

ANHYDRITQUELLUNG

A. Flückiger, R. Nüesch, F.T. Madsen

Tonmineralogisches Labor des Instituts für Geotechnik, ETHZ, Sonneggstr.5,
CH-8092 Zürich.

Abstract

The swelling pressure of clayey anhydrite was measured in laboratory and field, giving results from 0.5MPa to 7MPa. The volume increase during the mineral reaction anhydrite - gypsum causes the swelling pressure. The crystallization of gypsum leads to the expansion. Consequently the swelling pressure of clayey anhydrites is determined by the crystallization pressure of gypsum. The thermodynamically calculated crystallization pressure is 3.7MPa. To determine the maximal swelling pressure of anhydrite converted into gypsum in reasonable time, the swelling process which take several years must be shortened. This can be obtained by increasing the anhydrite solubility and by stimulating the crystallization of gypsum. The determination of the maximal swelling pressure from the crystallization pressure of gypsum and the role of clays in the swelling process are subjects of the present reaserch.

1. Auswirkungen der Anhydritquellung, Beispiele

Tunnels, die Anhydritformationen durchqueren, zeigen Quellerscheinungen. Extreme Sohlhebungen wurden u.a. in folgenden Tunnels beobachtet, (STEINER, 1992):
Im Hauensteinbasistunnel (Jura) wurden während der Konstruktion Hebungen von >1m beobachtet. Beim Belchentunnel (Jura) erreichte die Hebung einen Maximalwert von >0.7m. Im Wagenburgtunnel (Süddeutschland) wurde während der Konstruktion eine maximale Hebung von >1m gemessen. Alle Tunnels führen durch tonhaltige Anhydritgesteine der Gipskeuperformation. Abbildung 1 zeigt einen geologischen Längsschnitt des Wagenburgtunnels (Südröhre).

| QUELLE | LABORDATEN | FELDDATEN |
|---|---------------|----------------------------------|
| Hauenstein-Basistunnel Steiner et al., 1989 | | nach 4 Jahren: 1.07 - 1.3 MPa |
| Belchentunnel: Grob, 1972 Aegerter et al., 1988 Werder, 1989 | > 0 - 4.0 MPa | max. 4.36 MPa < 3 MPa |
| Wagenburgtunnel, Testtunnel: Wichter, 1989 | | 2.8 MPa |
| Freudensteintunnel: Kirschke, 1987 | > 7 MPa | |
| Bohrungen Weiach & Walgauwerk: Madsen & Nüesch, 1990/91 | 0.5 - 4.2 MPa | |
| Heslachtunnel: Beiche, 1990; Wichter, 1991 Beiche, 1990 | > 7 MPa | 3.3 MPa |

Tabelle 1: Quelldruckdaten aus Labor und Feld, (aus STEINER, 1992).

GEOLOGISCHER LÄNGSSCHNITT

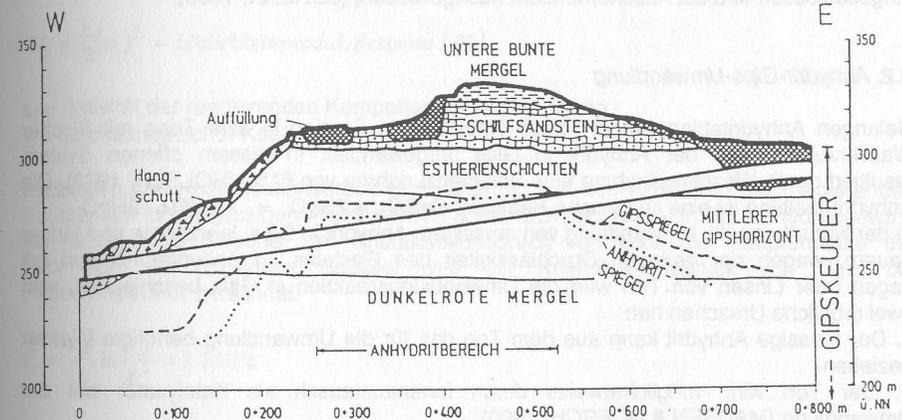


Abb.1: Geologischer Längsschnitt des Wagenburgtunnels, (PAUL, 1993). Der Gipsspiegel entspricht der wasserführenden Auslaugungsfront. Über dem Gipsspiegel wurde das Sulfatgestein vom Bergwasser aufgelöst und wegtransportiert. Darunter besteht das Gestein aus Gips und unter dem Anhydritspiegel aus Anhydrit.

2. Grundlagen der Anhydritquellung

2.1. Geologie

Evaporitvorkommen gibt es in der Schweiz im Jura und in den Alpen. Die Evaporite Anhydrit und Gips wurden vor allem während des mittleren Muschelkalks (ca. 238 Mio Jahre) und im mittleren Keuper (Gipskeuper, 231-219 Mio Jahre) abgelagert. Die Evaporite des mittleren Muschelkalks bildeten den Hauptabscherhorizont für die Sedimente des alpinen Vorlands während der Jurafaltung im späten Miozän und Pliozän, vor 8-2 Mio Jahren, (TRÜMPY, 1980).

In einer Bohrung der NAGRA in Schafisheim, am Südrand des Jura, wurden z.B. Evaporite des Muschelkalks mit mylonitisch deformierten Zwischenlagen von Anhydrit gefunden, in einer Tiefe von 1357-1435 m, (JORDAN & NÜESCH, 1988). Durch den Bau des Belchentunnels (1964-1966) wurden die Keuper-Evaporite im östlichen Jura aufgeschlossen und als Abscherhorizont nachgewiesen, (JORDAN, 1988).

2.2. Anhydrit-Gips-Umwandlung

Gelangen Anhydritablagerungen durch Hebung und Erosion in eine Zone mit frischer Wasserzufuhr, wird der Anhydrit in Gips umgewandelt. In diesem offenen System resultiert durch Wasseraufnahme eine Volumenzunahme von 61%, (HOLSER, 1979). Die Anhydritquellung ist eine chemische Reaktion: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In der Natur kann die Umwandlung von massivem Anhydrit in Gips Jahrzehnte und länger dauern, wegen der geringen Durchlässigkeit des Gesteins. In Anhydritgesteinen mit Lagen oder Linsen von Ton wird die Umwandlungsreaktion in Gips beschleunigt, was zwei mögliche Ursachen hat:

1. Der massive Anhydrit kann aus dem Ton das für die Umwandlung benötigte Wasser beziehen.

2. Der Ton wirkt möglicherweise durch Ionenaustausch als Katalysator bei der Umwandlung, (MADSEN & NÜESCH, 1990).

In Experimenten von Müller & Briegel (1977) beschleunigt die Anwesenheit von Salzen in geringer Konzentration die Umwandlung von Anhydrit in Gips. Der Reaktionsmechanismus ist vermutlich ein Lösungs-/Ausfällungsprozess. Eine Zunahme der Hydratationsrate bei Keimzugabe weist darauf hin, (HARDIE, 1967).

2.3. Kristallisationsdruck

Ping & Beaudoin (1992) erforschten den Mechanismus der Sulfatquellung bei Zementen. Im Experiment reagiert eine gehärtete Zementpaste mit einer Sulfatlösung unter Bildung neuer Phasen, wie z.B. Ettringit ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) und/oder Gips. Bei der Reaktion nimmt das Volumen der Zementpaste zu. Ping & Beaudoin (1992) definierten das thermodynamische Prinzip des Kristallisationsdrucks als Hauptursache der Sulfatexpansion. Der Kristallisationsdruck P_c resultiert aus der Wechselwirkung zwischen der neu gebildeten festen Phase und der Zementpaste. Die Zunahme der Aktivitäten der reagierenden Komponenten der Porenlösung und die Behinderung des Kristallwachstums des Festprodukts verursachen einen Druck P_c .

$$P_s - P_s^o = P_c = \frac{RT}{v_s} \ln \Omega$$

P_c = Kristallisationsdruck
 P_s = Druck des Festprodukts
 P_s^o = Druck des Festprodukts, ohne Wechselwirkung zwischen Produkt und Zementpaste: atmosphärischer Druck
 R = universelle Gaskonstante
 T = absolute Temperatur
 v_s = Molarvolumen des Festprodukts

$$\Omega = \frac{K_{sp}}{K_{sp}^o} = \text{Löslichkeitsprodukte-Verhältnis}$$

$$K_{sp} = \sum_{i=1}^N (a_i)^{\gamma_i} = \text{Löslichkeitsprod. d. Festprod. } (P_s)$$

$$K_{sp}^o = \sum_{i=1}^N (a_i)^{\gamma_i} = \text{Löslichkeitsprod. d. Festprod. } (P_s^o)$$

a_i = Aktivität der reagierenden Komponenten in der Lösung
 γ_i = stöchiometrischer Koeffizient

Expansion und Kristallisationsdruck sind abhängig von den Aktivitäten der reagierenden Substanzen in der flüssigen Phase, (PING & BEAUDOIN, 1992). In der Anhydritquellung ist, nach obiger Theorie, der Kristallisationsdruck von Gips die Hauptursache der Expansion. Im folgenden Beispiel wird der Kristallisationsdruck von Gips bei Raumtemperatur berechnet:

$$P_c = \frac{RT}{v_s} \ln \frac{K_{sp}}{K_{sp}^o} = 3.7 \text{ MPa}$$

$R = 8,31 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$
 $v_s = 74,69 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
 $T = 293^\circ\text{K}$

Die Löslichkeitsprodukt-Konstante K_{sp} lässt sich berechnen:

ΔG_r ist die freie Energie der Hydratationsreaktion, bei der Anhydrit in Gips umgewandelt wird. ΔG_r ist in Gmelin (1961) tabelliert als: $\Delta G_r = 2495 + 65,17 \cdot T \log T - 0,0215 \cdot T^2 - 163,89 \cdot T \text{ cal/Mol}$

ΔG_r^o , bei $25^\circ\text{C} = -201 \text{ cal/Mol}$ und ΔG_r , bei $20^\circ\text{C} = -264 \text{ cal/Mol}$.

Für K_{sp} wurden folgende Werte berechnet: $K_{sp}^o = 1,4$; $K_{sp} = 1,57$.

Für den Kristallisationsdruck P_c wurde ein Wert von 3,7 MPa berechnet.

3. Versuche mit Anhydrit und Gips

3.1. Quelldruckversuche

In Quelldruckversuchen wird die Quellung behindert, um den Quelldruck zu bestimmen, den die Probe auf die Umgebung ausübt. Die Proben stammen aus den Tunneln Belchen und Sissach. Für die tonigen Anhydritgesteine wurde nach 194 Tagen Versuchsdauer ein maximaler Quelldruck von 2,27 MPa gemessen. Abbildung 2 zeigt die Zunahme des Quelldrucks von tonigen Anhydritgesteinen bei zunehmendem Tonmineralgehalt.

3.2. Hydratationsversuche

Anhydrit hydratisiert durch Wasseraufnahme zu Gips. Versuche mit Wasserdampf in geschlossenen Gefässen haben gezeigt, dass Anhydrit bei einer relativen Feuchtigkeit von >80% zu Gips hydratisiert. Dazu wurden von zwei verschiedenen Anhydriten, Walgau und Wandflue, je ein Gramm in Wägegläschen abgewogen. Die Korngrösse der Anhydritproben ist <50µm. Die Wägegläschen wurden in 9 Exsikkatoren mit verschiedenen gesättigten Salzlösungen plaziert, in denen verschiedene relative Feuchtigkeiten herrschen. Nach 18 Tagen wurden die 18 Proben gewogen und die Menge des an die Proben adsorbierten Wassers bestimmt. In Abbildung 3 ist das adsorbierte Wasser in Gewichtsprozent als Funktion der relativen Feuchtigkeit (P/P₀) dargestellt.

Röntgenaufnahmen zeigten, dass bei den drei Proben mit der grössten Gewichtszunahme, A, B und C, ein Teil des Anhydrits in Gips umgewandelt wurde. Diese gipshaltigen Proben wurden in Exsikkatoren mit einer relativen Feuchtigkeit von >80% gelagert. Den Hydratationsverlauf von Anhydrit mit Wasser zeigen die Löslichkeitsversuche.

3.3. Löslichkeitsversuche

Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann das Gleichgewicht zwischen Auflösung von Anhydrit und Gipsbildung bestimmt werden. Die Löslichkeitsversuche wurden an übersättigten Lösungen durchgeführt. Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde bei jeder Messung auf drei verschiedene Arten bestimmt. Leitfähigkeit 1 wurde in der ungerührten Lösung gemessen, Leitfähigkeit 2 nach 5 Minuten Rührzeit und Leitfähigkeit 3 anschliessend, nach 15 Minuten Stehenlassen. Zum Rühren wurde ein Magnetrührer mit konstanter Tourenzahl benutzt. Die Messdaten von Leitfähigkeit 3 zeigen den gleichmässigsten Verlauf mit den geringsten Schwankungen. Das Stehenlassen der Lösung während 15 Minuten führt zu einer stabileren Messung. Gleichzeitig mit der Leitfähigkeit wurde die Temperatur der Lösungen bestimmt. Für alle Proben wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt. Die präsentierten Leitfähigkeitsdaten gelten für eine Temperatur von 25°C. Abbildung 4 zeigt die Auflösung des Walgau-Anhydrits. Nach ca. 40 Tagen erreichen die gelösten Ionen die höchste Konzentration und die Leitfähigkeit ist maximal. Danach sinkt die Leitfähigkeit und nähert sich einem für Gips typischen Wert.

4. Schlussfolgerungen

Der Tongehalt <20% ist für den Quelldruck entscheidend, (MADSEN & NÜESCH, 1990). Die Versuchsdaten zeigen eine Zunahme des Quelldrucks bei zunehmendem Tongehalt der Anhydritproben. Um den Einfluss des Tons als Katalysator auf die Anhydritquellung zu untersuchen, werden Mischungen von reinen Anhydriten und bekannten Tonmineralien verdichtet und in Quelldruckapparaturen eingebaut.

Die Ursache der Anhydritquellung ist vermutlich der Kristallisationsdruck von Gips. Um den maximal möglichen Quelldruck der Anhydritquellung zu bestimmen, wird versucht, den Kristallisationsdruck von Gips zu messen.

Die Hydratation von Anhydrit zu Gips erfolgt bei einer relativen Feuchtigkeit von >80%. Mit Leitfähigkeitsmessungen ist es möglich, die Auflösung von Anhydrit und die

Gipsbildung zu verfolgen. Mit diesen Messungen soll der Einfluss verschiedener Substanzen auf die Auflösung von Anhydrit und die Gipskristallisation verfolgt werden. Das Ziel ist, die Umwandlung von Anhydrit in Gips zu beschleunigen.

5. Literaturverzeichnis

Gmelin, 1961: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium. Gmelin-Institut, Herausgeber.

Hardie L.A., 1967: The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. The American mineralogist 52, 171-200.

Holser W.T., 1979: Mineralogy of evaporites. In: Marine minerals, miner. soc. of America, short course notes. Burns R.G., ed., 211-286.

Jordan P., 1988: Deformationsverhalten der Keuper-Evaporite des Belchentunnels (Faltenjura, Schweiz). Erlanger Geol. Abh. 116, 53-66.

Jordan P. & Nüesch R., 1989: Deformation structures in the Muschelkalk anhydrites of the Schafisheim well. Ecl. geol. Helv. 82/2, 429-454.

Jordan P. & Nüesch R., 1989: Deformational behaviour of shale interlayers in evaporite detachment horizons, Jura overthrust. Journal of struct. geology 11/7, 858-871.

Madsen F.T. & Nüesch R., 1990: Langzeitquellverhalten von tonigen Sulfatgesteinen. Beitr. zur Geologie der Schweiz Bull.85.

Müller W.H. & Briegel U., 1977: Experimentelle Untersuchungen an Anhydrit. NAGRA Baden, Bericht 2.

Paul A., 1993: Sohlhebungen beim Tunnelbau im Gipskeuper, Mechanismen-Auswirkungen-Bemessungsphilosophien. Lehrgang Felsmechanik und Ingenieurgeologie in Sargans, 13./14.5.1993, Vortrag Nr.8. Techn. Akademie Esslingen, Niederlassung Sarnen.

Ping X. & Beaudoin J.J., 1992: Mechanism of sulphate expansion. Thermodynamic principle of crystallization pressure. Cem. and concr. res.22, 631-640.

Steiner W., 1992: Swelling rocks in tunnels: characterization and effects of horizontal stresses. In: Eurock, preprint.

Trümpy R., 1980: Geology of Switzerland. Herausgegeben durch Schweizer. geol. Kommission. Wepf & co., publishers.

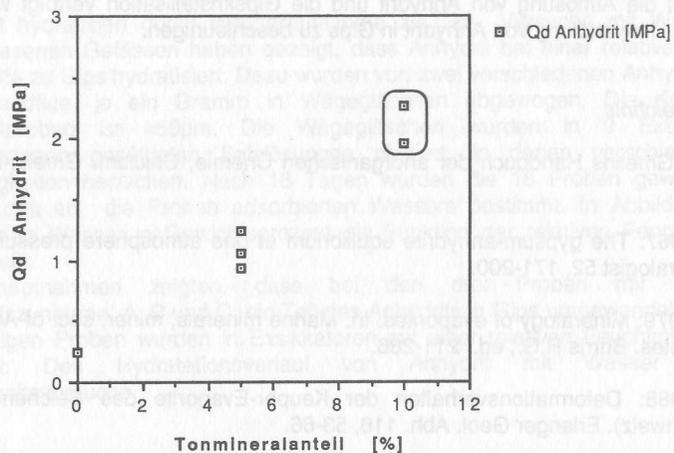


Abb.2: Quelldruck der tonigen Anhydritproben in Funktion des Tonmineralgehalts. Die Quelldrücke wurden nach ca. 200 Tagen abgelesen.

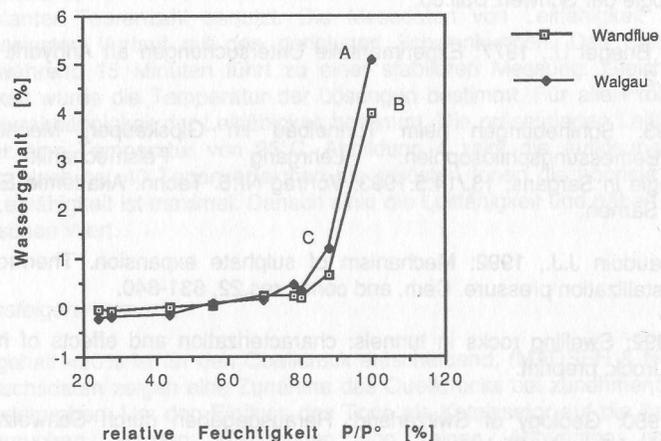


Abb.3: Wasseradsorption von Wandflue- und Walgau-Anhydrit in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit.

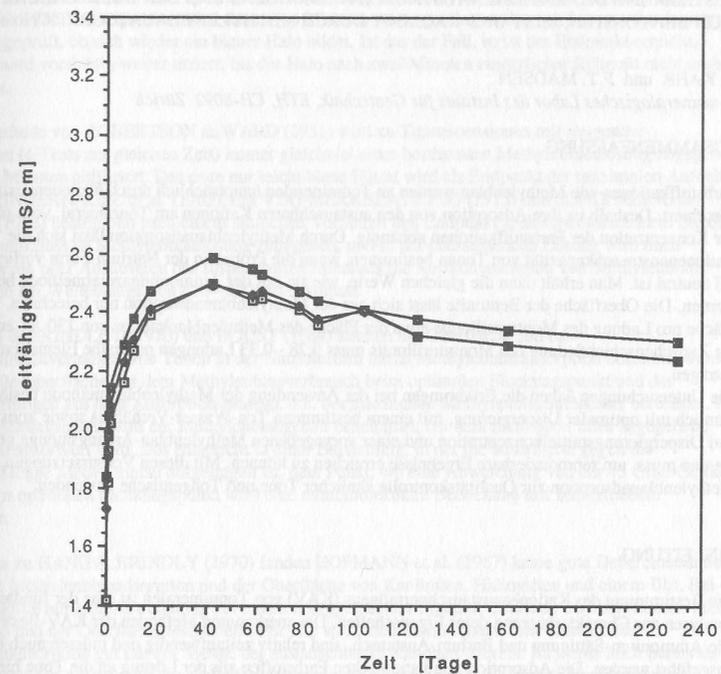


Abb.4: Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit (bei 25°C) einer gesättigten Lösung von Walgau-Anhydrit. Der Kurvenverlauf deutet auf ein Überwiegen der Gipsbildung nach 40 Tagen.