

Thaumasyt – część 2: Pochodzenie, aktualizacja i dyskusja związana z Raportem Grupy Ekspertów dotyczej thaumasytu

Thaumasite – Part 2: Origins, ramifications and discussions related to the ‘Thaumasite Expert Group Report’

1. Wprowadzenie

Ten artykuł stanowi kontynuację artykułu: *Thaumasyt część 1: Droga do powszechnie przyjętego zrozumienia* (1). Thaumasyt jako minerał, jego krystalografia, wczesne odkrycia korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu niewiążącego minerału zostały omówione. Thaumasyt ma symetrię heksagonalną i w strukturze zawiera zaburzone oktaedry $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ ustabilizowane delokalizacją ładunku w obecności jonów CO_3^{2-} . Umożliwia to powstawanie thaumasytu w szczególnych warunkach, do których należy obniżona temperatura niższa od 15°C i wyjątkowo w podwyższonej temperaturze w przypadku występowania ciśnienia krystalizacji, które stabilizuje także oktaedry $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Pomimo, że znaleziono thaumasyt w zabytkowych budowlach i w przypadku prac renowacyjnych, to jednak mylono go w przeszłości z węglanowym ettringitem. Powodowało to jego pomijanie jako produktu zniszczenia betonu i zaprawy w wielu miejscach na świecie, od wielu lat.

Opisano krótko „Sprawozdanie Grupy Ekspertów” (2) zajmujących się thaumasystem jako przewodnik dla inżynierów specjalistów budowlanych i konstruktorów oraz dla specjalistów z zakresu inżynierii materiałowej w celu zrozumienia i podejścia właściwego do tej rzadkiej formy korozji siarczanowej. Czynniki ryzyka muszą odnosić się tak do budowli naziemnych jak i podziemnych. Prace badawcze, które zostały przeprowadzone po ukazaniu się Raportu Grupy Ekspertów odnoszą się w dużej części do wpływu dwutlenku węgla, węglanów i wodorowęglanów w powstawaniu i właściwościach nie wiążącego thaumasytu. Popularyzacja tej szczególnej formy korozji siarczanowej spowodowała ukazanie się wielu artykułów z badań w literaturze technicznej dotyczących różnych kontynentów i krajów.

Budzi zdziwienie, że w ciągu 8 lat, które minęły od opublikowania Raportu Grupy Ekspertów nie pojawiły się jak dotychczas podobne autorytatywne raporty w innych częściach świata, gdzie miała miejsce korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu.

1. Introduction

This article is a follow-up to *Thaumasite – Part 1: The route to current understanding* (1). The mineralogical origins of thaumasite, its crystallography, the early discoveries of thaumasite sulphate attack and synthesis of the non-binding mineral have been addressed. Thaumasite is a hexagonal type prism structure containing distorted $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ octahedra stabilised by likely charge delocalisation with the CO_3^{2-} ions present. This allows thaumasite to form under special conditions such as low temperatures below ca. 15°C and more rarely at higher temperatures when crystallisation pressure is likely to arise that can also enable the characteristic $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ octahedra of thaumasite to become stabilised.

Although thaumasite has been found in ancient buildings and in restoration work, thaumasite has clearly been confused with carbonate ettringite in the past. This would have led to thaumasite being overlooked as a deterioration product of concrete and mortar in many locations across the world for many years.

The ‘Thaumasite Expert Group Report’ (2) is described briefly in the form of a broad perspective of guidance for civil and structural engineers and for materials scientists, so as to cope with both understanding and treating this rare form of sulphate attack. Risk factors need to be addressed for both above- and below-ground construction. Research work, which was carried out in the aftermath of the TEG Report, pertains largely to the influence of carbon dioxide, carbonates and bicarbonates in the formation and nature of the non-binder thaumasite. The ramifications of this special form of sulphate attack have led to the appearance of many research papers appearing in the technical literature from experiences in different continents and countries.

Surprisingly, in the 8 years that have elapsed since the TEG Report was first published, there have not as yet been any other similar authoritative reports produced in other parts of the world where thaumasite sulphate attack has been encountered.

2. Powołanie Grupy Ekspertów zajmujących się thaumasystemem

W związku z rozległą korozją siarczanową z utworzeniem thaumasytu, która wystąpiła na odcinku autostrady M5 Birmingham do Exeter w Gloucestershire w Anglii, szczególnie na wierzchniach mostów, podjęto pilne badania pod opieką ówczesnego departamentu zwanego Środowisko, Transport i Okręgi. Znany jako Grupa Ekspertów do spraw thaumasytu (GET). Komitet pracował pod przewodnictwem profesora Leslie Clarka z Uniwersytetu z Birmingham. Jego ustalenia zostały opublikowane w 1999, a krótkie przeglądy dotyczyły dalszych odkryć. Raport GET obejmował ryzyko, diagnozę, prace zapobiegawcze i przewodnik dotyczący nowych budowli. Zawierał oczekiwane zapewnienie, że liczba budowli w Anglii potencjalnie zagrożonych zniszczeniem w wyniku korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu (SKT) jest stosunkowo niewielka.

3. Definicja SKT i TP

Używanie określeń TP i SKT jest źródłem wielu nieporozumień w praktyce, jak to już wykazał Bensted (3). Jedną z głównych dotyczących SKT sytuacji, w której thaumasyt stanowił lub nie stanowił problemu dotyczącego konstrukcji betonowej. W tym świetle zaproponowano następujące definicje jakościowe:

- *TP: thaumasyt może występować we wcześniej występujących pustkach i pęknięciach bez wywoływania koniecznego zniszczenia.*
- *SKT: dotyczy znacznego uszkodzenia matrycy w betonie lub zaprawie związanego z zastąpieniem hydratów cementowych thaumasystemem.*

Wczesne stadia SKT mogą przypominać TP i z tego powodu jest konieczna weryfikacja czy jest to TP czy SKT.

Jednak źródłem pomyłek w terminologii – a także w układach modelowych – jest związane z tym, że nie ma rzeczywistej podstawy naukowej dla wyrażen TP i SKT. TP nie oznacza rzeczywiste przejście w SKT, natomiast dotyczy zachodzenia tej samej reakcji. Raport w związku z tym określa, że duże litery powinny być stosowane gdy obejmują definicje zawarte w GET. Tak więc TP oznacza powstawanie thaumasytu a SKT siarczanowej korozji z utworzeniem thaumasytu. Bardziej ogólne wyrażenia jak powstawanie thaumasytu i siarczanowa korozja z utworzeniem thaumasytu są bardzo często stosowane w celu omówienia odpowiednio: powstawania i korozji dowolnego zakresu (dużej, średniej lub małej) i nie powinny być mylone z nomenklaturą GET. Te ogólne wyrażenia z pewnością nie znikną i wymagają przyjęcia.

4. Uwagi dotyczące terminologii

TP jest poza wszystkim formą korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu ponieważ w małym obszarze, w którym w wyniku reakcji powstawania thaumasytu, wiążąca faza C-S-H uległa przemianie w niewiążący thaumasyt. Jednak jest ona niewystarczająca

2. Setting up of the Thaumasite Expert Group

In response to extensive thaumasite sulphate attack having been found in the Gloucestershire section of the M5 Birmingham-to-Exeter motorway in the UK, particularly on the motorway bridge decks, urgent investigations were set up under the guise of the then government ministry called the Department of Environment, Transport and the Regions. Known as the Thaumasite Expert Group (TEG), the responsible committee was chaired by Prof. Leslie Clark of the University of Birmingham. Their findings were made public in 1999 and short follow-up reviews dealt with additional developments. The TEG Report encompassed risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction. Welcomed reassurance was offered that the number of structures in the UK potentially subject to deleterious thaumasite sulphate attack (TSA) was relatively small.

3. TSA and TF defined

The use of the terms TF and TSA had been a major source of confusion in practice, as already discussed by Bensted (3). One of the major concerns of the TEG had been to address the situation where thaumasite was or was not likely to be a problem in construction. As a result, the following arbitrary qualitative definitions were set:

- *TF: thaumasite may ... be found in pre-existing voids and cracks without necessarily causing deterioration.*
- *TSA: there is significant damage to the matrix of a concrete or mortar as a consequence of replacement of cement hydrates by thaumasite.*

The early stages of TSA may resemble TF, so regular inspection may be necessary to confirm whether TF or TSA is actually present.

However, the source of the confusion in terminology – and thus modelling systems - is that there is no real scientific basis for the terms TF and TSA. TF does not actually 'convert' into TSA because it is the same chemical reaction that is taking place and not a different one. The Report therefore specified that capital letters should only be used when the TEG definitions are being discussed and utilised. Thus TF should be Thaumasite Formation and TSA Thaumasite Sulphate Attack.

The more general terms, long since used in the technical literature as thaumasite formation and thaumasite sulphate attack, are still very commonly used for formation and attack respectively in any amount (large, medium or small) and ought not to be confused with the TEG nomenclature. These general terms are not likely to disappear and require to be acknowledged.

4. Comment on terminology

TF is, after all, a form of thaumasite sulphate attack, because within the small area of the thaumasite-forming reaction the C-S-H binder

do spowodowania zniszczenia betonu, ponieważ reakcja zaszła z niewystarczającą lub niedostępną ilością wody, co między innymi stanowi czynnik niezbędny dla przebiegu powstawania thaumasytu. Tak więc SKT jest TP, która zaszła w stosunkowo większym zakresie co spowodowało zniszczenie betonu.

Innymi słowy, definicja TP zawarta w GET nie odnosi się do powstawania thaumasytu w średniej lub dużej skali, a SKT nie obejmuje korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu w małym, więc stosunkowo nieszkodliwym zakresie. Stąd byłoby absurdem stwierdzenie, że „zjawiskiem nie jest powstawanie thaumasytu, lecz korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu”, ponieważ ta ostatnia jest powstawaniem thaumasytu (w ogólnym ujęciu). Zjawisko korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu jest po prostu powstawaniem tej fazy w większej ilości, co może spowodować uszkodzenie konstrukcji betonowej (lub zaprawy), szczególnie w obecności przepływającej wody lub/i dopływem wody *per se*.

Było więc ważne aby Raport wprowadził jasne kryteria dla rozróżnienia SKT od powstawania thaumasytu (TP). Małe skupienia thaumasytu są rozproszone i nie stwarzają ryzyka dla konstrukcji w większości przypadków. Niemniej jednak są sytuacje, w których znaczne zwiększenie powierzchni lub objętości z upływem tygodni lub miesięcy może zwiększyć podejrzenie wystąpienia SKT. W tych przypadkach badania i – gdy to wskazane – działania zapobiegawcze mogą być podjęte.

Strukturalne skutki w przypadku prawidłowo utrzymanych budowli mogą stanowić zagrożenie dla bezpieczeństwa. Oznaki deformacji strukturalnych w formie spękań powinny być zwykle widoczne znacznie przed zagrożeniem rozpadu konstrukcji. Aczkolwiek SKT rozwija się powoli nie powinno to doprowadzić do samozadowolenia w przemyśle budowlanym.

5. Główne punkty Raportu

5.1. Ogólne wskazania

Raport GET (2) daje wskazówki tak dla podziemnych jak i naziemnych budowli. Konsekwentnie odchyłki od tych kryteriów obejmują również istniejące budowle. Raport opiera się w znacznym stopniu na badaniach technicznych, które zostały przeprowadzone w Building Research Establishment w Anglii (4).

5.2. Budowle podziemne (2)

Zdefiniowano następujące główne czynniki stwarzające zagrożenie:

- Obecność źródła siarczanów, obejmujących także siarczki, które mogą się utleniać do siarczanów.
- Występowanie przepływu wody (wody gruntowe w przypadku podziemnego betonu).
- Obecność węglanów (zwykle występujących w kruszywie).
- Obniżone temperatury, zwykle poniżej 15°C.

has been converted into the non-binder thaumasite. However, this is insufficient qualitatively to cause real concrete distress, as the reaction would have seized up with insufficient or no available water amongst other factors for continuing the formation of thaumasite. Also TSA is TF that happens to occur to a greater relative extent which gives rise to concrete distress.

In other words, the TEG definition of TF does not actually refer to thaumasite formation on a medium to large scale and TSA does not cover thaumasite sulphate attack on a small and thus relatively harmless scale! Hence, it would be absurd to say that *'the phenomenon is not thaumasite formation but thaumasite sulphate attack'* because thaumasite sulphate attack is thaumasite formation (in general terms). The phenomenon of thaumasite sulphate attack is of course simply a greater extent of such formation that can impart more damage to a concrete (or mortar) structure, particularly in the presence of flowing water and/or replenishment of water *per se*.

It was, therefore, important that the Report set about providing clearer criteria for distinguishing TSA from mere thaumasite formation (TF). Small occurrences of thaumasite are widespread and do not pose any structural risk in the overwhelming majority of instances. Nevertheless, there are occasions when severe increase in an area and volume over ensuing weeks or months, can increase the suspicion of the onset of TSA. In such instances, tests and - if appropriate - remedial action, can be taken.

Structural consequences for properly maintained structures would rarely be of serious concern to public safety. Signs of structural deformation like cracking would normally be evident well before there was a risk of structural collapse. Although TSA is slow to develop, this should not allow for complacency within the construction industry.

5. Focus of Report

5.1. General guidance

The TEG Report (2) gives guidance for both new below-ground and above-ground construction. Consequently, deviation from these criteria could signal concern for existing structures. The Report relies considerably upon technical investigations that had been carried out at the Building Research Establishment in the UK (4).

5.2. Below-ground construction (2)

The primary risk factors identified have been:

- Presence of a sulphate source including sulphide that might oxidise to sulphate.
- Presence of mobile water (groundwater in the instance of buried concrete).
- Presence of carbonate (generally found in the aggregate).
- Low temperatures generally below 15°C.

For new below-ground construction, the TEG Report recommended revision of key guidance documents for buried concrete and

W przypadku nowych budowli podziemnych Raport GET zaleca rewizję podstawowych przewodników dotyczących częściowo zagłębionych w gruncie betonów i uaktualnienie kodów praktycznych dotyczących betonu i kruszywa.

Zawiera także uwagi dotyczące dopuszczalnego poziomu węglanów w częściowo zagłębionych w gruncie betonach w kruszywach, a także dodatku do cementu. Zdefiniowano trzy zakresy kruszyw, które mogą wywołać SKT w betonach z cementu portlandzkiego narażonego na umiarkowany poziom siarczanów. Te zakresy od A do C są następujące:

- A: wystarczający poziom węglanów do wywołania SKT
- B: małą zawartość węglanów
- C: bardzo małą zawartość węglanów

Badanie zastosowania cementu portlandzkiego wapiennego, mogącego zawierać 6-35% wapienia nie zaleca ich stosowania w warunkach, w których stężenie siarczanów w wodach gruntowych (w przeliczeniu na SO_4) przekracza 0,4 g/l.

Zwrócono także uwagę na fakt, że norma europejska EN 197-1 dopuszcza dodatek 5% wapienia jako wypełniacza w cementach powszechnego stosowania. W okresie, w którym opracowano Raport stwierdzono że, dodatek 5% wapiennego wypełniacza nieznacznie pogarsza odporność na siarczany w obniżonych temperaturach w porównaniu z cementami portlandzkimi bez wypełniaczy. W konkluzji stwierdzono, że jest zbyt mało danych, że wypełniacz ten będzie wpływał znacząco na zachowanie betonów lub zapraw w warunkach polowych.

5.3. Budowle naziemne (2)

W przypadku budowli naziemnych SKT stwierdzono w Anglii w wapienno-gipsowych tynkach, zawierających siarczany ceglach, podkładach podłogowych i betonach zanieczyszczonych siarczanami i siarczkami. Wszystkie te rodzaje uszkodzeń mogły być spowodowane brakiem zalecanych właściwych metod wykonawstwa albo przez stosowanie niewłaściwych materiałów w danych warunkach eksploatacyjnych, złego wykonawstwa na placu budowy lub nie utrzymywaniem budowli w suchych warunkach.

GET stwierdziła, że była już wystarczająca liczba zaleceń w celu zwalczania SKT w naziemnych budowlach. W szczególności cegły zawierające siarczany nie powinny być stosowane w zewnętrznych częściach budowli, nawet jeżeli są później pokryte, ponieważ pokrycie może mieć niedostateczną przepuszczalność wody lub samo pokrycie może być wadliwe.

6. Ogólne uwagi

SKT będzie następować tak długo, jak długo roztwór w porach na powierzchni reakcyjnej ma obniżoną temperaturę i ma pH większe od 10,5. Jednak, czasem rozpoczęte zniszczenie może przebiegać dalej nawet gdy pH spadnie poniżej 10,5. Zachodzi to w warunkach, w których thaumasyt jest nietrwały przy pH około 7 i ulega rozpadowi z utworzeniem wtórnego kalcytu (kalcyt w formie ziarn

revisions for Codes of Practice on concrete and aggregates.

Also, it addressed the issue of acceptable carbonate levels within a buried concrete as either aggregate or cement filler. Three ranges of aggregates were defined as those that could generate TSA in Portland cement concretes exposed to moderate levels of sulphate. The Ranges A-C refer qualitatively to the following:

- A: Sufficient carbonate for generating TSA
- B: Low carbonate
- C: Very low carbonate respectively.

Examination in the use of Portland limestone cement that can contain 6-35% wt of limestone filler, recommended that these cements were unsuitable in conditions where the sulphate concentration of the groundwater (as SO_4) was above 0.4 gram/litre.

Also addressed was the fact that the European cement standard EN 197-1 permits up to 5% wt limestone to be incorporated in all 'common' cements (as therein defined). At the time the Report was issued, the addition of 5% limestone filler had been found to make sulphate resistance marginally worse at cold temperatures compared with plain Portland cements. Their conclusion was that insufficient evidence exists to suggest that this would significantly affect the performance of concretes or mortars in the field.

5.3. Above-ground construction (2)

For above-ground construction, TSA had been identified in the UK in lime-gypsum plasters, sulphate-bearing brickwork, ground-floor slabs and concretes contaminated with sulphates and sulphides. All of these types of deterioration can be caused by failure to carry out recommended good practice, either by using unsuitable materials for given service conditions, by poor workmanship on site, or by failure to keep the structure dry.

The TEG decided that there were already sufficient recommendations in place to combat TSA in above-ground construction. Notably, common sulphate-bearing bricks should not be utilised in exposed conditions, even if they are subsequently rendered, because of poor watertightness through poor detailing or defective rendering.

6. General observations

TSA will form as long as the pore solution at the reaction front is kept cold and is maintained at a pH of above 10.5. However, sometimes the deterioration once started can continue even if the pH drops below 10.5. This appears to be due to the situation that can arise when thaumasite becomes unstable at around pH 7 and degrades to give secondary calcite ('popcorn calcite') of irregularly shaped spheres as the ultimate deterioration product of TSA (4).

Work carried out at the University of Sheffield showed that thaumasite can readily form at low temperatures not just with Portland limestone cements, but also with cements containing limestone

kukurydzy) o nieregularnych kształtach kulistych jako końcowy produkt zniszczenia związanego z SKT (4).

Badania przeprowadzone na Uniwersytecie w Sheffield wykazały, że thaumasyt może łatwo powstawać w obniżonych temperaturach nie tylko w przypadku portlandzkich cementów wapiennych, lecz także w przypadku cementów zawierających wypełniacz wapienny (5). Te cementy nie powinny być stosowane w warunkach, w których jest duże ryzyko wystąpienia SKT.

Portlandzkie cementy wapienne były z powodzeniem stosowane we Francji przez szereg lat, na przykład w przypadkach, w których ich stosowanie jest szczególnie zalecane w wewnętrznych ścianach budynków. W takich zastosowaniach temperatura nie spada na ogół poniżej 15°C przez długie okresy. SKT nie stanowi wówczas problemu w przypadku prawidłowego wykonawstwa. Portlandzkie cementy wapienne nie powinny być stosowane w takich warunkach, w których występuje duże ryzyko powstawania thaumasytu w formie szkodliwej dla betonu lub zaprawy.

7. Trzy lata po Raporcie GET

Przegląd Raportu GET (6) zwraca uwagę na różne ważne zagadnienia:

- Zanotowano dwa nowe przypadki (w Anglii) SKT w częściowo zagłębionym w gruncie betonie z kruszywa krzemionkowego. Potwierdza to stwierdzenia zawarte w Raporcie, że betony, w których kruszywo zawiera mało lub nie zawiera wcale węglanów, mogą ulegać SKT jeżeli występuje zewnętrzne źródło węglanów, na przykład w wodzie gruntowej, w której rozpuszczają się węglany (lub wodorowęglany) w sposób ciągły.
- Opracowane nowe przewodniki (7-9) zwracają większą uwagę na SKT i na metody zapobiegające.
- Stwierdzono, że granulowany żużel wielkopiecowy zapewnia dobrą odporność na SKT.

8. Porównanie wpływu popiołu lotnego z granulowanym żużlem na ograniczenie SKT

W uwagach na temat przeglądu Raportu po trzech latach Bensted poruszył zagadnienie możliwości wpływu popiołu lotnego na ograniczenie występowania SKT w porównaniu z mielonym, granulowanym żużlem wielkopiecowym MGŻW (10). MGŻW wykazuje utajone właściwości hydrauliczne podczas gdy popiół lotny wymaga źródła jonów OH⁻ w celu zajścia reakcji hydraulicznej w obecności jonów Ca²⁺.

Popiół lotny może nie być zawsze skuteczny w zapobieganiu przed SKT jeżeli reakcja pucolanowa jeszcze nie zaszła i nie utworzyła dostatecznej ilości dodatkowego C-S-H w ca. 5°C. W takim przypadku popiół lotny będzie działał tylko jako wypełniacz. Na przykład jeżeli jony OH⁻ ulegają reakcji z CO₂ lub jonami węglanowymi z utworzeniem słabo rozpuszczalnych jonów wodorowęglanowych: OH⁻ + CO₂ → HCO₃⁻ i nie uczestniczą w reakcji powstawania C-S-H.

filler (5). Such cements should not be utilised where there is a high risk of TSA taking place.

Portland limestone cements have been successfully used in France over many years, for example, where their use is particularly recommended for internal walls of buildings. In such an application, the temperatures are unlikely to fall below ca. 15°C over lengthy periods. TSA is, therefore, unlikely to be a problem with normal sound workmanship.

Portland limestone cements should not be utilised under conditions where there might be a high risk that thaumasite could form detrimentally to the concrete (or mortar) in question.

7. Three years on from the TEG Report

A three-year review of the TEG (6) drew attention to various significant points:

- Two new field cases (in the UK) of TSA in buried concrete containing siliceous aggregates were specifically mentioned. These justify concerns expressed in the Report that concretes whose aggregates contain little or no carbonate can be affected by TSA if an external source of carbonate is available, for example from groundwater where dissolved carbonate (or bicarbonate) is continually available.
- New guidance documents (7-9) with increased awareness on TSA and how to achieve preventive measures have been produced.
- Ggbs has so far been shown to offer good resistance to TSA.

8. Pfa in relation to ggbs for minimizing TSA

In some comments on the aforementioned three-year review, Bensted raised the question of pfa in relation to ggbs for minimising TSA occurrences (10). Ggbs has delayed hydraulicity whilst pfa is not intrinsically hydraulic and needs a source of OH⁻ ions to instigate cementitious reaction in the presence of Ca²⁺ ions.

Pfa may not always be effective in combatting TSA if the pozzolanic reaction has not already occurred to a significant extent to form additional C-S-H as at ca. 5°C. In such an event the pfa would effectively act as a filler. For example if the OH⁻ ions are impeded by CO₂ or carbonate ions to form the low soluble bicarbonate ions: OH⁻ + O₂ → HCO₃⁻ rather than initiating more C-S-H formation.

A Portland-based cement with unreacted pozzolan like pfa would be likely to be vulnerable to TSA in such circumstances, since the permeability would not be satisfactorily reduced. However, formation of thaumasite is slow and when (as in most cases) the pozzolanic reaction is well under way, or essentially complete by the time thaumasite is likely to be produced, then the pfa performs a similar function to ggbs as an extended cement component (10).

Ggbs is latently hydraulic and is protected by surface films from

Cementy portlandzkie zawierające nie przereagowane pucolany w rodzaju popiołu lotnego będą w tych warunkach podatne na SKT ponieważ przepuszczalność nie będzie dostatecznie zmniejszona. Jednak powstawanie thaumasytu jest powolne i gdy (jak w większości przypadków) reakcja pucolanowa przebiega, lub jest zakończona w okresie, w którym thaumasyt może powstawać, to wówczas popiół lotny odgrywa podobną rolę jak MGŻW jako składnik cementu (10).

MGŻW ma utajone właściwości hydrauliczne i w wyniku powstania warstewki powierzchniowej nie ulega w znacznym stopniu reakcji na początku hydratacji. Szczególnie alkalia powodują zniszczenie tej warstewki powierzchniowej i ułatwiają hydratację żużla. Te warstewki powierzchniowe utrudniają także reakcje CO₂ lub węglanów z jonami OH⁻ we wczesnych stadiach hydratacji. Pucolany o większej reaktywności jak na przykład pył krzemionkowy lub metakaolinit nie ulegają takim wpływom jak popioły lotne, w tym czasie. Zapoczątkowanie rozleglejszej hydratacji przez żużle i pucolany (takie jak popiół lotny) wymagają pełniejszych badań pod kątem wpływu na SKT i jego ograniczenia. Będzie wówczas możliwe osiągnięcie korzystnej odporności na SKT w praktyce, w warunkach polowych (10).

9. Dalsze badania

Porównawcze badania odporności na korozję w wodzie morskiej i siarczanach zapraw cementowych w 20°C i 5°C, które zostały wykonane przy użyciu różnych cementów według EN 197 przez Chłędzyński (11, 12) wykazały, że ilość i rodzaj dodatku mineralnego ma wielki wpływ na odporność na korozję siarczanową w tych różnych temperaturach. SKT przeważała w 5°C, przy czym zaprawy zawierające MGŻW wykazywały największą trwałość, podczas gdy te z dodatkiem wapienia ulegały znacznemu zniszczeniu (11, 12).

Interesujące komputerowo wspomagane studium Simsa i Huntley'a (13) wykazało, że TP i SKT mogą występować nawet gdy nie wszystkie podstawowe czynniki ryzyka występują. Zawsze występowało źródło zewnętrznych lub wewnętrznych siarczanów, lecz nie zawsze była woda lub jej łatwy dostęp. Nie było także zawsze bezpośredniego źródła węglanów i temperatury nie były zawsze obniżone.

Pewne interesujące wyniki Colletta et al. (14), Zhou et al. (15) i Crammonda (4), skutecznie potwierdziły prace wykonane w związku z problemami autostrady M5, które doprowadziły do powstania GET, zostały opublikowane i są podsumowane poniżej. Wpływ pH jest ważny i decyduje o tym, czy thaumasyt powstaje w znaczących ilościach czy też nie:

- SKT wystąpiła w ciągu 5 miesięcy w kostkach betonowych przechowywanych w roztworze siarczanowym oznaczonym 3 (4) o pH 12 i spowodowała znaczne szkody próbek w ciągu 12 miesięcy. pH jest ważnym czynnikiem ułatwiającym pojawienie się thaumasytu w betonie (lub zaprawie) w stanie postępującego zniszczenia.

significant reaction *per se* at the beginning of hydration. Alkalis, in particular, help to break down the surface films and encourage hydration of the slag. These surface films can militate against reaction with CO₂ or carbonate with OH⁻ ions in the earlier stages of hydration. More reactive pozzolans like microsilica and metakaolin do not appear to be affected like pfa can at times be. Initiation of extended hydration by slags and pozzolans (such as pfa) needs to be more fully investigated in the context of potential for TSA and its minimisation. It should then be possible to achieve optimal TSA resistance in practice under given field conditions (10).

9. Further studies

Comparative studies of the seawater and sulphate corrosion resistance of cement mortars at 20°C and 5°C that were made using various cements in the EN 197 series by Chłędzyński (11, 12) showed that the quantity and type of mineral addition had a great influence on their resistance to sulphate corrosion at these different temperatures. TSA was prevalent at 5°C, with mortars containing ggbs demonstrating the best durability, whilst those with limestone additions were particularly badly affected (11, 12).

An interesting desk-top study by Sims and Huntley (13) has shown that TF or TSA can occur even when the primary risk factors (2) are not all obviously present. A source of external or internal sulphate was always present, but water was not always abundant or mobile. There was not always a direct source of carbonate and temperatures were not always low.

Some useful results from Collett et al. (14), Zhou et al. (15) and Crammond (4) have effectively underpinned the work done in the light of the M5 motorway problems, which had led to the formation of the TEG, have been published and are summarised below. The effect of pH is important in whether thaumasite forms to any significant extent or not.:

- TSA has been observed within 5 months in concrete cubes stored in DS-3 (Design Sulphate -3) (4) solution at pH 12 and had caused significant damage to the cubes within 12 months. The pH is an important factor in facilitating the emergence of thaumasite upon concrete (or mortar) in a state of progressive deterioration.
- Severe attack was observed for cubes made with Portland limestone cement containing 20% mass limestone, but was also evident in cubes from OPC (with 5% mass limestone), and SRPC with neither added limestone filler nor containing limestone aggregate. Both SRPC and PC containing 5% mass limestone filler should be used cautiously in buried concrete liable to come into contact with sulphate-containing groundwater.
- The presence of acid does not *per se* promote formation of thaumasite. Although thaumasite was observed in lesser amounts in the cubes immersed in sulphuric acid solution at 5°C, the nature of the corrosive attack was different.

- Silna korozja wystąpiła w przypadku kostek z portlandzkiego cementu wapiennego zawierającego 20% dodatku masowego wapienia, lecz była także widoczna w kostkach z cementu CEM I (zawierającego 5% masowych wypełniacza wapiennego) i CEM I odpornego na siarczany nie zawierającego ani wypełniacza wapiennego ani kruszywa, w którym był wapień. Tak CEM I SR, jak i CEM I zawierające 5% masowych wapienia, powinny być stosowane wyjątkowo w podziemnych betonach, w których kontakt z wodą gruntową zawierającą siarczany jest możliwy.
- Obecność kwasu sama przez siebie nie zwiększa możliwości powstawania thaumasytu. Pomimo, że thaumasyt występował w mniejszych ilościach w kostkach zanurzonych w kwasie siarkowym w 5°C, rodzaj korozji był inny.
- Obie fazy C-S-H i wodorotlenek wapnia zostały pochłonięte w trakcie powstawania thaumasytu, czemu często towarzyszy powstawanie gipsu i gdy magnez występuje, także brucytu $Mg(OH)_2$.
- Początkowe działanie na beton kwasu może powodować, że stanie on się podatny na SKT, jednak musi po nim występować duże stężenie siarczanów.
- Stwierdzenie, że aragonit (nie trwałą formą węglanu wapniowego) powstał w niektórych kostkach, potwierdza hipotezę o zachodzeniu reakcji przez roztwór, szczególnie w początkowych stadiach.

- Both C-S-H gel and calcium hydroxide are consumed during production of thaumasite, which is often accompanied by formation of gypsum and, when magnesium is present, by magnesium hydroxide (brucite, $Mg(OH)_2$) as well.
- Initial attack of concrete by acid could result in its being highly vulnerable to TSA, should this be followed by high sulphate conditions.
- Observation that aragonite (a metastable form of calcium carbonate) was formed in some cubes supports the hypothesis that the reaction proceeds via a through solution mechanism, especially in the earlier stages.
- It is likely that the TSA observed in the buried concrete associated with the M5 motorway in the West of England is due to the increased sulphate content from oxidation of sulphide in pyrite (iron disulphide FeS_2) rather than due to low pH associated with the production of sulphuric acid. (See Figure 1 for some thaumasite sulphate attack affecting a concrete pile taken from the M5 motorway construction in 1998).

10. Roles of pH and carbon dioxide/carbonate in thaumasite sulphate attack

Following on from what was stated in the TEG Report, the role of pH and carbon dioxide was found to be very interesting (14, 15). Thaumasite occurs most readily when there is a plentiful supply of water and the temperature is below 15°C. All the chemical species need to be present together with a suitable pore structure to promote optimum thaumasite development. Thaumasite will generally only form when the pH is above 10.5. At pH values above 10.5, thaumasite formation is considered by the authors to be maintained by the continued dissolution of portlandite $Ca(OH)_2$ from the cement hydration products, which they interpreted as a requirement for portlandite to be present as a reactant.

If the reacting species is calcium bicarbonate $Ca(HCO_3)_2$, the authors state that it cannot exist at the high pH present inside the reaction interface in the core of the material, but can be present at a high concentration in the outer lower pH layer. Somewhere with the interface layer there will be an intermediate pH where calcium bicarbonate will still be present following carbonation and it is considered that thaumasite can form here.

Additional driving forces for thaumasite formation are more carbonate from the soluble bicarbonate and aggressive CO_2 generation (generated from stabilising CO_2 no longer needed to maintain the calcium bicarbonate in solution) that can dissolve more calcite elsewhere in the sample examined. The reaction of magnesium sulphate with calcium hydroxide produces high concentrations of Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions in the outer layers of the mortar, which according to the authors helps to explain why magnesium sulphate appears to be the most aggressive sulphate solution in the occurrence of thaumasite attack.

Interestingly, calcium carbonate dihydrate $CaCO_3 \cdot 2H_2O$, a rare hydrated form of calcium carbonate, can occur under cold, deep



Rys. 1. Korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu w przypadku betonu konstrukcyjnego obejmującego pal zastosowany na autostradzie 145 w Anglii. (Zdjęcie wykorzystane dzięki uprzejmości Halcrow Group Ltd, Swindon, Wiltshire, UK)

Fig. 1. Thaumasite sulphate attack upon a structural concrete unit taken from an affected column used in the original M5 motorway construction within the UK. (Photograph kindly supplied from Halcrow Group Ltd, Swindon, Wiltshire, UK)

- Wydaje się prawdopodobne, że SKT występujące w częściowo zagłębionym w gruncie betonie na autostradzie M5 na zachodzie Anglii, zostało wywołane dużym stężeniem siarczanów pochodzących raczej z utlenienia pirytu (FeS_2) niż związanego z niskim pH, towarzyszącego powstawaniu kwasu siarkowego. (Patrz rysunek 1 pokazujący korozję siarczanową z utworzeniem thaumasytu, pala z konstrukcji autostrady M5, zrobionej w 1998 roku).

10. Znaczenie pH i dwutlenku węgla lub węglanu w korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu

Postępując zgodnie ze stwierdzeniami zawartymi w Raporcie GET trzeba podkreślić, że pH ma duże znaczenie (14, 15). Thaumasyt powstaje gdy jest dostatek wody, a temperatura nie przekracza 15°C . W roztworze w porach betonu muszą występować równocześnie, aby stworzyć korzystne warunki powstawania thaumasytu. Thaumasyt postaje z reguły tylko wówczas, gdy pH przekracza 10,5. Przy pH wyższym od 10,5 uważa się, że powstawanie thaumasytu jest podtrzymywane poprzez ciągle rozpuszczanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z hydrolizy cementu, który uważa się za konieczny warunek obecności portlandytu jako substratu.

Jeżeli reagującym składnikiem jest wodorowęglan wapnia $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, autorzy wyrażają pogląd, że nie jest on trwały przy wysokim pH wewnątrz reakcyjnej powierzchni międzyfazowej w jądrze materiału, jednak może występować przy wysokim stężeniu w zewnętrznej warstwie o niższym pH. Uważa się, że thaumasyt może powstawać w pewnych obszarach warstwy międzyfazowej, w których będzie występować pośrednie pH i będzie jeszcze występował wodorowęglan powstający w wyniku karbonatyzacji.

Dodatkową siłą napędową powstawania thaumasytu będzie więcej węglanu powstającego z rozpuszczalnego wodorowęglanu i agresywnego CO_2 (pochodzącego ze stabilizującego CO_2 , które nie jest już niezbędne do utrzymywania wodorowęglanu w roztworze), które może rozpuszczać więcej kalcytu występującego w próbce. Reakcja siarczanu magnezu z wodorotlenkiem wapnia zwiększa koncentrację jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} w zewnętrznych warstwach zaprawy, co według tych autorów stanowi wyjaśnienie dlaczego siarczan magnezu stanowi roztwór siarczanowy o najwyższej reaktywności w przypadku korozji z utworzeniem thaumasytu.

Jako ciekawostkę można podać, że dwuwodny węglan wapnia $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rzadko występująca forma uwodnionego węglanu wapniowego, występuje w zimnej wodzie morskiej na dużej głębokości, w warunkach jakie występują u brzegów Islandii, w których prawdopodobnie jest stabilizowany utworzonym wysokim ciśnieniem. Nie stwierdzono występowania tej fazy w przypadku korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu, wysokie ciśnienie i obecność tego węglanu mogą ułatwiać jego powstawanie i występowanie w szczególnych miejscach. Aczkolwiek obecnie jest to tylko przedmiotem przypuszczeń, byłyby konieczne odpowiednie doświadczenia, aby sprawdzić w praktyce czy jest prawdopodobna idea, że ta rzadka forma węglanu wapnia może odgrywać specjalną rolę w powstawaniu thaumasytu.

seawater conditions (such as those around the coast of Iceland), where it appears to be stabilised by the high pressures generated. Although not at present known to arise in thaumasite sulphate attack situations, the high pressure associated with this particular carbonate might facilitate its formation and subsequently that of thaumasite too in particular locations. Although a matter of conjecture at present, experimentation would be appropriate to check out in practice whether there is any credence in the idea of this rare form of calcium carbonate possibly occupying a special role in the formation of thaumasite.

11. Explanations of approach to the work

The approaches by Collett et al. (14) and Zhou et al. (15) effectively consider carbonate (and bicarbonate) ions in 'splendid isolation' from the silicate and sulphate ions and present an interesting hypothesis, particularly in the light of the importance of the concomitant effect of pH.

The message needs to be reinforced that the formation of thaumasite is complex and normally slow, particularly in the early stages, when side reactions can and do take place. As a result, normal equilibrium conditions do not exist, so that calcium hydroxide can be both a reactant and a product depending upon the precise conditions (including side reactions) prevailing in a given situation at a given time. Any idea that the direct and woodfordite routes might not be valid are simply not borne out by practical experience and observation, since they convey the main effective chemical reactions of what is taking place both in solution and later (to an increasing extent) topotactically.

Furthermore, the stereochemistry has unfortunately been ignored in the aforementioned assessments (14, 15). Stereochemistry and the spatial effects of the reacting ions are very important, particularly in regard to the prevailing silicate species. External conditions (like lower temperatures at ordinary pressures) need to be appropriate, such that a transition state of six OH^- ions can be surrounded by a strongly polarising Si^{4+} cation in each reacting unit. This developing structure in turn needs to have carbonate ions present to assist in anionic charge delocalisation that can assist with stabilisation (and consequently greater effective binding) of the distorted octahedral $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ ions within the thaumasite structure being produced (16, 17). A thaumasite-like material without carbonate but with $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ groups has not been found at $0-5^\circ\text{C}$ when all the other requirements for thaumasite formation are present. This suggests that carbonate is needed to form the thaumasite type of structure by charge delocalisation, which is also supported by its superior temperature stability and lack of lattice collapse prior to dehydration as compared with ettringite (17, 18).

The solubility of CO_2 approximately doubles as the temperature falls from 25°C to 5°C . This increased solubility at 5°C can of course encourage thaumasite to form, along with the increased silicate solubility (in relative terms) and with lesser vibrational forces involved at the molecular level. These various factors can

11. Wyjaśnienie podejścia do badań

W pracach Colletta et al (14) i Zhou et al. (15) przyjmuje się, że jony węglanowe i wodorowęglanowe są we „wspaniałej izolacji” w stosunku do jonów krzemianowych i siarczanowych, co stanowi interesującą hipotezę, szczególnie w świetle znaczenia równoczesnego wpływu pH.

Ta informacja wymaga potwierdzenia bowiem powstawanie thaumasytu jest złożone i zwykle powolne, szczególnie w stadiach początkowych, gdy uboczne reakcje mogą występować i mają miejsce. W związku z tym nie mamy do czynienia z równowagą, tak że wodorotlenek wapniowy może być równocześnie reagentem i produktem zależnie od określonych warunków (w tym reakcji ubocznych) przeważających w danej sytuacji i danym czasie. Jakikolwiek pogląd, że drogi bezpośrednia i „woodfordytowa” mogą nie występować, nie znajdują potwierdzenia doświadczalnego, zwłaszcza że są one najskuteczniejszymi reakcjami chemicznymi jakie zachodzą tak w roztworze jak i później (we wzrastającym stopniu) topotaktycznie.

Dodatkowo stechiometria została pominięta we wcześniej wspomnianych stwierdzeniach (14, 15). Stechiometria i efekty przestrzenne reagujących jonów są bardzo ważne, szczególnie w aspekcie przeważających jonów krzemianowych. Zewnętrzne warunki (temperatura i ciśnienie) muszą być korzystne, tak aby przejściowy stan sześciu jonów OH⁻ mogły otaczać kation Si⁴⁺ o silnych właściwościach polaryzujących w każdej reagującej jednostce. Ta powstająca struktura musi z kolei obejmować jony węglanowe uczestniczące w delokalizacji ładunku anionów, które stabilizują (i zapewniają większą skuteczność wiązania) zniekształcone oktaedryczne jony Si(OH)₆²⁻ w powstającej strukturze thaumasytu (16, 17). Nie znaleziono zbliżonej do thaumasytu substancji nie zawierającej węglanów lecz z grupami Si(OH)₆²⁻ w temperaturze 0-5°C, w której zachodziłyby inne czynniki do utworzenia struktury w rodzaju thaumasytu. To wskazuje na potrzebę obecności węglanów do utworzenia struktury w rodzaju thaumasytu w wyniku delokalizacji ładunku, co także potwierdza ważne znaczenia temperatury i brak zniszczenia sieci przed dehydratacją, w porównaniu do ettringitu (17, 18).

Rozpuszczalność CO₂ wzrasta prawie dwukrotnie, gdy temperatura spada z 25°C do 5°C. Ta zwiększona rozpuszczalność w 5°C ułatwia powstawanie thaumasytu wraz ze zwiększoną rozpuszczalnością względną krzemianu i mniejszymi wpływami wibracji występującymi na poziomie cząsteczkowym. Te różne czynniki wszystkie razem mogą ułatwić powstawanie trwałej struktury thaumasytu w obniżonej do 5°C temperaturze.

12. Doświadczalne potwierdzenie zdobytych wiadomości

Uzyskano szereg nowych wiadomości w wyniku szerokich doświadczeń technicznych i badań naukowych związanych z siarczanową korozją z utworzeniem thaumasytu, które w przypadku pełnego wykorzystania powinny pomóc w zminimalizowaniu wystę-

all facilitate the emergence of the stable thaumasite structure at low temperatures such as 5°C.

12. Experimental ramifications of the knowledge gained

A great deal of new knowledge has been gained through extensive engineering and scientific research on thaumasite formation and thaumasite sulphate attack, which hopefully, if fully digested, should help to minimise future occurrences of this relatively uncommon but insidious form of sulphate attack.

Thaumasite is unusual for a material with 6-coordination of oxygen (hydroxyl) by silicon to be formed at ordinary pressures under low temperature conditions. This uncommon behaviour also applies to the chromate analogue of thaumasite (18) and to various silicon phosphates (19-22). In these materials the 6-fold coordination of silicon by oxygen (or hydroxyl in the case of chromate-thaumasite) also appears to be stabilised and facilitated by the effects of charge delocalisation within the anionic arrangement, which indicates that thaumasite would not be alone in this particular likelihood. Thaumasite bears structural similarities both to ettringite Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O and also to the non-cementitious mineral jouravskite Ca₆[Mn^{IV}(OH)₆]₂(CO₃)₂(SO₄)₂·24H₂O (23).

13. Differentiating between thaumasite and ettringite

In the past there was often difficulty in differentiating between thaumasite and ettringite, especially when the ettringite was itself carbonated. The best technique to utilise for such differentiation is X-ray diffraction, as shown in Table 1 where the main d-spacings together with their relative intensities are tabulated (24).

The advantage of X-ray diffraction is that the main d-spacings of thaumasite are sufficiently far apart from those of ettringite to make independent identification possible.

There is also a qualitative method of indicating thaumasite in concrete when studied by petrographic examination. This is the Ray spot test (25). The chemical reagent Alizarin Red-S stains thaumasite pink-to-red and effervesces (indicative of carbonate). The reagent stains ettringite a brilliant orange. Both calcium hydroxide and calcium carbonate are stained red to red-purple. The Ray test is a useful supplementary test to X-ray diffraction for detecting the presence of thaumasite in deteriorated concrete.

Thaumasite, as already mentioned, requires special conditions for its formation and the role that its growth plays in this special form of sulphate attack. Contrary to what has been reported elsewhere (26), there is no actual requirement for an initial alumina content to be present in order for thaumasite to form. Otherwise the direct route of formation would not exist when pure starting materials devoid of alumina are utilised and only the woodfordite route would take place. The presence of alumina can facilitate the formation of

powania w przyszłości tej stosunkowo niezwyklej lecz podstępnej formy korozji siarczanowej.

Thaumasyt jest nietypową substancją, w której występuje oktaedryczna koordynacja krzemu przez tlen (hydroksyl), powstająca pod zwykłym ciśnieniem w obniżonej temperaturze. Ten nietypowy układ występuje także w przypadku chromianowego analogu thaumasytu (18) i różnych fosforanów krzemu (19-22). W tych fazach oktaedryczna koordynacja krzemu przez tlen (lub OH- w przypadku thaumasytu chromianowego) także jest stabilizowana, a jej powstawanie jest ułatwione przez delokalizację ładunku w ułożeniu anionów, co wykazuje, że thaumasyt nie jest wyjątkiem o tej szczególnej strukturze. Thaumasyt wykazuje podobieństwa strukturalne tak w stosunku do ettringitu $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, a także nie wiążącego minerału jarowskitu $\text{Ca}_6[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (23).

13. Różnice pomiędzy thaumasytem i ettringitem

W przeszłości były często trudności z rozróżnieniem thaumasytu od ettringitu, szczególnie gdy ettringit był skarbonatyzowany. Najlepszą metodą stanowiła rentgenografia jak to wynika z danych zamieszczonych w Tablicy 1, w której podano wartości odległości d oraz ich intensywności (24).

Tablica 1 / Table 1

PORÓWNANIE ODLEGŁOŚCI d I WZGLĘDNYCH INTENSYWNOŚCI THAUMASYTU I ETTRINGITU W RENTGENOGRA-MACH

COMPARISON OF d -SPACINGS AND RELATIVE INTENSITIES FOR THAUMASITE AND ETTRINGITE IN THE X-RAY DIFFRACTION TOGRAMS

Thaumasite:			
d- spacing	9,56	3.78	5.52
relative intensity	100	37	29
Ettringite:			
d-spacing	9.73	5.61	3.88
relative intensity	100	80	50

Zaletą rentgenografii jest to, że główne wartości d thaumasytu są wystarczająco daleko od odpowiednich wartości dla ettringitu co czyni możliwą identyfikację.

Jest także metoda rentgenograficzna identyfikacji thaumasytu w betonie. Jest to metoda barwienia Ray'a (25). Odczynnik Alizaryna Czerwona-S barwi thaumasyt na kolor od różowego do czerwonego i wywołuje wydzielanie banieczek (musuje), co wskazuje na węglany. Natomiast ettringit barwi na błyszcząco-pomarańczowy kolor. Wodorotlenek wapnia i węglan wapnia ulegają zabarwieniu na kolor purpurowo-czerwony. Metoda Ray'a jest dobrą próbą uzupełniającą badanie rentgenograficzne w celu wykrycia obecności thaumasytu w zniszczonym betonie.

thaumasite by the woodfordite route, which in relative terms arises quicker than by the direct route, but in no way is alumina in any form an essential prerequisite for thaumasite to be produced (27).

14. Occurrences of thaumasite in historic buildings and restoration work thereupon

The TEG Report can also be usefully employed in dealing with the numerous instances of thaumasite that have been discovered in hardened mortars and concretes in historic buildings and in restoration work involving repairs to such buildings. Some cases are exemplified here (28-31). It is seen to be mainly a consequence of low temperatures during numerous cold winters, usually in association with ettringite.

Experiments undertaken by Tesch and Middendorf (32) have discussed gypsum lime mortars being cured for over 90 days and demonstrating from physico-mechanical and chemical-mineralogical tests that the potential for thaumasite growth lay with the raw material compositions, especially with the lime. In gypsum lime mortars used for restoration purposes, small quantities of thaumasite were also detected but they did not reduce the mechanical properties. This was confirmed by investigations of gypsum lime mortars exposed outdoors for 13 years. The small amounts of thaumasite and ettringite were still found to be parts of the microstructure of the analysed mortar samples, but interestingly did not cause any evident decrease in mortar durability.

15. Practical guidance concerning thaumasite sulphate attack

Thaumasite sulphate attack is a complex chemical phenomenon, which has been addressed in this presentation. However, from the viewpoint of civil and structural engineers in particular the way to prevent (or at the very least minimise) such attack should be simple and straightforward. Prevention is always better than cure, so ensure that the concrete is well made and satisfies all necessary national and/or international standards required for cement, cement extender (where appropriate), fine aggregate, coarse aggregate and water for use in the concrete.

- Lower the water/cement ratio (or water/binder ratio with a suitable extended cement) as far as is possible, aided by a suitable superplasticiser (e.g. SMFC, SNFC, polycarboxylate or polyacrylate types) for maintaining good workability of the concrete mix. The low water/cement ratio coupled with employment of a superplasticiser in the mix are needed to help reduce permeability in order to avoid possible ingress of 'nasty' salts and their transportation by excess water through the concrete when it has hardened.
- Reduce permeability further either by using a suitable extended cement or a cement with additions of an appropriate extender, which will increase later hardening of the concrete by utilising some of the available water within the concrete. The best cement composition to use is normally Portland blastfurnace

Thaumasyt, jak już wspomniano powstaje w szczególnych warunkach i jego wzrost odgrywa specjalną rolę w korozji siarczanowej. Przeciwnie do tego, co podano w pracy (26) nie zachodzi konieczność obecności glinu w celu powstawania thaumasytu. W przeciwnym przypadku bezpośrednia droga jego powstawania nie mogłaby występować gdy stosuje się czyste substancje wyjściowe pozbawione glinu i powstałaby tylko droga poprzez woodfordyt. Obecność glinu może ułatwiać powstawanie thaumasytu przez drogę woodfordytową, która we względnym odniesieniu jest szybsza od drogi bezpośredniej, jednak w żadnej z nich glin w jakiegokolwiek formie nie jest ważnym prekursorem powstawania thaumasytu.

14. Występowanie thaumasytu w budowlach zabytkowych i podejmowane prace naprawcze

Raport GET może być także użytecznie wykorzystany w licznych przypadkach wykrycia thaumasytu w stwardniałych zaprawach i betonowych budowlach zabytkowych i w pracach naprawczych prowadzonych w takich budowlach. Pewne przypadki są opisane w artykułach (28-31). Okazuje się, że są one spowodowane niskimi temperaturami podczas licznych mroźnych zim, a zwykle towarzyszy mu ettringit.

Doświadczenie przeprowadzone przez Tescha i Middendorfa (32) objęły zaprawy gipsowo-wapienne przechowywane przez 90 dni i wykazały na podstawie badań fizycznych oraz chemiczno-mineralogicznych, że potencjał wzrostu thaumasytu sprowadza się do składu surowców, szczególnie wapna. W zaprawach gipsowo-wapiennych stosowanych do prac naprawczych znaleziono także małe ilości thaumasytu, jednak nie spowodowały one zmniejszenia właściwości mechanicznych. Zostało to potwierdzone badaniami zapraw gipsowo-wapiennych narażonych na wpływy atmosferyczne przez 13 lat. Zostało stwierdzone, że małe ilości thaumasytu i ettringitu były częścią mikrostruktury analizowanych próbek zaprawy, jednak, co było ciekawe, nie wywołały widocznego zmniejszenia trwałości zaprawy.

15. Praktyczne wskazówki dotyczące korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu

Korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu jest złożonym procesem chemicznym, który został omówiony w tej pracy. Jednak z punktu widzenia inżynierów budowlanych i konstruktorów w szczególności metody zapobiegania (lub co najmniej ograniczenia) takiej korozji powinny być proste i nieskomplikowane. Zapobieganie jest zawsze lepsze od naprawy, co wymaga poprawnego wykonania betonu spełniającego wszystkie niezbędne krajowe i międzynarodowe normy dotyczące stosowanego cementu, zamienników cementu (gdzie są pożądane), drobnego i grubego kruszywa oraz wody.

- Niski współczynnik wodno-cementowy (lub wodno-spoiwowy w przypadku stosowania zamienników cementu) jak to tylko jest

cement (e.g. CEM II/A-S) or Portland cement (CEM I) with suitable ggbs addition. Alternatively, Portland-fly ash cement (e.g. CEM II/B-V) or Portland cement (CEM I) with suitable pfa addition can be employed, provided that the pozzolanic reaction of the fly ash is already well underway so that it cannot act merely as a filler.

- EN 197-1 cements employed in structures should preferably not contain finely-divided limestone as a 'minor additional constituent' if there be any risk of thaumasite sulphate attack, since this limestone 'filler' can help to produce thaumasite at low temperatures below ca. 15°C.
- Remember that Portland limestone cements are not pozzolanic and limestone is not part of the cementitious binder content. As a precautionary measure they should not be utilised in structures where there is any risk of thaumasite being produced to a significant extent from the presence of the ground limestone as a 'minor additional constituent' in the cement.
- Reducing the levels of C_3S (alite) and C_3A (aluminate) in the Portland cement component as far as is practical or feasible could also be beneficial.
- Limestone aggregates have been used for many years in construction without detriment. Under conditions of thaumasite sulphate attack, some thaumasite has been found in the fines content of the aggregate and less so in the coarser fractions. As reported by the TEG (2) the situation is complex and there is normally only some risk when there is continual flowing water containing carbonates and/or CO_2 at low temperatures.
- Normally there should be no thaumasite sulphate attack if good quality concrete is made using approved standards and Codes of Practice and common sense prevails during the construction work. All the detrimental factors as discussed in the TEG Report (2) normally need to be present for such attack to become serious.
- For heavily contaminated construction sites where the risk of thaumasite sulphate attack might arise, it may be necessary to protect the concrete from the hostile environment by protection by bitumen coating or appropriate membranes. Extensive testing should be undertaken in advance as a precaution to check out this possibility.

After all, in Poland for instance, for several months of the year much concrete is exposed to temperatures below ca. 15°C, some risk factors are present, but thaumasite sulphate attack has to date very rarely been a problem. The reason for this is that widespread building of good quality concrete structures has ensured that 'nasty' detrimental salts (including sulphates and carbonates) do not penetrate into the concrete sufficiently to cause destructive phenomena. If bad concrete were to be produced, then practically all the detrimental effects of different 'attacks' would be present including thaumasite sulphate attack. Fortunately this 'pessimism scenario' does not appear to be around, but complacency must not arise. Avoidance by application of knowledge, good workmanship in design and construction, and common sense ought to ensure that thaumasite sulphate attack is at best non-existent and at worst minimal and readily repairable.

wskazane, przy wykorzystaniu odpowiednich superplastyfikatorów (na przykład sulfonowanych kondensatów melaninowych i naftalenowych, polikarboksylanów oraz poliakrylanów). Niski współczynnik wodno-cementowy w połączeniu ze stosowaniem superplastyfikatora w mieszance są konieczne w celu zmniejszenia przepuszczalności i zapobieganiu wnikaniu szkodliwych soli i ich transportowi przez nadmiar wody w stwardniałym betonie.

- Dalsze zmniejszenie przepuszczalności albo przez stosowanie odpowiedniego zamiennika cementu lub cementu z dodatkiem odpowiedniego zamiennika, co zwiększy udział późniejszych procesów twardnienia kosztem wykorzystania pewnej ilości dostępnej wody w betonie. Najlepszy rodzaj stosowanego cementu jest to zwykle cement portlandzki żuźlowy CEM II/A-S lub cement portlandzki CEM I z odpowiednim dodatkiem mielonego, wielopieczowego żuźla granulowanego. Zamiennie można także stosować cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V lub cement portlandzki CEM I z odpowiednim dodatkiem popiołu lotnego przy zapewnieniu przebiegu reakcji pucolanowej popiołu, tak aby ten ostatni nie odgrywał tylko roli wypełniacza.
- Zdefiniowane w EN 197-1 cementy nie powinny zawierać drobno zmielonego wapienia jako „ubocznego dodatku” jeżeli zachodzi pewne ryzyko korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu, ponieważ ten wypełniacz może ułatwić powstawanie thaumasytu w temperaturach niższych od 15°C.
- Trzeba pamiętać, że w cementach portlandzkich wapiennych nie zachodzą reakcje pucolanowe, a wapień nie stanowi części spoiwa cementowego. Zachowując ostrożność, nie powinno się ich stosować w konstrukcjach, w przypadku których zachodzi jakiegokolwiek ryzyko powstawania znaczniejszych ilości thaumasytu w związku z dodatkiem mielonego wapienia jako „ubocznego składnika cementu”.
- Zmniejszenie zawartości alitu i glinianu trójwapieniowego w cemencie portlandzkim, jak tylko jest to praktycznie możliwe, ma także korzystny wpływ.
- Kruszywa wapienne były z powodzeniem stosowane w budownictwie bez niekorzystnego działania. W warunkach korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu znaleziono pewne ilości thaumasytu w drobnej funkcji kruszywa i mniej w grubszej funkcji. Jak podaje GET (2) sytuacja jest złożona i występuje zwykle tylko pewne ryzyko w przypadku ciągłego przepływu wody zawierającej węglany lub CO₂ w obniżonych temperaturach.
- Zwykle nie powinna występować korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu, jeżeli mamy do czynienia z betonem dobrej jakości i zalecenia praktyczne i ogólne przeważały podczas betonowania. Wszystkie niekorzystne czynniki, które podaje Raport GET, muszą występować, aby taka korozja była poważniejsza.
- W przypadku uszkodzonej konstrukcji betonowej, w której występuje zagrożenie korozji siarczanowej z utworzeniem

16. Conclusions

TF and TSA should no longer be confused with the general terms thaumasite formation and thaumasite sulphate attack (*without capital letters*) that have been utilised for many years in the technical literature and are likely to continue to be employed.

Means of alleviating the negative effects of thaumasite attack are given, which include lowering water/cement ratios and permeability, reducing C₃S and C₃A contents of the cements involved and (now being implemented in the UK) amending Codes of Practice. There is therefore a sound basis to avoid or at least minimise any risk from thaumasite in concrete (and mortar).

The ‘Thaumasite Expert Group’ made an extensive study of the thaumasite problem in the UK, which subsequently led to greater national and international awareness of the situation and the consequent need to produce high quality concrete (or mortar) where the potential for thaumasite sulphate attack to arise is present. There has been a very encouraging surge in studying the ramifications of thaumasite sulphate attack in many countries, which augers well for positive awareness in future construction activity.

Thaumasite sulphate attack, which overall is a rare phenomenon, ought to be avoidable simply by continuing to design and build concrete structures with good quality workmanship for materials and procedures, which are backed up by good standards and codes of practice.

Literatura / References

1. J. Bensted: Thaumasite – Part 1: The route to current understanding. Cement-Wapno-Beton (in press).
2. Department of Environment, Transport and the Regions: The thaumasite form of sulphate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction. Report of the Thaumasite Expert Group, DETR, London (1999).
3. J. Bensted: Thaumasite – confusion surrounding the terms TF and TSA. Concrete 40, (9), 94 (2006).
4. N.J. Crammond: The thaumasite form of sulphate attack in the UK. Cement & Concrete Composites 25 (8), 809-818 (2003).
5. S. Hartshorn, J. Sharp and R.N. Swamy: Thaumasite formation in Portland limestone cement pastes. Cement and Concrete Research 29, 1331-1340 (1999).
6. P. Nixon and I. Longworth: Thaumasite Expert Group Report: Review after three years experience. Concrete 37, No. 4, 22-25 (2003).
7. Building Research Establishment: BRE Special Digest 1: Concrete in aggressive ground, 3rd Edition. CRC, London (2005).
8. British Cement Association: BCA Guide: Specifying concrete to BS EN 206-1/BS 8500: Concrete resistant to chemical attack. BCA, Crowthorne (2001).
9. British Standards Institution: BS 8500:2002: Concrete – Complementary British Standard to BS EN 206-1. Part 1: Method of specifying and guidance for the specifier. Part 2: Specification for constituent materials and concrete. BSI, London (2002).
10. J. Bensted: Thaumasite – three-year review. Concrete 37, No. 8, 7 (2003).

thaumasytu, może zachodzić konieczność zabezpieczenia betonu od kontaktu z otoczeniem poprzez pokrycie bitumami lub odpowiednimi membranami. Rozległe badania trzeba podejmować z wyprzedzeniem, aby zabezpieczyć się przed taką możliwością.

Równocześnie, na przykład w Polsce, przez szereg miesięcy w roku wiele konstrukcji betonowych jest wystawionych na temperatury niższe od 15°C, co stwarza pewne ryzyko, a jednak korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu do dnia dzisiejszego nie stanowiła problemu. Powodu tego stanu należy poszukiwać w tym, że dobrej jakości konstrukcje betonowe zabezpieczają je przed infiltracją szkodliwych soli (w tym siarczanów i węglanów) do betonu, co wyklucza wystąpienie szkodliwych procesów. Gdyby beton słabej jakości był produkowany, wówczas praktycznie wszystkie szkodliwe procesy różnych rodzajów korozji mogłyby występować, w tym także korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu. Na szczęście ten pesymistyczny scenariusz praktycznie nie występuje, jednak nie powinno to prowadzić do samozadowolenia. Opieranie się na wiedzy naukowej, dobrej fachowości w projektowaniu i konstrukcjach i logicznym podejściu powinny zabezpieczyć przed występowaniem korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu w najlepszym przypadku, lub jego minimalnej szkodliwości i łatwej naprawie w najgorszym.

16. Wnioski

Nie powinno się dłużej mylić TP i KST z ogólnymi pojęciami, a mianowicie powstawanie thaumasytu i korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu (bez dużych liter), które były używane w literaturze technicznej i będą prawdopodobnie dalej stosowane.

Podano metody uniknięcia ujemnego wpływu korozji thaumasytowej, które obejmują mały stosunek wody do cementu i przepuszczalności, zmniejszanie zawartości C_3S i C_3A w cementach i zaleceń praktycznych. Jest to więc dobra podstawa do uniknięcia ryzyka powstawania thaumasytu w betonie (i zaprawie).

Grupa ekspertów do spraw thaumasytu przeprowadziła rozległe studium problemu thaumasytu w Anglii, co wywołało większą narodową i międzynarodową troskę o potrzebę przestrzegania wysokiej jakości betonu (lub zaprawy), w przypadkach, w których może występować korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu. Było bardzo pozytywnym zjawiskiem analizowanie popularyzacji korozji siarczanowej z utworzeniem thaumasytu w wielu krajach, co dobrze prognozuje w zachowywaniu ostrożności w przyszłej działalności budowlanej.

Korozja siarczanowa z utworzeniem thaumasytu jest zwykle rzadkim zjawiskiem, a w celu jej uniknięcia powinna pociągnąć za sobą ciągłe projektowanie i realizację konstrukcji betonowych dobrej jakości odnośnie wykonawstwa i materiałów, co z kolei opiera się na dobrych normach i zaleceniach praktycznych.

11. S. Chladzynski: Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową. / Influence of lowered temperature on the sulphate corrosion resistance of cement mortars with mineral additions. *Cement-Wapno-Beton* No. 4, 204-214 (2005).
12. S. Chladzynski: Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na działanie wody morskiej. / Influence of lowered temperature on the seawater resistance of cement mortars with mineral additions. *Cement-Wapno-Beton* No. 5, 283-294 (2005).
13. I. Sims and S.A. Huntley: The thaumasite form of sulphate attack – breaking the rules. *Cement & Concrete Composites* 26, 837-844 (2004).
14. 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).
15. Q. Zhou, J. Hill, E.A. Byars, J.C. Cripps, C.J. Lynsdale and J.H. Sharp: The role of pH in thaumasite sulphate attack. *Cement and Concrete Research* 36 (1), 160-170 (2006).
16. J. Bensted: Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes. *Zement-Kalk-Gips International* 53 (12), 704-709 (2000).
17. 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).
18. J. Bensted and S.P. Varma: Studies of thaumasite – Part II. Silicates Industriels 39 (1), 11-19 (1974).
19. G. Bissert and F. Liebau: Die Kristallstruktur von monoklinem Siliziumphosphat SiP_2O_7AlIII . *Acta Crystallographica* 26B, 233-240 (1970).
20. F. Liebau: Zur Kristallchemie der sechsfach koordinierten Siliziums. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie* 94, 239-249 (1971).
21. H. Mayer: Die Kristallstruktur von $Si_5O(PO_4)_6$. *Monatshefte für Chemie* 105, 46-54 (1974).
22. T.L. Weeding, B.H.W.S. de Jong, W.S. Weeman and B.G. Aitken: Silicon coordination changes from 4-fold to 6-fold on devitrification of silicon phosphate glass. *Nature (London)* 318, 352-353 (1985).
23. W. Hinz: *Silicat-Lexikon*, p.794. VEB Akademie-Verlag, Berlin (1985).
24. J. Bensted: Problemi che si verificano nell'identificazione della thaumasite. / Problems arising in the identification of thaumasite. *Il Cemento* 74 (3), 81-90 (1977).
25. J.A. Ray: Things petrographic examination can and cannot do with concrete. Part 2. Some basics and guidelines. *Proceedings of the 22nd International Conference on Cement Microscopy*, Montreal, Quebec, Canada, 29 April to 4 May, 2000, pp. 65-78. International Cement Microscopy Association, Metropolis, Illinois, USA (2000).
26. S. Hartshorn: Thaumasite – a brief guide for engineers. *Concrete* 32 (8), 24-27 (1998).
27. J. Bensted: Direct, woodfordite and other possible formation routes. *Cement & Concrete Composites* 25, 873-877 (2003).
28. U. Ludwig and S. Mehr: Destruction of historic buildings by the formation of ettringite or thaumasite. *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, 1986, Vol. V, Communications, pp. 181-188. FINEP, Rio de Janeiro (1988).
29. G. Baronio and M. Berra: Alterazione di un calcestruzzo con formazione di thaumasite – analisi delle cause del degrado. / Concrete deterioration with the formation of thaumasite – analysis of the causes. *Il Cemento* 83 (3), 169-184 (1986).
30. M. Collepardi: Degradation and restoration of masonry walls of historic buildings. *Materials and Structures* 23, 81-102 (1990).
31. M. Collepardi: Thaumasite formation and deterioration in historic buildings. *Cement and Concrete Composites* 21 (2), 147-154 (1999).
32. V. Tesch and B. Middendorf: Occurrence of thaumasite in gypsum lime mortars for restoration. *Cement and Concrete Research* 36 (8), 1516-1522 (2006).