

Detektion von Anhydrit in Bohrklein – Vergleich verschiedener Analysekonzepte

Erprobung von Analysekonzepten Bei zahlreichen geotechnischen Projekten hat die Anwesenheit des Sulfatminerals Anhydrit Konsequenzen für den weiteren Projektverlauf. Derzeit beschränkt man sich in der Praxis bei der Charakterisierung von Gesteinsproben meist auf eine visuelle Inspektion. Die in diesen Zusammenhängen relevante Unterscheidung zwischen den Sulfatmineralen Gips und Anhydrit ist nicht immer eindeutig und quantitative Aussagen können nur unter großen Einschränkungen getroffen werden. Um entsprechende Untersuchungen schnell und mit hinreichender Zuverlässigkeit zu ermöglichen, wurden in einem Kooperationsprojekt verschiedene Analysekonzepte erprobt und hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit miteinander verglichen. Erste Ergebnisse des Projektes werden hier vorgestellt und diskutiert.

Oberflächennahe Geothermie



ei zahlreichen geotechnischen Projekten hat die Anwesenheit des Sulfatminerals Anhydrit Konsequenzen für den weiteren Projektverlauf. Derzeit beschränkt man sich in der Praxis bei der Charakterisierung von Gesteinsproben meist auf eine visuelle Inspektion. Die in diesen Zusammenhängen relevante Unterscheidung zwischen den Sulfatmineralen Gips und Anhydrit ist nicht immer eindeutig und quantitative Aussagen können nur unter großen Einschränkungen getroffen werden. Um entsprechende Untersuchungen schnell und mit hinreichender Zuverlässigkeit zu ermöglichen, wurden in einem Kooperationsprojekt verschiedene Analysekonzepte erprobt und hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit miteinander verglichen. Erste Ergebnisse des Projektes werden hier vorgestellt und diskutiert.

Die mit der Hydratation von Anhydrit einhergehende Volumenzunahme des Gebirges ist eine in der Geotechnik seit langem bekannte Herausforderung. Im Beisein von Wasser kann sich Anhydrit, das wasserfreie Calciumsulfat CaSO₄, über eine Lösungs- und Wiederausfällungsreaktion in das Mineral Gips (Ca-SO₄ x 2H₂O) umwandeln [1]. Diese Umwandlungsreaktion kann aufgrund des höheren Volumenanspruchs von Gips gegenüber Anhydrit in anhydritführenden Gesteinsformationen zur Ausbildung eines Kristallisationsdrucks führen [2]. Damit verbundene mechanische Belastungen des Gesteinsmaterials können im geologischen Umfeld Deformationen der betreffenden Gesteinsschichten zur Folge haben (Abb. 1).

Ob Tunnelbau- und Verkehrswegeprojekte oder auch Erdwärmegewinnungdie Vergangenheit zeigt, dass bereits in früher Projektphase eingerichtete Risikomanagementsysteme, verbunden mit einer guten Planung und einer fachgerechten Ausführung, bewährte Mittel zur Erkennung und Abwehr von Gefahren darstellen. Geländemessungen sind ein probates Element bei Risikoanalysen in der Geotechnik. Sie können im Vorfeld einer Baumaßnahme, aber auch begleitend vorgenommen werden. Während bei Großprojekten in aller Regel ausreichend Zeit für aufwändige Kampagnen zur Probenahme zur Verfügung steht, wirkt beim Bau von Erdwärmesonden im Einfamilienhaussektor ein Zeit- und damit - bei Tagessätzen für ein Erdwärmesondenbohrgerät mit Mannschaft von 3.000 bis 5.000 € – unmittelbar verbunden auch ein Kostendruck entgegen.

Zwar zeigen mehrere hunderttausend Erdwärmebohrungen allein in Deutschland, dass Risiken als Produkt aus Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadenshöhe bei dieser Technik außerordentlich gering sind; nichtsdestotrotz sind in Anbetracht des Erdwärmeprojekts in der südbadischen Gemeinde Staufen Techniken, die eine Eintrittswahrscheinlichkeit praktisch ausschließen, unbedingt begrüßenswert.

Das im Zuge von Erdwärmebohrungen gewonnene Probenmaterial gestattet eine fachgerechte Ansprache der Mineralphasen Gips und Anhydrit nicht in jedem Fall. Scharfe Abgrenzungen zwischen Anhydrit- und Gipsgesteinen sind selten, wie sie beispielsweise Formationen des Zechsteins im Südharz zeigen (Abb. 2). Eine zuverlässige visuelle Charakterisierung relevanter Gesteinsformationen wird besonders dann erschwert, wenn die Sulfate dispers im Gestein vorliegen. Gerade in diesem Fall werden bevorzugt Quellereignisse erwartet. Zur Risikominimierung wird daher in Baden-Württemberg für Erdwärmebohrungen beim Erreichen des "Anhydrit-/Gipsspiegels" ein Abbruch der Arbeiten empfohlen [3].

Da ein weiteres Quellen von Gips per se ausscheidet, kommt somit der Un-





Abb. 1 Gesteinsdeformation auf der anhydritreichen Sohle eines Gipssteinbruchs als Folge der Umwandlung von Anhydrit in Gips, Walkenried, Südharz



Abb. 2 Beispiel einer scharfen Anhydrit-Gips-Grenze im Zechstein, Lokalität "Kahler Kopf", Südharz

terscheidung von Gips und Anhydrit eine besondere Bedeutung zu. Sie ist mit einfachen Feldmethoden schwierig, weit besser sind hier Laborverfahren geeignet. Zur Risikominimierung sind insbesondere Laborverfahren geeignet, die zeitnah eine qualitative und auch quantitative Analyse mit ausreichend hoher Sicherheit gestatten. In einem gemeinsamen Forschungsprojekt beschäftigen sich das Bohrunternehmen Burkhardt aus Neuweiler (Schwarzwald), die Abteilung Mineralogie und Petrologie des Instituts für Angewandte Geowissenschaften sowie das Institut für Funktionelle Grenzflächen am Karlsruher Institut für Technologie und EnBW Energie Baden-Württemberg AG mit der Erprobung verschiedener Analysekonzepte und einer Bewertung hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit bei der Unterscheidung von Gips und Anhydrit anhand von Cuttings. Labormethoden der Wahl sind bei derartigen Fragestellungen die Röntgendiffraktometrie sowie die Infrarotspektroskopie.

Liegt Anhydrit als Hauptbestandteil der zu untersuchenden Gesteine vor, ist die chemisch-mineralogische Charakterisierung ohne größere Einschränkungen durchführbar. Es ergeben sich jedoch methoden- und gerätebedingte Grenzen, wenn es um einen Nachweis von geringen Gehalten dieses Minerals geht. Darüber hinaus können die Messergebnisse durch weitere mineralische Bestandteile des Probenmaterials beeinflusst werden. Aus diesem Grund muss die Leistungsfähigkeit der Analysetechniken hinsichtlich der Identifizierung und Quantifizierung von Anyhdrit in unterschiedlichen Mineralgemengen überprüft werden. Zur Erfassung dieser "Nachweisgrenze" wurden definierte Mischungen ausgewählter Matrices mit den Sulfatmineralen Gips und Anhydrit hergestellt und untersucht.

Beschreibung der verwendeten Analyseverfahren

Röntgendiffraktometrie (XRD) Eine zur Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung von geologischen Proben geeignete Methode ist die Röntgendiffraktometrie (XRD). Bei dieser Analysemethode wird ausgenutzt, dass Röntgenstrahlung an kristallinen Bestandteilen der Probensubstanz auf charakteristische Art gebeugt wird. Das resultierende Beugungsmuster, welches durch Abstände der Netzebenen in den Kristallstrukturen der Probenbestandteile bestimmt ist, wird durch ein Detektorsystem aufgezeichnet. Durch den Vergleich des Beugungsmusters der Probe mit Referenzdaten können kristalline Bestandteile des Probematerials identifiziert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Beugungsmuster, in einem Röntgendiffraktogramm als Peak erkennbar, können beispielsweise die Minerale Gips und Anhydrit bei der röntgendiffraktometrischen Analyse nebeneinander identifiziert werden. Die Signalstärke des gemessenen Beugungsmusters hängt dabei mit dem Mengenanteil der jeweiligen Verbindung in der untersuchten Probe zusammen.

Oberflächennahe Geothermie

Für die Messungen wird pulverisiertes Probenmaterial zur Analyse in die gerätespezifischen Probenträger eingebracht. Die Messungen wurden mit einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens mit einer Cu-Röntgenröhre durchgeführt. Die Auswertung der Röntgendiffraktometrie wurde mit der Software EVA 8.0 der Fa. Bruker durchgeführt. Die Identifizierung der kristallinen Bestandteile der Proben erfolgte durch den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit der Datenbank JCPDS-PDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction File).

Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie – Abgeschwächte Totalreflexion (FTIR-ATR)

Infrarotspektroskopische Analyseverfahren beruhen auf dem Prinzip, dass Moleküle in chemischen Verbindungen bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich durch Energieübertragung zu spezifischen Schwingungen angeregt werden können. Dabei werden bestimmte Wellenlängen der Strahlung durch das Probenmaterial absorbiert. Die Messung des resultierenden Spektrums gibt Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe.

Die unterschiedliche strukturelle Anordnung des Sulfations SO42- in den beiden Sulfatmineralen Anhydrit und Gips führt zu spezifisch ausgebildeten Schwingungszuständen des Moleküls im jeweiligen Mineral. Damit lassen sich im Wellenlängenspektrum des mittleren Infrarots definierte Absorptionsbanden der S-O-Schwingung für das jeweilige Sulfatmineral detektieren. Über die Zuordnung der entsprechenden Bandenlagen können diese unterschiedlichen Sulfatminerale identifiziert werden. Die Proben wurden mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) auf einer Diamantmesszelle gemessen. Hierfür wurde das pulverförmige Probenmaterial auf ein Diamantplättchen aufgebracht und mit einem Stempel fixiert. Die einfallende elektromagnetische Strahlung tritt in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Dabei wird ein Teil der Strahlung absorbiert und ein Teil der Strahlung reflektiert. Der Anteil der reflektierten Strahlung wird mit einem

Detektor erfasst und in ein Spektrogramm umgewandelt, wobei der absorbierte Teil der Strahlung in diesem Spektrum fehlt und in Form von Absorptionsmaxima sichtbar wird. Messungen mittels ATR sind in einem hohen Grad reproduzierbar. Die ATR-Messungen wurden an einem Gerät des Typs Tensor 27 mit einer Platinum Diamantmesszelle der Firma Bruker Optik GmbH durchgeführt.

Probenmaterial

Zur Erfassung der methoden- und gerätebedingten Nachweisgrenze wurden Mischungsreihen von Anhydrit mit einer Verbindung hergestellt, welche den Nachweis von Anhydrit bei den verwendeten Analyseverfahren nicht stört. Dazu wurde reiner, fein aufgemahlener Quarz der Firma Fluka eingesetzt.

Um den Einfluss der "Matrix" in realen geologischen Proben auf die Leistungsfähigkeit der Methoden zu charakterisieren, wurden Mischungsreihen mit unterschiedlichen Matrices hergestellt. Als Hintergrundmaterial dienten dabei anhydritfreie Bohrkleinproben von Grundgips und Tonstein des unteren Gipskeupers. Diese Materialien wurden mit definierten Mengen von Anhydrit und Gips versetzt. Zum Einsatz kam dabei technischer Gips der Firma Merck. Dieser diente ebenso als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Anhydrit, welcher durch Ausheizen des Gipses bei 550 °C erzeugt wurde.

Zur Herstellung der Mischungsreihen wurden jeweils Quarz, Grundgips und Tonstein in einer Achatkugelmühle aufgemahlen und homogenisiert. Anhydrit und Gips wurden in unterschiedlichen Gemengeanteilen den Probenmatrices zugemischt und die hergestellten Proben in einem Achatmörser homogenisiert. Die Zusammensetzung der Mischungsreihen sind bei der Darstellung der Ergebnisse mit angegeben.

Ergebnisse

Röntgenographische Untersuchung der methodenabhängigen Nachweisgrenze

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Probenmischungen mit Quarz als Matrix sind in den **Abbildungen 3a + 3b** dargestellt. In der Mischung aus Quarz und Anhydrit konnte die Hauptpeaklage von Anhydrit bei 25,43° 2Theta ab Gehalten von 0,5 Gew.-% Anhydrit in der Probe detektiert werden. Die Intensität dieses Reflexes nimmt mit dem Gehalt von Anhydrit in der Probe zu. Die Anhydrit-Peaklagen traten bei 31,37° und 38,64° 2 Theta erst ab Gehalten von 2 Gew.-% deutlich aus dem Untergrund hervor (**Abb. 3a**). ►





Abb. 3a Diffraktogramme der Mischungen von Quarz (Q) und Anhydrit (A) sowie der Mischungen von Quarz (Q), Anhydrit (A) und Gips (G)...



Abb. 3b ...Die Zusammensetzungen der Mischungen in Gew.-% sind neben der jeweiligen Messkurve angegeben. Die Messkurven sind entlang der y-Achse verschoben.



Abbildung 3b zeigt Diffraktogramme von Probemischungen, bei welchen Anhydrit und Gips in unterschiedlichen Verhältnissen mit Quarz versetzt wurden. Auch hier steigt die Intensität des stärksten Anhydritpeaks mit zunehmendem Anhydritgehalt. In Anwesenheit von Gips kommt es zu einer Überlagerung der Röntgenreflexe bei ca. 31,3° 2 Theta. In diesem Fall ist der Anhydritpeak erst ab Gehalten von 3 Gew.-% Anhydrit eindeutig von dem an vergleichbarer Position liegenden Gipspeak zu trennen.

Röntgenographische Untersuchung der matrixabhängigen Nachweisgrenze

Abbildung 4 zeigt die Röntgendiffraktogramme von Grundgips (GG) und der Mischungen von Anhydrit mit dem Grundgips. In der Messung einer reinen Probe des Grundgipses konnten neben dem Hauptbestandteil Gips (CaSO₄ x 2H₂O) weitere Reflexe gemessen werden, welche den Mineralen Dolomit (CaMg(CO₃)₂) und Quarz (SiO₂) zugeordnet werden können. Die Intensität der Hauptpeaklage des Anhydrits bei 25,43° 2 Theta steigt mit dem Anhydritgehalt. Schon bei einem Mengenanteil von 0,5 Gew.-% war ein signifikanter Reflex erkennbar. Bei dieser Mischung mit dem natürlichen Hintergrundmaterial Grundgips konnten keine Überlagerungen mit Reflexen weiterer mineralischer Komponenten festgestellt werden. Jedoch werden die Peaklagen des Anhydrits bei 31,37° 2 Theta und 38,64° 2 Theta von Gipsbzw. Dolomitpeaks überlagert.

Bei der Untersuchung der reinen Tonsteinprobe wurden Reflexe detektiert, die Schichtsilikaten zuzuordnen sind (Abb. 5a + 5b). Dem Diffraktogramm wurden aus der Datenbank die Peak-lagen für die Minerale Muskovit

Abb. 4 Diffraktogramme der Mischungen von Grundgips (GG) und Anhydrit (A). Relevante Reflexe von Gips (G) und Dolomit (D) sind in der Abbildung markiert. Die Zusammensetzungen der Mischungen in Gew.-% sind neben der jeweiligen Messkurve angegeben. Die Messkurven sind entlang der y-Achse verschoben.

(KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂) und Corrensit ((Mg,Fe)₉(SiAl)₈O₂₀OH₁₀ x H₂O) hinterlegt. Weitere Reflexe konnten dem Mineral Dolomit $(CaMg(CO_3)_2)$ und Quarz (SiO₂) zugeordnet werden. Des Weiteren wurden untergeordnet Reflexe gemessen, welche auf die Anwesenheit von Gips und Mineralen der Feldspatgruppe hindeuten. Bei den Mischungen von Anhydrit mit Tonstein konnten Überlagerungen von Reflexen der Sulfatminerale mit Reflexen von Schichtsilikaten festgestellt werden (Abb. 5a). In diesen matrixabhängigen Mischungen des Tonsteins mit unterschiedlichen Gehalten von Anhydrit, kommt es zu einer Überlagerung der Hauptpeaklage des Anhydrits mit Reflexen von Schichtsilikaten. In der Abbildung 5a sind exemplarisch relevante Peaklagen der Minerale Corrensit und Muskovit mit dem Buchstaben C bzw. M gekennzeichnet.

Ab Gehalten von 2 Gew.-% Anhydrit in der Probe erreicht dessen Hauptpeak eine ausreichende Intensität, um das Mineral zweifelsfrei anzuzeigen. Der Reflex bei 31,37° 2 Theta konnte durch solche Peaküberlappung ab einem Gewichtsanteil von 2 Gew.-% sicher dem Anhdyrit zugeordnet werden. In Abbildung 5b sind die Untersuchungsergebnisse einer vergleichbaren Mischungsreihe mit einer zusätzlichen Zugabe von Gips dargestellt. Die Anwesenheit des Gipses führt nur bei der Reflexlage von 31,37° 2 Theta zu einer Überlagerung. Eine Zuordnung dieser Peaklage zum Anhydrit konnte erst ab 5 Gew.-% erfolgen.

ATR-spektroskopische Untersuchung der Ausgangsmaterialien

In **Abbildung 6** sind Ergebnisse der ATR-spektroskopischen Untersuchungen der Minerale Gips und Anhydrit, sowie der beiden Mischungsreihen Quarz – Anhydrit und Quarz – Anhydrit – Gips dargestellt. Die Grafiken zeigen Ausschnitte der gemessenen Spektren mit dem Wellenzahlbereich von 520 bis 720 cm⁻¹, in welchen die stärksten Absorptionsbanden der S-O-Schwingung liegen [4]. Die Maxima der S-O-Schwingung des Anhydrits liegen bei 592, 613 und 672 cm-1, die des Gipses bei 597 und 666 cm⁻¹ (**Abb. 6a**). Die Absorptionsmaxima der S-O-Banden des Anhydrits treten deutlicher hervor als die von Gips.

ATR-spektroskopische Untersuchung der methodenabhängigen Nachweisgrenze

Abbildung 6b zeigt die Ergebnisse der Mischungsreihe von Anhydrit in Quarz. Die Bandenlagen der S-O-Schwingungen des Anhydrits bei 592, 613 und 672 cm⁻¹ können bereits ab Anhydritgehalten von 0,5 Gew.-% detektiert werden. Mit steigendem Anhydritgehalt in der Probe nimmt die Absorbanz bei allen Bandenlagen zu. Eine Si-O Bande der Quarzmatrix bei 694 cm⁻¹ wirkte sich auf die Detektion der Sulfatbandenlagen nicht störend aus.

Abbildung 6c zeigt die Ergebnisse der Mischungsreihe beider Sulfatminerale Anhydrit und Gips in Quarz. Bei dieser Mischungsreihe wurde der Massenanteil der Sulfatminerale Gips und Anhydrit konstant gehalten, jedoch das Verhältnis beider Minerale zueinander variiert. Bei dieser Untersuchung konnte



Abb. 5a Diffraktogramme der Mischungen von Tonstein (TS) und Anhydrit (A) sowie der Mischungen Tonstein (TS), Anhydrit (A) und Gips (G)...



Abb. 5b Relevante Reflexe von Corrensit (C), Muskovit (M) und Dolomit (D) sind in der Abbildung markiert, zusätzlich sind die Peaklagen von Referenzdaten relevanter Minerale im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Die Zusammensetzungen der Mischungen in Gew.-% sind neben der jeweiligen Messkurve angegeben. Die Messkurven sind entlang der y-Achse verschoben.



Abb. 6a ATR-Spektren der reinen Minerale Gips (G) und Anhydrit (A)...



Abb. 6b ... sowie der Mischungen von Quarz (Q) und Anhydrit (A)...



Abb. 6c ... und der Mischungen von Quarz (Q), Anhydrit (A) und Gips (G). Peaklagen von Referenzdaten sind im unteren Teil der Abbildung dargestellt.

festgestellt werden, dass die Absorbanz bei der für Anhydrit charakteristischen Bandenlage von 616 cm⁻¹ mit steigendem Anhydritgehalt signifikant zunimmt. Des Weiteren konnte mit steigendem Anhydritanteil eine deutliche Verschiebung der Bandenlagen von 670 zu 674 cm⁻¹ detektiert werden. Verbunden mit dem steigenden Anhydritanteil nimmt die Absorbanz bei allen Bandenlagen zu.

Ergebnisse der ATR-spektroskopischen Untersuchung der matrixabhängigen Nachweisgrenze

Abbildung 7 zeigt Ergebnisse der ATRspektroskopischen Untersuchungen der matrixabhängigen Mischungsreihen mit Grundgips und Tonstein. Bei der Untersuchung von Proben mit einer an Gips reichen Matrix (Grundgips) ließen sich die Hauptbandenlagen von Anhydrit und Gips nicht eindeutig voneinander unterscheiden. Mit steigendem Anhydritgehalt konnte bei der Bandenlage von 614 cm⁻¹ nur eine schwache Zunahme der Absorbanz gemessen werden (Abb. 7a).

Abbildung 7b gibt die Ergebnisse der Mischungsreihe von Anhydrit in Tonstein wieder. Schon ab Anhydritgehalten von 0,5 Gew.-% können die Bandenlagen der S-O Schwingungen des Anhydrits bei 592, 613 und 672 cm⁻¹ detektiert werden. Die Erhöhung des Anhydritgehalts führt zu einer Zunahme der Absorbanz aller Bandenlagen. Abbildung 7c verdeutlicht die Ergebnisse der Mischungsreihe von Anhydrit in Tonstein mit einem konstanten Massenanteil von Gips mit 10 Gew.-%. Bei einer der charakteristischen Bandenlagen für Anhydrit bei der Wellenzahl von 613 cm⁻¹ nimmt die Absorbanz mit dem Anhydritgehalt zu. Anhydrit lässt sich bei diesen Messungen ab einem Massenanteil von 4 Gew.-% anhand dieser Bandenlage nachweisen. Ebenfalls hat die Zunahme des Anhydritgehalts eine Verschiebung der Bande von 668 zu 671 cm-¹ zur Folge. Auch hier war mit steigendem Anhydritgehalt eine Zunahme der Absorbanz aller Bandenlagen messbar.

Diskussion der Ergebnisse

Im Zusammenhang mit Vorgehensweisen zur Risikobewertung bei geotechnischen Projekten wie z. B. Erdwärmesondenbohrungen kommt der sicheren Unterscheidung der Minerale Anhydrit und Gips in sulfatführenden Gesteinen eine besondere Bedeutung zu. Da speziell in Gesteinen, in welchen geringe Mengen von Anhydrit neben weiteren mineralischen Bestandteilen vorliegen, eine zuverlässige Identifizierung von Anhydrit meist nicht möglich ist, bietet es sich an, in solchen Fällen moderne Laboranalytik einzusetzen. Jedoch haben auch Verfahren der modernen instrumentellen Analytik Grenzen in ihrer Leistungsfähigkeit. Diese kann neben methodischen und gerätebedingten (z. B. Gerätetyp und Messparameter) Nachweisgrenzen durch eine Vielzahl von weiteren mineralischen Bestandteilen der z. T. sehr komplex zusammengesetzten geologischen Probematerialien limitiert sein.

Prinzipiell sind die reinen Sulfatminerale Gips und Anhydrit mit Analysemethoden wie der Röntgendiffraktometrie und der ATR-Spektroskopie ohne größere Schwierigkeiten voneinander unterscheidbar (Abb. 4 + 6a). Dies zeig-

ten auch die Untersuchungsergebnisse der Mischungsreihen mit Quarz und Anhydrit. Während bei den entsprechenden ATR-Messungen schon ab 0,5 Gew.-% Anhydrit alle relevanten Bandenlagen gemessen werden konnten, tritt in den röntgenographischen Messungen bei dieser Probenzusammensetzung nur die Hauptpeaklage des Anhydrits hervor, ab 2 Gew.-% konnten auch die weiteren Peaklagen sicher nachgewiesen werden. Auch bei der Anwesenheit geringer Mengen Gips (<5 Gew.-%) in den Mischungen aus Anhydrit und Quarz wurde die Sensitivität beider Methoden nicht beeinträchtigt (Abb. 3, 6b, 6c).

Ist der Gipsgehalt im Probenmaterial jedoch wesentlich höher, wie beispielsweise im Grundgips des unteren Gipskeupers, ist eine analytische Differenzierung zwischen geringen Anhydritanteilen und Gips mittels ATR-Spektroskopie nicht möglich (Abb. 7a). Im Gegensatz hierzu gelingt mittels Röntgendiffraktometrie der Nachweis von Anhydrit in solchen Mineralgemengen anhand seiner Hauptpeaklage bereits ab einem Gehalt von 0,5 Gew.-%, da eine Überlagerung dieses Reflexes von Anhydrit mit Peaklagen der Minerale Gips, Dolomit oder Quarz nicht auftritt (Abb. 4).

Demgegenüber wird der Nachweis von Anhydrit im Tonstein des unteren Gipskeupers mittels Röntgendiffraktometrie aufgrund von mehrfachen Überlagerungen des Hauptpeaks von Anhydrit durch Reflexe beeinträchtigt, welche von Schichtsilikaten wie Muskovit und Corrensit verursacht werden. Dennoch ist ein Nachweis von Anhydrit über die Hauptund Nebenpeaklagen in solchen Gemischen ab 2 Gew.-% Anhydrit möglich, da sich die Reflexe dieser Schichtsilikate durch breite Peaks, verbunden mit geringen Intensitäten, auszeichnen. Bei Gehalten von Anhydrit ab 2 Gew.-% hebt sich dessen scharf ausgeprägter Hauptpeak signifikant vom Hintergrund der Schichtsilikatpeaks ab (Abb. 5a). Dies gilt ebenso für Proben, in welchen neben Tonstein und Anhydrit auch Gips (10 Gew.-%) vorliegen. Allerdings ►

1/2 Seite Vor der Hacke ist es dunkel



Abb. 7a ATR-Spektren der Mischungen von Grundgrips (GG) und Anhydrit (A)...



Abb. 7b ...sowie der Mischungen von Tonstein (TS) und Anhydrit (A)...



Abb. 7c ... und der Mischungen von Tonstein (TS), Anhydrit (A) und Gips (G). Peaklagen von Referenzdaten sind im unteren Teil der Abbildung dargestellt.

können in diesem Fall die Nebenpeaklagen von Anhydrit erst ab 3 Gew.-% Anhydrit identifiziert werden (Abb. 5b). Bei einer derartigen Probenmatrix kann mittels ATR-Spektroskopie eine Identifizierung von Anhydrit bei deutlich geringeren Mengenanteilen durchgeführt werden. Die charakteristischen Banden konnten bei diesen Mischungsreihen schon ab Anhydritgehalten von 0,5 Gew.-% nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit der ATR-Spektroskopie für die Detektion von Anhydrit in dieser Probenmatrix ist deutlich höher als die der Röntgendiffraktometrie (Abb. 7b). Jedoch stört dabei die Anwesenheit von Gips die sichere Identifizeriung. Bei Mengenanteilen von 10 Gew.-% Gips ist ein Nachweis von Anhydrit über die charakteristischen Banden erst ab Gehalten von 4 Gew.-% möglich.

Prinzipiell kann man die Empfindlichkeit der ATR-Spektroskopie hinsichtlich des Anhydritnachweises mit Hilfe mathematischer Methoden erhöhen. Über eine rechnerische Zerlegung der gemessenen Spektren in einzelne Peaks können sowohl die Peakflächen als auch ihre Lage im Spektrum mit hoher Präzision ermittelt werden. Dabei kann die qualitative Beobachtung, dass ein zunehmender Anhydritgehalt zu Veränderungen der Peakfläche führt, aber auch eine Verschiebung der Absorptionsbande der S-O-Bindung zur Folge hat, als Grundlage für Quantifizierungen herangezogen werden.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ein Ziel dieses Kooperationsprojekts ist die Erprobung verschiedener Analysekonzepte hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit bzw. Nachweisgrenzen bei der Detektion von Anhydrit in Bohrklein. Für diese Untersuchungen sind die Analysemethoden Röntgendiffraktometrie und Infrarotspektroskopie geeignet. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Unterscheidung der Minerale Anhydrit und Gips mit diesen Methoden in geologischen Proben schon ab Gehalten von 0,5 Gew.-% Anhydrit möglich ist. Allerdings ist bei den Untersuchungen zu berücksichtigen, dass die Leistungsfähigkeit der jeweiligen Methode in erster Linie durch die Probenmatrix be-

Oberflächennahe Geothermie

stimmt wird. Während in Probenmatrices wie dem Grundgips die Röntgendiffraktometrie ein geeignetes Verfahren darstellt, um geringe Gehalte von Anhydrit zu detektieren, wird der Nachweis von Anhydrit in der Tonsteinmatrix mit dieser Methode durch die Anwesenheit von Schichtsilikaten eingeschränkt. Diese Einschränkungen treten bei der Analyse von Anhydrit in der Tonsteinmatrix mittels Infrarotspektroskopie nicht auf. Selbst geringe Gehalte von Anhydrit können nachgewiesen werden. Die Leistungsfähigkeit wird allerdings durch die Anwesenheit von Gips gestört und dadurch deutlich reduziert. Bei hohen Gipsgehalten, wie sie in Gesteinen des

Grundgipses vorkommen, ist die Identifizierung von Anhydrit mittels Infrarotspektroskopie nur stark eingeschränkt möglich. Dementsprechend kann die Kombination beider Methoden bzw. eine matrixabhängige Methodenauswahl ein geeignetes Hilfsmittel zur Risikoabschätzung bei geotechnischen Projekten wie z. B. Erdwärmesondenbohrungen darstellen.

Literatur:

[1] Anagnostou G., Pimentel E., Serafeimidis K. (2010): Swelling of sulphatic claystones – some fundamental questions and their practical relevance. Geomechanics and Tunnelling, Vol. 3, No. 5, 567-572 [2] Rauh, F. & Thuro, K. (2007): Investigations on the swelling behavior of pure anhydrites. – Proceedings of the 1st Canada – U.S. Rock Mechanics Symposium, 27.-31.05.2007, Vancouver B.C., Vol. 2: 755-761.

[3] Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau
(2009): Informationen zum Vorgehen beim Abteufen von Erdwärmesondenbohrungen in sulfatführende Gesteine. Az 4721/119, Freiburg i. Breisgau.
[4] Hughes T. L., Methveen C. M., Jones T. G. J., Pellham S. E., Fletcher P., and Hall C. (1995):
Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Advanced Cement Based Materials, Vol. 3, 91-104

Abbildungen: Abb. 1, 2: Matthias Schwotzer, Grafiken: Julia Scheiber

Autoren:

Dipl.-Min. Julia Scheiber Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch Institut für Angewandte Geowissenschaften Abteilung Mineralogie & Petrologie Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Campus Süd Kaiserstr. 12 76131 Karlsruhe Tel.: 07247 82-2486; 0721 608-3324 Fax: 07247 82-3478; 0721 608-3374

E-Mail: julia.scheiber@kit.edu Internet: www.agw.kit.edu Dr. Matthias Schwotzer Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Campus Nord Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen Tel.: 07247 82-4627 Fax: 07247 82-3478

E-Mail: matthias.schwotzer@kit.edu Internet: www.ifg.kit.edu

Priv.-Doz. Dr. Jörg-Detlef Eckhardt Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, MPA Karlsruhe Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Campus Süd Gotthard-Franz-Str. 3 76131 Karlsruhe Tel.: 0721 608-4086 Fax: 0721 608-7796 E-Mail: eckhardt@mpa-karlsruhe.de

Internet: www.mpa-karlsruhe.de

Dipl.-Geol. Thomas Kölbel Senior Manager EnBW Energie Baden-Württemberg AG Forschung & Innovation Durlacher Allee 93 76131 Karlsruhe Tel.: 0721 63-17895 Fax: 0721 63-17888

E-Mail: t.koelbel@enbw.com Internet: www.enbw.com

Dipl.-Ing. Heinz Burckardt Burkhardt Ingenieurgesellschaft für regenerative Energie- und Umwelttechnik mbH

Tulpenstraße 15 75389 Neuweiler Tel.: 07055 9297-0 Fax: 07055 9297-77

E-Mail: info@burkhardt-erdwaerme.de Internet: www.burkhardt-erdwaerme.de

1/4 Seite Bau-ABC