

## Prof. John Bensted

Materials Chemistry Centre, UCL, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK  
International Consultant in Cement Technology and Visiting Professor in Cement Science

# Thaumasyt – Część 1: Droga do powszechnie przyjętego zrozumienia\*

## Thaumasite – Part 1: The route to current understanding\*

### 1. Wprowadzenie

Bez mała 130 lat temu odkryto rzadki minerał thaumasyt, który stanowił ciekawostkę geologiczną i nazywano go początkowo „niejasnym” pomiędzy wieloma znanymi krzemianami. Późniejsze badania zebrano po roku 1960 kiedy thaumasyt został po raz pierwszy znaleziony jako produkt zniszczenia zaprawy cementowej. Ustalono następnie znaczenie anionu  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  i jego rolę w zniszczeniu głównego składnika spoiwa, uwodnionego krzemianu wapniowego (C-S-H).

### 2. Pierwotne odkrycie minerału

Thaumasyt był znany jako rzadki minerał uwodniony krzemiano-siarczano-węglan wapniowy od roku 1878 kiedy został on odkryty w Szwecji przez Nordenskiölda. Nazwał on ten minerał thaumasytem na podstawie greckiego słowa  $\theta\alpha\upsilon\mu\alpha\zeta\epsilon\iota\nu$  (*thaumazein*) co znaczy „być zaskoczonym”. Thaumasyt jest uwodnionym związkami trójskładnikowym krzemianu wapniowego, siarczanu wapniowego i węglanu wapniowego w stosunku 1:1:1 (1). Występuje on w przyrodzie jako rzadki minerał w skałach metamorficznych, które przeszły przemiany hydrotermalne i towarzyszy zwykle ettringitowi  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$  i kalcytowi  $\text{CaCO}_3$  w formie cienkich żyłek. Ma on następujący wzór empiryczny:  $\text{CaCO}_3\cdot\text{CaSiO}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot15\text{H}_2\text{O}$ .

### 1. Introduction

Almost 130 years ago the rare mineral thaumasite was first discovered as a geological curiosity being initially defined as ‘obscure’ amongst the many known silicate products. Subsequent investigations gathered pace from the 1960s after thaumasite was first identified as a deterioration product of cement mortar. The establishment of the importance of  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  groups took place, and their role in the debonding of the principal binder, calcium silicate hydrate (C-S-H) established.

### 2. Original identification as mineral

Thaumasite has been known as a rare mineral of the calcium carbonate silicate sulphate hydrate since 1878, when it was originally identified in Sweden by Nordenskiöld. He named the mineral thaumasite after the Greek word  $\theta\alpha\upsilon\mu\alpha\zeta\epsilon\iota\nu$  (*thaumazein*) that means ‘to be surprised’. Thaumasite is a heavily hydrated triple compound of calcium metasilicate, calcium sulphate and calcium carbonate in the ratio 1:1:1 (1). It occurs naturally as a rare mineral in metamorphosed rocks that have undergone hydrothermal changes, and is generally found along with ettringite  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$  and calcite  $\text{CaCO}_3$  in thin veinlets. A simple empirical formula for thaumasite is  $\text{CaCO}_3\cdot\text{CaSiO}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot15\text{H}_2\text{O}$ .

\* W oparciu o „Korozja thaumasytowa betonu – stan wiedzy”. Wykład na zaproszenie PAN w Krakowie, 12 października 2006 r.

\* Based on ‘Thaumasite Sulphate Attack Upon Concrete – State –of-the art’. Invited Lecture to the Polish Academy of Sciences at Kraków, 12th October 2006

### 3. Początkowe badania strukturalne

Vogt (2) wykonał analizę chemiczną próbki thaumasytu z Sulitelma w Norwegii i ustalił, że zawartość wody wynosi 14,5 H<sub>2</sub>O, przy czym jedna cząsteczka H<sub>2</sub>O była silniej związana niż pozostałe 13,5 cząsteczek. Ponieważ komórka elementarna zawierała dwie cząsteczki, przyjęto wzór Ca<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>4</sub>27H<sub>2</sub>O. Zakładano, że thaumasyt powstaje w niskich temperaturach, w późnym okresie mineralizacji i zawiera tetraedry SiO<sub>4</sub>. Brú et al. (3, 4) przedstawili przypuszczalny wzór strukturalny thaumasytu: Ca<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>30H<sub>2</sub>O, natomiast Welin (5) w oparciu o badania rentgenograficzne podał strukturę 2[Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>)SiO<sub>4</sub>13H<sub>2</sub>O]

Kluczem do stopniowego wyjaśnienia poprawnej struktury thaumasytu było badanie za pomocą spektroskopii w podczerwieni tego minerału przez Moenkego (6), który opublikował jego widmo (7). Moenke stwierdził, że krzem występuje w koordynacji oktaedrycznej z tlenem. Zostało to ustalone w oparciu o pasmo na widmie w podczerwieni występujące poniżej 1000 cm<sup>-1</sup>, w zakresie od 765 do 638 cm<sup>-1</sup> i 935-887 cm<sup>-1</sup> co było analogiczne do odmiany krzemionki zwanej stiszowitem. Wiedzano już wówczas, że struktura stiszowitu zawiera wyróżniające się oktaedry SiO<sub>6</sub> (8-10). Ustalenia Moenkego okazały się bardzo ważne później, kiedy wyjaśnienie struktury thaumasytu nabrało dużo większego znaczenia.

Font-Altaba (11) przeprowadził badania termiczne na próbce thaumasytu oznaczonej rentgenograficznie. Krzywa wykazała silny pik endotermiczny w 206,6°C, który zaczynał się w 135-140°C i kończył w 255-260°C. Ten pik różnił się od efektu przy 135°C otrzymanego przez Bensteda i Varmę (1). Tak duża różnica może być spowodowana różnicą w szybkości ogrzewania 20°C/minutę (11) i 10°C/minutę (1). Analiza termogravimetryczna nie wykazuje strat aż do 110°C, kiedy zachodzi szybki ubytek wody. Towarzyszy temu rozpad sieci związany z rozkładem thaumasytu i powstaniem zaburzonej struktury (szkło thaumasytowe). Badania za pomocą spektroskopii w podczerwieni szkła thaumasytowego (1) wykazały, że krzem miał koordynację 4 (a nie 6) w stosunku do tlenu, a tetraedry SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> były rozmieszczone przypadkowo (1).

Wyniki Moenkego (6, 7) były podważane przez Kirova i Poulieffa (12), którzy uważali, że pasmo w 1100 cm<sup>-1</sup> spowodowane jest równocześnie przez grupy SiO<sub>4</sub> i SO<sub>4</sub>. Analizowali oni widma w podczerwieni i rentgenogramy w normalnej temperaturze i po ogrzewaniu w zakresie od 200 do 1150°C. Ich wnioskiem było założenie, że częstotści drgań krzemianowych i siarczanowych grup wykazują koincydencję dając tylko jedno maksimum absorpcji przy 1100 cm<sup>-1</sup> w normalnej temperaturze, które może ulec różnicowaniu po ogrzaniu. Jednak, ponieważ struktura thaumasytu ulega rozpadowi w 110°C, znacznie poniżej 200°C i przechodzi w fazę nieuporządkowaną (szkło thaumasytowe) zawierającą aniony SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, jak to podano wcześniej, taką hipotezę można z góry uznać za niestudną (1).

Późniejsze badania za pomocą spektrometrii w podczerwieni Portnowa i Solntsewa (13) przyniosły dalsze kontrowersje w wyniku przypisania pasm przy 510 i 770 cm<sup>-1</sup> grupie H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i sugerujące,

### 3. Early research on structure

Vogt undertook chemical analysis on a mineral specimen of thaumasite from Sulitelma in Norway (2), and reported the water content to be 14.5H<sub>2</sub>O, with one H<sub>2</sub>O molecule being more firmly attached than the other 13.5H<sub>2</sub>O molecules. Since there were two molecules per unit cell the formula Ca<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>4</sub>27H<sub>2</sub>O was assigned. Thaumasite was presumed to have formed at a very low temperature and at a very late stage of mineralisation, with the mineral being classified as containing SiO<sub>4</sub> tetrahedra. Brú et al. (3, 4) presented a possible structural scheme for thaumasite based upon the formulation Ca<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>30H<sub>2</sub>O, whilst X-ray crystallographic studies by Welin (5) reported the structure as 2[Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>)SiO<sub>4</sub>13H<sub>2</sub>O].

Key, in the gradual unfurling of the proper structure of thaumasite, was the short but definitive infrared spectral examination of the mineral thaumasite by Moenke (6) together with a published infrared spectrum by the same author (7). Moenke concluded that the silicon occurred in an octahedral sixfold coordination with oxygen. This was deduced on the basis of the infrared spectral bands below 1000 cm<sup>-1</sup> in the regions 765-638 cm<sup>-1</sup> and 935-887 cm<sup>-1</sup> being similar to those of the stishovite form of silica. Stishovite was already known to contain well-defined SiO<sub>6</sub> octahedra (8-10). Moenke's deductions proved to be very poignant later, when elucidation of the thaumasite structure assumed much greater importance.

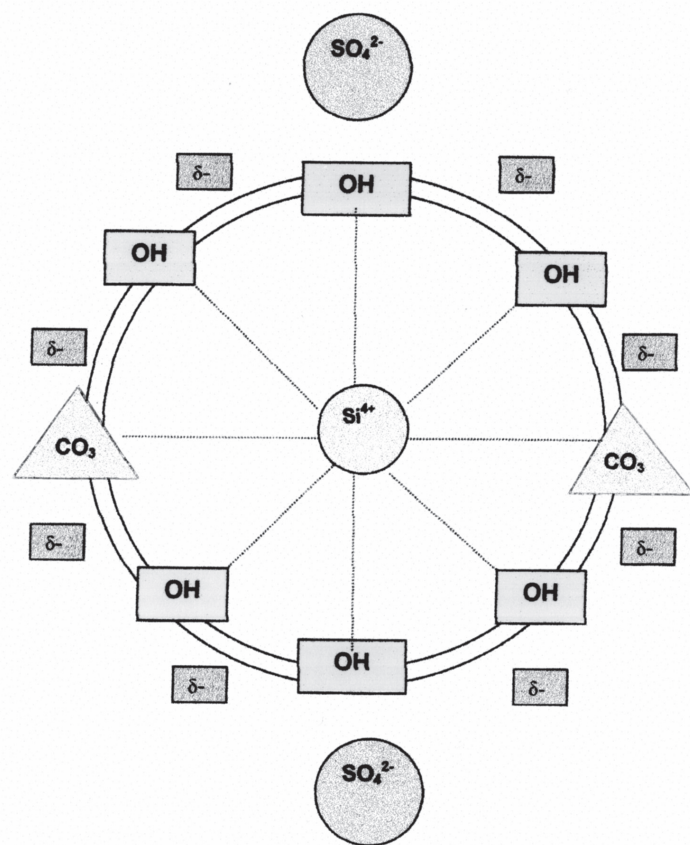
Font-Altaba (11) undertook a thermal study on thaumasite backed up by X-ray powder diffraction. The study gave a pronounced endothermic peak at 206.6°C, which began at 135-140°C and finished at 255-260°C. This endothermic peak is to be contrasted with the value of 135°C obtained by Bensted and Varma (1). Such a wide variation in these results can be attributed to differences in the respective rates of heating, 20°C/minute (11) and 10°C/minute (1). Thermogravimetric analysis gave no losses until 110°C, when there were sharp water losses. There was a lattice collapse when the thaumasite decomposed, which resulted in the disordered structure (thaumasite-glass) being produced. An infrared spectroscopic examination of thaumasite-glass (1) indicated that the silicon was in 4- (and not 6-coordination) with oxygen in the form of randomly orientated SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> tetrahedra (1).

However, Moenke's interpretations (6, 7) were disputed by Kirov and Poulieff (12), who considered that the infrared frequency at 1100 cm<sup>-1</sup> was a composite band due to both SiO<sub>4</sub> and SO<sub>4</sub> groups. They had studied infrared spectra and X-ray diffraction data at ambient temperature and upon heating at various temperatures within the range 200-1150°C. Their idea was that the vibrational frequencies of the silicate and sulphate groups coincide, giving rise to only one absorption maximum at 1100 cm<sup>-1</sup> at room temperature, which would resolve upon heating and thus be identified. However, since the thaumasite structure breaks down at 110°C, well below 200°C, and transforms into the disordered phase (thaumasite-glass) containing SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> ions, as discussed above, such a hypothesis can clearly be considered per se as being invalid (1).

że pasmo przy  $780\text{ cm}^{-1}$  może być spowodowane przez oscylacje walencyjne jonów  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ . Pośrednią sugestią było, że krzem może wykazywać obie koordynacje 6 lub 4 w stosunku do tlenu lub grup OH w strukturze thaumasytu.

Dawne ustalenia dotyczące koordynacji krzemu przez tlen ( $\text{OH}^-$ ) były więc bardzo niezadowolające. Jednak, jak to omówiono niżej, badania rentgenowskie Laffaille i Protasa oraz Taylora i Edge'a miały decydujące znaczenie w potwierdzeniu sześciokrotnej koordynacji krzemu przez grupy OH w thaumasycie. Zostało to również potwierdzone przez spektroskopię Ramanowską (1).

Pasma związane z tetraedrami  $\text{SiO}_4^{4-}$  nie występowały. Konfiguracja pasm wskazywała na obecność oktaedrów  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  o zniekształconej symetrii w stosunku do  $O_h$  z równoczesną delokalizacją ładunku, przy udziale jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  i anionów  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  (oba aniony dwuwartościowe), które zapewniają trwały układ (patrz rysunek 1).



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie delokalizacji ładunku wywołane anionami  $\text{OH}^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  wokół centralnego kationu krzemu w strukturze thaumasytu

Fig. 1. Diagrammatic representation of charge delocalisation involving the hydroxide and carbonate anions around a central silicon cation within the molecular configuration of thaumasite

#### 4. Badania produktów w zniszczonym betonie

##### • Ameryka Północna

Dopiero w latach sześćdziesiątych thaumasyt stał się bardziej znany jako faza w zniszczonych zaprawach i betonach cemento-

Later infrared spectroscopic studies by Portnov and Solntsev (13) presented further confusion by ascribing wavebands at  $510$  and  $770\text{ cm}^{-1}$  as due to  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  ions and suggesting that the band at  $780\text{ cm}^{-1}$  could be caused by the valence oscillations of  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  ions. The implicit suggestion here was that silicon could show both 6- and 4- coordinated by oxygen/hydroxide in the thaumasite structure.

The early position of the actual coordination of silicon by oxygen (hydroxyl) was thus very unsatisfactory. However, as discussed later below, the X-ray crystallographic work of Laffaille and Protas, together with Taylor and Edge, was crucial in confirming the 6-coordination of silicon by hydroxyl in thaumasite. This was backed up by laser Raman spectroscopy (1).

Wavebands for tetrahedral  $\text{SiO}_4^{4-}$  species were absent. The waveband configuration suggested the presence of  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  octahedra distorted well away from  $O_h$  symmetry together with appropriate charge delocalisation involving the  $\text{CO}_3^{2-}$  ions in association with the hexahydroxosilicate anions (both divalent anions), which would have resulted in a stabilising situation (see Figure 1).

#### 4. Investigations as a concrete deterioration product

##### • North America

It was not until the 1960s that thaumasite first became more generally known as a deterioration product of cement mortar and concrete instead of merely being regarded as a rare mineral of some academic curiosity. The first major report, that clearly documented thaumasite as a concrete deterioration product, was published in the Highway Research Record in the United States in 1965 (14). This article mentioned occurrences of thaumasite in two sewer pipes, in a grout and in a pavement core base. For example, in the sewer pipes the deteriorated areas contained brucite, calcite, gypsum and thaumasite. The presence of thaumasite, frequently in association with ettringite, appeared to represent situations involving attack by sulphate solutions over a number of years. No technical investigation on how the thaumasite had formed had been undertaken at the time and there was no real attempt made to discover precisely how the thaumasite that had been reported had actually been produced under the prevailing circumstances.

##### • Europe

The first known occurrence of thaumasite sulphate attack in Europe took place in the U.K. in February 1969, when it was discovered in a mortar containing a Portland masonry cement inside some new houses being constructed at Stoke-on-Trent during winter-time. The masonry cement, which had contained a limestone filler and an air-entraining admixture, had been applied to the internal walls of these houses as a rendering and covered with gypsum plaster as a finish. Where the mix had been improperly dispersed and had then been applied under cold damp conditions, blistering arose within 6-8 weeks with the cold damp conditions remaining

wych i przestał być postrzegany jako rzadki minerał i ciekawostka akademicka. Pierwszy ważny raport, który udokumentował jasno thaumasyt jako produkt w zniszczonym betonie został opublikowany w Highway Research Record w Stanach Zjednoczonych w 1965 (14). Ten artykuł wspominał o występowaniu thaumasytu w dwóch rurociągach do odprowadzania ścieków w warstwie powierzchniowej i w rdzeniu nawierzchni podłoża. Na przykład w rurociągach do ścieków zniszczone obszary zawierały brucyt, kalcyt, gips i thaumasyt. Okazało się, że obecność thaumasytu, często w towarzystwie ettringitu jest typowa dla korozji roztworami siarczanów zachodzącej przez szereg lat. Nie przeprowadzono badań jak powstawał thaumasyt w tym okresie i nie było poważniejszych prób mających na celu ustalenie jak utworzył się thaumasyt w panujących warunkach.

#### • Europa

Pierwsze znane występowanie thaumasytu w wyniku korozji siarczanowej w Europie miało miejsce w Zjednoczonym Królestwie w lutym 1969, gdy został on odkryty w zaprawie z portlandzkiego cementu murarskiego w kilkunastu domach zbudowanych w ziemi w Stoke-on-Trent. Cement murarski, który zawierał wypełniacz z wapienia i domieszkę napowietrzającą, został zastosowany do wykonania ścian zewnętrznych w tych domach, pokrytych gipsem, jako wykończenie. W miejscach, w których mieszanka nie była dobrze wymieszana oraz niedobrze zastosowana, w warunkach zimnych i wilgotnych, wystąpiły pęcherzyki w okresie 6-8 tygodni, w których panowały zimne i wilgotne warunki. Pęcherze miały czasami średnicę 3 cm i zawierały ettringit oraz thaumasyt, które powstały w wyniku korozji siarczanowej. Thaumasyt znaleziony przez Bensteda (15, 16) miał słabo krystaliczne formy i wapień przereagował z głównymi fazami krzemianowymi w panujących warunkach.

Niektóre kryształy thaumasytu, które powstały w tych warunkach utworzyły narosty na kryształach ettringitu. Jednak, pomimo że były pewne oznaki powstawania roztworów stałych thaumasytu z ettringitem nie było dowodów na znaczniejszy stopień tych roztworów w przypadku tych dwóch minerałów, jak ten wykazany w postaci narostów. Brak było reakcji ekspansywnych na granicy rozdziału gipsu z cementem w przypadku dobrze wymieszanej mieszanki w zwykłych warunkach. Przypisywano to brakowi dostatecznej porowatości umożliwiającej wnikanie jonów siarczanowych, co wymaga dostatecznej wilgotności w celu umożliwienia transportu. Ekspansja nie występowała gdy cement murarski zawierający wypełniacz wapienny został odpowiednio wykonany i pokryty gipsem, przy braku wilgotności i niskich temperatur (16).

Szczegółowa analiza literatury z tego okresu nie doprowadziła do stwierdzenia prac doświadczalnych mających na celu wyjaśnienie warunków powstawania thaumasytu. Seria doświadczeń przeprowadzona w temperaturze otoczenia nie doprowadziła do powstawania thaumasytu w ciągu 6 miesięcy. Biorąc pod uwagę koordynację krzemu przez tlen (grupy hydroksylowe) wynoszącą raczej 6 a nie 4 oraz zimne i wilgotne warunki, w których thaumasyt powstawał, podjęto decyzję przeprowadzenia dalszych doświadczeń w temperaturach niższych od 5°C.

prevalent. The blisters were sometimes up to 3 cm in diameter and contained both ettringite and thaumasite that had clearly arisen as a result of sulphate attack. The thaumasite found by Bensted (15, 16) was in a very poor crystalline form and the limestone filler had entered into some chemical reaction with the main silicate phases under the prevailing conditions.

Some of the thaumasite crystals produced here appeared to have given rise to overgrowths on some of the ettringite crystals. However, although there was some evidence for solid solution between thaumasite and ettringite, there was no evidence for any substantial degree of solid solution between these two minerals, as evidenced by the presence of the aforementioned overgrowths. There was a lack of expansive reaction at the plaster-cement interface with the properly dispersed mix under ordinary conditions. This was attributed to the lack of sufficient porosity for permitting ingress of sulphate ions that would have required enough moisture for transport. The expansive effects were not observed when the masonry cement containing limestone filler had been properly rendered and coated with plaster under conditions that had not been cold and damp (16).

An extensive search of the technical literature at the time did not reveal any published experimental work for explaining how thaumasite could be produced. As a result, a detailed study was undertaken to synthesise thaumasite. A series of experiments was undertaken at ambient temperature, but revealed no thaumasite formation during 6 months. Bearing in mind the likely coordination of silicon by oxygen (hydroxyl) being 6 rather than 4, coupled with cold, damp conditions of the site where the thaumasite had been produced, it was decided to perform further experiments at low temperatures below ca. 5°C.

Accordingly, more than 200 small-scale experiments were carried out at 1-4°C in air with excess water present for up to four years. Thaumasite was found to form slowly and generally under these conditions, when there were carbonate, silicate and sulphate ions (including atmospheric CO<sub>2</sub> in some of the experiments) with sufficient calcium ions and excess water (1,17). Under these cold conditions, samples of Portland cement (including sulphate-resisting Portland cement) and Portland masonry cement also produced some thaumasite. No thaumasite was formed in any experiments undertaken at ambient temperature (ca. 20°C), which were finally terminated after three years.

An interesting comparison of different methods of synthesising thaumasite was undertaken by Aguilera and co-workers (18). Their experiments involved Struble's method and made use of two sugar solutions (10% wt) that were cooled to 5°C, one containing CaO or Ca(OH)<sub>2</sub> for providing Ca<sup>2+</sup> ions, and the other containing Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to provide the anions SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> necessary for the reaction to take place, which was one of the base methods used. Struble's method was however modified to produce pure thaumasite. The SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion concentrations were maintained above the stoichiometric value corresponding to those of silicate and carbonate, so as to avoid unwanted deposition of CaCO<sub>3</sub> and C-S-H and permit pure thaumasite to form.

Przeprowadzono ponad 200 doświadczeń w małej skali w temperaturach 1-4°C w powietrzu o nadmiernej wilgotności, w ciągu ponad 4 lat. Okazało się, że thaumasyt tworzy się powoli i generalnie w takich warunkach, w których występowały jony węglanowe, siarczanowe i krzemianowe (wliczając atmosferyczny CO<sub>2</sub> w niektórych doświadczeniach) z wystarczającą ilością jonów wapniowych i nadmiarem wody (1, 17). W tych warunkach w obniżonej temperaturze także w próbkach cementu portlandzkiego (wliczając cement portlandzki odporny na siarczany) i portlandzkiego cementu murarskiego powstają pewne ilości thaumasytu. Thaumasyt nie powstawał w doświadczeniach przeprowadzonych w temperaturze otoczenia (około 20°C), które zakończono po trzech latach.

Ciekawe porównanie różnych metod syntezy thaumasytu przeprowadził Aguilera z współpracownikami (18). Ich doświadczenia objęły metodę Struble i wykorzystaly dwa roztwory cukru (10%), które ochłodzono do 5°C, jeden zawierający CaO lub Ca(OH)<sub>2</sub> w celu dostarczania jonów Ca<sup>2+</sup>, a inne zawierające NaSiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w celu wprowadzania anionów SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> niezbędnych do przeprowadzenia reakcji, co było jedną ze stosowanych metod podstawowych. Metodę Struble zmodyfikowano jednak w celu otrzymania czystego thaumasytu. Stężenie jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> utrzymywano na poziomie wyższym od stechiometrycznego w stosunku do krzemianowego i węglanowego w celu uniknięcia wytrącania CaCO<sub>3</sub> i C-S-H i stworzenia warunków dla powstawania czystego thaumasytu.

W ciągu wczesnych lat siedemdziesiątych w literaturze technicznej znalazło się więcej przykładów o wykryciu thaumasytu w zniszczonych materiałach budowlanych (19, 20). Także w zabytkowych budynkach wymieniano przykłady korozji siarczanowej w niskich temperaturach z utworzeniem thaumasytu (21, 22).

Szczególne znaczenie w przypadku korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu ma przemiana uwodnionego krzemianu wapniowego (C-S-H) w stwardniałym zaczynie cementowym w thaumasyt, który jest nie wiążącym proszkiem, nie posiadającym wytrzymałości na ściskanie.

#### • *Chiny*

Do niedawna nie było doniesień o korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu w Chinach. Pierwsze doniesienie o takiej korozji Ma et al. (23) dotyczyło poważnej korozji w tunelu zapory w Bapanxia na Żółtej Rzece w północno-zachodnich Chinach. Beton zastosowany do wykonania tej zapory został narażony na oddziaływanie wody gruntowej zawierającej duże stężenie soli siarczanowych, węglanowych i chlorkowych, podczas około sześciu lat eksploatacji. Zniszczenie przybrało formę białej, błotnistej masy składającej się z thaumasytu, ettringitu, gipsu i kalcytu występującej w pozostałościach betonu (23).

Hu et al. (24) w swojej pracy donosili, że zniszczony beton otrzymany uprzednio z zapory Yongan w Keshi, Xinjiang także w północno-wschodnich Chinach, uległ korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu już po jednym roku eksploatacji. Było to sprzeczne z wynikami wcześniejszych badań przeprowadzonych przez Hu et al. w Instytucie w Xinjiang zajmującym się przechowywaniem wody

During the early 1970s some more examples of thaumasite in deteriorated building materials were reported in the technical literature (19, 20). Historic buildings have also been mentioned concerning thaumasite sulphate attack at low temperatures (21, 22).

What is serious about thaumasite sulphate attack is that the hardened cement binder calcium silicate hydrate (known as C-S-H) is converted into thaumasite, which is a non-binding powdery material having no inherent compressive strength.

#### • *China*

Until recently, there had been no reported findings of thaumasite sulphate attack occurring in China. The first discovery claimed there, made by Ma et al. (23), was of severe thaumasite sulphate attack that had arisen in a tunnel of the Bapanxia Dam on the Yellow River in North Western China. The concrete utilised in building the dam had been exposed to groundwater containing substantial concentrations of sulphate, carbonate and chloride salts during around six years of being in service. Deterioration had taken place in the form of a white mushy mixture consisting of thaumasite, ettringite, gypsum and calcite present within the residual concrete (23).

Hu et al. (24) in their work reported that deteriorated concrete obtained previously from the Yongan Dam in Keshi, Xinjiang, also in North Western China, had been subjected to thaumasite sulphate attack after only one year of service. This contradicted the results of a previous examination undertaken by Hu et al. at the Xinjiang Water Conservancy and Power Research Institution (25), where normal sulphate attack had been diagnosed and sulphate-resisting Portland cement (SRPC) recommended for use in remedial treatment instead of ordinary Portland cement (OPC).

The presence of thaumasite in the deteriorated concrete had been identified by X-ray diffraction, chemical analysis and scanning electron microscopy with EDX analysis. Also, the geographical conditions in the location of the Yongan Dam were favourable to thaumasite sulphate attack arising (24):

- The terrain was arid land rich in various salts, especially sulphates.
- Sharp temperature changes between day and night, particularly in summertime when the daytime temperature rose up to 37°C whilst the night-time temperature was 15-20°C; in March-April and September-October the temperature fell to below 15°C at night.
- There were no visual signs of concrete degradation where the concrete slabs had not been in contact with water.

The choice of materials also assisted the development of thaumasite sulphate attack, such as ordinary Portland cement (OPC) of Grade 32.5, natural sand and gravel aggregates, where the main component of the sand was calcite, and the mixing water contained 653 mg/litre SO<sub>4</sub>. There was 300 kg/m<sup>3</sup> of the cement, the water/cement ratio was 0.5 and the designed strength classification was C20.

i produkcją energii elektrycznej, w których stwierdzono klasyczną korozję siarczanową i zalecono zastosowanie cementu odpornego na siarczany w pracach naprawczych, zamiast zwykłego cementu portlandzkiego. Obecność thaumasytu w zniszczonym betonie została stwierdzona za pomocą rentgenografii, analizy chemicznej oraz obserwacjami pod elektronowym mikroskopem skaningowym wyposażonym w analizator rentgenowski. Także warunki klimatyczne w okolicy zapory Yongan sprzyjały korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu z następujących powodów:

- Tereny są suche i bogate w różne sole, szczególnie siarczany.
- Występują duże różnice temperatur pomiędzy dniem a nocą, szczególnie w okresie letnim, kiedy temperatura dniem wzrasta do 37°C, a w nocy spada do 15-20°C, w marcu i kwietniu oraz we wrześniu i październiku temperatura spada w nocy poniżej 15°C.
- Nie było widocznych śladów zniszczenia betonu w miejscach, w których płyty betonowe nie stykały się z wodą.

Zastosowane materiały także sprzyjały rozwojowi korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu, gdyż był to zwykły cement portlandzki klasy 32,5, naturalny piasek i kruszywo żwirowe, przy czym głównym składnikiem piasku był kalcyt, a woda zarobowa zawierała 653 mg/l  $\text{SO}_4$ . Stosowano 300 kg cementu na  $\text{m}^3$  betonu, stosunek w/c wynosił 0,5, a projektowana klasa betonu odpowiadała C20.

Nie było więc zaskoczeniem, że nie wykryto thaumasytu wcześniej w Chinach w zniszczonym betonie, a stwierdzono ettringit węglanowy, który ostatecznie zidentyfikowano jako thaumasyt (25). Występują bowiem pewne podobieństwa węglanowego ettringitu i thaumasytu w trakcie badania betonu za pomocą takich metod eksperymentalnych jak DTA, spektroskopia w podczerwieni i do pewnego stopnia rentgenografia (29).

## 5. Powstawanie w niższych temperaturach

Kluczowym pytaniem jest dlaczego powstawanie thaumasytu jest ułatwione w obniżonych temperaturach? Odpowiedź na to pytanie jest oczywista w świetle rozległych badań za pomocą rentgenografii (26-28), spektroskopii w podczerwieni (1, 17, 29, 30) i spektroskopii ramanowskiej (17, 29-32). Zastosowanie tych metod wykazało, że w strukturze thaumasytu występuje krzem otoczony przez sześć grup hydroksylowych, a nie tradycyjnie przez cztery. Liczba koordynacyjna krzemu wynosząca 6 w przypadku grup  $\text{OH}^-$  lub tlenu  $\text{O}^{2-}$  jest bardzo rzadka (33) i wymaga zwykle wysokiego ciśnienia lub obniżonej temperatury w celu takiego układu jonów. Ważne w przypadku thaumasytu jest to, że po utworzeniu jest on trwały aż do około 110°C, w której to temperaturze rozkłada się gwałtownie tworząc nieuporządkowaną strukturę znaną jako szkło thaumasytowe (1, 31, 34), które zawiera tetraedry  $\text{SiO}_4^{4-}$  i nie wykazuje oznak występowania oktaedrycznej koordynacji krzemu w stosunku do tlenu lub  $\text{OH}^-$ . Tak więc thaumasyt jest bardziej odporny na temperaturę niż ettringit.

W przeszłości thaumasyt był często mylony z węglanowym ettringitem z uwagi na rozbieżności w starszych danych literaturowych

It is not altogether surprising, when thaumasite had not been identified in earlier years in China as a concrete deterioration product, that a diagnosis of carbonated ettringite had been made for what later turned out to be thaumasite (25). There are after all certain similarities between observations of carbonated ettringite and thaumasite, when concrete has been examined by instrumental techniques like DTA, infrared spectroscopy and to some extent X-ray diffraction (29).

## 5. Formation at lower temperatures

The key question had been why was thaumasite formation facilitated at low temperatures? The answer to this question became apparent from a wide range of instrumental investigations like X-ray crystallography (26-28), infrared spectroscopy (1, 17, 29, 30) and laser Raman spectroscopy (17, 29-32). Use of these techniques demonstrated that the thaumasite structure contains silicon surrounded by six hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) groups and not the usual number of four. 6- coordination of silicon by  $\text{OH}^-$  or directly by oxide  $\text{O}^{2-}$  is very rare (33) and normally needs high pressure or low temperature to facilitate such a molecular arrangement. What is important to know with thaumasite is that, once formed, it is stable up to ca. 110°C when it decomposes sharply to the disordered structure known as thaumasite-glass (1, 31, 34), which incidentally contains  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedra and no evidence for any 6-coordination of silicon by oxygen/hydroxyl. Hence thaumasite once formed is more stable to temperature than ettringite.

In the past, thaumasite was often confused with carbonated ettringite, because of discrepancies reported in the older technical literature for DTA data, optical microscopy and infrared spectroscopy. Thaumasite has not 'suddenly appeared' in hardened cements, mortars and concretes, since it would easily have been misdiagnosed as carbonated ettringite in earlier times. X-ray diffraction is normally the best technique to employ for characterising thaumasite, because the main d-spacings for thaumasite and ettringite are sufficiently far apart to enable independent identification of both these minerals to be clearly made (29). Since then, instrumental techniques have improved and such identification is now considerably easier. Not surprisingly, there is greater awareness of thaumasite arising as a concrete deterioration product in cold weather nowadays (34) and also better instrumentation is available for its identification. As a result, thaumasite has now been identified in many countries as a deterioration product (35).

De Ceukelaire (36), at the University of Ghent in Belgium, made the important discovery that the expansive capability of thaumasite formed from ettringite (via the woodfordite route) is much less than the volumetric expansion of ettringite. He found that thaumasite only occupies about 45% of the volume of ettringite from which it has been derived (36, 37). Therefore the formation of thaumasite is more of a danger through its being a non-binder (arising from the main cement binder C-S-H in the presence of carbonate, sulphate and excess water) and thus an actual or potential structural weakness, than from its expansive capabilities *per se*.

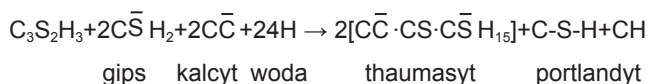
odnoszących się do DTA, mikroskopii optycznej i spektroskopii w podczerwieni. Thaumasyt „nie pojawił się nagle” w stwardniałych cementach, zaprawach i betonach ponieważ mógł on być mylnie zdiagnozowany jako węglanowy ettringit we wcześniejszych badaniach. Rentgenografia jest przeważnie najlepszą metodą do wykrycia thaumasytu gdyż główne wartości dla thaumasytu i ettringitu różnią się wystarczająco co umożliwi nie budzącą wątpliwości identyfikację obu tych faz (29). Od tamtego okresu techniki doświadczalne uległy udoskonaleniu co czyni tę identyfikację znacznie łatwiejszą. Nie jest niespodzianką, że wzrosły obecnie obawy przed powstawaniem thaumasytu jako produktu w zniszczonym betonie w przypadku chłodnej pogody (34), a równocześnie mamy lepsze metody do jego identyfikacji. Z tego względu thaumasyt został wykryty ostatnio w wielu krajach jako produkt w zniszczonym betonie (35).

De Ceukelaire (36) na Uniwersytecie w Gandawie w Belgii dokonał ważnego odkrycia, że ekspansywne właściwości thaumasytu powstałego z ettringitu (droga poprzez woodfordyt) są znacznie mniejsze niż objętościowa ekspansja ettringitu. Stwierdził on, że thaumasyt zajmuje zaledwie około 45% objętości ettringitu, z przemiany którego powstał (36, 37). Powstawanie thaumasytu jest więc niebezpieczne przede wszystkim z tego powodu, że nie ma on właściwości wiążących (a powstaje z głównej fazy wiążącej w zaczynie C-S-H w obecności węglanów, siarczanów i nadmiaru wody) co stanowi potencjalne osłabienie strukturalne, a nie ze względu na właściwości ekspansywne.

## 6. Główne mechanizmy korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu

Thaumasyt powstaje jako produkt reakcji węglanu, krzemianu i siarczanu przy udziale jonów wapniowych i nadmiaru wody w temperaturach niższych od około 15°C, najkorzystniej od 0 do 5°C, a proces przebiega powoli w okresie sięgającym od szeregu tygodni do szeregu lat. Thaumasyt powstaje poniżej 15°C w wyniku dwóch grup reakcji, które przebiegają bardzo powoli. Reakcje te są znane jako droga bezpośrednia i droga poprzez woodfordyt (34). Woodfordytem nazywamy minerał będący roztworem stałym ettringitu z thaumasytem, który ma ograniczony zakres (38).

W przypadku drogi bezpośredniej główna reakcja przebiega pomiędzy jonami węglanowymi ( $\text{CO}_3^{2-}$  głównie z węglanu wapniowego lub  $\text{HCO}_3^-$  z rozpuszczonego wodorowęglanu lub atmosferycznego  $\text{CO}_2$  w obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ) i krzemianowych (wliczając główny składnik zaczynu C-S-H) w nadmiarze wody i w obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Reakcja przebiega bardzo powoli i zwykle wymaga szeregu miesięcy w celu otrzymania znaczącego wyniku. Alit i belit dają w wyniku hydratacji w normalnych warunkach fazę C-S-H, która z kolei może reagować z innymi składnikami dając nie wiążący thaumasyt. Reakcję tę można zapisać schematycznie:

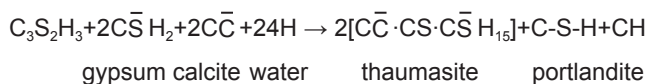


Portlandyt ulegając karbonatyzacji, zwykle pod wpływem atmosferycznego  $\text{CO}_2$ , lub wodorowęglanu lub  $\text{CO}_2$  rozpuszczonego

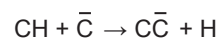
## 6. Main mechanisms of thaumasite sulphate attack

Thaumasite appears to form as a very general reaction involving carbonate, silicate and sulphate in the presence of calcium ions and excess water at temperatures below ca. 15°C reacting slowly for periods ranging from several weeks to several years, ideally at 0-5°C. Thaumasite forms below 15°C by two sets of reactions that are very slow to get going. These reactions are known as the direct route and the woodfordite route (34). Woodfordite is the mineral name for the partial solid solution that can arise between ettringite and thaumasite (38).

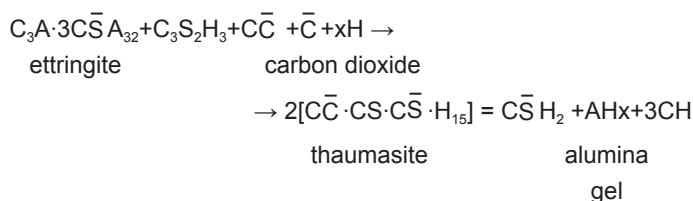
In the direct route, there is a general reaction of sulphate with carbonate (either  $\text{CO}_3^{2-}$  ions – mainly from calcium carbonate – and/or  $\text{HCO}_3^-$  ions from dissolved calcium bicarbonate, and/or atmospheric  $\text{CO}_2$  in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions), and with silicate (including the main cementitious binder C-S-H) and excess water in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions. The reaction is very slow and normally takes several months to obtain a significant yield. Both the alite phase  $\text{C}_3\text{S}$  and the belite phase  $\text{C}_2\text{S}$  can provide the binder C-S-H by normal hydration, which can then react with the other ingredients to form the non-binder thaumasite. This reaction can be represented simplistically as follows:



The portlandite would carbonate, most likely from atmospheric  $\text{CO}_2$ , dissolved calcium bicarbonate, or  $\text{CO}_2$  dissolved in the water to form more calcite and water, which in turn could serve as reactants for producing more thaumasite:

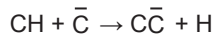


In the woodfordite route the aluminate phase  $\text{C}_3\text{A}$  and the ferrite phase  $\text{C}_4\text{AF}$  also participate. A simplified representation of the woodfordite route is as follows:

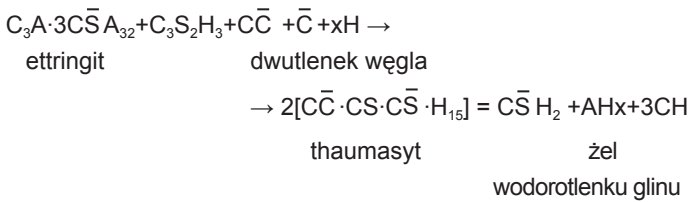


The woodfordite route is also slow, but in relative terms is somewhat quicker than the direct route. This situation arises since there is already an octahedral arrangement for Al (and Fe) in ettringite, into which Si from the C-S-H can displace Al (and Fe) initially by solid solution to form woodfordite and then to 'overwhelm' the Al (and Fe) by exsolving of the latter. The portlandite formed readily carbonates to give calcite (Cc), which can be a reactant for producing more thaumasite. Lukas was the first researcher to report extensive deposits of woodfordite in association with thaumasite, which had occurred in a tunnel in Austria, where sulphate attack had taken place during cold conditions (39).

w wodzie dając więcej węglanu wapniowego i wody, co z kolei stanowi substraty w reakcji powstawania thaumasytu:



W drodze woodfordytowej uczestniczą także faza glinianowa  $\text{C}_3\text{A}$  i ferrytowa  $\text{C}_4\text{AF}$ . Uproszczony przebieg reakcji można przedstawić następująco:



Drogą woodfordytową reakcja przebiega także powoli jednak we względnym znaczeniu jest nieco szybsza od drogi bezpośredniej. Jest to spowodowane faktem, że glin (i żelazo) mają już oktaedryczną koordynację w ettringicie, w którym Si pochodzące z C-S-H może zastępować Al (lub Fe) początkowo w formie roztworu stałego tworząc woodfordyt, a następnie podstawiając i wypierając Al (lub Fe). Powstający portlandyt ulega łatwej karbonatyzacji dając kalcyt, który może być substratem przyczyniając się do zwiększenia ilości thaumasytu. Lukas (39) był pierwszym badaczem, który stwierdził duże osady woodfordytu w towarzystwie thaumasytu, które występowały w tunelu w Austrii, gdzie wystąpiło korozyjne oddziaływanie siarczanów w warunkach obniżonych temperatur.

Wspomniane dwie drogi powstawania thaumasytu w trakcie korozji siarczanowej został stwierdzony we współczesnych doświadczeniach (40, 41).

Cementy portlandzkie odporne na siarczany, aczkolwiek odporne na zwykle oddziaływanie siarczanów, nie są lepsze od zwykłych cementów portlandzkich w przypadku korozji siarczanowej, w której powstaje thaumasyt, ponieważ główny składnik wiążący w zaczynie cementowym faza C-S-H jest substratem w reakcji tworzenia nie wiążącego thaumasytu. Korozyjne oddziaływanie siarczanu magnezowego intensyfikuje oddziaływanie siarczanów z utworzeniem thaumasytu i powoduje zwiększenie zniszczenia. Dotyczy to obu dróg bezpośredniej i woodfordytowej, przy czym produktami są thaumasyt i brucyt ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (34).

Thaumasyt nie jest tylko formą siarczanowego oddziaływania korozyjnego lecz także karbonatyzacji. Interesujące badania na temat roli dwutlenku węgla w powstawaniu thaumasytu przeprowadzili Collett et al. (42). Autorzy ci donoszą, że przy pH większym od 10,5 powstawanie thaumasytu przebiega dalej w wyniku ciągłego rozpuszczania portlandytu będącego wynikiem reakcji cementu z wodą jeszcze raz wskazując na konieczny udział portlandytu jako substratu. Stwierdzenie, że podane wcześniej równania mogą być niesłuszne, nie może być utrzymane, ponieważ portlandyt występuje zawsze w przypadku powstawania C-S-H i ulega łatwo karbonatyzacji co ułatwia powstawanie thaumasytu. Wodorowęglan wapnia  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  może stanowić rzeczywiście ważne źródło  $\text{CO}_2$  ponieważ rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  wzrasta ze spadkiem temperatury od otoczenia do 0°C.

The aforementioned two routes for the formation of thaumasite in sulphate attack have subsequently been endorsed in more recent experimentation (40, 41).

Sulphate-resisting Portland cements, although militating against ordinary sulphate attack, are no better than ordinary Portland cements when subjected to thaumasite sulphate attack, because the main cement binder C-S-H is a reactant for producing the non-binder thaumasite.

Magnesium sulphate attack reinforces thaumasite sulphate attack and makes the overall deterioration worse. Both the direct and the woodfordite routes are involved, with thaumasite and brucite (magnesium hydroxide,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) being formed as products (34).

Thaumasite is not just a form of sulphate attack, but of carbonate attack too. Some interesting studies by Collett et al. (42) have been made of the role of carbon dioxide in the formation of thaumasite. The authors report that at pH above 10.5 the thaumasite formation is maintained by the continual dissolution of portlandite from the cement hydration products, again suggesting a requirement for portlandite to be present as a reactant. To state that the equations previously given may be invalid is untenable because portlandite is present anyway as C-S-H forms and can readily carbonate, which facilitates thaumasite production. Calcium bicarbonate (otherwise known as calcium hydrogen carbonate)  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  can certainly be an important carrier of  $\text{CO}_2$ , because of the increased solubility of  $\text{CO}_2$  as the temperature falls from ambient to 0°C.

However, the authors (42) have missed out upon the importance of stereochemistry here (34). Thaumasite cannot be produced until a stable transition state intermediate can form having six OH-groups around a highly polarising  $\text{Si}^{4+}$  cation with nearby carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  groups to assist in charge delocalisation away from the silicon cation, in order to give a stable thaumasite structure. Figure 1 depicts an idealistic diagram that demonstrates the concept of charge delocalisation. The negative charges of hydroxide and carbonate are effectively combined to give a more stable molecular arrangement. Also, thaumasite can actually form without portlandite necessarily being present per se as an initial reactant.

Care needs to be taken in modelling work with pure chemical entities in seeking to find out more about how thaumasite is formed. For example, interesting theoretical studies by Bellmann (43, 44) using thermodynamic data have been used to discuss the formation of thaumasite. According to the thermodynamic calculations, thaumasite is formed by proceeding from almost all mineral assemblages that can occur in concrete if gypsum acts as a source of sulphate and only the carbonate zone might be immune against formation of thaumasite. These results, given in a reply by Bellmann (45), are said to suggest that, in contradiction to an earlier assumption by Bensted (15) (sic), both ettringite and C-S-H are indicated as being stable in the presence of calcite and not giving way to thaumasite. This suggestion is very tenuous since both these hydrated cement phases react with sulphate in the presence of sufficient water to produce thaumasite. Gypsum is commonly formed when thaumasite emerges and can itself react to form more thaumasite



Jednak autorzy (42) pominęli tutaj znaczenie stereochemii. Thaumasyt nie będzie powstawał dopóki nie utworzy się trwały układ przejściowy złożony z sześciu grup OH<sup>-</sup> wokół, ulegającego silnej polaryzacji, kationu Si<sup>4+</sup> z położonymi blisko anionami CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, uczestniczącymi w delokalizacji ładunku oddalając go od ładunku krzemu w celu utworzenia trwałej struktury thaumasytu. Na rysunku 1 pokazano wyidealizowany diagram przedstawiający koncepcję delokalizacji ładunku. Ujemne ładunki grup hydroksylowych i węglanowych współdziałają dając bardziej trwałe rozmieszczenie jonów. Thaumasyt może powstać także bez obecności portlandytu, który jest początkowym substratem.

Trzeba zachować ostrożność w badaniach modelowych zmierzających do lepszego poznania warunków powstawania thaumasytu. Interesujące są na przykład rozważania teoretyczne Bellmanna (43, 44) z wykorzystaniem danych termodynamicznych omawiające powstawanie thaumasytu. Z obliczeń termodynamicznych, wynika że thaumasyt może powstawać prawie ze wszystkich układów fazowych występujących w betonie gdy gips stanowi źródło siarczanów, a jedynie strefa węglanowa może nie ulegać przekształceniu w thaumasyt. Wyniki te stanowią odpowiedź Bellmanna (45) przeczącą wcześniejszym założeniom Bensteda (15) i wykazującą trwałość ettringitu i C-S-H w obecności kalcytu, nie stwarzającą warunków do powstawania thaumasytu. Ta sugestia jest mało przekonująca ponieważ obie te fazy zhydratyzowanego cementu reagują z siarczanami w obecności dostatecznej ilości wody dając thaumasyt. Gips powstaje z reguły gdy pojawia się thaumasyt i może sam reagować przyczyniając się do zwiększenia zawartości thaumasytu, jeżeli tylko warunki na to pozwalają. Równocześnie wydaje się, że warunki równowagowe nie będą raczej występowały w tym złożonym układzie, w którym powstaje nie mający właściwości wiążących thaumasyt.

Przeciwnie do tych spostrzeżeń Bellmanna (45) nie ma dostępnych dowodów, że gips jest jedyną zawierającą siarczany fazą w zaczynie cementowym, konieczną do utworzenia thaumasytu. Na przykład w stwardniałym zaczynie z cementu portlandzkiego około 60-70% masowych siarczanów występuje zwykle w fazie C-S-H, a gipsu nie ma lub jest go mało. Obecność gipsu nie jest w rzeczywistości ważna w procesie powstawania thaumasytu. Gdyby ettringit i C-S-H były trwałe w obecności kalcytu, to wówczas thaumasyt nie powinien się tworzyć kosztem ettringitu drogą woodfordytową. Natomiast Bensted (34) wykazał, że thaumasyt powstaje stosunkowo łatwiej drogą woodfordytową niż drogą bezpośrednią. Gips występował w układach reakcyjnych w tych doświadczeniach jednak nie stanowił przedmiotu oceny gdyż celem tych badań było określenie względnej szybkości reakcji powstawania thaumasytu tymi dwoma drogami.

W dyskusji przeprowadzonej przez Bensteda (45) wspomniano, że łatwiejsze powstawanie thaumasytu drogą woodfordytową można wyjaśnić na podstawie obecności oktaedrycznych grup [Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> w strukturze ettringitu, które ułatwiają stopniowe podstawianie glinu przez krzem pochodzący z C-S-H. Pozwala na to powstanie pośredniego stanu, w którym sześć grup OH<sup>-</sup> otaczających kation Si<sup>4+</sup> ulegający silnej polaryzacji, będącego trwałym dostatecznie

where conditions permit. After all, equilibrium conditions are most unlikely to exist in such complex systems as those that give rise to the non-binder thaumasite.

Contrary to this reply by Bellmann (45), there is no available evidence that the presence of gypsum per se is the sole sulphate-containing material in the cement system necessary for formation of thaumasite in the general sense. In a hardened Portland cement for instance, some 60-70% mass of sulphate normally ends up in the C-S-H phase, with little or no gypsum remaining. The source of gypsum is not really important from the general perspective of the formation of thaumasite. Were ettringite and C-S-H stable in the presence of calcite as a generalisation, then thaumasite should not be formed from ettringite via the woodfordite route. Indeed, thaumasite has been shown by Bensted (34) to form relatively more readily through the woodfordite route than through the direct route. Gypsum was observed within the reacting systems during the experimentation, but was not commented upon at the time because the key interest lay in qualitatively discerning the relative reaction rates for the production of thaumasite by these two routes.

In the contribution by Bensted (45), it was mentioned that the greater facilitation for thaumasite formation via the woodfordite route can be explained on the basis that the presence of an octahedral framework for the [Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> groups within ettringite already has the basic skeletal structure for facilitating gradual replacement of Al (aluminium) by Si (silicon) from C-S-H. This would allow a transition state intermediate of six OH<sup>-</sup> groups surrounding the highly polarising Si<sup>4+</sup> cations to remain stable long enough to permit the formation of stable [Si(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> groups by producing sufficient solid solution that can lead to displacement. (See Table 1 for background data on Si<sup>4+</sup> cation).

These comments were misquoted in Bellmann's reply to the contribution given by Bensted (45) as having stated that hexahydroaluminate groups present in ettringite can be replaced by hexahydroxosilicate units in thaumasite. This incorrect comment was also mentioned in the reply as 'referring to the arrangement of the ions in the crystal and not to the way by which thaumasite is formed'. Of course this is not the way in which thaumasite is formed! A set of hexahydroxoaluminate ions could not be displaced or replaced by being 'slid out' by a set of hexahydroxosilicate ions being 'conveniently slid in'! Why not? Here the following reasons are given for precluding the likelihood of 'sliding in' and 'sliding out' with regard to the respective ionic arrangements:

- The hexahydroxoaluminate and hexahydroxosilicate ionic groupings are not isomorphous with each other in the accepted chemical sense.
- The hexahydroxosilicate octahedra in thaumasite are more distorted from the pure O<sub>h</sub> symmetry than the hexahydroxoaluminate octahedra in ettringite are.
- Charge delocalisation involving carbonate ions assisting in the stabilisation of the hexahydroxosilicate anions would (with the aforementioned effects) preclude a 'sliding in' and/or a 'sliding out' ionic effect for replacement or displacement, especially with

Tablica 1 / Table 1

PROMIĘN JONOWY I POTENCJAŁ JONIZACYJNY KATIONÓW  $M^{4+}$  GRUPY IVA UKŁADU OKRESOWEGO (31)

IONIC RADII AND IONISATION POTENTIALS FOR THE  $M^{4+}$  CATIONS OF GROUP IV A OF THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS (31)

| Pierwiastek<br>Element | Promień jonowy kationu $M^{4+}$<br>Ionic Radius of $M^{4+}$ Cation<br>(Å) | Potencjał jonizacyjny $M \rightarrow M^{4+} + 4e$<br>(elektronowolty)<br>4 <sup>th</sup> Ionisation Potential: $M \rightarrow M^{4+} + 4e$<br>(eV) |
|------------------------|---|--|
| C                      | 0.16  | 64.5   |
| Si                     | 0.42  | 45.1   |
| Ge                     | 0.53  | 44.7   |
| Sn                     | 0.71  | 40.7   |
| Pb                     | 0.84  | 42.3   |

- *Węgiel nie ma orbitalu d, który mógłby być wykorzystany przy powstawaniu związków i nie może mieć wyższej liczby koordynacyjnej niż 4.*
- *Carbon has no d orbitals that it can use in binding to form compounds, since it is a first row element of the Periodic Table and accordingly cannot give a coordination number greater than 4.*
- *Promień jonowy  $Si^{4+}$  wynosi 0,42 Å i jest mniejszy od  $Ge^{4+}$  (0,53 Å), podczas gdy potencjał jonizacyjny wynoszący 45,1 elektronowoltów jest tylko nieznacznie większy (o 0,4 eV) niż tego drugiego.*
- *The ionic radius of  $Si^{4+}$  of 0.42 Å is well below that of  $Ge^{4+}$  (0.53 Å), whilst the ionisation potential of 45.1 eV for the former is only slightly greater (by 0.4 eV) than that of the latter.*
- *Liczba koordynacyjna 6 w przypadku  $Ge^{4+}$  w odniesieniu do tlenu (lub grup hydroksylo- wych) jest znana (i jest znacznie częstsza niż w przypadku  $Si^{4+}$ ) lecz mniej rozpowszechniona niż koordynacja 4 dla  $Ge^{4+}$  czego można było oczekiwać na podstawie danych zawartych w tablicy 1.*
- *6-Coordination of  $Ge^{4+}$  by oxide (or hydroxyl) is known (and is more extensive than 6-coordination of  $Si^{4+}$ ), but is relatively less common than 4-coordination for  $Ge^{4+}$ , which would be expected from the data depicted above.*
- *Przy przejściu od  $Si^{4+}$ , a szczególnie od  $Ge^{4+}$  do  $Pb^{4+}$  wzrasta względne znaczenie struktur zawierających oktaedry, a więc koordynacji 6, natomiast liczba koordynacyjna 6 w przypadku  $Sn^{4+}$ , a szczególnie  $Pb^{4+}$  dotycząca tlenu (lub grupy hydroksylowej) jest znacznie częściej spotykana.*
- *In proceeding from  $Si^{4+}$  and especially from  $Ge^{4+}$  to  $Pb^{4+}$  the relative importance of 6-coordinated octahedral structures rises, and 6-coordination of  $Sn^{4+}$  and especially of  $Pb^{4+}$  by oxide (or hydroxyl) are much more commonly encountered.*
- *Szczególnie mniejszy rozmiar kationu  $Si^{4+}$  w porównaniu do wymiarów kationu  $Ge^{4+}$  wskazuje, że grupy  $SiO_6^{8-}$  i  $Si(OH)_6^{2-}$  ulegają silnej polaryzacji i wymagają szczególnych warunków aby były trwałe, co wyjaśnia stosunkowo dużą rzadkość liczby koordynacyjnej 6  $Si^{4+}$  w przypadku anionów  $O^{2-}$  i  $OH^-$ .*
- *The smaller size of the  $Si^{4+}$  cation in particular, when compared with the size of the  $Ge^{4+}$  cation, is indicative of  $SiO_6^{8-}$  and  $Si(OH)_6^{2-}$  units being strongly polarising and needing special criteria for stability, which would explain the relative scarcity of 6-coordination of  $Si^{4+}$  cations by  $O^{2-}$  or  $OH^-$  anions.*

długo, co pozwala na utworzenie trwałych grup  $[Si(OH)_6]^{2-}$  w wyniku wzrostu udziału roztworu stałego prowadzącego do ostatecznej struktury (patrz tablica 1: dane podstawowe kationu  $Si^{4+}$ ).

Te uwagi zostały błędnie zacytowane przez Bellmanna w odpowiedzi na komentarz Bensteda (45), w którym podkreślono, że oktaedry  $Al(OH)_6^{3-}$  występujące w ettringicie mogą być zastąpione

the associated phenomenon of steric hindrance being likely to take place.

– The woodfordite solid solution, whose end members are thaumasite and ettringite, is only a partial and not a total solid solution between the end members.

More credence should be given to the work undertaken in Munich by Köhler et al. (46), who undertook research on cement pastes produced from synthetic clinker phases, fly ash and nanosilica at low temperatures. Thaumasite appeared to form through the actual heterogeneous nucleation of thaumasite on the surface of ettringite due to the structural similarity of these two minerals. This reaction was followed by further epitaxial growth of thaumasite from its components present in solution and not entirely from dissolution and precipitation of the starting materials.

The aforementioned explanation by Köhler et al. is very plausible in being able to account suitably for the means of conversion of ettringite into thaumasite under the conditions of formation.

## 7. Problems with modelling systems for thaumasite

Modelling systems often do not take account of realities like sulphate in the C-S-H phase, only a minority quantity of ettringite being formed from the aluminate and ferrite phases, other incomplete cementitious reactions, side reactions, interactive effects between the main phases etc. This means that the models are unlikely to reflect actual phase compositions, levels of reactivity of these phases and the lack of true equilibrium conditions in practice. When the model is based upon TF as defined by the Thaumasite Expert Group (TEG), it should be remembered that the thaumasite-forming reaction seizes up mainly through there being insufficient available water to sustain ongoing reaction in this respect. As a result, great care must be utilised in seeking to make practically meaningful results from such theoretical data. Lessons of course can be learnt and, taking into consideration the experimental realities within actual cementitious systems, could be utilised as a basis for seeking to improve the reliability of modelling systems such as those of Bellmann, for which greater clarity and understanding are needed (45).

There is an area of confusion that currently surrounds some of the present usage of the terms TF and TSA within the technical literature. This is dealt with later in the paper.

przez aniony  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  w thaumasycie. Tę nietrafną uwagę podano w odpowiedzi w następującej formie: „odnośnie do rozmieszczenia jonów w kryształach, a nie mechanizmu powstawania thaumasytu”. Oczywiście nie jest to mechanizm powstawania thaumasytu! Układ jonów  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  nie może być przemieszczony lub zastąpiony w wyniku „wypchnięcia” przez układ jonów  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ , które zostaną „usunięte”. Lecz, dlaczego nie? Są następujące powody przyjęcia prawdopodobieństwa wystąpienia takiego mechanizmu:

- Jony  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  i jony  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  nie są izomorficzne z chemicznego punktu widzenia.
- Oktaedry  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  są zaburzone i nie mają idealnej symetrii  $O_h$ , takiej jak oktaedry  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  w strukturze ettringitu.
- Delokalizacja ładunku, w której uczestniczą jony węglanowe, stabilizujące aniony  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  będą uniemożliwiały jonowe oddziaływanie w zjawisku „wypchnięcia” i „usunięcia” szczególnie w towarzyszącym prawdopodobnie efekcie sferycznym.
- Woodfordyt jako roztwór stały, którego końcowymi członami są thaumasyt i ettringit ma tylko ograniczony zasięg i nie rozciąga się aż do tych końcowych członów.

Bardziej przekonująca jest praca podjęta w Monachium przez Köhlera et al. (46), którzy przeprowadzili badania zaczynów cementowych sporządzonych z syntetycznych faz klinkierowych, popiołu lotnego i nanokrzemionki w niskich temperaturach. Okazało się, że thaumasyt powstaje w wyniku heterogenicznego zarodkowania na kryształach ettringitu w związku ze strukturalnym podobieństwem tych dwóch faz. Proces ten zachodzi dalej jako epitaksialny wzrost thaumasytu z roztworu, w którym występują wszystkie składniki, a nie wyłącznie w wyniku rozpuszczania i strącania substratów.

To wyjaśnienie podane przez Köhlera et al. jest bardzo prawdopodobne i tłumaczy przemianę ettringitu w thaumasyt w korzystnych warunkach.

## 7. Problemy z układami modelowymi związanymi z thaumasytem

Układy modelowe często nie biorą pod uwagę rzeczywistej sytuacji jak na przykład siarczany w fazie C-S-H, tylko mniejsze ilości ettringitu utworzone z faz glinowych i żelazianowych, inne reakcje hydratacji cementu, które nie przebiegły do końca, uboczne reakcje, wpływy wzajemnych oddziaływań głównych faz itd. Oznacza to, że modele nie oddają aktualnego składu faz, poziomu reaktywności tych faz i braku równowagi występującej w rzeczywistości. Jeżeli model opiera się na TF jak zdefiniowała thaumasyt Grupa Ekspertów (TEG) trzeba pamiętać, że zakres reakcji powstawania thaumasytu ograniczony jest zwykle brakiem dostatecznej ilości wody dla jej podtrzymywania. W związku z tym, trzeba wykazywać wielką dbałość, aby te wyniki teoretyczne mogły nabrać praktycznego znaczenia. Należy z tego wyciągać wnioski, biorąc pod uwagę warunki doświadczalne w odniesieniu do układów cementowych, które powinny być wykorzystane jako podstawa do doskonalenia układów modelowych, na przykład takich jak Bellmanna (45), które wymagają większej przejrzystości i zrozumienia.

## 8. Likelihood of thaumasite formation under pressure at ambient and higher temperatures

Thaumasite is formed at temperatures below ca. 15°C and preferably at 0-5°C, which seems to be the optimal temperature range. The reasons for such an optimal range here arises because of:

- solubility of carbonate in particular (especially from dissolved  $\text{CO}_2$ ).
- solubility of silicate which although very small (in ppm levels) as compared with carbonate/ $\text{CO}_2$  dissolution, is relatively greater within this low temperature range and ‘reinforces’ the trend towards thaumasite arising as a non-binding deterioration product in the presence of excess water.

A through solution mechanism is more likely to arise under such conditions and its existence would explain the general slowness of the thaumasite forming reaction, in the earlier stages. This is especially so in the first few weeks and months before topotactic reaction becomes a genuine possibility for further formation of thaumasite in sulphate attack situations, when significantly more thaumasite may be formed.

However, there is now more definitive evidence that thaumasite can be produced when the temperatures are above ca. 15°C, as demonstrated by Malolepszy and Mróz (47), who found that very small quantities of thaumasite had arisen after 720 days at 20°C.

Formation of thaumasite should take place at more elevated temperatures, as suggested by Luke (48) and Bensted (49), than 20°C if factors like suitable crystallisation pressure are present amongst the reactants to facilitate development of 6-coordination of OH by the strongly polarising  $\text{Si}^{4+}$  cation. Indeed, thaumasite was thought to have possibly formed within the remnants of a hardened HSR Class G oilwell cement that had been retrieved from the annular space of a wellbore in Canada. The downhole conditions were as follows – bottom hole static temperature (BHST) 40°C, pressure ca. 20 MPa. Of particular interest with this retrieved residue was the total absence of bonded material. Neither C-S-H nor ettringite were found to be present amongst the calcite residues. These observations suggested that thaumasite might have arisen as a fine powder, which could possibly have fallen down the annulus away from the sampling point. Because no more material was available for study, any likely formation of thaumasite within this well could only be speculative (48, 49).

## 9. Means of alleviating formation of thaumasite

Nevertheless, Bensted (50) reported that formation of thaumasite could be prevented, or at least minimised, in the following ways:

- Lower water/cement ratio as far as is practically possible coincident with good concrete (or mortar) workability with a suitable superplasticiser in the mix, so as to minimise internal transport of ions in the hardened structure, especially by water.
- Reduce permeability of the concrete (or mortar) with ground granulated blastfurnace slag (ggbfs) or fly ash (pfa) additions,

Jest to pewien obszar nieporozumień, który obecnie dotyczy stosowania skrótów TF i TSA w literaturze technicznej. Omówimy to w dalszej części artykułu.

## 8. Prawdopodobieństwo powstawania thaumasytu pod ciśnieniem w temperaturze otoczenia lub wyższej

Thaumasyt powstaje w temperaturach niższych od około 15°C, a szczególnie w zakresie 0-5°C, który wydaje się optymalnym zakresem temperatur. Ten zakres jest optymalny szczególnie z następujących powodów:

- szczególnie z rozpuszczalności węglanów (głównie CO<sub>2</sub>),
- rozpuszczalności krzemianu, która aczkolwiek bardzo mała (na poziomie ppm) w porównaniu z węglanami lub z CO<sub>2</sub> jest stosunkowo większa w zakresie obniżonych temperatur i wzmacnia tendencję do powstawania thaumasytu jako niewiązący produkt zniszczenia w obecności nadmiaru wody.

Mechanizm „przez roztwór” jest w tych warunkach bardziej prawdopodobny i wyjaśnia on ogólnie wolną reakcję powstawania thaumasytu w początkowym stadium. Dotyczy to szczególnie pierwszych kilku tygodni i miesięcy, gdyż topotaktyczna reakcja jest główną możliwością dalszego powstawania thaumasytu w przypadku korozji siarczanowej, w trakcie której powstać może więcej thaumasytu. Jednak jest obecnie więcej bezspornych dowodów, że thaumasyt może powstawać gdy temperatura przekracza 15°, jak to wykazali Małolepszy i Mróz (47), którzy stwierdzili, że małe ilości thaumasytu utworzyły się po 720 dniach w 20°C.

Powstawanie thaumasytu powinno zachodzić w nieco wyższych temperaturach, jak to sugerowali Luke (48) i Bensted (49) na przykład w 20°C, jeżeli takie czynniki jak ciśnienie krystalizacji występują w układzie co ułatwia utworzenie przez OH oktaedrycznej koordynacji wokół kationu Si<sup>4+</sup>, ulegającego silnej polaryzacji. Rzeczywiście, przypuszczano, że utworzył się w pozostałościach stwardniałego cementu HSR wiertniczego klasy G, który odzyskano z pierścieniowej przestrzeni z otworu wiertniczego w Kanadzie. Warunki panujące w tym otworze były następujące: stała temperatura na dole 40°C, ciśnienie około 20 MPa. Szczególnie interesujące w tym odzyskanym materiale było to, że nie zawierał on wcale związanego tworzywa. Nie było ani C-S-H, ani ettringitu w pozostałości złożonej z kalcytu. Te spostrzeżenia wskazują na prawdopodobne powstanie thaumasytu jako drobnego proszku, który mógł spaść niżej od punktu poboru próbki. Ponieważ nie było więcej materiału do badań, więc przypuszczenie o powstawaniu thaumasytu było czysto spekulatywne (48, 49).

## 9. Możliwości zapobiegania powstawaniu thaumasytu

Bensted (50) podał, że można zapobiegać powstawaniu thaumasytu lub w ostateczności ograniczyć jego tworzenie następującymi metodami:

- Największe jak to możliwe ze względu na urabialność betonu (lub zapory) ograniczenie stosunku woda/cement w wyniku

or else by utilising blended cements like Portland-slag cement (e.g. CEM III/A-S), or Portland-fly ash cement (e.g. CEM II/B-V), as given in the European standard for common cements EN 197-1.

- Seek to reduce the C<sub>3</sub>S (alite) and C<sub>3</sub>A (aluminat) levels as far as is practical or feasible.
- The fourth recommendation given here, which has been subsequently enacted, following the publication of an official report in 1999 (see below), was to amend the Codes of Practice for producing concrete (or mortar) in sulphated environments. This was aimed at situations where low temperatures of 15°C or less are likely to be encountered on a regular basis each year, so as to allow good guidance about materials and procedures to be made generally available to practising engineers.

## 10. Conclusion

Broadly speaking, early incorrect 20<sup>th</sup> century identifications occurred in various previous sulphate attack investigations around the world clouding accurate research. Modern forms of instrumentation, for use in diagnostic analyses, now offer much improved resolution and the ability to identify thaumasite independently from ettringite as a concrete deterioration product.

Moving into the 21<sup>st</sup> century, there is also increased widespread knowledge about thaumasite sulphate attack and, that unlike for normal sulphate attack, SRPC is no better than OPC for withstanding thaumasite sulphate attack. As a consequence, more accurate diagnoses of thaumasite sulphate attack are likely to take place in the future. It should also be remembered that - to put the matter into context - thaumasite sulphate attack is much rarer in practice than normal sulphate attack, which is actually quite uncommon in most overall construction activity.

The route by which thaumasite has 'changed' from being a rare geological curiosity into an important though still relatively rare non-binding product of concrete (and mortar) deterioration has, therefore, been explained. In a following issue of Cement Wapno Beton, the UK Thaumasite Expert Group Report and its ramifications in identifying and alleviating the thaumasite sulphate attack situation will be reported.

## Literatura / References

1. J. Bensted and S. P. Varma: Studies of thaumasite – Part II. Silicates Industriels 39 (1), 11-19 (1974).
2. T. Vogt: Thaumasite from Sulitelma, Norway. Norsk Geologisk Tidsskrift 18, 291-303 (1938).
3. L. Brú, M. Cubero and M. Pérez Rodríguez: Determinación de estructuras por el método directo mediante la máquina de Eller. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie A 50, No. 1-2, 105-106 (1954).
4. L. Brú, M. Cubero and A. López: Función de Patterson tridimensional de la thaumasita. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie A 53, No. 1-2, 67-76 (1957).

dodania superplastyfikatora do mieszanki aby utrudnić wewnętrzny transport jonów szczególnie w wodzie w stwardniałym betonie.

- Ograniczyć przepuszczalność betonu (lub zaprawy) przez dodatek mielonego żużla granulowanego lub popiołu lotnego lub w wyniku zastosowania cementów z dodatkami mineralnymi jak portlandzki cement żużlowy (CEM II/A-S) lub portlandzki cement popiołowy CEM II/B-V, jak to definiuje norma europejska EN 197-1.
- Zdążyć do ograniczenia zawartości alitu i glinianu trójwapiowego jak tylko jest to możliwe.
- Czwarte zalecenie, które zostało już zrealizowane, zgodnie z publikacją oficjalnego raportu z 1999 roku (patrz niżej) polegało na wprowadzeniu Przepisów Praktycznych, jak produkować beton (lub zaprawę), która ma pracować w środowisku siarczanowym. Dotyczy to sytuacji, w której mamy do czynienia z temperaturami około 15°C lub mniej, które występują systematycznie co roku, w celu udzielenia dobrych wskazówek odnośnie do materiałów i metod, które byłyby powszechnie dostępne dla praktyków.

## 10. Wniosek

Mówiąc krótko, przeprowadzono nieprawidłowe oceny różnych korozji siarczanowych na początku XX wieku obejmujące cały świat. Zastosowanie nowoczesnych metod instrumentalnych w badaniach stwarza obecnie znacznie lepsze warunki, w tym możliwość identyfikacji thaumasytu obok ettringitu, jako produktu w zniszczonym betonie.

W XXI wieku mamy także większą dostępność wiadomości na temat korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu, w przypadku której w odróżnieniu od klasycznej korozji siarczanowej cement odporny na siarczany nie ma większej odporności niż zwykły cement portlandzki, w konsekwencji w przyszłości powinno się dysponować lepszą diagnozą dotyczącą korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu. Trzeba pamiętać, że korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu występuje znacznie rzadziej w praktyce niż klasyczna korozja siarczanowa i uchodzi obecnie za nietypową w szerokiej działalności budowlanej.

Historia, którą przeszedł thaumasyt ulegając „przemianie” od rzadkiej ciekawostki geologicznej do ważnego aczkolwiek stosunkowo rzadkiego nie wiążącego produktu w zniszczonym betonie (lub zaprawie), została prześledzona. W kolejnym zeszycie Cement Wapno Beton zostanie omówiony Raport Grupy Ekspertów na temat thaumasytu w Zjednoczonym Królestwie i jego implikacje w identyfikacji i zapobieganiu korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu.

5. E. Welin: The crystal structure of thaumasite  $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4)\text{SiO}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . *Arkiv för Mineralogi och Geologi, Sverige* 2, 137-147 (1956).
6. H. Moenke: Ein weiteres Mineral mit Silizium in 6er-Koordination: Thaumassit. *Naturwissenschaften* 51, No. 10, 239 (1964).
7. H. Moenke: *Mineralspektren II. Tafel 6.164*. Akademie-Verlag, Berlin (1966).
8. A. Preisinger: Struktur des Stishovits,  $\text{Höchstdruck-SiO}_2$ . *Naturwissenschaften* 49 (15), 345 (1962).
9. R. J. P. Lyon: Infrared confirmation of 6-fold coordination of silicon in stishovite. *Nature (London)* 196, No. 4841, 266-267 (1962).
10. D. Stöffler and J. Arndt: Coesit und Stishovit – *Höchstdruckmodifikation des Siliciumdioxids*. *Naturwissenschaften* 56 (3), 100-109 (1969).
11. M. Font-Altaba: A thermal study of thaumasite. *Mineralogical Magazine* 32, 567-572 (1960).
12. G. N. Kirov and C. N. Poulieff: On the infrared spectrum and thermal decomposition products of thaumasite  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4)\text{SiO}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . *Mineralogical Magazine* 36, 1003-1011 (1968).
13. A. M. Portnov and B. P. Solntsev: Thaumasite from the Kola Peninsula (*in Russian*). *Trudy Mineralogicheskovo Muzeya im. A.E. Fersmana, Akademiya Nauk* 20, 217-220 (1971).
14. B. Erlin and D. C. Stark: Identification and occurrence of thaumasite in concrete. *Highway Research Record No. 113*, 108-113 (1965).
15. J. Bensted: Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes. *Zement-Kalk-Gips International* 53 (12), 704-709 (2000).
16. J. Bensted: Some problems of ettringite and of thaumasite in the gypsum plaster/cement contact area. *Proceedings of the International RILEM Symposium on Calcium Sulphates and Derived Materials, Saint Rémy-Lès-Chevreuse, France, 25-27 May 1977*, (Ed. M. Murat and M. Foucault), pp. 479-487 (1977).
17. S. P. Varma and J. Bensted: Studies of thaumasite. *Silicates Industriels* 38 (2), 29-32 (1973).
18. J. Aguilera, M. T. Blanco-Varela and T. Vázquez: Procedure of synthesis of thaumasite. *Cement and Concrete Research* 31, 1163-1168 (2001).
19. G. Leifeld, W. Munchberg and W. Stegmaier: Ettringit und Thaumassit als Treibursache in Kalk-Gips-Putzen. *Zement-Kalk-Gips* 23, No. 4, 174-177 (1970).
20. A. Fleurence, L. Levandowsky, M. Loisel and M. Pagano: Note sur le minéral thaumasite. Sa formation dans certains produits industriels. *Bulletin de la Société Française de Céramique* 94, No. 1, 67-79 (1972).
21. U. Ludwig and S. Mehr: Destruction of historic buildings by the formation of ettringite or thaumasite. *8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986*. Vol. V, Communications, pp. 181-188. FINEP, Rio de Janeiro (1986).
22. M. Collepardi: Degradation and restoration of masonry walls of historic buildings. *Materials and Structures* 23, 81-102 (1990).
23. B. Ma, X. Gao, E. A. Byars and Q. Zhou: Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia Dam in Western China. *Cement and Concrete Research* 36 (4), 716-722 (2006).
24. M. Hu, F. Long and M. Tang: The thaumasite form of sulphate attack in concrete of Yonggan Dam. *Cement and Concrete Research* 36 (10), 2006-2008 (2006).
25. Xinjiang Water Conservancy and Power Research Institution: 'Analysis of the cause of the deterioration of concrete slabs of the Yonggan Reservoir in Bachu' (*in Chinese*). Xinjiang, China (2004-2005).

26. A. Laffaille and J. Protas: Nouvelles données sur la structure de la thaumasite. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris, Série D* 270, 2151-2154 (1970).
27. R. A. Edge and H. F. W. Taylor: Crystal structure of thaumasite, a mineral containing  $[\text{Si}(\text{OH})_6]_2^{2-}$  groups. *Nature (London)* 224, No. 5217, 363-364 (1969).
28. R. A. Edge and H.F.W. Taylor: Crystal structure of thaumasite  $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ . *Acta Crystallographica B* 27, 594-601 (1971).
29. J. Bensted: Problemi che si verificano nell'identificazione della thaumasite. / Problems arising in the identification of thaumasite. *Il Cemento* 74, No. 3, 81-90 (1977).
30. J. Bensted: Applications of infrared spectroscopy to cement hydration. Meeting on Techniques for Characterisation of Cement Hydration, Society of Chemical Industry, London, 21 April 1994, 55pp. SCI, London (1994).
31. J. Bensted: Thaumasite – Un prodotto di deterioramento delle strutture di cemento indurito. / Thaumasite – A deterioration product of hardened cement structures. *Il Cemento* 85, No. 1, 3-10 (1988).
32. J. Bensted: Laser Raman spectroscopy and cement hydration. Colloquium on Techniques for Characterisation of Cement Hydration – New and Old Techniques, Society of Chemical Industry, London, 15 April 1999. 19pp. SCI, London (1999).
33. J. Bensted and S. P. Varma: Silicaten met silicium in zes-coördinatie met zuurstof. *Klei en Keramiek* 23, No. 4, 66-69 (1973).
34. J. Bensted: Thaumasite – direct, woodfordite and other possible formation routes. *Cement & Concrete Composites* 25, 873-877 (2003).
35. R. N. Swamy and A. F. Naaman (Eds.): *Cement & Concrete Composites, Special Issue: Thaumasite in Cementitious Materials*, (Guest Eds. D. Macphee and S. Diamond) 25, No. 8 (2003).
36. L. De Ceukelaire: Ettringiet, thaumasiet en ... kweethetniet. *Cement (Amsterdam)* No. 5, 30-33 (1990).
37. L. De Ceukelaire: Mineralogie van beton in verband met verweringsverschijnselen. Doctoraatthesis, Rijksuniversiteit Gent, Ghent, Belgium (1989).
38. P. Ramdohr and H. Strunz: 'Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie'. 15. Auflage. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart (1967).
39. W. Lukas: Betonstörung durch  $\text{SO}_3$ -Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woodfordit. *Cement and Concrete Research* 5, 503-517 (1975).
40. M. Mulenga: Zum Sulfatangriff auf Beton und Mortel einschließlich der Thaumasitbildung. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar (2002).
41. F. Bellmann and J. Stark: Ein Beitrag zum Chemismus der Thaumasitbildung. Tagungsband der 15. *ibausil* des FIB der Bauhaus-Universität Weimar, 24-26 September 2003, pp. 2/659-671. Weimar (2003).
42. G. Collett, N. J. Crammond, R.N. Swamy and J. H. Sharp: The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite. *Cement and Concrete Research* 34 (9), 1599-1612 (2004).
43. F. Bellmann: On the formation of thaumasite  $\text{CaSiO}_3 \text{CaSO}_4 \text{CaCO}_3 15\text{H}_2\text{O}$ : Part 1. *Advances in Cement Research* 16, No. 2, 55-60 (2004).
44. F. Bellmann: On the formation of thaumasite  $\text{CaSiO}_3 \text{CaSO}_4 \text{CaCO}_3 15\text{H}_2\text{O}$ : Part 2. *Advances in Cement Research* 16, No. 3, 89-94 (2004).
45. J. Bensted: Discussion on paper 'F. Bellmann: On the formation of thaumasite  $\text{CaSiO}_3 \text{CaSO}_4 \text{CaCO}_3 15\text{H}_2\text{O}$ : Part II'. *Advances in Cement Research* 18, No. 3, 129-131, 133-134 (2006). Reply by F. Bellmann: *ibid.* 18, No. 3, 131-134 (2006).
46. S. Köhler, D. Heinz and L. Obernas: Effect of ettringite on thaumasite formation. *Cement and Concrete Research* 36 (4), 697-706 (2006).
47. J. Małolepszy and R. Mróz: Warunki powstowania thaumasytu. / Conditions of thaumasite formation. *Cement-Wapno-Beton* No. 2, 93-101 (2006).
48. K. Luke: Personal communication (1998).
49. J. Bensted: Thaumasite sulphate attack – its scientific background and ramifications in construction, in: W. Kurdowski and W. Gawlicki (Eds.), *Kurdowski Symposium – Science of Cement and Concrete*, Kraków, 20-21 June 2001, pp. 189-198. Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków (2001).
50. J. Bensted: Scientific background to thaumasite formation in concrete. *World Cement Research* 29, No. 11, 102-105 (1998).