

ZDZISŁAWA OWSIAK

Kielce University of Technology
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland
e-mail: owsiak@tu.kielce.pl

INVESTIGATION OF ALKALI-AGGREGATE REACTION IN CARBONATE ROCKS

Abstract

Alkali-aggregate reaction (AAR) may occur in concrete through siliceous or carbonate rock and alkaline hydroxides. Depending on the type of minerals present in the rock, it is possible the alkali-silica/silicate (ASR), alkali-carbonate (ACR) or both reactions occurrences. The preliminary study of the rock is an obligatory procedure before the application in a concrete structure.

This paper presents a laboratory study with the main purpose of verifying the potential in causing alkali-silica and alkali-carbonate reactivity of dolomite rock. With this approach, several methodologies in the ASR and ACR investigations and a detailed mineralogical analysis of the mentioned rocks are showed and the tested results discussed.

The results indicate that alkali-silica reaction does not occur in non-siliceous carbonate aggregate even with a very low content of SiO_2 .

Keywords: alkali-aggregate reaction (AAR), ACR

1. Introduction

Alkali-aggregate reaction (AAR) can occur in concrete in some conditions causing damage due to, typically, expansion of aggregate. The alkali-aggregate reaction is a chemical process in which some components of the aggregate react with dissolved alkaline hydroxides in concrete solution. The reaction is divided into three types: alkali-silica reaction (ASR), alkali-silicate reaction and alkali-carbonate reaction (ACR), depending on the mineralogy of the rock. ASR is related mainly to opal, trydimite, cristobalite and volcanic glass [7]; alkali-silicate reaction, which is a specific type of ASR but develops, at a low rate when compared to ASR, involves strained quartz and some phyllosilicate minerals [5]; the third type of AAR that is ACR is attributed to the presence of dolomite from calcitic dolomites and dolomitic limestone [4].

The mechanism of alkali-carbonate reaction is still unclear. It is agreed that there are three key elements causing the alkali-reaction of carbonate aggregate:

- crystal grains of dolomite distributed in the continuous clayish network;
- the dimension of the crystal grains, they are rhombohedron idiomorphic crystal of dolomite, which should be smaller than 50 μm , and the

higher alkali reactivity the less the dimension. If the dimensions of the crystal grains are bigger than 75 μm , then the alkali-reaction of the crystal grains cannot cause the determination of the concrete;

- the content of clay, which made the continuous clayish network, is about 10% ~ 20%.

For the mechanism of alkali-carbonate reaction in carbonate aggregate, three hypotheses have been proposed. The first is dedolomitization hypotheses. In 1960's, D.W. Hadley [6] proposed that the reactive carbonate aggregate reacted with the pore fluid in the concrete. That causes dedolomitization and the formation of brucite, and the expansion. The second hypotheses is that the expansion is caused by the water absorption by dry clay. It was proposed by Swenson and Gillott [8]. They thought that the dry clay exposed, as a result of dedolomitization, and provided the alleyway which the water can pass. Next the surface of the clay absorbs the water and forms the electrical double layer structure. The water absorption by dry clay causes expansion. This is the main reason for the expansion caused by the alkali-carbonate reaction. The third is the synthetical action. This mechanism was proposed by M. Tang in 1989 [9]. He thought that the expansion was caused by topochemical reaction resulting from

the entry of K^+ , Na^+ , and OH^- into the restricted space. That causes considerable expansive pressure. The water absorbed by dry clay cause expansive pressure, the pressure of crystallization of brucite and calcite, and the osmotic pressure caused by difference ion concentration from the liquid after reaction to the pore space in hardened cement. However, these views are contradictory and more research is still necessary.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The dolomite aggregate of 2/16 mm fraction and Portland cement CEM I 42.5 were used in the tests. The physico-mechanical properties of the aggregate are presented in Table 1. Table 2 presents the chemical composition of cement.

Table 1. Physico-mechanical properties of the dolomite aggregate

Test	Results	Method
Determination of the resistance to wear – micro – Deval coefficient, M_{DE}	9.70	PN-EN 1097-1: 2000; A1: 2004
Determination of the resistance to fragmentation – Los Angeles coefficient, LA	19	PN-EN 1097-2: 2000; A1: 2008
Loose bulk density, Mg/m^3	1.46	PN-EN 1097- 3: 2000
Apparent particle density, Mg/m^3	2.84	PN-EN 1097-6: 2002; A1: 2006
Pre-dried particle density, Mg/m^3	2.77	
Particle density on a saturated and surface dried basis, Mg/m^3	2.80	
Water absorption, %	0.87	
Total sulfur content, %	0.06	PN-EN 1744 – 1: 2000 p. 11

Table 2. The chemical composition of Portland cement CEM I 42.5 (%)

L.O.I.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}
2.45	21.50	4.00	4.25	0.07	63.5	0.60	2.45	0.28	0.55	0.65

2.2. Methods for rock assessment

The investigation methods were selected with the aim to verify the behaviour of carbonate rocks used as aggregate, as well as their reactions with the cement paste. The rocks were assessed in their natural state. They were investigated with several methods, described as follows.

The texture, mineralogical and chemical characterization of the selected carbonate rock were

evaluated through petrographic, mineralogical, diffractometric and chemical analyses.

In addition to the information on the ASTM C-295 [2] standard, the petrographic analysis was conducted in accordance with the conventional techniques of microscopic analysis for determination of texture and composition characteristics of the rock. Microscopic petrographic analyses were performed using the transmitted light optic microscope. The aim was to classify the rock and estimate its mineralogy, mostly in what refers to carbonates and silicates. In this method, the concern was to perform a representative sampling; therefore, three impregnated thin sections were prepared.

Identification of crystalline phase of the carbonate aggregate rock was done through X-ray diffraction (XRD). This analysis was considered very useful as a complementary evaluation to the petrographic classification of the rock. The sample was submitted to a previous grinding (finer than 37 μm) to provide representative fine size material. This material was submitted to powder diffraction x-ray analysis (integral sample).

The chemical analysis was performed according to the complexometric method to obtain Al, Ca, and Mg oxides and gravimetric method to determine siliceous oxide and insoluble residue. The objective of this analysis was to quantify the chemical elements in the aggregate. Also, to correlate them to the potential reactivity of the rock, according to the chemical method [3].

For the investigation of ASR on carbonate rock, the accelerated mortar bar test according to the ASTM C – 1260 standard [6] was used. It was done by casting five mortar bars with selected rock types, as artificial fine aggregate, considering the cement: aggregate proportion of 1: 2.25 and w/c ratio 0.47. The bars were immersed in 1N sodium hydroxide solution at 80°C for 30 days. The cement used contained a low alkaline equivalent (Na_2O_{eq}), representing 0.65% of total (acid soluble) alkalis, respectively.

3. Results

3.1. Rock characterization

The tests involved dolomite aggregate. In macroscopic terms it had non-uniform microstructure. The results from the petrographic analyses are presented in Figure 1 and Figure 2. The microscope analysis show that the aggregate texture is compact with visible pores in the form of druses with sharp edges, the texture sometimes being granular (Fig. 1).

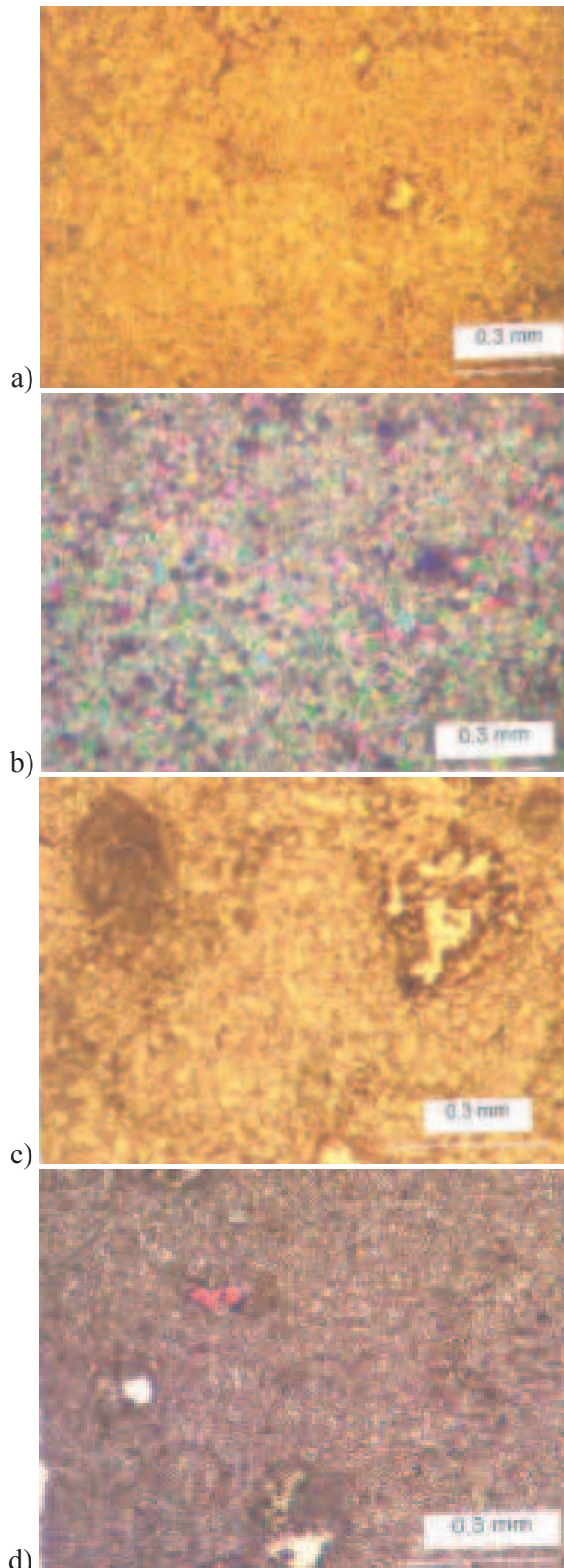


Fig. 1. The microstructure of the grains of compact texture dolomite: a), c), d) parallel polarisers, b) crossed polarisers (colouring with alisarine, calcite grains have a red colour, dolomite grains are colourless)

The content of granular texture dolomite is about 38% and the content of compact texture dolomite is

about 62%. The aggregate has fine grain structure and the colour range from light yellow to pink. The microscopic analysis (Fig. 1) have revealed that it is a compact, random texture dolomite with a fine-grain structure (grains with the mean size from 0.01 to 0.03 mm) mostly the equal-size grain structure, less often the different-size grain structure. At some places one may observe the traces of original structures (oval formations, sometimes with grains smaller than 0.001 mm). Calcite appears sporadically in the form of single automorphic grains with the size of about 0.05 mm. Pores are rare and appear in the form of irregular cracks or druses with the size of about 0.04 mm.

Figure 2 shows examples of microscopic images of dolomite and organogenic limestone grains with calcite as the binder. Grains with weakly marked concentric form have blurred oval outlines, the binder appears in the form of automorphic grains with the size of about 0.1 mm.

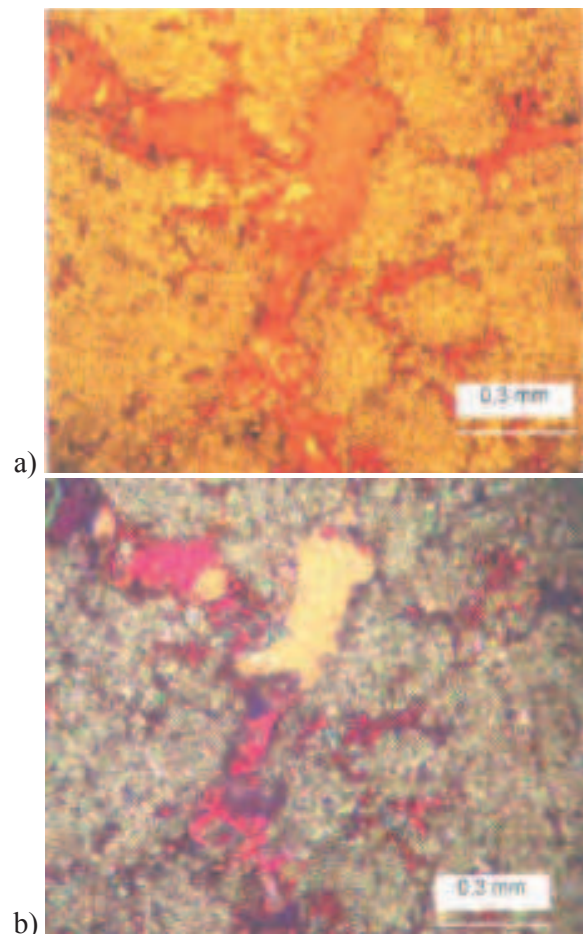


Fig. 2. The microstructure of organogenic dolomite grains with the calcite binder: a) crossed polarisers (colouring with alisarine, calcite grains have a red colour, dolomite grains are colourless)

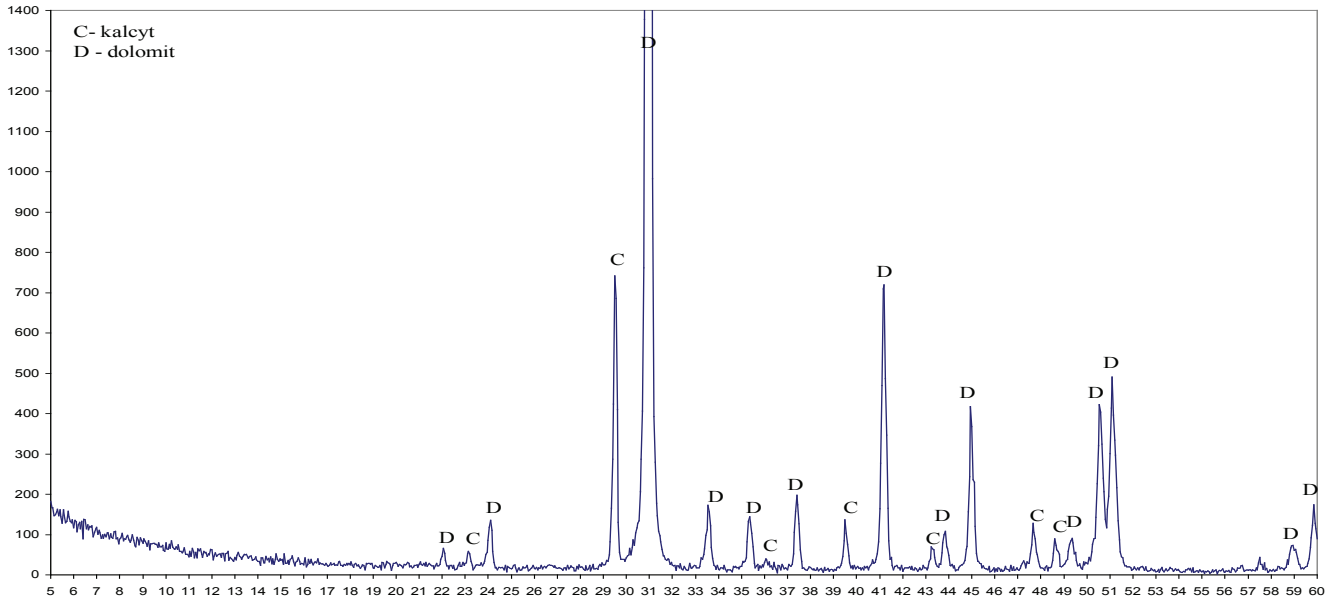


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of dolomite rock

The results from the XRD analyses of rock are presented in Figure 3, the SEM micrograph in Figure 4 and the chemical analyses are presented in Table 3.

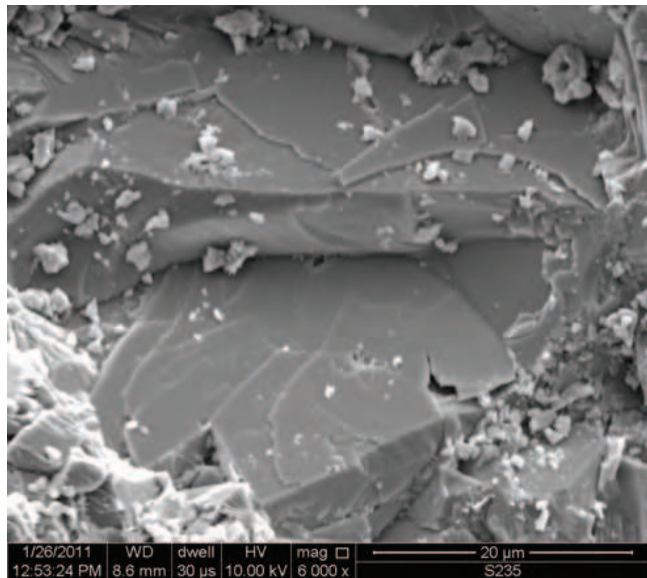


Fig. 4. SEM micrograph of dolomite

Table 3. The composition of the aggregate

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂
Contents, %	6.95	0.65	0.93	29.6	18.5	0.08	0.15	0.02	<0.01	0.02

The dolomite appears as the major component (about 78%), followed by the calcite (about 14%). Silicates occur in all analyzed rock in small (trace) quantities, mainly quartz, illite. Their presence is corroborated by the results from chemical analysis revealing minor contents of SiO₂, Al₂O₃, as well as insoluble residue.

3.2. Expansion test

Figure 5 shows the expansion results by the age of 30 days of the carbonate rock samples.

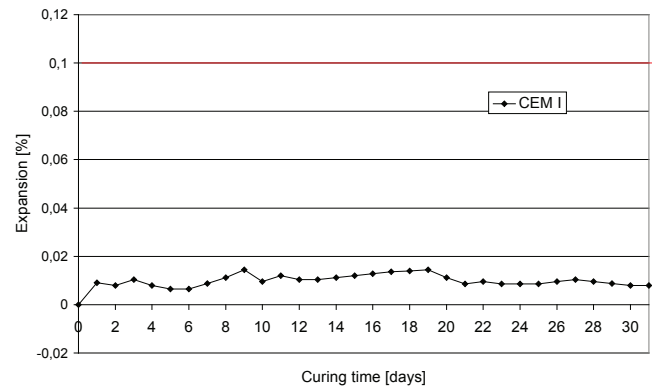


Fig. 5. The expansion results from the period of 30 days of the carbonate rock samples (with ASTM C 1260-04)

The expansion of the aggregate reached 0.008% at 30 days. That was lower than the specified number in ASTM C 1260-04. Thus, non-siliceous carbonate rock, even with a low content of SiO₂, can be nonreactive with alkalis.

4. Discussion

According to ASTM C – 1260 expansion up to 0.20% in 16 days means reactive behaviour of the aggregate. Yet, for expansion below 0.10%, after the same time, the aggregate is considered innocuous. The results reveal that the aggregate showed limited expansion. Thus, the reactivity of the aggregate is low. The expansion is not due to the alkali-aggregate reaction.

The dolomite aggregate has good physical properties and meets the requirements for the concrete aggregates. Dolomite is the main component of the rock, which also includes small quantities of calcite, clay minerals and quartz. The rock has a fine-grain structure and a colour range from light yellow to pink. The content of compact texture dolomite is about 62% and the content of granular texture dolomite is about 32%. Calcite appears randomly in the form of single, automorphic grains with the size of about 0.05 mm. Sometimes iron oxides appear in the rock in the form of oval clusters with the size of about 0.02 to 0.04 mm or as short veins. Pores are rare. They appear in the form of irregular cracks or druses with the size of about 0.04 mm. The investigated grains of the fine-grain micrite dolomite (the size of grains smaller than 0.005 mm) are bonded with coarse-crystalline calcite cement. Calcite with the grain size of about 0.05 mm and bigger appears in the veins and pervades the dolomite in the aggregate-paste interface. There are small quantities of iron oxides and sporadically the grains of corroded quartz and microsilica. There also appear granular pieces of dolomite and organogenic limestone with calcite as a binder and dolomite or calcite grains.

5. Conclusions

Considering its mineral composition, the aggregate applied in this research could have been of the alkali-reactive type. From the analysis it is evident,

however, the aggregate is possibly not reactive with alkali. Neither the alkali-silica reaction nor the alkali-carbonate aggregate reaction were observed.

References

- [1] ASTM C 1260-04, *Standard Test Method for Determining the Potential Alkali Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar Bar Method)*. Annual Book of ASTM Standards 2004.
- [2] ASTM C 295 (2003), *Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregate for Concrete*.
- [3] CSA A23.2-26A (2004): *Determination of potential alkali-carbonate reactivity of quarried carbonate rocks by chemical composition*, Canadian Standards Association, CSA International, Canada.
- [4] Gillott, J.E., *Mechanism and Kinetics of Expansion in the Alkali-Carbonate Rock Reaction* Canadian J. of Earth Sciences, 1, 1964, pp. 121-145.
- [5] Grattan-Bellew, P.E., *Microcrystalline Quartz, Undulatory Extinction and Alkali-Silica Reaction* Proc. 9th Intern. Conf. on AAR in Concrete, London 1992, pp. 383-394.
- [6] Hadley, D.W.: *Alkali reactivity of carbonate rocks-expansion and dedolomitization*. Highway Research Board Proceedings (40), 1961, pp. 462-474.
- [7] Owsiak Z., *The Alkali-Silica Reaction in Concrete*, Polish Academy of Science, Polish Ceramics Bulletin vol. 72, Kraków 2002.
- [8] Swenson, E.D., Gillott, J.E.: *Characteristics of Kingston Carbonate Rock Reaction*, Highway Research Board Proceedings (275), 1960, pp. 18-31.
- [9] Tang, M.: *Kinetics of Alkali-Carbonate Reaction*, Proc. of 8th Intern. Conf. on AAR, Ed. by K. Okada, Kyoto, 1989, pp. 147-152.

Zdzisława Owsiak

Badania reakcji alkalia-kruszywo dla skał węglanowych

1. Wstęp

Reakcja alkalia-kruszywo występująca w betonach może powodować w pewnych warunkach uszkodzenia, charakterystyczne dla ekspansji kruszywa. Reakcja alkalia-kruszywo jest procesem chemicznym, w którym niektóre składniki kruszywa reagują z wodorotlenkami sodu i potasu występującymi w fazie ciekłej betonu. Zależnie od składu mineralnego skały, mogą występować trzy rodzaje tej reakcji: reakcja alkalia-krzemionka (ASR), reakcja alkalia-krzemiany i reakcja alkalia-węglany (ACR).

Reakcja alkalia-krzemionka jest spowodowana głównie przez opal, trydymit, krystobalit i szkło wulkaniczne [1]; reakcja alkalia-krzemiany jest wywoływana przez niektóre minerały krzemianowe [2]; trzeci typ reakcji to reakcja alkalia-węglany powodowana obecnością dolomitu węglanowego i kalcytu dolomitycznego [3].

Mechanizm reakcji alkalia-węglany dotychczas nie jest wyjaśniony. Wiadomo jest, że są trzy przyczyny powodujące reakcje alkalia-kruszywo w kruszywach węglanowych:

- 1) ziarna krystaliczne dolomitów z przerostami ilastymi;
- 2) wielkość ziaren krystalicznych dolomitu, romboedryczne, idiomorficzne kryształy dolomitu, są mniejsze niż 50 μm , reaktywność z alkaliami jest tym większa, im ich wielkość jest mniejsza, o ile wielkość ziaren kryształów jest większa niż 75 μm , reakcja z alkaliami tych ziaren nie powoduje uszkodzenia betonu;
- 3) zawartość minerałów ilastych, stanowiących ciągłą sieć, o ile ich zawartość wynosi około 10-20%.

Proponowane są trzy hipotezy opisujące mechanizm reakcji alkalia-węglany w kruszywach węglanowych. Pierwsza jest hipotezą dedolomityzacji. W 1960 roku D.W. Hadley zasugerował, że reaktywne kruszywo węglanowe reaguje z roztworem w porach betonu, natomiast dolomityzacja i tworzenia brucytu prowadzi do ekspansji.

Druga hipoteza zaproponowana przez Swensona i Gillotta podaje, że ekspansja jest spowodowana absorpcją wody przez suche minerały ilaste. Odsłonięte w wyniku dedolomityzacji minerały ilaste i powstałe rysy, którymi może przepływać woda powodują, że na powierzchni minerałów ilastych absorbuje się woda i tworzy się podwójna warstwa elektryczna. Absorpcja wody przez minerały ilaste powoduje ekspansję i to jest głównym powodem ekspansji spowodowanej reakcją alkalia-węglany.

Trzecia hipoteza dotyczy sztucznego procesu. Mechanizm ten został zaproponowany przez M. Tanga w 1987 r. Według tej hipotezy ekspansja jest spowodowana przez reakcję topochemiczną w wyniku wejścia jonów K^+ , Na^+ i OH^- w ograniczone miejsca, powodując znaczne ciśnienie ekspansji, absorpcja wody przez suche minerały ilaste powoduje ciśnienie ekspansji, ciśnienie krystalizacji brucytu i kalcytu i ciśnienie osmotyczne spowodowane przez różne stężenia jonów w fazie ciekłej po reakcji w porach stwardniałego zaczynu cementowego. Jednak ten pogląd są sprzeczne i dalsze prowadzenie badań jest konieczne.

2. Materiały i metody badawcze

W badaniach zastosowano kruszywo dolomitowe frakcji 2/16 mm oraz cement portlandzki CEM I 42,5. Właściwości fizyko-mechaniczne kruszywa zamieszczono w tabeli 1, a skład chemiczny cementu w tabeli 2.

Metody badawcze zastosowane w doświadczeniu wybrano w celu określenia zachowania się skały węglanowej zastosowanej jako kruszywo w reak-

cji z zaczynem cementowym. Skała była pobrana z naturalnego miejsca jej występowania, a następnie poddana badaniom poniżej opisanymi metodami.

Teksturę, skład mineralny i chemiczny wybranej skały węglanowej badano metodą petrograficzną, analizą dyfrakcji rentgenowskiej i analizy chemicznej. W dodatku do informacji w normie ASTM C-295 [4], analiza petrograficzna była znakomicie połączona z typowymi metodami analiz mikroskopowych dla określenia tekstury i składu charakteryzujących skałę. Mikroskopowa analiza petrograficzna była wykonana przy zastosowaniu mikroskopu optycznego w celu klasyfikacji skały i oceny jej mineralogii, głównie w odniesieniu do węglanów i krzemianów. Identyfikację faz krystalicznych kruszywa ze skały węglanowej przeprowadzono metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD).

Analizę chemiczną wykonano metodą kompleksometryczną, którą oznaczono zawartość tlenków glinu, wapnia i magnezu, a metodą wagową oznaczono zawartość krzemionki i składników nierozpuszczalnych. Celem tej analizy było określenie składników w kruszywie i ich wpływ na potencjalną reaktywność skały, zgodnie z metodami chemicznymi [5].

Badania reaktywności skały węglanowej (ASR) wykonano metodą przyspieszoną, badając ekspansję beleczek zapraw zgodnie z normą ASTM C – 1260 [6].

3. Wyniki badań

W badaniach zastosowano kruszywo dolomitowe, które pod względem makroskopowym charakteryzowało się niejednorodną mikrostrukturą. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że tekstura kruszywa jest zbita z widocznymi porami o charakterze druz o ostrych krawędziach, niekiedy tekstura jest ziarnista. Zawartość dolomitu o teksturze ziarnistej wynosi około 38%, a o teksturze zbitej 62%. Struktura kruszywa drobnoziarnista, barwa od jasnożółtej do różowej. Obserwacje mikroskopowe (rys. 1) wykazały, że jest to dolomit o teksturze zbitej, bezładnej, strukturze drobnoziarnistej, równoziarnistej rzadziej różnoziarnistej, ziarna o średniej wielkości od 0,01 do 0,03 mm. Niekiedy można zaobserwować ślady pierwotnych struktur (twory o kształcie owalnym, czasami o ziarnach poniżej 0,001 mm). Kalcyt występuje sporadycznie, w postaci pojedynczych automorficznych lub hipoautomorficznych ziaren o wielkości rzędu 0,05 mm. Pory występują rzadko, w postaci nieregularnych szczelin lub druz o wielkości rzędu 0,04 mm. Na rysunku 2 pokazano przykładowe obrazy mikrosko-

powe ziaren dolomitu i wapienia organogenicznego, w którym spoiwem jest kalcyt. Ziarna o słabo zaznaczonej budowie koncentrycznej mają mniej lub bardziej wyraźne zarysy owalne, spoiwo występuje w postaci automorficznych lub hipoautomorficznych ziaren o wielkości rzędu 0,1 mm.

Dolomit stanowi główny składnik (około 78%), następnie wapń występuje w ilości około 14%. Krzemiany występują w badanej skale w małych (śladowych) ilościach, głównie kwarc i illit.

4. Dyskusja i wnioski

Ekspansja beleczek zaprawy z kruszywem po 30 dniach osiągnęła 0,008%. Był to wynik niższy niż graniczna ekspansja dla kruszyw reaktywnych badana według ASTM C 1260-04. Zgodnie z tą normą ekspansja powyżej 0,20% po 16 dniach oznacza reaktywne zachowanie kruszywa; jednak przy ekspansji poniżej 0,10% po tym samym czasie kruszywo jest uważane jako niereaktywne.

Wyniki badań wykazały, że kruszywo wykazuje ograniczoną ekspansję. Stąd reaktywność kruszywa

jest niska. Ekspansja występuje nie z powodu reakcji alkalia-kruszywo. Głównie małe ziarna są bardziej skłonne do reakcji alkalia-krzemionka i ekspansja jest większa.

Analizując wyniki badań doświadczalnych wykazano, że ekspansja spowodowana przez reakcję alkalia-węglany i reakcję alkalia-krzemionka jest bardzo mała. Przypuszcza się, że podwójna reakcja nie jest właśnie możliwa teoretycznie, to jednak występuje w niektórych kruszywach. W kruszywach węglanowych możemy badać obydwie reakcje alkalia-krzemionka i alkalia-węglany. Metody badawcze reaktywności alkalicznej kruszywa głównie uwydatniają pojedynczy czynnik. Dla kruszyw, które powodują obydwie typy reakcji konieczne jest rozszerzenie niektórych metod badawczych do oceny ekspansji spowodowanej dwoma rodzajami reakcji. W niektórych niekrzemianowych skałach węglanowych, jednak z małą zawartością krzemionki (około 6%), reakcja alkalia-krzemionka może występować. Reakcje alkalia-krzemionka i alkalia-węglany mogą występować w tym samym czasie, w pewnych kruszywach.