

Kalziumkarbonatabscheidungen in Drainagesystemen von Tunnelbauten

Formation of Calcium Carbonates in Drainage Systems of Tunnel Buildings

M. DIETZEL¹⁾, T. RINDER²⁾, P. REICHL³⁾, G. HARER⁴⁾, D. KLAMMER⁵⁾,
A. LEIS⁶⁾, F. MITTERMAYR⁷⁾, A. NIEDERMAYR⁸⁾ & S. KÖHLER⁹⁾

Inhalt

	Seite
1. Einleitung.....	144
2. Methodik.....	144
3. Evaluierung der Wassertypen.....	146
4. Experimente.....	148
4.1. Kristallisation von Kalziumkarbonat.....	148
4.2. Wasser-Zement-Reaktionen.....	149
5. Reaktionsumsatz am Zement.....	149
6. Mischungseffekte in der Drainage.....	151
Zusammenfassung.....	151
Literatur.....	152
Summary.....	153
Dank.....	153

¹⁾ Univ.-Prof. Dipl.-Min. Dr. Martin DIETZEL, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz, Rechbauerstraße 12, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: martin.dietzel@tugraz.at

²⁾ Mag. Thomas RINDER, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz, Rechbauerstraße 12, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: rinder.thomas@gmx.net

³⁾ Mag. Peter REICHL, Institut für WasserRessourcenManagement, Hydrogeologie und Geophysik, JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH, Elisabethstraße 16/II, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: peter.reichl@joanneum.at

⁴⁾ Mag. Gerhard HARER, ÖBB-Infrastruktur AG, Projektleitung Koralmbahn 3, Griesgasse 11/II, 8020 Graz, Österreich. E-Mail: gerhard.harer@oebb.at

⁵⁾ Ao. Univ.-Prof. Dr. Dietmar KLAMMER, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz, Rechbauerstraße 12, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: dietmar.klammer@tugraz.at

⁶⁾ Dipl.-Chem. Dr. Albrecht LEIS, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Hydrogeologie und Geophysik, JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH, Elisabethstraße 16/II, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: albrecht.leis@joanneum.at

⁷⁾ Mag. Florian MITTERMAYR, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz, Rechbauerstraße 12, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: f.mittermayr@tugraz.at

⁸⁾ Mag. Andrea NIEDERMAYR, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz, Rechbauerstraße 12, 8010 Graz, Österreich. E-Mail: a.niedermayr@tugraz.at

⁹⁾ PD PhD Dipl.-Geoökol. Stephan KÖHLER, Department of Aquatic Sciences and Assessment, P.O. Box 7050, 75007 Uppsala, Sweden. E-Mail: stephan.kohler@vatten.slu.se

1. Einleitung

Versinterungen treten weltweit und in einer Vielzahl von Tunnel drainagen auf. Als Folge werden gravierende Mängel am Entwässerungssystem sowie Kontaminationen und Abscheidungen im Vorfluter beobachtet, die insbesondere für den Betreiber der Tunnel erhebliche Kosten verursachen können (z. B. A. SAXER & C. DRASCHITZ, 2006, T. GAMISCH & G. GIRMSCHIED, 2007, M. DIETZEL et al., 2008a, G. HARER, 2008).

Die Abscheidungen im Drainagesystem und Vorfluter bestehen zumeist aus Kalziumkarbonat. Generell wird die Kalziumkarbonatversinterung im unterirdischen Bereich als Abscheidung aus kalzium- und hydrogenkarbonathaltigen Grundwässern angesehen. Eine Kalziumkarbonatbildung kann aber auch durch die Einwirkung von atmosphärischem Kohlendioxid auf kalziumreiche alkalische Lösungen erfolgen, die typischerweise durch die Auflösung von den im Zement gebundenen Materialien der Tunnelauskleidung und Zementeinpressungen erhalten werden (z. B. M. DIETZEL, 1995, M. DIETZEL et al., 2008b).

Neben der Auflösung von zementgebundenen Materialien bewirken die Reaktionen von Bergwässern mit diesen auch Neubildungen von Festphasen direkt an der Tunnelauskleidung (z. B. J. STARK & B. WICHT, 2001). Die Auflösungs- und Abscheidungsprozesse hängen wesentlich von der Zusammensetzung der Bergwässer, den Materialien der Tunnelauskleidung und den spezifischen Vorgaben der Baukonstruktion ab. Die Mobilisation, der Transport und die erneute Fixierung von Komponenten können zu signifikanten Materialumbildungen an der Tunnelauskleidung und zu vielfältigen Veränderungen der Wasserchemie und -wegsamkeit führen und somit große Auswirkung auf das Versinterungspotential in Tunnel drainagen besitzen (z. B. D. KLAMMER et al., 2007).

Ziel der Studie ist es, die grundlegenden Reaktionsmechanismen für die Abscheidung von Festkörpern in Tunnel drainagen aufzuklären, Massenbilanzen zu erstellen sowie Werkzeuge zur Beurteilung der Versinterung zu entwickeln. Dies soll Prognosen für Versinterungskapazitäten und Perspektiven für eine Reduzierung der Abscheidungen ermöglichen. In diesem Zusammenhang wurden Fallstudien an bereits fertig gestellten Tunnel- und Stollenbauten oder an geplanten Bauvorhaben durchgeführt. Ferner wurden Experimente zu den Reaktionen zwischen dem verwendeten Spritzbeton und dem Grund-/Bergwasser sowie zur Inhibition der Abscheidung von Kalziumkarbonat durchgeführt.

2. Methodik

Die Auswahl von Fallstudien für die Evaluierung von Kalziumkarbonatabscheidungen in Drainagesystemen ist wesentlich an die Möglichkeit der Beprobung von geeigneten Tunnelbauten gebunden. Ausgewählt wurden zum einen bereits fertig gestellte Tunnel, zum anderen in Arbeit befindliche Tunnelbauten mit möglichst unterschiedlichen geogenen Vorgaben. Wesentlich für die Beurteilung der Mechanismen und Prognostizierung von Versinterungen in Tunnel drainagen waren neben der geologischen, hydrogeologischen und hydrogeochemischen Erkundung des Standortes insbesondere die bautechnischen Vorgaben des Tunnels. Die Evaluierung der jeweiligen Gegebenheiten wurde in Absprache und enger Kooperation mit den Betreibern der Tunnel und den Planungsverantwortlichen durchgeführt.

Ausgewählte Studienobjekte sind die Tunnel Sieberg, Spital, Steinhaus, Mitterpichling, Füssen, Bosruck und Tauern. Während das anstehende Gestein im Bereich des Füssentun-

nels im Wesentlichen von Karbonatgesteinen dominiert ist, haben die Gesteinseinheiten im Bereich des Erkundungstunnels (EKT) Mitterpichling des Koralmtunnels ihr Einzugsgebiet hauptsächlich in neogenen Sedimenten kristalliner Herkunft. Beim Bosruck- und Tauerntunnel sind demgegenüber in den Gesteinsserien auch marine Evaporite eingelagert. Durch die Auflösung von Gips und Anhydrit können hoch mineralisierte sulfathaltige Bergwässer auftreten. Beispielhaft werden im Folgenden insbesondere die Arbeiten am EKT Mitterpichling (Kärnten) vorgestellt. Es handelt sich um einen Erkundungstunnel für den geplanten Koralmtunnel mit einer Länge von etwa 3,1 km. Die Koralpe wird im Wesentlichen aus quarzreichen Gneisen und Quarziten im Zentralbereich sowie Gneis-Glimmerschieferkomplexen aufgebaut. Der Erkundungstunnel liegt in neogenen, teils wasserführenden Sedimenten, d.h. es treten Wechselfolgen aus Schluffen und Sanden oder gering festen Schluff- und Sandsteinen auf. Figur 1 zeigt den typischen Aufbau eines Tunnelquerschnitts und den Grundriss eines Drainagesystems. Im EKT Mitterpichling konnten Proben aus der Hauptdrainage und von der Tunnelwand entnommen werden.

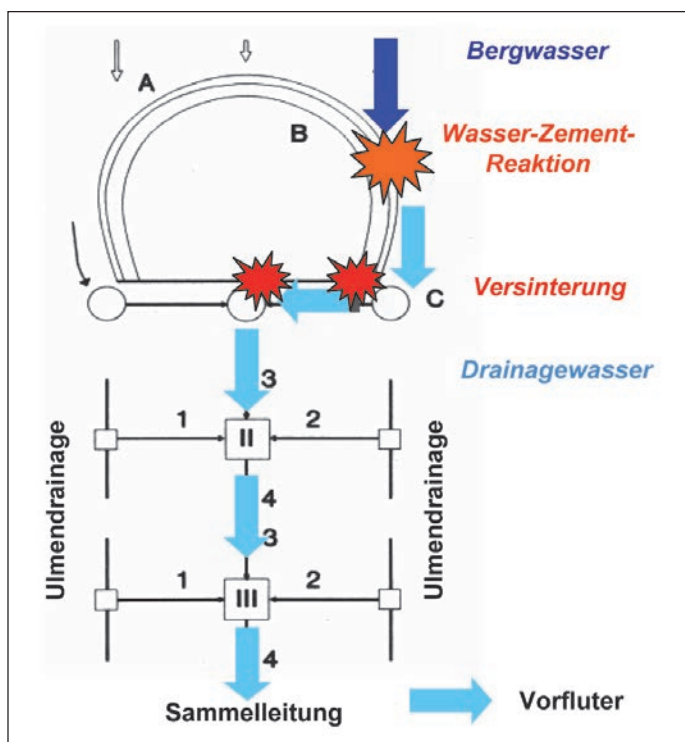


Fig. 1: Schematischer Tunnelquerschnitt und Grundriss eines Drainagesystems. A – Spritzbetonauskleidung mit Kalzium-Silikat-Hydratphasen, Kalzium-Aluminat-Hydratphasen, Kalzium-Hydroxid (Portlandit), Kalzium-Aluminat-Ferrit-Hydratphasen, Kalzium-Aluminat-Sulfat-Hydratphasen, Additive und Zuschlagstoffe; A/B – Folienabdichtung; B – Betonkonstruktion; C – Drainagesystem; 1, 2 – Zuleitung zur Sohl drainage; 3, 4 – Sohl drainage; II, III – Schächte der Sohl drainage. Schematic cross section of the tunnel and plan view of the drainage system. A – shotcrete with calcium-silicate-hydrate phases, calcium-aluminate-hydrate phases, calciumhydroxide (portlandite), calcium-aluminate-ferrite-hydrate phases, calcium-aluminate-sulphate-hydrate phases, additives and aggregates; A/B – sheet lining; B – concrete construction; C – drainage system; 1, 2 – floor drainage inlet pipe; 3, 4 – floor drainage ; II, III – floor drainage shaft.

Bei den ausgewählten Tunnelbauten wurden umfangreiche Probennahmen und Analysen von Grund- und Tunnelwässern sowie von Versinterungen und vom Spritzbetonmaterial vorgenommen. Die Vorgehensweise bei der Probennahme und die analytischen Geräte und Parameter sind ausführlich in T. RINDER (2007) beschrieben. Die Berechnung der Kenngrößen und Modellierungen wurden mit dem Programm PHREEQC durchgeführt (D. L. PARKHURST & C. A. J. APPELO, 1999). Dies ermöglichte die Darstellung von Reaktionsmechanismen und -umsätzen im individuellen System. Der Fokus lag auf der Entwicklung von geeigneten Werkzeugen zur Aufklärung der Herkunft der Komponenten für die Versinterung sowie zur Erstellung von geochemischen Bilanzen und Modellierungen im Hinblick auf die Verifizierung und Quantifizierung des Reaktionsumsatzes und des Versinterungspotentials.

Experimente zur Wechselwirkung von Bergwasser mit den Phasen des Spritzbetons und zur Inhibition der Kalziumkarbonatabscheidungen dienten der Aufklärung der Wechselwirkung zwischen dem Bergwasser und dem Spritzbeton sowie der Entwicklung von geeigneten Strategien zur Verringerung der Versinterung.

3. Evaluierung der Wassertypen

Die entnommenen Wässer können grundsätzlich in zwei Typen unterteilt werden (Tab. 1). Der erste Wassertyp ist durch moderat alkalische pH-Werte bei zumeist hohen Fließraten gekennzeichnet. Demgegenüber sind Wässer des Typs 2 durch hohe pH-Werte bei geringen Fließraten charakterisiert. Letztere liefern frische Abscheidungen von Kalzit entlang ihres Fließweges am Spritzbeton. Im Vergleich zu den Grundwässern aus der Region zeigen die Wässer des Typs 2 in Bezug auf die Lösungsinhaltstoffe die größten Veränderungen an. Dies wird durch den intensiven Kontakt dieser Wässer mit den Zementphasen hervorgerufen.

Indikatoren für die fortschreitenden Reaktionen am Spritzbeton sind die Abnahme der Magnesium- und Sulfatgehalte durch die Bildung von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Sulfatmineralen (z. B. Ettringit oder Thaumasit) direkt am Spritzbeton. Auf der anderen Seite nimmt z. B. die Konzentration der Alkalien sowie des Strontiums und Bariums durch die Auflösung von Zementkomponenten zu (Tab. 1).

Die typische Zunahme des pH-Wertes wird wesentlich über die Auflösung des Minerals Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bewirkt. Folglich werden zusätzlich Kalziumionen in die Wässer transferiert, die entweder noch in Lösung in erhöhten Konzentrationen vorgefunden werden oder bereits als Kalziumkarbonat abgeschieden wurden (Tab. 1). Kalziumkarbonat-Präzipitate treten sowohl beim direkten Spritzbetonkontakt als auch in der Drainage auf.

Tab. 1: Zusammensetzung des Bergwassers und der Tunnelwässer (TW) des Typs 1 und 2 aus dem Tunnel Mitterpichling (Angaben in mg L^{-1}).

Chemical composition of ground water and tunnel solutions of types 1 and 2 of the Mitterpichling tunnel (values are given in mg L^{-1}).

	pH	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{K}^+]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Na}^+]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Sr}^{2+}]$	$[\text{Ba}^{2+}]$
Bergwasser	7,8	45	3	15	7	49	0,11	0,017
TW Typ 1	9,4	26	16	13	12	34	0,19	0,022
TW Typ 2	12,3	113	30	0,2	20	14	0,55	0,080

Der Wassertyp 1 kann zum einen als eine Mischung zwischen dem ursprünglichen Grundwasser und Wässern des Typs 2, zum anderen über geringere Reaktionszeiten bei z. B. höheren Fließraten am Zement erhalten werden. Diese Wässer liefern somit im Vergleich zum Grundwasser und dem Wassertyp 2 intermediäre Konzentrationen an gelösten Inhaltsstoffen. Für diesen Fall erscheinen insbesondere Mischungen von unterschiedlichen Wassertypen einen großen Effekt auf das Sinterbildungspotential der Wässer zu besitzen. Anhand von hydrogeochemischen Modellrechnungen zur Mischung eines typischen Bergwassers im Einzugsgebiet des EKT Mitterpichling mit einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung konnte gezeigt werden, dass geringe Mengen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung extreme Veränderungen im Kalk-Kohlensäure-System bewirken können (siehe T. RINDER, 2007). Bereits die Mischung von 1 Vol.% einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gesättigten Lösung mit 99 Vol.% eines typischen Grundwassers aus einem karbonatischen Aquifer ergibt eine extreme Übersättigung, die zu einer Fixierung des Karbonates als Kalzit führt. Über derartige Modellierungsansätze können diskret in der Drainage zu erwartende maximale Abscheidungsmengen berechnet werden.

Im EKT Mitterpichling tritt, wie in allen anderen Tunneln, erwartungsgemäß hauptsächlich Kalziumkarbonat (Kalzit, eventuell mit geringen Anteilen von Aragonit) in der Drainage als Sinter auf. Die Quelle des Karbonates im Sinter kann durch die Verteilung der stabilen Isotope des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs im gelösten Karbonat und im Kalziumkarbonatsinter erkannt werden (M. DIETZEL, 2000, M. DIETZEL et al., 2008c). Im Wassertyp 1 kommt das Karbonat hauptsächlich aus dem Grundwasser und besitzt zumeist $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -9 und -17 ‰ (VPDB; I. D. CLARK & P. FRITZ, 1997). Demgegenüber wird für den Wassertyp 2 zusätzliches Karbonat aus der Absorption von atmosphärischem CO_2 in die alkalischen Lösungen erhalten. Aufgrund der Diskriminierung des $^{13}\text{CO}_2$ gegenüber dem $^{12}\text{CO}_2$ bei der Hydroxilierung werden deutlich kleinere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im gelösten Karbonat und im Festkörper erhalten ($\delta^{13}\text{C} \approx -25$ ‰, VPDB; M. DIETZEL et al., 1992). Es konnte gezeigt werden, dass die stabilen Isotope des Sauerstoffs ebenfalls zur Unterscheidung eingesetzt werden können. Die Mechanismen sind jedoch komplexer (siehe auch B. KOSEDNAR-LEGENSTEIN et al., 2008). Figur 2 zeigt beispielhaft die Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im gelösten Karbonat durch die Aufnahme von CO_2 aus der Atmosphäre. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden fortlaufend isotopisch leichter und entsprechende Signaturen der Kalziumkarbonatsinter, die entlang der Fließstrecke gebildet werden, reflektieren direkt das jeweilige Abscheidungsumfeld.

Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass die hydrochemische Zusammensetzung der Wässer zeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Dies wird im Wesentlichen über das Wasserangebot und das Angebot an Zementphasen bewirkt. Ein hohes Angebot an Grundwasser erzeugt hohe Fließraten und damit verbunden geringere Kontaktzeiten an den Zementphasen (Fig. 1; siehe auch P. SELNER et al., 2008). Bevorzugtes Auftreten des Wassertyps 1 ist die Folge. Es wurden z. B. im EKT Mitterpichling bei einer Probennahme im Februar 2009 deutlich geringere pH-Werte bei dem Wasser des Typs 1 gemessen als noch bei Probennahmen drei Jahre zuvor. Die Wässer der Probennahme im Dezember 2008 sind teilweise sogar kalkaggressiv und besitzen somit grundsätzlich die Fähigkeit Kalziumkarbonatsinter zu lösen. Wässer des Typs 2 hingegen zeigen derartige Variationen nicht und stehen somit z. B. für die Entstehung von Mischwässern und potentielle Kalziumkarbonatbildungen weiterhin zur Verfügung.

In Analogie zum EKT Mitterpichling können auch für die übrigen Tunnelbauten grundsätzlich die obigen zwei Typen an Tunnelwässern unterschieden werden. Anzumerken ist jedoch, dass in Regionen mit karbonatdominierten Einzugsgebieten die angetroffenen Bergwässer bereits hohe Kalzium- und Hydrogenkarbonatkonzentrationen

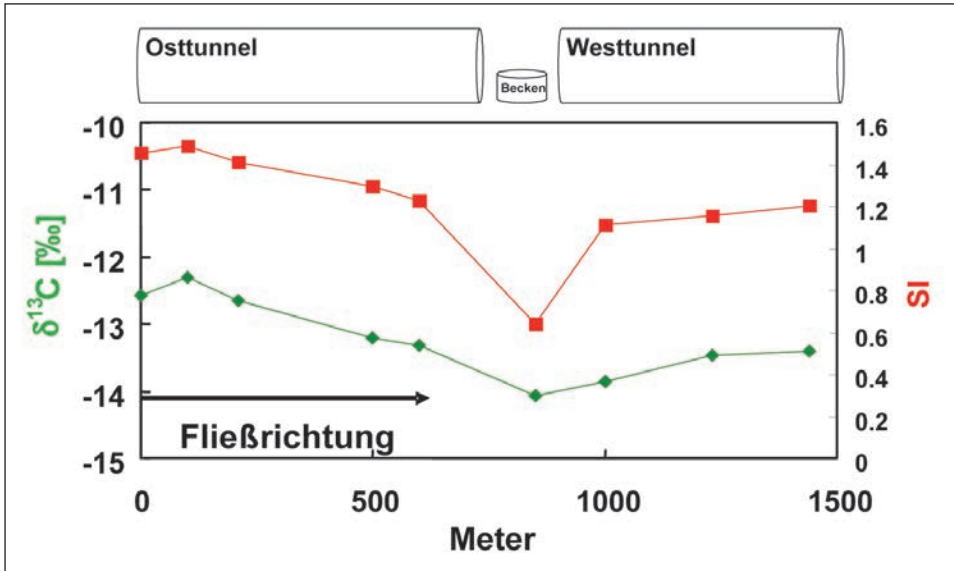


Fig. 2: Entwicklung des Sättigungsindex (SI) von Kalzit und der Isotopensignaturen des gelösten anorganischen Kohlenstoffs ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ bezogen auf den VPDB-Standard) als Funktion der Fließstrecke im Drainagesystem des Tunnels Mitterpichling ($9 < \text{pH} < 10$, $\text{pCO}_2 < 10^{-4}$ atm). In den ersten 800 m Fließstrecke nimmt die Kalziumkonzentration von 42 auf 27 mg L^{-1} ab (aus T. RINDER, 2007, S. 86).

Evolution of saturation index (SI) of calcite and isotope signatures of the dissolved inorganic carbon $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ related to VPDB-standard) as a function of flow through the drainage system of Mitterpichling tunnel ($9 < \text{pH} < 10$, $\text{pCO}_2 < 10^{-4}$ atm). Calcium concentration decreases from 42 to 27 mg L^{-1} within the first 800 m (data from T. RINDER, 2007, p. 86).

besitzen und das Versinterungspotential deutlich höher ist, sodass es unter Umständen auch ohne eine Reaktion mit den Zementphasen zu Kalziumkarbonatabscheidungen im Drainagesystem kommen kann. Diese Bildung erfolgt in Analogie zur Bildung von Sinterterrassen oder Speleothemen durch Entgasung von CO_2 in die Atmosphäre. In Tunnelndrainagen kann dieser Prozess über die Kenngröße des internen CO_2 -Partialdruckes (pCO_2) und die stabilen Isotope als Proxies erkannt werden. In Folge einer Auflösung von Gips oder Anhydrit besitzt das Bergwasser aufgrund erhöhter Kalziumgehalte hohe Versinterungskapazitäten. Ferner kann die Wechselwirkung der Sulfationen mit dem Spritzbeton zu vielfältigen Mineralreaktionen und zu einer signifikanten Veränderung des mikrostrukturellen Aufbaus führen (z. B. D. KLAMMER, 2006, D. KLAMMER et al., 2007). Letzteres hat Auswirkungen auf das Fließverhalten, den weiteren Lösungsprozess am Spritzbeton und somit auf die potentielle Versinterungsneigung.

4. Experimente

4.1. Kristallisation von Kalziumkarbonat

Es wurden Experimente zur Wirkungsweise der üblicherweise verwendeten Inhibitoren Polyasparaginsäure und Magnesiumionen durchgeführt. Als Funktion des Versuchsfort-

schritts wird CO₂ im geschlossenen System aus einer Innenlösung kontinuierlich in eine Außenlösung transferiert (siehe auch M. DIETZEL et al., 2003). In der Außenlösung kommt es je nach Kalziumkonzentration und pH-Wert zur Abscheidung von Kalzit. Ein konstanter pH-Wert wird durch die Zugabe von verdünnter Natronlauge eingestellt. Die Aufzeichnung der Zugabe von Natriumhydroxid ermöglicht es, die Reaktionen und die entsprechende Reaktionskinetik sehr genau zu untersuchen (A. NIEDERMAYR et al., 2009). Die Daten werden kontinuierlich aufgezeichnet und die abgeschiedenen Festkörper in Hinblick auf die mineralogisch-chemische Zusammensetzung und den Habitus analysiert. Die Ergebnisse zeigen eine Verzögerung der Kalzitnukleation durch den Einsatz von Polyasparaginsäure und bei Anwesenheit von Magnesiumionen (A. NIEDERMAYR et al., 2009). Für Polyasparaginsäure wird eine signifikante Veränderung der Reaktionskinetik sowie zum Teil auch die Bildung von sehr kleinen Kalziumkarbonatpartikeln beobachtet, welche ein leichteres suspensives Austragen aus der Drainage ermöglichen sollten. Aragonit wird gegenüber Kalzit insbesondere bei erhöhten Magnesiumgehalten und hohen Abscheidungsraten erhalten. In diesem Fall scheidet sich ein so genannter „low Mg-Kalzit“ ab. Bei sehr hohen Übersättigungen (z. B. bei der Dotierung mit Polyasparaginsäure) konnte zudem der Vaterit gebildet werden, die dritte Kalziumkarbonat-Modifikation.

4.2. Wasser-Zement-Reaktionen

Ferner wurden Experimente zur Verifizierung der Reaktionen bei dem Kontakt von sulfathaltigem Bergwasser mit dem Spritzbeton der Tunnelauskleidung durchgeführt. Als Modellmaterial standen separat hergestellter Spritzbeton und entsprechendes Probenmaterial direkt aus dem Tunnel zur Verfügung. Die Ergebnisse brachten Erkenntnisse über die Reaktionen am Kontakt Zement-Wasser unter besonderer Berücksichtigung der Makro- und Mikrostruktur des verwendeten Spritzbetons. Es zeigte sich z. B. eine extrem schnelle Auflösung des Portlandzements bei vergleichsweise langsamer Reaktion der Sulfationen mit den Spritzbetonphasen. Die Wechselwirkung der Sulfationen mit dem Spritzbeton hat vielfältige Mineralreaktionen zur Folge. So konnte die Bildung von Ettringit, Thaumasit und Monosulfat nachgewiesen werden (z. B. D. KLAMMER et al., 2007). Diese Minerale führen aus unterschiedlichen Gründen zu einer umfassenden Destabilisierung der Struktur des Spritzbetons und verändern somit sowohl das Fließ- und Auflösungsverhalten als auch die Versinterungsneigung.

5. Reaktionsumsatz am Zement

Es wurde ein Reaktionsschema entwickelt, das die grundsätzlichen Reaktionsabläufe am Spritzbeton und in Folge die Prozesse in der Drainage beinhaltet. Wichtige Prozesse sind die Auflösung von Portlandzement und die Abscheidung von Kalzit und Brucit sowie die potentielle Fixierung von Sulfat in Form von Ettringit, Thaumasit, Monosulfat und Gips. Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionen besitzt für die Gesamtinterpretation der Daten eine große Bedeutung. Die Ergebnisse vermitteln, dass die Entstehung von sulfathaltigen Verbindungen am Spritzbeton einen entscheidenden Prozess für die Entwicklung von Wegsamkeiten am Spritzbeton darstellt und die Berücksichtigung diesbezüglicher Reaktionen für die geochemische Bilanzierung des Reaktionsumsatzes am Spritzbeton von Bedeutung ist. Eine geeignete Vorauswahl von Spritzbetonmaterialien

mit hoher Sulfatbeständigkeit (geringer Trikalziumaluminatgehalt) und hoher Dichtigkeit (geringe Porosität), bei gleichzeitiger Verwendung geeigneter Zuschlagstoffe, können Geschwindigkeit und Umfang dieses Prozesses verringern.

Zum Teil schwerwiegende Schäden am Beton konnten bei den beiden Fallstudien am Bosruck- und Tauerntunnel festgestellt werden (siehe D. KLAMMER et al., 2008, F. MITTERMAYR et al., 2008). Hervorgerufen durch sulfathaltige Bergwässer kommt es zur Alteration der Zementmatrix. Vor allem die Bildung des Minerals Thaumasit bewirkt einen erheblichen Festigkeitsverlust durch die Auflösung der primären Kalzium-Silikat-Hydratphasen.

Durch die Messung der Verteilung der stabilen Isotope des Schwefels konnte eine eindeutige Verbindung zwischen dem gelösten Sulfat im Bergwasser und der „Sulfat-Schädigung“ hergestellt werden. Im Falle des Bosrucktunnels zeigen sowohl die anstehenden marinen Evaporite (Kalziumsulfate) als auch das gelöste Sulfat der Bergwässer und der Thaumasit aus dem geschädigten Beton $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ -Werte von $20 \pm 5 \text{‰}$. Dies lässt den Schluss zu, dass das Sulfat im Thaumasit aus der Auflösung der lokalen Evaporitvorkommen und deren Mobilisation über das Bergwasser stammt. Eine Herkunft des Sulfates aus anderen Quellen wie z. B. aus der Pyritverwitterung oder aus Rußrückständen (siehe auch I. K. IDEN & P. HAGELIA, 2003) kann aufgrund der deutlich leichteren $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ -Werte dieser Pools gegenüber dem marinen Sulfat praktisch ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus konnte am geschädigten Beton die Auflösung von dolomitischen Zuschlägen nachgewiesen werden (F. MITTERMAYR et al., 2009). Figur 3 zeigt eindrücklich, dass kalziumsulfathaltige Bergwässer in Verbindung mit der Ausbildung eines alkalischen Milieus – aufgrund der bereits oben diskutierten Reaktionen des Bergwassers mit den

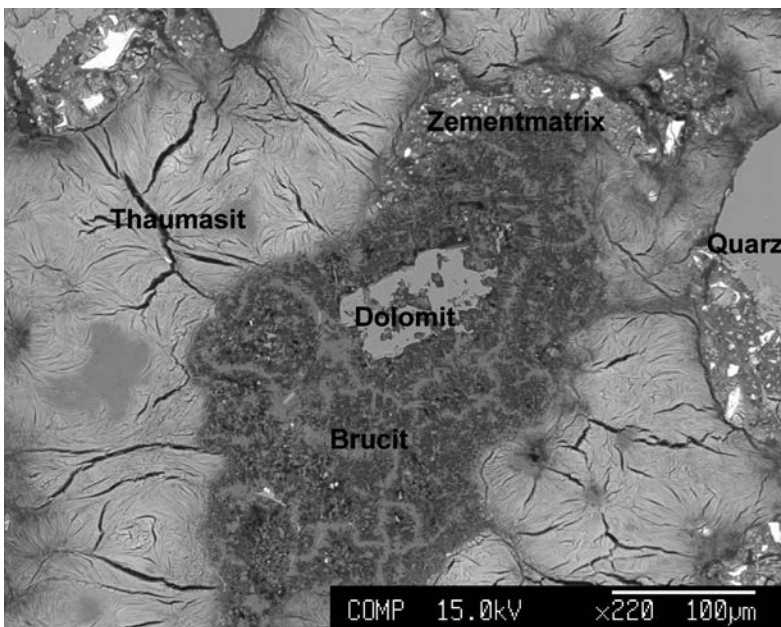


Fig. 3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines reliktschen Dolomitkorns, eingebettet in das Reaktionsprodukt Brucit. Die Zementmatrix wurde in Thaumasit umgewandelt.
Scanning electron microscopy image of a dolomite relict embedded in brucite. The cement matrix is altered to thaumasite.

Zementphasen – die Auflösung von Dolomit und die Neubildung von Thaumazit (oder auch Kalzit) und Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) bewirken können.

6. Mischungseffekte in der Drainage

Die umfangreichen Analysen, deren detaillierte Auswertung und die hydrogeochemischen Modellrechnungen ergaben einerseits erweiterte Kenntnisse über Mischungseffekte unterschiedlicher Wassertypen, die für das System alkalische Drainagewässer und Bergwässer von Bedeutung sind, und andererseits neue Ansätze für die Prognose und Bilanzierung von karbonatischen Abscheidungen in Drainagesystemen. Ein wichtiges Ergebnis der hydrogeochemischen Modellierungen in Bezug auf die Kalziumkarbonatabscheidungen in der Tunneldrainage ist, dass sich die potentiellen Abscheidungen von Kalziumkarbonat nicht linear zur Mischung zweier Wässer verhalten. Entscheidendes Kriterium für die Dynamik der Abscheidungen ist der pH-Wert der Tunnelwässer, welcher die Umverteilung der gelösten Karbonatspezies und die CO_2 -Absorptionsraten maßgeblich bestimmt. Die systematische Behandlung dieser Problematik verdeutlicht, dass eine Einschätzung des Gefahrenpotentials nur über eine Probennahme und Analytik der auftretenden Wässer in dem jeweiligen Tunnel erfolgen kann. Dies umfasst neben dem pH-Wert und der Kalziumkonzentration insbesondere die Durchflussraten und den Karbonatgehalt des Bergwassers. Anhand der chemischen (Spurenelemente) und mineralogischen Zusammensetzung (Kalziumkarbonat-Modifikationen) sowie der Signaturen der stabilen Isotope des Kohlenstoffs und Sauerstoffs konnten entsprechende Prozessverläufe für die Abscheidung von Kalzit evaluiert und im konkreten Fall die Herkunft des Karbonats und der Kationen erkannt werden (siehe auch T. RINDER et al., 2009).

Zusammenfassung

Kalziumkarbonatabscheidungen in Drainagesystemen von Tunnelbauten können zu umfangreichen Versinterungen und damit zu kostenintensiven Reinigungs- und Konditionierungsmaßnahmen führen. Die Mechanismen der Sinterbildungen wurden in Form von Feldstudien und experimentellen Untersuchungen evaluiert. Gelöste Kalziumionen werden durch das Bergwasser und die Auflösung von Portlandit aus dem Zement, z. B. des Spritzbetons, bereitgestellt. Die Auflösung von Portlandit erzeugt alkalische Lösungen, die eine Übersättigung in Bezug auf Kalzit aufweisen. Zwei Mechanismen sind anhand der stabilen Isotope des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs zu erkennen: Abscheidung von gelöstem Karbonat aus dem Grundwasser und Fixierung von Karbonat aus der Absorption von atmosphärischem CO_2 . Verlässliche Mengenabschätzungen und Prognosen für die Sinterbildungen wurden über geochemische Modellierungen erhalten. Aus sulfathaltigen Lösungen können Ettringit und weitere sulfathaltige Minerale abgetrennt werden. Dies führt zu einer Zunahme der Porosität sowie zu Veränderungen der Reaktionsprozesse und verstärkt zumeist die Kalziumkarbonatbildung im Drainagesystem. Hauptkomponenten, Spurenelemente und die mineralogische Zusammensetzung können als Proxies für die Reaktionsmechanismen und -geschwindigkeiten der Sinterbildung und die Wasser-Zement-Wechselwirkung benutzt werden. Gegenmaßnahmen umfassen den Einsatz von geeigneten Zementen und Zuschlägen sowie die Verwendung von Inhibitoren bezüglich der Kalziumkarbonatbildung.

Literatur

- CLARK, I. D. & P. FRITZ (1997): *Environmental Isotopes in Hydrology*.– 328 S., Boca Raton (CRC Press).
- DIETZEL, M. (1995): $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Signaturen von Calcit-Abscheidungen in Drainagesystemen.– *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, **23** (4), 180–184.
- DIETZEL, M. (2000): Measurements of the stable carbon isotopes in calcite sinters on concrete.– *ZKG Int., Cement-Lime-Gypsum*, **53** (9), 544–548.
- DIETZEL, M., E. USDOWSKI & J. HOEFS (1992): Chemical and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -isotope evolution of alkaline drainage waters and the precipitation of calcite.– *Applied Geochim.*, **7**, 177–184.
- DIETZEL, M., N. GUSSONE & A. EISENHAEUER (2003): Co-precipitation of Sr^{2+} and Ba^{2+} with aragonite by membrane diffusion of CO_2 between 10° to 50°C .– *Chem. Geol.*, **203** (1-2), 139–151.
- DIETZEL, M., S. KIEFFER, W. SCHUBERT, H. F. SCHWEIGER & S. SEMPRICH (Hrsg., 2008a): *Drainagesysteme im Tunnelbau: Design, Versinterung und Instandhaltung*.– Gruppe Geotechnik Graz, Technische Universität Graz, **34**, 172 S., Anhang 10 S., Graz.
- DIETZEL, M., T. RINDER, A. NIEDERMAYR, F. MITTERMAYR, A. LEIS, D. KLAMMER, S. KÖHLER & P. REICHL (2008b): Ursachen und Mechanismen der Versinterung von Tunneldrainagen.– *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, **10**, 369–372.
- DIETZEL, M., T. RINDER, A. LEIS, P. REICHL, P. SELLNER, C. DRASCHITZ, G. PLANK, D. KLAMMER & H. SCHÖFER (2008c): Koralm tunnel as a case study for sinter formation in drainage systems – precipitation mechanisms and retaliatory action.– *Geomechanik und Tunnelbau*, **1** (4) 271–278.
- GAMISCH, T. & G. GIRMSCHIED (2007): *Versinterungsprobleme in Bauwerksentwässerungen*.– 665 S., Berlin (Bauwerk Verlag).
- HARER, G. (2008): Planerische Vorkehrungen zur Erzielung eines erhaltungsarmen Entwässerungssystems beim Koralmtunnel.– Gruppe Geotechnik Graz, Technische Universität Graz, **34**, 1–14, Graz.
- IDEN, I. K. & P. HAGELIA (2003): C, O and S isotopic signatures in concrete which have suffered thaumasite formation and limited thaumasite form of sulphate attack.– *Cement and Concrete Composites*, **25**, 839–846.
- KLAMMER, D. (2006): Sulphate Mineral Formation in Hydraulic-setting Cements.– In: M. TESSADRI-WACKERLE (Hrsg., 2006): *Pangeo Austria 2006*.– 144–145.– Conf. Ser., Innsbruck (iup).
- KLAMMER, D., M. DIETZEL, S. KÖHLER & F. MITTERMAYR (2007): Carbonate and sulphate mineral formation in hydraulic-setting cements.– *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, **153**, S. 62.
- KLAMMER, D., F. MITTERMAYR, C. BAUER, M. DIETZEL, S. KÖHLER & A. LEIS (2008): Thaumasite Formation from Sulphate Attack (TSA) – Case Study at Austrian Tunnel Sites.– Tagungsband der 86. Jahrestagung der deutschen mineralogischen Gesellschaft, 16-365, Berlin.
- KOSEDNAR-LEGENSTEIN, B., M. DIETZEL, A. LEIS & K. STINGL (2008): Stable Carbon and Oxygen Isotope Investigation in Historical Lime Mortar and Plaster – Results from Field and Experimental Study.– *Appl. Geochem.*, **23**, 2425–2437.
- MITTERMAYR, F., D. KLAMMER, M. DIETZEL, C. BAUER, M. BÖTTCHER, M. KOCH, S. KÖHLER, A. MAYER & A. LEIS (2008): Thaumasitbildung in Tunnelbauten.– Gruppe Geotechnik Graz, Technische Universität Graz, **34**, 115–132, Graz.
- MITTERMAYR, F., D. KLAMMER, S. J. KÖHLER, A. LEIS, M. BÖTTCHER & M. DIETZEL (2009): Concrete damaging processes from sulphate attack.– *Geophysical Research Abstracts*, **11**, EGU 2009-10849.
- NIEDERMAYR, A., M. DIETZEL & S. J. KÖHLER (2008): Effects of Magnesium and Polyaspartic Acid on Calcium Carbonate Formation.– Tagungsband der 86. Jahrestagung der deutschen mineralogischen Gesellschaft, 16-353, Berlin.
- NIEDERMAYR, A., M. DIETZEL & S. J. KÖHLER (2009): Mg and Sr Incorporation during Calcium Carbonate Precipitation.– *Geophysical Research Abstracts*, **11**, EGU2009-10867.
- PARKHURST, D. L. & C. A. J. APPELO (1999): *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*.– *Water-Resources Investigations*.– U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 S.
- RINDER, T. (2007): *Versinterung von Tunneldrainagen – Ursachen und Risikoabschätzung*.– Unveröff. Dipl.-Arb., Institut für Angewandte Geowissenschaften, TU Graz, 95 S., Graz.

- RINDER, T., M. DIETZEL & A. LEIS (2009): Multi proxy approach for the formation of calcium carbonates in alkaline man-made environments.– Geophysical Research Abstracts, **11**, EGU2009-13782.
- SAXER, A. & C. DRASCHITZ (2006): Versinterungsproblematik der Tunneldrainagen – Einfluss zementgebundener Tunnelbaustoffe.– Spritzbeton-Technologie, **1**, 87–103.
- SELLNER, P., T. RINDER, C. DRASCHITZ & W. BACHER (2008): Versuch zur Versinterung und Härtestabilisierung im Koralmtunnel – Auswirkung auf modifizierte Drainagesysteme. – Gruppe Geotechnik Graz, Technische Universität Graz, **34**, 71–88, Graz.
- STARK, J. & B. WICHT (2001): Dauerhaftigkeit von Beton – Der Baustoff als Werkstoff.– 340 pp., Basel (Birkhäuser Verlag).

Summary

Calcium carbonate precipitation in drainage systems of tunnel buildings may induce serious drainage clogging and cost-intensive cleaning and conditioning action. Mechanisms of sinter formation were evaluated by field and experimental studies. Aqueous calcium is derived from the groundwater and the dissolution of portlandite from cement, e.g. from the shotcrete. Dissolution of portlandite results in high alkaline solutions supersaturated with respect to calcite. Two mechanisms can be distinguished by stable oxygen and carbon isotopes: precipitation of groundwater carbonate and carbonate from the absorption of atmospheric CO₂. Reliable quantities and prognoses of sinter formation for individual tunnels were obtained by geochemical modelling. From sulphate containing solutions ettringite and further sulphate containing minerals can be precipitated, which lead to higher porosities, change the reaction process and mostly raise the carbonate precipitation in the drainage system. Main components, trace elements and mineralogical content may be used as proxies for reaction mechanisms and rates of scale formation as well as for water-cement interaction. Retaliatory action comprises the use of proper cement and aggregates as well as the application of scale inhibitors.

Dank

Die Autoren danken Herrn Christian DRASCHITZ (ÖBB), Herrn Peter SELLNER (3G) und Herrn Wolfgang BACHER (3G) für die Unterstützung bei der Auswahl geeigneter Tunnelbauten und die Probennahmen. Finanzielle Förderung des Projektes erfolgte im Rahmen des „Kompetenznetzwerkes Wasserressourcen und deren Bewirtschaftung“ (Graz) und den Wirtschaftspartnern ÖBB Infrastruktur AG und der Gruppe 3G Geotechnik Graz.

Schlüsselwörter: Kalziumkarbonatsinter, Tunneldrainage, alkalische Lösungen, Portlandit, Wasser-Zement-Reaktion
 Keywords: calcium carbonate sinter, tunnel drainage, alkaline solutions, portlandite, water-cement interaction