNAUER (1975): Dimensions of the average pore, the number of pores, and the surface area of hardened portland cement paste. *Cement and Concrete Res.* 5, 433–442.
- MITSDUDA, T. (1973): Paragenesis of 11 Å tobermorite and poorly crystalline hydrated magnesium silicate. *Cement and Concrete Res.* 3, 71–80.
- MITSDUDA, T., I. KUSACHI and K. HENMI (1972) in: Review of the 26th General Meeting of the Cement Assoc. of Japan, 47–51.
- MITSDUDA, T. and H. F. W. TAYLOR (1975): Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 90°C and 120°C. *Cement and Concrete Res.* 5, 203–210.
- MURDOCH, J. (1961): Crestmore, past and present. *Amer. Mineralogist* 46, 245–257.
- POVARENNYKH, A. S. (1972): *Crystal chemical classification of minerals*. Plenum Press, New York. Bd. 1 (von 2 Bänden).
- POWERS, T. C. and T. L. BROWNYARD (1947): Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *Proc. Amer. Concrete Inst.* 43, 101–132, 249–336, 469–504, 549–602, 669–712, 845–880, 933–992.
- STRUNZ, H., unter Mitarb. C. TENNYSON (1970): *Mineralogische Tabellen*. Akadem. Verlagsges., Leipzig.
- SWEET, J. M., D. I. BOTHWELL and D. L. WILLIAMS (1961): Tacharanite and other hydrated calcium silicates from Portree, Isle of Skye. *Mineral. Mag.* 32, 745–753.
- TAMÁS, F. D. and M. FÁBRY (1973): The change in reactivity of silicate anions during the hydration of calcium silicates and cement. *Cement and Concrete Res.* 3, 767–776.
- TAYLOR, H. F. W. (1953): Crestmoreite and riversideite. *Mineral. Mag.* 30, 155–165.
- (1968): The calcium silicate hydrates. *Proc. Symp. Chem. Cements (Tokyo)*, 1–26.
- (1974): Structural chemistry of calcium silicates and calcium silicate hydrates. *Izvještaj Jugoslavenskog centra za kristalografiju* 9, 5–17.
- TAYLOR, H. F. W. and J. W. HOWISON (1956): Relationships between calcium silicates and clay minerals. *Clay Miner. (Bull.)* 3, 98–111.
- WALSH, D., M. A. OTOONI, M. E. TAYLOR jun. and M. J. MARCINKOWSKI (1974): Study of Portland cement fracture surfaces by scanning electron microscopy techniques. *J. Materials Sci.* 9, 423–429.
- WEBB, A. B. S. J. (1971): Tobermorite from Castle Hill near Kilbirnie, Ayrshire. *Mineral. Mag.* 38, 253.

Manuskript eingegangen am 9. Dezember 1975.