

---

# SCHÄDIGUNG VON BETON DURCH THAUMASIT

---

## *DEGRATATION OF CONCRETE BY THE FORMATION OF THAUMASITE*

Prof. Josef **Tritthart**, Technische Universität Graz, Österreich  
Prof. Dietmar **Klammer**, Technische Universität Graz, Österreich  
Mag. Florian **Mittermayr**, Technische Universität Graz, Österreich  
Mag. Andrea **Brunnsteiner**, Technische Universität Graz, Österreich

Es wurden Schäden untersucht, die in österreichischen Tunneln zufolge eines Sulfatangriffs der Thaumasil-Form (TSA) entstanden sind. Das Gebirgswasser enthielt nur etwa 500 mg  $\text{SO}_4^{-2}/\text{l}$  (gelöster Gips;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), eine Konzentration die nach bisherigen Kenntnisstand zu keinen bzw. keinen gravierenden Schäden führt. Es wurde nachgewiesen, dass der Beton an den betroffenen Stellen nur deshalb angegriffen wurde, weil dort Alkaliionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ; aus dem Beton) verfügbar waren und Wasser verdunsten konnte. Die Verdunstung führte zu einer gravierenden Erhöhung der Sulfatkonzentration über die Sättigungskonzentration von Gips hinaus und erhöhte so die Aggressivität des Wassers. Dies war möglich, weil das Calcium dem Gebirgswasser zufolge chemischer Reaktionen (vorwiegend Calcit-Bildung;  $\text{CaCO}_3$ ) entzogen und durch die leicht löslichen Alkaliionen ersetzt wurde.

The damage caused locally in some Austrian tunnels by sulfate attack in the rare form of thaumasite (TSA) was investigated. The ground water contained not more than approx. 500 mg  $\text{SO}_4^{-2}/\text{l}$  (dissolved gypsum;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a concentration which so far had not been known to cause serious damages – if any at all. It was proved that the concrete could be attacked at the respective places only because alkali ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ; available from the concrete) were present and because water was able to evaporate. Due to this evaporation, the sulfate concentration rose far beyond the saturation concentration of gypsum, thus increasing the aggressiveness of water. This was possible because the calcium contained in the ground water was withdrawn by chemical reactions (mainly calcite-formation;  $\text{CaCO}_3$ ) and replaced by the easily soluble alkali ions.

### 1. Einleitung

Sulfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) wirkt gegenüber Beton nicht nur wegen der Gefahr der Ettringitbildung ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) aggressiv. Neben dieser bekannten Schädigungsform, bei der es zu einer Volumen-Instabilität des Betons kommt (Treiben), gibt es die vergleichsweise selten auftretende Schädigung durch Thaumasil ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ). Diese tritt bevorzugt bei Temperaturen unterhalb  $15^\circ\text{C}$  auf und nur dann, wenn sowohl Sulfat- als auch Karbonationen vorhanden sind [1]. Das Studium der bei der Betonkorrosion durch Thaumasil gegebenen chemischen Reaktionen und Mechanismen sind Thema zahlreicher Forschungsarbeiten [2-14]. Des Weiteren belegen isotopechemische Untersuchungen, dass als Quelle für das Karbonat die Gesteinskörnungen (Calcit, Dolomit) aber auch  $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser bzw. Luft in Betracht kommen [15-21]. Diese Art der Schädigung führt zu einer „Aufweichung“ des Betons, also zu einem Verlust der Festigkeit. Nachfolgend wird über einige durch Thaumasilkorrosion verursachte Schäden berichtet, die stellenweise in solchen österreichischen Tunneln aufgetreten sind, die durch gipshaltige Gesteinsschichten führen. Neben der Untersuchung der aus den Tunneln entnommenen Proben wurden im Labor

Mörtelproben mit unterschiedlichen Bindemitteln hergestellt und in Sulfatlösungen bei 5°C sowie bei 20°C gelagert. Bislang liegen Ergebnisse bis zu 1,5 Jahren Lagerungsdauer vor. Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsprojektes „Ermittlung des kritischen Sulfatgehaltes von Beton“ der ÖVBB durchgeführt (Laufzeit: Juni 2009 – Juni 2013).

## 2. Schadensbild in den Tunneln und Entnahme von Proben



*Bild 1: Abgefallener Spritzbeton*



*Bild 2: Schadhafter Spritzbeton neben Fuge*

Die Schädigung des Betons ist offensichtlich von der Gebirgsseite ausgegangen, wo das sulfathaltige Gebirgswasser Kontakt zum Beton hatte und zu unterschiedlichen Schadensbildern geführt hat. Bild 1 zeigt eine Zone, innerhalb der Spritzbeton flächenhaft abgefallen war. Zwischen dem Spritzbeton und dem Fels befand sich eine Schicht von Reaktionsprodukten, die keinerlei Festigkeit aufwies. In Bild 2 ist eine Zone geschädigten Spritzbetons erkennbar, die an eine Fuge angrenzte. Hier hatte der Beton seine Festigkeit über den gesamten Querschnitt verloren. Solche Zonen waren nur innerhalb einzelner Bereiche vorhanden, und die überwiegende Fläche der Innenschale erschien äußerlich schadensfrei.

Bild 3 zeigt einen Türsockel, dessen Beton seine Festigkeit vollständig verloren hat. In Bild 4 ist eine Ausblühung zu sehen, die auf dem Spritzbeton der Tunnelauskleidung aufgewachsen war und leicht abgebürstet werden konnte.

Da Vorversuche ergeben haben, dass die Ursache des Festigkeitsverlustes des Betons in allen Fällen die Bildung von Thaumasil war, sind Proben des zerfallenen Betons sowie Bohrkern (Ø 50 mm und 200 mm) entnommen worden. Die Proben (Bohrkerne, Stemmproben, etc.) wurden an solchen Stellen entnommen, an denen der Beton a) schon völlig zerfallen war und b) (noch) keinen sichtbaren Schaden zeigte. Die Entnahmestellen von letzteren Proben befanden sich nahe einer Zone mit zerfallendem Beton, um mögliche chemische bzw. mineralogische Umwandlungen untersuchen zu können. An einem aus dem Spritzbeton entnommenen Bohrkern hafteten an der dem Gebirge zugewandten Oberfläche Reaktionsprodukte an (Bild 5). Darüber hinaus sind Proben der Ausblühungen (Bild 4) sowie des Gebirgswassers entnommen worden.



*Bild 3: Zerfallener Türsockel*



*Bild 4: Ausblühung entlang eines Risses*



*Bild 5: Dem Gebirge zugewandte Grenzfläche des Bohrkerns*

### 3. Durchgeführte Untersuchungen

#### 3.1 Mörtelproben

Die Mörtelproben wurden mit unterschiedlichen Bindemitteln hergestellt (CEM I 52,5 R; CEM I 32,5 R C<sub>3</sub>A-frei, CEM III B 32,5 N sowie eine Mischung aus 70 % CEM I C<sub>3</sub>A frei mit 30 % Fluamix C). Bei den Proben mit dem CEM I 52,5 R betrug der W/Z-Wert 0,45 und 0,70, bei den übrigen Proben 0,70. Der hohe W/Z-Wert wurde gewählt, weil mit der Betonkorrosion durch Thaumazit keinerlei Erfahrung gegeben war und sichergestellt werden sollte, dass innerhalb des Versuchszeitraumes von 3,5 Jahre auch tatsächlich Schäden auftreten. Die

Proben (4x4x16 cm Prismen und 4x4 cm Würfel) wurden im Alter von 28 Tagen in Lösungen von Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sowie in eine gesättigte Gipslösung eingetaucht und bei 5°C bzw. 20°C gelagert. Die Sulfatkonzentration der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen betrug 200, 600 und 3000 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  und die der gesättigten Gipslösung ca. 1400 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ . Bislang wurden Proben nach 6 Monaten und 1,5 Jahren Lagerungsdauer untersucht. Die Prismen wurden zur Bestimmung der Festigkeiten und zum Auspressen der Porenlösung benutzt. Die Würfel wurden mittig durchtrennt, von einer Hälfte der durchschnittliche Gesamtsulfatgehalt nasschemisch bestimmt (Fällung als Bariumsulfat) und die andere Hälfte zur Bestimmung der Sulfatverteilung (Elektronenstrahlmikrosonde; EMS) sowie zur röntgenographischen Phasenanalyse benutzt.

### 3.2 Aus Tunneln entnommene Proben

Von den neben einer schadhafte Zone entnommenen Bohrkernen wurde der mit 50 mm Durchmesser für die Bestimmung der mineralogischen Phasenzusammensetzung, der Verteilung von Sulfat und anderer Bestandteile verwendet. Von dem größeren Bohrkern ( $\varnothing$  200 mm) sind zunächst die anhaftenden Reaktionsprodukte (Bild 5) für deren Untersuchung vorsichtig abgelöst worden. Danach wurden von der rückwärtigen Oberfläche - auf der die Reaktionsprodukte anhafteten - ausgehend fünf je ca. 1 cm dicke Abschnitte normal zur Längsachse des Bohrkerns abgetrennt. Da das Sägeblatt ca. 5 mm dick war stammten die Scheiben aus 0-1 cm; 1,5-2,5 cm Tiefe, usw. Die Abschnitte wurden dann zunächst im Exsikkator evakuiert, danach unter aufrecht gehaltenem Vakuum mit Wasser überschichtet und unter diesen Bedingungen über Nacht belassen. Am darauffolgenden Tag wurden sie im Drucktopf bei 100 bar etwa drei Stunden wassergesättigt. Hernach wurden die Proben in Kunststoffsäcken dicht verpackt und bei 20 °C gelagert. Da die Einstellung von chemischen Gleichgewichten Zeit erfordert, wurde die Porenlösung erst nach zwei Monaten Lagerung ausgepresst. Auch von den Proben des zersetzten Betons wurde die enthaltene flüssige Phase teilweise ausgepresst, hier aber so rasch als möglich, um allfällige Veränderungen nicht zuzulassen (zumeist innerhalb eines Tages nach dem Einlangen im Labor).

### 3.3 Untersuchungsmethoden

Die Feststoffe (Proben von zersetztem und nicht zersetztem Beton) wurden nach deren Zerkleinerung auf Analysenfeinheit ( $< 0,09$  mm) nasschemisch sowie teilweise mittels Röntgenfluoreszenzanalyse hinsichtlich des Gehaltes der Bestandteile analysiert. Zum Teil ist nur der Gehalt einzelner Bestandteile bestimmt worden. So wurde etwa bei den Würfeln zumeist lediglich der Gehalt an Sulfat bzw. säurelöslicher Kieselsäure bestimmt. Letztere wurde als Leitelement zur Bestimmung des Zementgehaltes der Proben herangezogen.

Die mineralogisch-chemischen Untersuchungen der Proben von zersetztem und nicht zersetztem Beton erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie, Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosonde. Die aus den Bohrkernabschnitten ausgepresste Porenlösung ist mittels Ionenchromatographie auf Anionen ( $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ) und Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ) analysiert worden. Die  $\text{OH}^-$ -Bestimmung erfolgte mittels Titration mit 0,1 n Salzsäure. Die aus den zersetzten Betonproben ausgepressten Lösungen und die Bergwasserproben sind hinsichtlich ausgewählter hydrochemischer Kennwerte mittels a) ICP (Inductive Coupled Plasma Spectroscopy) auf die Elementkonzentrationen und b) Massenspektroskopie auf die stabilen Isotopenwerte von Wasserstoff, Sauerstoff, und Kohlenstoff ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) untersucht worden.

## 4. Untersuchungsergebnisse

### 4.1 Mörtelproben

Bei der Lagerungstemperatur von 5°C und Sulfatkonzentrationen der Lagerlösung von 200 und 600 mg/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  waren nach 1,5 Jahren noch keinerlei Schäden erkennbar. Die bei 3000

mg/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l ausgelagerten Proben hingegen zeigten nach 1,5 Jahren auf Grund der Bildung von Thaumasil schon stärkere Schäden. In Bild 6 ist ein solches Mörtelprisma abgebildet, hergestellt mit Portlandzement (CEM I 52,5 R) und einem W/Z-Wert von 0,70. Bei der schadhafte Oberfläche handelt es sich um die bei der Herstellung abgezogene Oberfläche, die durch Entmischung (Wasseranreicherung durch Sedimentation der Feststoffe) am porösesten war.



*Bild 6: Mörtelprisma nach 1,5 Jahren Lagerung bei 5°C in einer Lösung mit 3000 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l*

Bei dem abgebildeten Prisma waren die Festigkeiten nach 1,5 Jahren Lagerung deutlich niedriger als die von Vergleichsproben nach 6 Monaten. Bemerkenswert war, dass auch Proben gleicher Rezeptur, die in Lösungen mit derselben Sulfatkonzentration aber bei einer Temperatur von 20°C gelagert wurden, nach 1,5 Jahren Anzeichen einer Schädigung zeigten. Auch bei Mörtelproben, die kein Kalksteinmehl sondern nur Quarzsand als Zuschlag enthielten und bei 20°C in einer Lösung mit 6000 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l gelagert wurden, waren Anzeichen einer Schädigung vorhanden. In beiden Fällen ist als Ursache der Schädigung die Bildung von Thaumasil festgestellt worden. Außerhalb des sichtbar schadhafte Bereiches wurden auch Kapillarporen vorgefunden, die mit Ettringit gefüllt waren. Es konnten aber (noch) keine makroskopischen Anzeichen einer Voluminstabilität festgestellt werden (Rissbildung, Verkrümmung, etc.). Thaumasil kann sich also auch bei Temperaturen über 15°C bilden, allerdings scheint die Bildungsgeschwindigkeit bei solchen Temperaturen gegenüber der von Ettringit derart gering zu sein, dass daraus keine für die Praxis ernst zu nehmende Schädigung durch Thaumasilbildung erkennbar ist. Die Frage, welche Sulfatkonzentration eines angreifende Wassers unbedingt nötig ist, damit es überhaupt zu einer Thaumasilbildung kommen kann, lässt sich aus den bisherigen Ergebnissen leider noch nicht beantworten.

#### 4.2 Aus den Tunneln entnommene Proben

Die Untersuchung der aus den Tunneln entnommene Gebirgswässer hat einen mittleren Sulfatgehalt von etwa 400 – 500 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l ergeben. Ansonsten enthielt das Wasser hauptsächlich nur Ionen von Calcium und Hydrogencarbonat, aber praktisch keine Alkalien (Natrium, Kalium: < 10 mg/l). Die aus den zersetzten Betonproben ausgepresste Wässer hingegen enthielten nur sehr wenig Calcium aber viel Natrium und Sulfat (je nach Feuchtigkeitsgehalt mehr oder weniger). Die Sulfatkonzentration lag in allen Fällen weit über der Sättigungskonzentration von Gips (etwa 1.200 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l) und reichte bis hin zur Sättigungskonzentration von Natriumsulfat von etwa 30.000 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l. Die röntgenographische Analyse der Ausblühungen hat ergeben, dass diese aus Natriumsulfat (Mirabilit; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O) bestanden. Da das Sulfat nur aus dem Gebirgswasser in den Beton gelangen konnte, ergab sich hier die Frage warum und auf welchem Weg der aus dem Gebirge

gelöste Calciumsulfat (Gips; Anhydrit) in Natriumsulfat umgewandelt wurde und weshalb die Sulfatkonzentration auf so hohe Werte ansteigen konnte.

Die Bestimmung der Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Gebirgswassers sowie der im zersetzten Beton enthaltenen wässrigen Phase ergab, dass die Ursache des Konzentrationsanstieges vermutlich auf einen Verdunstungsprozess zurück zu führen ist, da zusätzlich zur Anreicherung von Sulfat auch andere, an den zur Schadensbildung führenden Reaktionen nicht beteiligte Inhaltsstoffe wie Rubidium oder Lithium, in den ausgepressten Lösungen in stark überhöhten Konzentrationen vorlagen. Als weiteres Indiz eines Verdunstungsvorganges kann die Bildung von Mirabilit angesehen werden ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Mirabilit konnte an einzelnen Stellen bei allen untersuchten Tunneln als weiße, kristalline Ausblüfung an den Oberflächen der Spitzbetonauskleidung angetroffen werden (Bild 4). Die Bildung dieses Natrium-Sulfat-Hydrats steht stellvertretend für die Endstufe des Verdunstungs- und „Aufkonzentrierungsprozesses“.

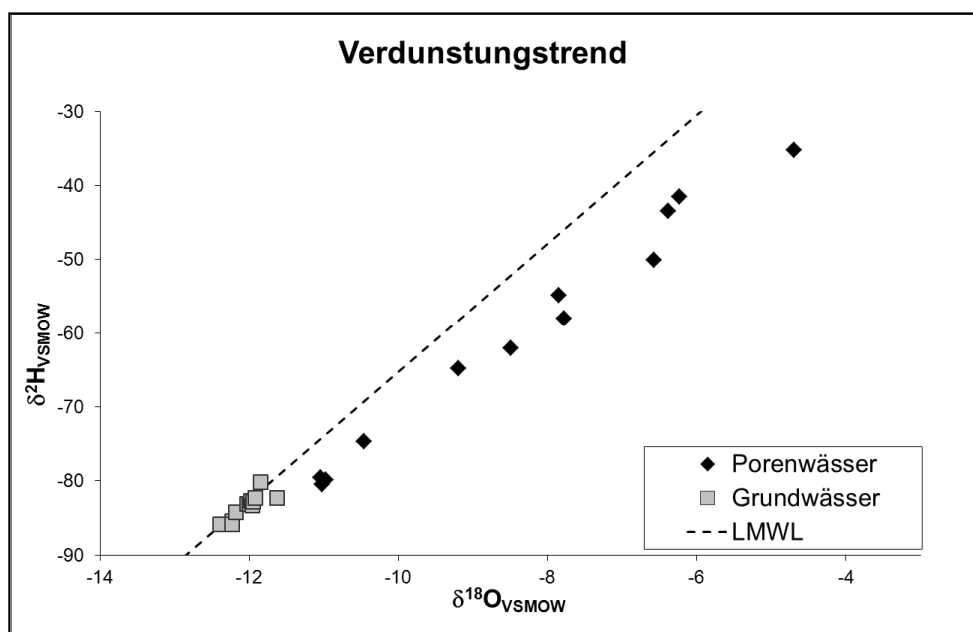


Bild 7: Gegenüberstellung der Isotope  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  vs.  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$

Den Beweis für den Verdunstungsprozess ergab die Konzentrationsbestimmung der stabilen Isotope von Sauerstoff ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Verhältnis) und Wasserstoff ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  Verhältnis) in den untersuchten Grund(Gebirgs)wässern und den aus den geschädigten Betonproben ausgepressten Wässern. Eine solche Beweisführung ist möglich, da es im Zuge eines Verdunstungsprozesses durch verschiedene physikalisch/chemische Prozesse zu einer Verschiebung der Häufigkeit (Fraktionierung) der Isotope von den Elementen Sauerstoff und Wasserstoff kommen kann. Zum Beispiel werden durch einen Verdunstungsprozess die schwereren Isotope  $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  angereichert (der Dampfdruck der leichten Wassermoleküle ist höher als der der schwereren). In Bild 7 ist ihre Verteilung als  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$  Werte in ‰<sub>VSMOW</sub> (Vienna Standard Mean Ocean Water) dargestellt. Die strichlierte Gerade stellt lokales Niederschlagswasser aus dem Bereich des Feuerkogels dar (LMWL; Local Meteoric Water Line). Die grauen Quadrate liegen auf der LMWL und zeigen die gemessenen Werte aller Grundwasserproben der Tunnel dieses Gebirgsmassivs. Die schwarzen Quadrate zeigen die Werte, die in den Porenwässern gemessen wurden, die aus den entnommenen Proben des geschädigten Betons stammen. In ihnen war der Wassergehalt (Austrocknungsgrad) je nach Entnahmestelle sehr verschieden. Deutlich ist zu erkennen, dass es durch die Verdunstung zu einer Anreicherung der schwereren Isotope kommt.

Tab. 1: Analyseergebnisse der Bohrkernabschnitte (Werte in M-%)

	Betontiefe (cm von rückwärtiger Oberfläche)			
	~0-1	~1,5-2,5	~3-4	~4,5-5,5
Glühverlust (GIV)	33,5	32,8	33,1	35,4
unlösl. Rückstand	6,0	5,4	5,7	6,2
lös. SiO <sub>2</sub>	5,6	6,4	6,2	4,7
Sesquioxide	3,0	3,3	3,3	2,6
CaO	41,4	43,5	43,5	41,9
MgO	8,0	6,6	7,1	7,8
SO <sub>3</sub>	1,9	1,2	0,8	0,6
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,09	0,13	0,15
K <sub>2</sub> O	0,05	0,05	0,09	0,10
Summe (gerundet)	99,5	99,3	99,9	99,5
CO <sub>2</sub> (in GIV enthalten)	28,3	22,7	27,2	30,5

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der nasschemischen Untersuchung der Abschnitte des Bohrkerns mit 200 mm Durchmesser. Die Werte von CaO, MgO und CO<sub>2</sub> zeigen in Übereinstimmung mit den diffraktometrischen Untersuchungen, dass der Betonzuschlag karbonatischer Natur war (Kalkstein und Dolomit). Bei einem (geschätzten) Zementgehalt des Betons von ca. 15 M-% (ca. 360 kg Zement pro m<sup>3</sup> Beton mit einer Rohdichte von 2400 kg/m<sup>3</sup>) und einem zulässigen SO<sub>3</sub>-Gehalt des Zementes von 3,5 M-%, darf der Beton max. 0,53 M-% SO<sub>3</sub> enthalten. In der dem Gebirge zugewandten Randzone (~0-1 cm Tiefe) war der Sulfatgehalt somit weit überhöht. Mit zunehmender Betontiefe wurden die SO<sub>3</sub>-Werte rasch kleiner, aber vermutlich war der SO<sub>3</sub>-Gehalt auch in einem Abstand von ca. 5,5 cm von der äußersten Zone noch überhöht. Aus der Tabelle ergibt sich weiter, dass der Gehalt an säurelöslicher Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) unverhältnismäßig hoch ist. Portlandzement enthält etwa 20 M-% lösliches SiO<sub>2</sub>, und bei 360 kg Zement pro m<sup>3</sup> Beton müsste der Gehalt an löslichem SiO<sub>2</sub> somit im Bereich von 3,0 M-% liegen (Gesteinskörnungen aus natürlichen Vorkommen enthalten nahezu keine lösliches SiO<sub>2</sub>). Außerdem war der Gehalt an Natrium höher als der von Kalium. Da Zement und Zuschläge jedoch mehr Kalium als Natrium enthalten, wird angenommen, dass eine Spritzhilfe benutzt wurde, die neben löslichem SiO<sub>2</sub> auch Natrium enthielt (etwa Wasserglas; d. i. eine Lösung von Natriumsilikat). Der hohe Gehalt an löslichem SiO<sub>2</sub> ist damit allein aber nicht erklärbar. Der Spritzbeton muss also zumindest noch einen anderen Bestandteil mit hohem Gehalt an löslichem SiO<sub>2</sub> enthalten haben. Der Natriumgehalt war allerdings im Vergleich zu dem an löslichem SiO<sub>2</sub> relativ gering und hat von der Randzone ins Betoninnere hin zugenommen. Dies ließ vermuten, dass das leicht lösliche Natrium durch den Kontakt zum Gebirgswasser offensichtlich fortlaufend „ausgewaschen“ worden ist. Thaumasilschäden waren aber nicht nur am Spritzbeton entstanden sondern überall dort, wo sulfathaltiges Gebirgswasser Kontakt zum Beton hatte und verdunsten konnte (etwa bei defekten Drainagen in die Wasser nur mehr sehr spärlich eindrang). Es sind also in den Rohstoffen eines jeden dem österreichischen Regelwerk entsprechenden Betons so viel Alkalien vorhanden, dass die Sulfatkonzentration auf hohe

Werte ansteigen kann (Alkalien sind an der Schadensbildung selbst nicht beteiligt sondern ihre Anwesenheit ist Voraussetzung dafür, dass die Konzentration des aggressiven Sulfats auf ungewöhnlich hohe Werte ansteigen kann).

Tabelle 2: Porenlösungszusammensetzung der Bohrkernabschnitte

Porenlösung	Entnahmetiefe (cm) <sup>*)</sup>	OH <sup>-</sup> (Mol/L)	pH-Wert (Rechenwert)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	Ca <sup>+2</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)
75 Tage nach Wasser-sättigung ausgepresst (am 11. 1. 2010)	~0-1	0,068	12,83	722	493	813	523
	~1,5-2,5	0,072	12,86	295	268	1203	956
	~3-4	0,144	13,16	249	82	2380	2208
	~4,5-5,5	0,172	13,24	302	66	3295	3010

\*) ausgehend von der, dem Gebirge zugewandten Oberfläche des Bohrkerns

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Analysen der aus den Abschnitten ausgepressten Porenlösungen enthalten. Die OH<sup>-</sup>-Konzentration (pH-Wert) hat von der dem Gebirge zugewandten Randzone (0-1 cm Tiefe) nach innen zugenommen. Dieser Gradient kam zustande, weil die OH<sup>-</sup>-Ionen in das nicht alkalische Gebirgswasser diffundierten (Diffusion erfolgt von selbst von Stellen höherer zu solchen geringerer Konzentration). Die Konzentration der zugehörigen Kationen (Natrium, Kalium) folgt demselben Trend. Im Gegensatz dazu war der Sulfatgehalt der Porenlösung nur im äußersten Abschnitt etwas höher als in den anderen, in denen die Konzentration niedrig war. Auch die Konzentration an Calcium war sehr gering und hat von außen nach innen abgenommen. Dies steht u. a. in Zusammenhang mit der OH<sup>-</sup>-Konzentration, da die Ca<sup>+2</sup>-Löslichkeit mit steigender OH<sup>-</sup>-Konzentration der Lösung abnimmt. Die durch Reaktion mit dem Bindemittel des Betons entstandenen neuen Sulfatverbindungen (Thaumasil, Ettringit) sind praktisch unlöslich. Aus diesem Grunde konnte der Gesamtsulfatgehalt solcherart angereichert werden, die Konzentration der Porenlösung hingegen blieb an Sulfat und Calcium dennoch gering.

In dem mit dem Beton in Kontakt stehenden Wasser erhöhte sich die Konzentration der Alkalien, weil die Alkaliionen aus dem Beton in Richtung des Gebirgswassers diffundierten. Konnte an solchen Stellen Wasser verdunsten, erhöhte sich die Konzentration weiter. Im Gegensatz dazu konnte sich die Calciumkonzentration nicht erhöhen. Calcium wurde entweder durch die chemischen Reaktionen mit dem Beton verbraucht oder reagierte mit CO<sub>2</sub>, etwa aus der Luft, zu unlöslichem CaCO<sub>3</sub> und ist so dem Wasser entzogen worden. Dadurch wurden die Calciumionen mit der Zeit durch Natriumionen als Bindungspartner des Sulfats ersetzt und die Sulfatkonzentration des am Beton anstehenden Wassers konnte im Zuge der Verdunstung solange zunehmen, bis die Sättigungskonzentration von Natriumsulfat von etwa 30.000 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/l erreicht war. Natürlich stieg in den Bereichen, wo Wasser verdunsten konnte, mit dem ansteigenden Sulfatgehalt auch seine Aggressivität stark an. Dies macht verständlich, warum der Beton stellenweise von hinten bis an die sichtbare Innenoberfläche des Spritzbetons seine Festigkeit vollkommen verlieren konnte. Dieses stark sulfathaltige Wasser wurde kapillar entlang von Rissen an die sichtbare Innenoberfläche des Spritzbetons befördert. Dort kam es nach der Verdunstung des Wassers zur z.T. flächenhaften Mirabilitbildung (Bild 4).



## 5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben ergeben, dass es unter den nass-kalten Bedingungen, die in Tunneln herrschen zu Betonschäden durch Thaumasil kommen kann. Aus den bisherigen Ergebnissen der Laborversuche ist zu schließen, dass die Sulfatkonzentration des mit dem Beton in Kontakt stehenden Gebirgswassers von etwa 500 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  dafür nicht ausreicht. Obwohl das Gebirgswasser relativ schwer löslichen Gips (Sättigungskonzentration: ca. 1.200 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ ) enthielt, waren in den aus zersetzten Betonproben ausgepressten Wässern wesentlich höhere Werte vorhanden. Sie enthielten im Gegensatz zum Gebirgswasser kaum Calcium aber viel Natrium bzw. Kalium. Die Ergebnisse der Untersuchungen geben Grund zur Annahme, dass das Calcium durch chemische Reaktionen der Lösung entzogen wurde und dass es durch Alkaliionen als Bindungspartner des Sulfats ersetzt wurde. Diese sind leicht löslich und daher konnten sich im Zuge der Verdunstung Sulfatkonzentrationen bis zu ca. 30.000 mg/l einstellen. Schäden sind nur an solchen Stellen beobachtet worden, an denen Wasser verdunsten konnte (bei Fehlstellen im Beton wie Rissen, bei Fugen, etc.).

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass der Entstehung von solchen Schäden vorgebeugt werden kann, indem einerseits Rohstoffe verwendet werden, deren Gehalt an Alkalien möglichst gering und andererseits der Beton dicht ist. Letzteres ist durch betontechnologische Maßnahmen und durch die Vermeidung von Stellen an denen Wasser verdunsten kann (Abdichten von Fehlstellen wie Rissen, Fugen, etc.) zu erreichen.

## 6. Literatur

- [1] Taylor, H.F.W.:  
Cement Chemistry. ISBN: 0 7277 2592 0, Thomas Telford Publishing, London, 1997.
- [2] Lukas, W.:  
Betonzerstörung durch  $\text{SO}_3$ -Angriff unter Bildung von Thaumasil und Woodfordit. Cement and Concrete Research, 5 (1975), 503-517.
- [3] Bensted, J.:  
Thaumasil – direct, woodfordite and other possible formation routes. Cement and Concrete Composites, 25 (2003), 873-877.
- [4] Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neunschwander J. and Scrivener, K.:  
Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended cements. Cement and Concrete Research, 39 (2009), 226-246.
- [5] Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K., Rentsch, D. and Figi, R.:  
A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasil formation. Cement and Concrete Research, 38 (2008), Heft 3, 337-349.
- [6] Dietzel, M., Mittermayr, F., Klammer, D., Höllen, D., Köhler, S. and Leis, A.:  
What do Stable Isotopes tell us about Deterioration of Concrete. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3-8 July 2011, paper 274.
- [7] Lee, S. T., Lee, D. H., Kim, D. K., Jung, H. S., Park, K. P., Kim, S. S. and Lee, C. S.:  
Occurrence of thaumasil in lining concrete of old-tunnel structure. Geotechnical Engineering for Disaster Mitigation and Rehabilitation, Liu, H., Deng, A. and Chu, J.(Eds.), Beijing: Science Press Beijing.
- [8] Mittermayr, F., Klammer, D., Dietzel, M., Bauer, C., Böttcher, M., Koch, M., Köhler, S. J. and Mayer, A.:  
Thaumasilbildung in Tunnelbauten – Hydrogeochemie und stabile Isotope. Gruppe Geotechnik, Graz, 34, 2008.
- [9] Romer, M., Holzer, L. and Pfiffner, M.:  
Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasil. Cement and Concrete Composites, 25, (2003), 8, 1111-1117.

- [10] Tritthart, J., Klammer, D., Mittermayr, F. and Brunnsteiner, A.:  
A Case study of Thaumasil Formation in an Austrian Tunnel. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3-8 July 2011, paper 126.
- [11] Glasser, F. P., Marchand, J. and Samson, E.:  
Durability of concrete -- Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. Cement and Concrete Research, 8 (2008), 2, 226-246.
- [12] Mittermayr, F., Klammer, D., Köhler, S., Leis, A., Höllen, D. and Dietzel, M.:  
Dissolution of Dolomite in alkaline cementitious media. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3-8 July 2011, paper 278.
- [13] Thomas, M. D. A., Rogers, C. A. and Bleszynski, R. F.:  
Occurrences of thaumasil in laboratory and field concrete. Cement and Concrete Composites, 25 (2003), 1045-1050.
- [14] Pipilikaki, P., Papageorgiou, D., Teas, Ch., Chaniotakis, E. and Katsioti, M.:  
The effect of temperature on thaumasil formation. Cement and Concrete Composites, 30 (2008), 964-969.
- [15] Collett, G., Crammond, N. J., Swamy, R. N. and Sharp, J. H.:  
The role of carbon dioxide in the formation of thaumasil. Cement and Concrete Research, 34 (2004), 1599-1612.
- [16] Dietzel, M.:  
C-13/C-12-Signatures and O-18/O-16-signatures of calcite precipitations in drainage systems. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 23 (1995), 180-184.
- [17] Dietzel, M.:  
Measurement of the stable carbon isotopes in calcite sinters on concrete. ZKG International, 53 (2000), 544-548.
- [18] Iden, I. K. and Hagelia, P.:  
C, O and S isotopic signatures in concrete which have suffered thaumasil formation and limited thaumasil form of sulfate attack. Cement and Concrete Composites, 25 (2003), 839-846.
- [19] Kosednar-Legenstein, B., Dietzel, M., Leis, A. and Stingl, K.:  
Stable carbon and oxygen isotope investigation in historical lime mortar and plaster - Results from field and experimental study. Applied Geochemistry, 23 (2008), 2425-2437.
- [20] Létolle, R., Gégout, P., Rafai, N. and Revertegat, E.:  
Stable isotopes of carbon and oxygen for the study of carbonation/decarbonation processes in concretes. Cement and Concrete Research, 22 (1992), 235-240.
- [21] Rafai, N., Letolle, R., Blanc, P., Gegout, P. and Revertegat, E.:  
Carbonation-decarbonation of concretes studied by the way of carbon and oxygen stable isotopes. Cement and Concrete Research, 22 (1992), 882-890.

## Zu den Autoren

Ao. Univ.-Prof. Dr. phil. Josef Tritthart  
Studium der Chemie an der Universität Graz, Leiter der AG Bauchemie an der TVFA-TU-Graz  
[tritthart@tugraz.at](mailto:tritthart@tugraz.at)

Ao.Univ.-Prof. Dr. Dietmar Klammer  
Studium der Mineralogie an der Technischen Universität Graz, Leiter der Forschungsgruppe Applied Mineralogy Group (AMG) am Institut für Angewandte Geowissenschaften TU-Graz  
[dietmar.klammer@tugraz.at](mailto:dietmar.klammer@tugraz.at)

Mag. rer.nat. Florian Mittermayr  
Studium der Petrologie an der Universität Innsbruck, Projekt-Ass., Institut für Angewandte Geowissenschaften TU-Graz  
[florian.mittermayr@tugraz.at](mailto:florian.mittermayr@tugraz.at)

Mag. rer.nat. Andrea Brunnsteiner  
Studium der Geologie an der Universität Graz, Univ.-Ass.  
[andrea.brunnsteiner@tugraz.at](mailto:andrea.brunnsteiner@tugraz.at)