
Kalk - der Stein der Speläologen

☞ Hans Stünzi

Ist es nicht wunderbar, was alles sich hinter dem unscheinbaren Namen *Kalk* verbirgt? Perlen! Marmor! - Tropfsteine! - aber auch ein grosser Teil unserer grauen Steine.

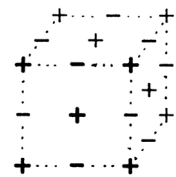
Ist es nicht faszinierend, dass Wasser Kalk auflöst und Höhlen bildet und dann diese wieder mit Kalkablagerungen - Tropfsteinen - füllt?

Ist es nicht verwirrend, dass sich beim Erhitzen von Wasser Kalk ausscheidet, trotzdem sich in heissem (reinem) Wasser mehr Kalk löst als in kaltem?

Wäre es nicht interessant, mehr über den Kalk zu wissen?

Kalk: Kalzium-Karbonat Calcium-Carbonat CaCO_3 $[(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})]$

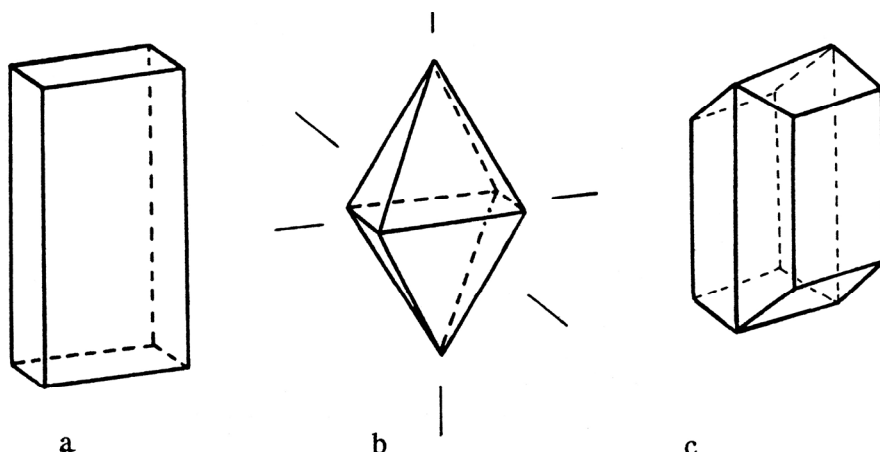
Kalk besteht aus positiv geladenen Calcium-Atomen (Ca^{2+}) und negativ geladenen Carbonat Teilchen (CO_3^{2-} = 1 Kohlenstoff- und 3 Sauerstoff-Atome). Dies ist ähnlich wie Kochsalz, Natrium-Chlorid, das aus geladenen Natrium- (Na^+) und Chlor-Atomen (Cl^-) besteht. Im Festkörper sind die positiven und negativen Teilchen in einem *Kristallgitter* regelmässig angeordnet.



Zur Kristallographie des Kalks

Im dreidimensionalen Raum gibt es 4 verschiedene Kristallgitter für Calcium und Carbonat-Teilchen und entsprechend 4 Modifikationen von Kalk, wovon in der Natur aber nur Calcit und Aragonit von Bedeutung sind.

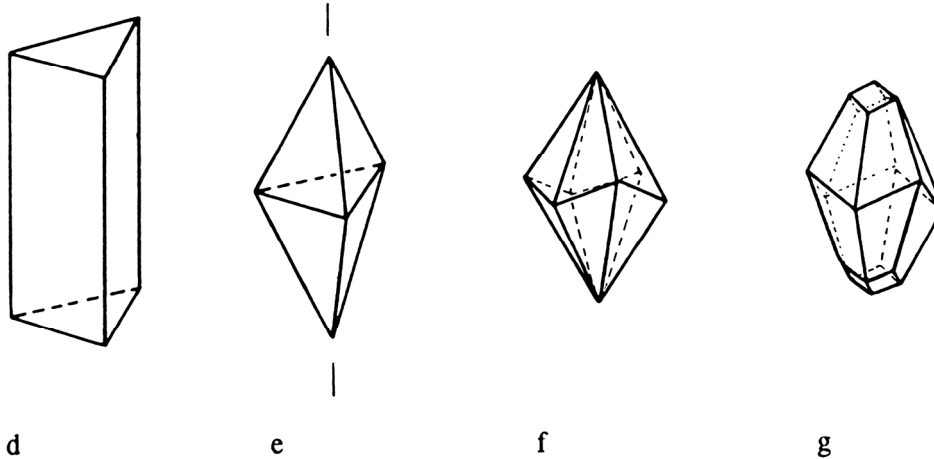
Aragonit Nimmt man einen Quader (a) mit unterschiedlichen Kantenlängen und spitzt ihn oben und unten zu einer Pyramide, dann erhält man eine rhombische Dipyramide (b), das Prinzip der **Kristallform von Aragonit** (c). *In der Fachsprache ist diese Kristallform "rhombisch-dipyramidal, hat 3 senkrecht zueinander stehende Spiegelebenen und in den Schnittlinien drei 2-zählige Achsen."*



Aragonit ist diejenige Form von Kalk, die aus kalkhaltigem Wasser von mehr als 30°C ausgeschieden wird, z.B. in den Pfannen. Hat es gewisse Verunreinigungen, bildet sich Aragonit auch bei etwas tieferen Temperaturen: in tropischen Höhlen als Kristallnadeln oder als wurmähnliche Gebilde. Auch Perlen und Perlmutter bestehen aus Aragonit.

Aragonit ist weniger stabil als Calcit und wandelt sich bei Temperaturen über 400°C in letzteren um. Deshalb ist Aragonit in der Natur weniger häufig als Calcit.

Calcit Eine Toblerone (d), oben und unten zugespitzt, gibt eine trigonale Dipyramide (e). Wenn ich ähnlich - aber nicht ganz regelmässig - mit einem 6-eckigen Block vorgehe, erhalte ich ein ditrigonales Skalenoeder (f), das Prinzip der **Kristallform von Calcit** (g). Sie ist "ditrigonal skalenoedrisch mit einer 3-zähligen Inversionsdrehachse (auch Drehachse) mit 3 Spiegelebenen".



Die Kristallform von **Aragonit** sieht wieder gleich aus, wenn man sie (in einer der 3 Achsen) um **180°** dreht, während jene von **Calcit** (Kalkspat) nach einer Drehung um **120°** (eine Achse) wieder in sich selbst übergeht. Die Kristallformen c und g sind Idealisierungen; in der realen Welt sind sie ebenso selten wie ideale Menschen.

Die Kalksteine

Die Kalksteine sind Sedimente, die im Urmittelmeer abgelagert wurden (Schrattenkalk vor 100 Millionen Jahren). Das kann gelöster Kalk sein, der wieder ausfiel, oder Schalen von kleinsten Meerestieren sowie Schwämmen, Muscheln, Korallen etc., die nach dem Absterben zu Boden sanken. Die meisten Kalksteine haben im Verlauf ihres "Lebens" Temperaturen über 400°C erlebt und/oder wurden bei tiefen Temperaturen ausgeschieden und bestehen demnach aus Calcit. "Unser" Schrattenkalk ist fast reiner Kalk, der aus mikroskopisch kleinen Calcit-Kristallen besteht. Die weissen "Calcitadern" darin sind auch aus Calcit, aber bestehen aus grösseren, noch reineren Kristallen. Ähnlich liegt der Unterschied zwischen den so genannten Calciten und Tropfsteinen in der Korngrösse. Auch alle anderen Kalksteine und Marmor bestehen aus Calcit, nur haben sie je andere Verunreinigungen. Weisses Kalk ist sehr rein, Grautöne deuten auf etwas organische Substanz (Teer), Brauntöne auf Verunreinigung mit Eisen (Rost). Als Vergleich: Zwischen Wasser, grünem Pfefferminztee, braunem Schwarztee und rotem Hagenbuttentee besteht chemisch kaum ein Unterschied: alle bestehen vor allem aus Wasser. Eine spezielle "Verunreinigung" weist der *Dolomit* auf, in dem die Hälfte der Calcium-Atome durch Magnesium-Atome ersetzt ist. Dolomit kristallisiert ungefähr wie Calcit und verhält sich auch ähnlich.

Höhlen und Karst finden wir vor allem in reinem Kalkstein. Wenn Kalk mehr als 10% Quarz oder Ton enthält, bezeichnet man ihn als Kieselkalk oder Mergelkalk. Diese sind im allgemeinen wenig verkarstungsfähig.

Tropfsteine und Sinter ganz allgemein bestehen aus Calcit, der in der Höhle aus dem Wasser ausgeschieden wird.

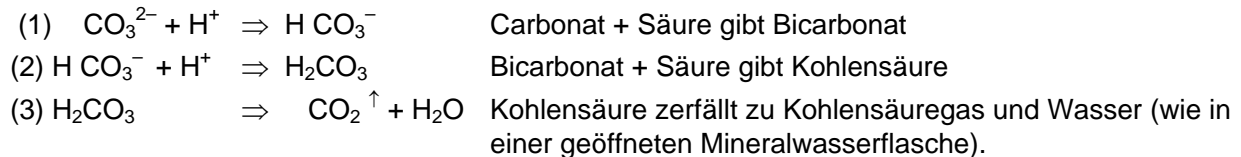
Tuff: Wird Kalk an der Oberfläche ausgeschieden, so erhält man den lockeren Kalktuff.

Um besser zu verstehen, warum Kalk im Karst sowohl aufgelöst als auch abgelagert wird, müssen wir uns ein bisschen mit der Chemie des Kalkes beschäftigen:

Ausfällung und Auflösung von Kalk

Löse ich ein Salz (sei es Kochsalz, Gips oder Kalk), so trennen sich die positiv und negativ geladenen Teilchen und "schwimmen" einzeln im Wasser herum. Das Spezielle beim Kalk ist nun, dass sich die Carbonat-Teilchen im Wasser verändern können:

Gibt man zu Carbonat eine gleiche Menge Säure (H^+), so wird es zu Bicarbonat (1) und die Lösung wird etwa neutral. Gibt man noch mehr Säure dazu, erhält man gelöste Kohlensäure (2), die dann noch zu Kohlensäuregas (3) und Wasser zerfällt:



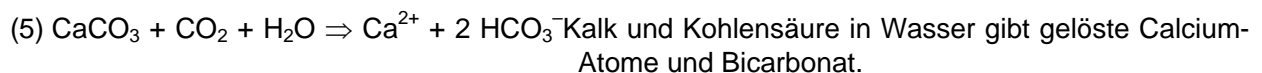
Das H^+ symbolisiert eine starke Säure, z.B. Salzsäure $\{HCl = (H^+)(Cl^-)\}$, doch können wir auch die schwächere Kohlensäure einsetzen. Dann wird die Gleichung (1) zu (4):



Wie löst sich Kalk in Wasser?

In reinem Wasser lösen sich nur 0.01 g Kalk pro Liter. Wenn Wasser aus der Luft oder aus dem Boden (zerfallendes organisches Material) Kohlensäure aufgenommen hat, so wird das Carbonat in Bicarbonat übergeführt (4), aus Calciumcarbonat (Kalk) entsteht das lösliche Calciumbicarbonat, d.h., der Kalk löst sich auf (5). So kann Kohlensäurehaltiges "aggressives" Wasser bis zu 0.5 g Kalk pro Liter lösen, 50mal mehr als reines Wasser. Je kälter das Wasser ist, desto mehr Kohlensäure kann es lösen. Deshalb kann kaltes Wasser - bei gleichem CO_2 -Angebot - mehr Kalk lösen.

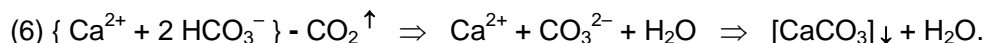
Dieses Auflösen unter chemischer Veränderung nennt man **Korrosion** (wie bei der Korrosion von Metallen, aber im Gegensatz zum einfachen Lösen von Kochsalz oder Zucker).



Diese Reaktion beschert uns unser Hobby: kohlensäurehaltiges Regen- oder Bodenwasser löst soviel Kalk, bis die Kohlensäure verbraucht ist, und hinterlässt auf der Oberfläche die Karren. Dringt "aggressives" Wasser in (genügend reines) Kalkgestein ein, werden die Fugen und Spalten verbreitert. Da das Wasser schneller eindringt, als es Kalk zu lösen vermag, kann es auch in der Tiefe wirken: Höhlen entstehen.

Wie scheidet sich Kalk ab?

Wenn wir Wasser mit gelöstem Kalk erhitzen, treiben wir in Umkehrung zu (4) Kohlensäure aus:



Die Calcium-Atome im Wasser verbinden die sich mit den so entstandenen Carbonat und Kalk fällt aus. Dies können wir täglich beim Kochen von Kaffee-Wasser beobachten, wenn sich die Pfanne mit einer Kalk-Kruste ("Kesselstein") überzieht.

Im Karst löst "aggressives" Wasser auf seinem Weg in die Tiefe Kalk auf, bis die Kohlensäure verbraucht ist. Tropft es dann aus einem Spalt in einen Hohlraum, so kann dasselbe passieren wie in der Pfanne: Wenn Kohlensäuregas entweicht, bildet sich die gleiche Menge Carbonat (6) und Kalk fällt aus. Da dies langsam und schonend vor sich geht, bilden sich bei geordnetem Wachstum unsere Juwelen, die **Tropfsteine**.