

## Thaumasyt - nieporozumienia towarzyszące tej fazie

## Thaumasite - misunderstandings surrounding this non-binder

### 1. Wstęp

Thaumasyt jest uwodnionym węglano-krzemiano-siarczanem wapnia, który został odkryty w Szwecji przez Nordenskiölda (1878). Nazwał on ten minerał thaumasytem w oparciu o grecki termin thaumázein (1) i myślał, że znaczy to „być zaskoczonym”, jednak w rzeczywistości była to pomyłka. Odpowiedni grecki rzeczownik znaczy thauma bowiem „cud” a nie „być zaskoczonym” (2). Minerał thaumasyt jest szczególnie znany z oktaedrycznej koordynacji grup OH<sup>-</sup> wokół kationów krzemu Si<sup>4+</sup>, co jest niezwykłą dla tego kationu konfiguracją (3). Thaumasyt nie ma wiążących właściwości niezależnie od warunków. W związku z tym, jeżeli fazy wiążące powstałe z alitu i belitu ulegną przemianom w thaumasyt w wyniku reakcji z udziałem wody, wówczas tracą te właściwości. Taka przemiana w przypadku cementu portlandzkiego powoduje niszczące zmiany w zaprawach i konstrukcjach betonowych.

Jak wiadomo thaumasyt powstaje w reakcji z wodnym roztworem kationów wapniowych z anionami węglanowymi (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), lub wodorowęglanowymi (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), siarczanowymi (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) i grupami OH<sup>-</sup> oraz z grupami krzemianowymi [Si(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, które tworzą się in situ wraz z przyłączaną wodą krystalizacyjną. Niska temperatura mniejsza od 15°C, a szczególnie w zakresie 0-5°C, która zwiększa rozpuszczalność krzemionki, nawet jeżeli jego poziom wyraża się w ppm. To wyjaśnia, dlaczego rozpuszczanie i strącanie może normalnie pochłonąć szereg lat. Jednak po dłuższym okresie następuje zarodkowanie fazy stałej, co wykazuje szczególnie duże zniszczenie struktury. Chemia thaumasytu jest dobrze udokumentowana w literaturze (4, 5).

### 2. Znaczenie koordynacji w chemii nieorganicznej

Krystalochemia jest często niedoceniana, gdyż wymaga wzięcia pod uwagę delokalizacji ładunków kationów i anionów (patrz rysunek 1). W chemii organicznej aromatyczność\* (pierścienie

\* Aromatyczność oznacza zespół cech strukturalnych oraz właściwości fizycznych i chemicznych, które w najbardziej typowy sposób występują w przypadku krzemu i jego pochodnych.

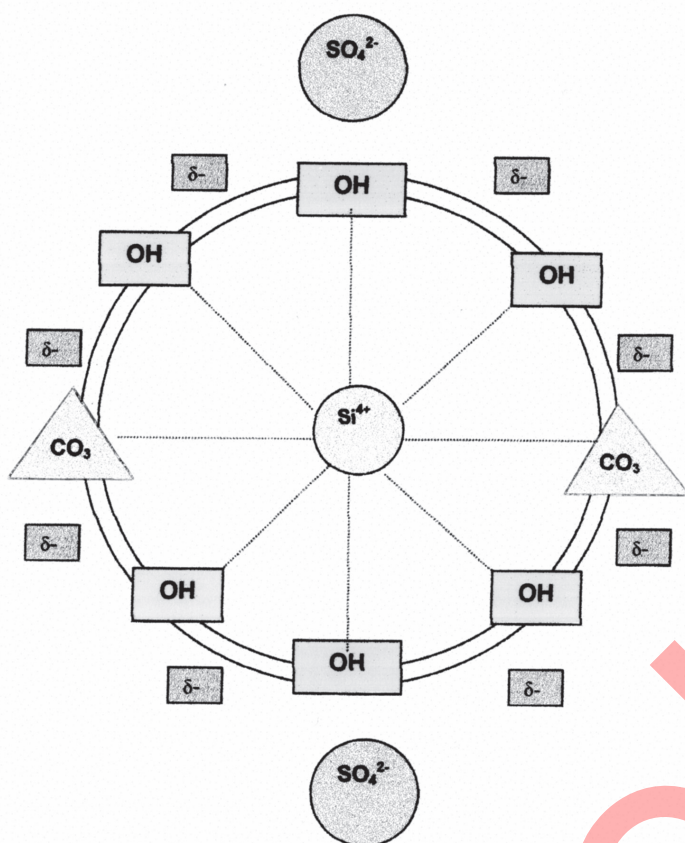
### 1. Introduction

Thaumasite is a calcium carbonate-silicate-sulphate-hydroxide-hydrate, first discovered by Nordenskiöld in Sweden (1878). He named this mineral thaumasite, after the Greek verb thaumázein (1), and thought that this verb meant 'to be surprised', but in fact this was not so. The relevant Greek noun thauma actually means 'miracle' but 'not surprised' (2). The mineral thaumasite is particularly noteworthy in having hydroxide OH<sup>-</sup> anions in the unexpected 6-coordination with silicon cations Si<sup>4+</sup>, which is an uncommon molecular configuration (3). Thaumasite has no binding properties whatsoever. So, if the binder phases of alite C<sub>3</sub>S and belite C<sub>2</sub>S are converted to thaumasite by their reactions with water, then the binding power is removed from these reactive silicates. Such removal of cementitious binding with Portland-based cements consequently allows deleterious behaviour to arise in mortars and concrete structures.

Thaumasite is known to form in excess water by chemical reactions of calcium cations (Ca<sup>2+</sup>) with carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), or bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), and hydroxide (OH<sup>-</sup>) anions, plus silicate octahedral units [Si(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> being formed in situ along with water of crystallisation (H<sub>2</sub>O). Low temperatures below 15°C, and particularly below around 0-5°C which aids silicate solubility even though the levels (in relative terms) are in the ppm (parts per million) categories. This explains why this dissolution and precipitation can normally take several years to initiate. However, at some long time intervals, nucleation causing solid state activity appears to be functioning as well, which can be particularly deleterious in structures. The basic chemistry of thaumasite being formed has been clearly documented in the technical literature (4, 5).

### 2. Importance of coordination chemistry for inorganic materials

Coordination chemistry is often neglected, where charge delocalisation of cations and anions needs to be considered. (See Fig. 1). With organic chemistry, aromaticity (benzene rings) and pseudo-aromaticity (many heterocyclic chemical compounds)



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie delokalizacji ładunku wywołane anionami OH<sup>-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 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

krzemowe) oraz pseudo-aromatyczność (wiele heterocyklicznych związków chemicznych) tworzą „obszary trwałości termodynamicznej” w zakresie wymaganych struktur.

Thaumasyt (szczególnie w niskich temperaturach) jest trwały aż do około 110-120°C (rysunek 1 podaje wykreślne przedstawienie delokalizacji ładunku w przypadku thaumasytu). Powyżej tej temperatury zachodzi gwałtowny rozkład prowadzący do powstania nieporządkowanej struktury znanej jako szkło thaumasytowe, w którym koordynacja krzemu wynosi 4 tleny a nie 6 jak można było tego oczekiwać (6).

Znacznie trudniej jest uzyskać thaumasyt w normalnej lub podwyższonej temperaturze, prawdopodobnie z uwagi na konieczność uzyskania wystarczająco trwałego stanu przejściowego o silnie spolaryzowanych kationach Si<sup>4+</sup>. Stosunkowo małe ilości thaumasytu uzyskali w temperaturze otoczenia Mróz i Małolepszy w Krakowie, w Polsce (7). Reakcje prowadzące do uzyskania thaumasytu, a obejmuje proces bezpośredni i poprzez „woodfordyt” zostały zbadane (8-11). Belka betonowa z cementu portlandzkiego, która ulega zniszczeniu w wyniku korozji z utworzeniem thaumasytu została pokazana na rysunku 2.

create ‘areas of thermodynamic stability’ within the structures involved. Thaumasite, (particularly at low temperatures, as mentioned above), when formed, is stable up to ca. 110-120°C. (Fig. 1 gives a diagrammatic representation of charge delocalisation with thaumasite). Above this temperature, decomposition takes place sharply to produce a disordered structure known as thaumasite-glass, in which the coordination of silicon by oxygen is 4 and not 6 as might have been ordinarily expected (6).

It is more difficult to produce thaumasite at ambient and elevated temperatures, presumably because of the need for achieving a sufficiently stable transition state of the highly polarising Si<sup>4+</sup> cations. Relatively small quantities of thaumasite have in fact been synthesised at ambient temperature by Mróz and Małolepszy in Kraków, Poland (7). The reactions that have led to thaumasite being formed simultaneously by both the direct and woodfordite routes have now been clearly established (8-11). A Portland cement concrete beam suffering from thaumasite sulphate attack is illustrated in Fig. 2.

## 2. Brief review of technical surveys on thaumasite

Two useful surveys have been carried out to date in the UK and in California. Thaumasite was mostly found below ca.15°C, but occasionally above this temperature (12, 13). The evidence shows a few instances of thaumasite being detected at ambient or higher temperatures. This can be understood from considerations of coordination chemistry. Such stability for thaumasite being formed at above ca.15°C is most likely to have resulted from the effects of pore pressures being present within the structures considered (14). Under these circumstances, the strongly polarising Si<sup>4+</sup> cations could therefore give rise to sufficient stabilisation to set up a “transition state intermediate” allowing 6-coordination of OH<sup>-</sup> anions to take place around a strongly polarising Si<sup>4+</sup> cation. The information contained in these two surveys could explain why there is a relative paucity of occasions where thaumasite is actually found at temperatures above ca. 15°C.

## 3. Confusion between thaumasite and carbonated ettringite

Some problems have arisen before now, concerning identification of thaumasite (15, 16). Differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and laser Raman spectroscopy, plus optical microscopy have all been utilised in the laboratory. DTA is normally characterised by a large endotherm at around 130-150°C at a heating rate of 10-20°C/minute similar to that of ettringite (15). The presence of carbonate impurities in ettringite during cement hydration, for instance, could obscure the occurrence of thaumasite.

At higher temperatures (ca. 110-120°C) thaumasite decomposes relatively sharply to form the amorphous thaumasite-glass and



Rys. 2. 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. 2. 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)

## 2. Krótki przegląd udokumentowanych przypadków powstania thaumasytu

Dwa ważne przypadki udokumentowanego występowania thaumasytu uzyskano w Wielkiej Brytanii i w Kanadzie. Tworzy on się przeważnie w temperaturze mniejszej od 15°C, lecz czasem powyżej tej temperatury (12, 13). Znalezione kilka przypadków jego powstawania w temperaturze 20°C lub wyższej. Można to wyjaśnić przy wykorzystaniu zasad krystalochemii. Powstawanie thaumasytu w temperaturze nieco wyższej od 15°C było związane prawdopodobnie z wpływem ciśnienia w porach, występującego w tych konstrukcjach betonowych (14). W tych warunkach ulegające łatwo polaryzacji kationy  $\text{Si}^{4+}$  mogły utworzyć trwałe „stan przejściowy”, umożliwiające utworzenie układu koordynacyjnego złożonego z sześciu anionów  $\text{OH}^-$  otaczających kation  $\text{Si}^{4+}$ . Informacje zawarte w tych dwóch inspekcjach pozwalają na wyjaśnienie przyczyn wyjątkowości powstawania thaumasytu w temperaturach nieco wyższych od 15°C.

## 3. Kłopoty z rozróżnieniem thaumasytu od ettringitu zawierającego jony $\text{CO}_3^{2-}$

Pewne problemy wyniknęły z ustaleniami obecności thaumasytu w materiałach budowlanych (15, 16). Stosowano szereg metod, a mianowicie: termiczną analizę różnicową, rentgenografię, spek-

stays in an amorphous state until devitrification takes place at high temperatures (small exotherm at ca. 700°C). Unfortunately, some confusion arose with the early thermal analysis work by Font-Altaba, where the heating rate was very high at 50°C/minute and this gave an endotherm at 207°C. Such a high heating rate was not really appropriate for comparisons with other minerals, since more data is available from the aforementioned 10-20°C/minute rate (15).

In contrast, decomposition of ettringite starts at around 50-60°C and often produces a 'collapsed lattice effect', which appears in XRD investigations. However, IR shows some residual glassy nature with broad sulphate bands being present up to 80-90°C (metaettringite) before full decomposition to Aft phases occurs at ca. 120-140°C (15, 16).

## 4. Techniques that are commonly employed for thaumasite investigations

X-ray diffraction has improved considerably in recent years in terms of better resolution and is probably the best instrument to check for confirmation of the presence of thaumasite, ettringite and gypsum both qualitatively and quantitatively (15). Infrared spectroscopy can be helpful for diagnosis of thaumasite, but can often have band overlaps from other minerals present. Moenke (17, 18) at VEB Carl Zeiss Jena, formerly in the German Democratic Republic, but now part of unified Germany. (Moenke assigned infrared wavebands in the regions 765-638  $\text{cm}^{-1}$  and 935-887  $\text{cm}^{-1}$  to the presence of  $\text{SiO}_6$  octahedra, as had been found previously in stishovite silica in the former Soviet Union (19). Laser Raman spectroscopy by Bensted at the time showed highly distorted  $\text{O}_h$  octahedra with no evidence whatsoever of any  $\text{SiO}_4$  groups being present (20) and verified the  $\text{SiO}_6$  basic structure for thaumasite.

The correctness of Moenke's interpretation of 6-coordination for silicon by oxygen (hydroxyl) in thaumasite was thus proven. This was a distinctive differentiation from the 6-coordination of aluminium by oxygen (hydroxyl) in the related mineral ettringite (20). Optical microscopy showed that thaumasite is optically uniaxial with negative elongation of the fibres and exhibits strong birefringence (refractive indices  $n_e$  1.470,  $n_o$  1.507) compared with significantly weaker birefringence for ettringite (refractive indices  $n_e$  1.458,  $n_o$  1.464) (15).

## 5. The ray qualitative test for thaumasite

The Ray spot test (21) is a simple qualitative method for indicating thaumasite in mortar or cement, when investigated by petrographic examination. The chemical reagent Alizarin Red-S stains thaumasite pink-to-red and effervesces (indicative of carbonate). The reagent stains ettringite a brilliant orange colour. Both calcium hydroxide and calcium carbonate are stained red to red-purple. The Ray test has proven to be a useful supplementary laboratory procedure to X-ray diffraction for detecting thaumasite in deteriorated mortar or concrete.

troskopię w podczerwieni i spektroskopię ramanowską, a także mikroskopię optyczną. Krzywa DTA thaumasytu wyróżnia się dużym pikiem endotermicznym w zakresie 130-150°C przy szybkości ogrzewania od 10-20°C/minutę, podobnym do występującego w przypadku ettringitu (15). Ettringit z domieszką węglanową może utrudnić wykrycie występowania thaumasytu.

W zakresie temperatur od 110°C do 120°C thaumasyt ulega szybkiemu rozkładowi z utworzeniem bezpostaciowego szkła thaumasytowego i faza ta utrzymuje się aż do dewitryfikacji, która zachodzi w temperaturze około 700°C i daje mały pik egzotermiczny. Jest pewien problem związany z badaniami Font-Altaby, który stosował dużą szybkość wzrostu temperatury, wynoszącą 50°C/minutę i uzyskał pik endotermiczny w 207°C. Tak duża szybkość grzania uniemożliwiała porównanie z innymi fazami, w związku z tym należy raczej uwzględniać podane wyniki odnoszące się do szybkości 10-20°C/minutę (15).

W odróżnieniu od tych danych rozkład ettringitu rozpoczyna się od około 50-60°C i często powoduje rozpad sieci krystalicznej, co potwierdzono w badaniach rentgenograficznych. Jednak spektroskopia w podczerwieni wykazała pozostałość bezpostaciową o charakterystycznym paśmie utrzymującym się do 80-90°C (metaettringit) przed pełnym rozkładem w zakresie 120-140°C (15, 16).

#### 4. Metody powszechnie stosowane w badaniach thaumasytu

Znaczny rozwój rentgenografii w ostatnich latach, szczególnie w zakresie lepszej rozdzielczości, jest prawdopodobnie najlepszą metodą instrumentalną do wykazania obecności thaumasytu, ettringitu oraz gipsu tak jakościowo jak i ilościowo (15). Także spektroskopia w podczerwieni może być przydatna do wykrywania thaumasytu, jednak często zachodzi nakładanie się pasm innych faz. Moenke (17, 18) stosował do badania thaumasytu za pomocą podczerwieni pasma w zakresie 765-638 cm<sup>-1</sup> i 935-887 cm<sup>-1</sup> dotyczące oktaedrów SiO<sub>6</sub>, które uprzednio zostały wykryte w stiszowicie (19). Spektroskopia ramanowska użyta przez Binsteda wykazała występowanie nieuporządkowanych oktaedrów O<sub>4</sub> przy braku tetraedrów SiO<sub>4</sub> (20) i potwierdziła, że podstawowym elementem struktury thaumasytu są aniony SiO<sub>6</sub>.

Potwierdzono więc znalezioną przez Moenkego oktaedryczną koordynację krzemu z grupami hydroksylowymi w thaumasycie. Stanowi to wyraźne rozróżnienie w stosunku do ettringitu, w którym koordynację sześć ma glin otoczony grupami OH<sup>-</sup> (20). Mikroskopia optyczna wykazała, że thaumasyt jest jednoosiowy i jego włókniste kryształy mają dużą dwójłomność (współczynniki załamania n<sub>e</sub> 1,470, n<sub>o</sub> 1,507) w porównaniu do znacznie mniejszej dwójłomności ettringitu (współczynniki załamania światła n<sub>e</sub> 1,458, n<sub>o</sub> 1,464) (15).

## 6. The thaumasite expert group (TEG) report

In response to extensive thaumasite sulphate attack having been found in the Gloucestershire section of the M5 Birmingham-to-Exeter motorway within the UK in the 1990s, particularly on the motorway bridge decks, urgent investigations were set up under the guise of the then UK government ministry Department of the Environment, Transport and Rural Affairs (DETR). The TEG Report findings were made public in January 1999 (22) and short follow-up reviews dealt with additional developments over the ensuing months. The Report encompassed risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction. Welcomed assurance was offered that the number of structures in the UK potentially subject to deleterious thaumasite sulphate attack was relatively small. This Report, although published in the UK was in fact widely made use of in numerous other countries, where thaumasite had been subsequently found in mortars and concretes in construction works.

The use of the terms TF (Thaumasite Formation) and TSA (Thaumasite Sulphate Attack) in the TEG report has, unfortunately caused some confusion in a number of technical investigations (23). These definitions given below were as follows:

- TF: thaumasite may ... be 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.

It is important to realise that there is no scientific basis whatsoever to the terms TF and TSA. These terms are simply engineering conveniences and are nothing to do with chemical phase changes as such. TF does not 'convert' into TSA, because it is the same technical reaction taking place with the advent of thaumasite and is not a different chemical reaction. For TF the reaction has merely demonstrated that there has not been sufficient water to sustain the thaumasite-forming reaction in given circumstances.

The TEG Report basically meant that the capital letters TF and TSA should only be used when the TEG definitions are being employed. After all, TF is a form of thaumasite sulphate attack and TSA is also thaumasite formation! The more general terms long since been employed in the technical literature as thaumasite formation and thaumasite sulphate attack are still very commonly utilised for such formation and attack (large, medium or small). They should not to be confused with the specific TEG nomenclature. This general terminology, utilised for many years, is not likely to disappear and needs to be suitably acknowledged by engineers and scientists working in the field (5, 23).

## 7. The germanate analogue of thaumasite

The germanate analogue of thaumasite has been discovered as the rare mineral carraraite (or germano-thaumasite), which was characterised by Merlino and Orlandi in 2001 (24). Carraraite has a basic chemical formulation of CaGeO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O or

## 5. Jakościowa metoda wykrywania thaumasytu Ray'a

Metoda punktowa Ray'a (21) jest prostym jakościowym sposobem wykrywania thaumasytu w zaprawach lub betonach, przy stosowaniu petrograficznego badania. Chemiczny reagent Alizarin Czerwony-S zabarwia thaumasyt na różowo aż do czerwonego odcienia z objawami spienienia, co świadczy o obecności jonów węglanowych. Natomiast ten reagent zabarwia ettringit na jaskrawy kolor pomarańczowy. Tak wodorotlenek jak i węglan wapnia zabarwiają na kolor czerwony do purpurowego. Stwierdzono, że metoda Ray'a jest przydatna jako laboratoryjne uzupełnienie stosowanej rentgenografii do wykrywania thaumasytu w zniszczonych zaprawach lub betonach.

## 6. Raport grupy ekspertów dotyczący thaumasytu

W związku ze znaczną korozją siarczanową z utworzeniem thaumasytu, wykrytą w Gloucestershire na odcinku autostrady M5 Birmingham-Exeter w Wielkiej Brytanii w roku 1990, obejmującą szczególnie nawierzchnię mostową, podjęto pilne badania pod auspicjami ówczesnego Ministerstwa, Departamentu Środowiska, Transportu i Rolnictwa. Raport został podany do publicznej wiadomości w styczniu 1999 roku (22), a krótkie następne doniesienia obejmowały dodatkowe uzupełniające badania z późniejszych miesięcy. Raport obejmował zagrożenia, diagnozę, prace naprawcze i wytyczne dotyczące nowych budowli. Równocześnie zapewniono, że liczba budowli w Wielkiej Brytanii potencjalnie zagrożonych niszczącą thaumasytową korozją siarczanową jest stosunkowo mała. Ten Raport, pomimo ogłoszenia tylko w Wielkiej Brytanii został wykorzystany w wielu innych krajach, w których następnie znaleziono thaumasyt w zaprawach i betonach w różnych budowlach.

Zastosowanie wyrażeń skrótowych TF (powstawanie thaumasytu) i TSA (thaumasytowa korozja siarczanowa) w Raporcie grupy ekspertów, spowodował pewne nieporozumienia w szeregu pracach technicznych (23). Skróty te można określić następująco:

- TF: thaumasyt może wypełniać występujące wcześniej pustki i rysy, bez równoczesnego powodowania uszkodzeń konstrukcji.
- TSA: występuje znaczne zniszczenie matrycy w betonie lub zaprawie jako wynik zastąpienia hydratów powstałych z cementu przez thaumasyt.

Trzeba podkreślić, że brak jest naukowej podstawy dla terminów TF i TSA. Są one tylko dogodne dla inżynierów i nie mają nic wspólnego z chemicznymi zmianami. TF nie można zamienić na TSA ponieważ są to te same procesy rozpoczynające powstawanie thaumasytu i identyczne reakcje chemiczne.

Nie powinny one być rozpowszechniane należą bowiem do specjalnej nomenklatury zawartej w Raporcie. Ta ogólna terminologia, stosowana poprawnie od szeregu lat, nie zaniknie, jednak powinna

$\text{Ca}_6[\text{Ge}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . This is a hexagonal prism-type structure, which has been reported as a white powder. The carraraite mineral was found in a vitreous state within marble quarries in the Carrara Basin of the Apuan Alps in Tuscany, Italy (24). Not surprisingly, carraraite has strong similarities with thaumasite, having at least some solid solution with the latter and also almost identical birefringence properties (with refractive indices of  $n_o$  1.479 and  $n_e$  1.509). Not surprisingly, carraraite is a non-binder, unlike the binder phase known as calcium germanate hydrate (C-G-H) that forms hydraulically from the hydration of tricalcium germanate ( $\text{C}_3\text{G}$ ) and dicalcium germanate ( $\text{C}_2\text{G}$ ) (25).

## 8. Birunite – a mineral related to thaumasite?

Birunite was classified as a new mineral of the thaumasite group as long ago as 1957 within the Kurgashinkin mineral deposits in Uzbekistan (26). This very rare mineral was named after Abu Raihan al Biruni (973-1048), a great scientist and scholar of the ancient Persian Empire, who has been regarded as the 'Father of Geology'. Birunite has an orthorhombic structure with a hardness of 2 and is optically biaxial, with refractive indices of 1.527 and 1.531. The formulation of birunite is given as  $8.5\text{CaSiO}_3 \cdot 8.5\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . At least, birunite might possibly contain some of its silicon content as having 6-coordination with hydroxyl ions in the structure, such as:  $\text{Ca}_{34}\text{H}_{34}[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{SiO}_4)_{13}(\text{CO}_3)_{17}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ . However, unlike thaumasite, birunite has not so far been satisfactorily proven to exist as a deleterious product in mortars and concrete structures. Also to date, birunite seems not yet to have undergone synthesis in the laboratory. No instances of birunite appear to have been fully investigated and confirmed outside of the Kurgashinken deposit, wherein numerous discoveries have been found within this particular deposit, since the original mineral was first discovered by Badalov and Golovanov in Uzbekistan (26).

## 9. Influence of alumina/aluminate

The presence of alumina or aluminate, contrary to what has been said in some of the technical literature, is not per se essential at all for thaumasite to arise (27). Extensive investigations (6, 8) were undertaken in the former Blue Circle cement laboratories at Greenhithe UK, with around 270 experiments carried out in test tubes at 2-5°C by Bensted and Varma over the period 1968-1974. The presence of alumina/ aluminate increased the rate of thaumasite formation to a slight extent, but importantly its absence did not stop the thaumasite-forming reaction from producing this non-binder in experiments carried out at the time.

## 10. Expansive capacity of thaumasite

The expansive capacity of thaumasite formed from ettringite (via the woodfordite route) is much less than the volumetric expansion of ettringite. In experiments performed at the University of Ghent

być poprawnie rozumiana przez inżynierów i naukowców pracujących na tym polu (5, 23).

## 7. Analog germanianowy thaumasytu

Germanianowy analog thaumasytu jest rzadkim minerałem karrarait (thaumasyt germanianowy) opisanym przez Merlino i Orlandiego w 2001 (24). Karrarait ma wzór  $\text{CaGeO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  lub strukturalny  $\text{Ca}_6[\text{Ge}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Ma on symetrię heksagonalną (graniastosłup), a występuje w formie proszku. Minerale ten znaleziono w stanie szklistym w kamieniołomie w marglu w zagłębiu Carrara w Toskanii, w Alpach Włoskich (24). Nie jest to zaskoczeniem, że karrarait wykazuje znaczne podobieństwo do thaumasytu, tworząc w nim roztwory stałe, a także mając prawie taką samą dwójtomność (współczynniki załamania  $n_o$ , 1,479,  $n_e$ , 1,509). Nie jest także zaskoczeniem, że karrarait nie ma właściwości wiążących, w odróżnieniu od fazy wiążącej znanej jako uwodniony germanian wapniowy (C-G-H), który powstaje jako produkt hydratacji germanianu trójwapniowego lub dwuwapniowego (25).

## 8. Birunit, czy jest to minerał identyczny z thaumasytem?

Birunit został zaliczony do minerałów grupy thaumasytu dawno temu w roku 1957, kiedy został znaleziony w Kurgaszyńskim złożu mineralnym w Uzbekistanie (26). Ten bardzo rzadko występujący minerał otrzymał nazwę po Abu Rajanie al Biruni (973-1048) wielkim naukowcu i nauczycielu z królestwa perskiego, którego uważano za „Ojca geologii”. Birunit ma symetrię ortorombową, twardość 2 i jest optycznie dwuosiowy, o współczynnikach załamania światła 1,527 i 1,531. Stosunki molowe składników birunitu są  $8.5\text{CaSiO}_3 \cdot 8.5\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Birunit zawiera prawdopodobnie w swej strukturze pewną część krzemu o koordynacji 6 z jonami tleno-wodorowymi:  $\text{Ca}_{34}\text{H}_{34}[\text{Si}(\text{OH})_6]_2[\text{SiO}_4]_{13}(\text{CO}_3)_{17}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Jednak w odróżnieniu od thaumasytu, nie stwierdzono występowania birunitu w zniszczonych konstrukcjach betonowych. Również do chwili obecnej nie udało się uzyskać birunitu w laboratorium. Nie znaleziono birunitu poza Kurgaszyńskiem, natomiast w tym złożu potwierdzono liczne przypadki jego występowania od czasu odkrycia tego minerału przez Badalowa i Golowanowa (26).

## 9. Wpływ glinu lub glinianów

Obecność glinu lub glinianów, przeciwnie do stwierdzeń w literaturze technicznej, nie jest typowa dla thaumasytu (27). Szczegółowe badania (6, 8), które obejmowały 270 doświadczeń (w temperaturze 2-5°C), Bensted i Varma prowadzili w byłych laboratoriach Blue Circle w Greenhithe w Anglii w latach 1968-1974. Obecność glinu lub glinianów zwiększała nieznacznie szybkość powstawania thaumasytu, jednak ich brak nie wstrzymywał reakcji jego syntezy.

in Belgium, thaumasite only occupied around 45% of the ettringite volume it had been derived from (28, 29). The non-binding nature of thaumasite is normally more important than its expansive capability. Unfortunately, notwithstanding this Technical Report was very useful, not many people did not see this particular and interesting Dutch language work on the subject of thaumasite that has a small circulation!

## 11. Short service life for concrete design

Thaumasite can surprisingly have a positive application in designing concrete with short service life by utilising the formation of thaumasite. This has been usefully employed in the Norwegian Sector of the North Sea by Oilfield Reserves beneath the seabed (30). These are often detected by shooting electromagnetic waves from a ship and recording the reflected signal with sensors across the seabed. The sensors are strapped to concrete anchors for sinking them in a stable manner so as to stabilise them at the seabed. When the survey is finished, the detectors are released remotely and floated to the surface where they are picked up. This situation leaves behind the plate-shaped concrete anchor, which could foul fishing fleet trawlers. Concrete anchors are built with formulations for instigating thaumasite formation that would last only for a few months before fully disintegrating to sand and gravel. As a result, such self-destructing concrete is actually environmentally friendly in practice (30).

## 12. Progressive equilibrium approach

Formation of thaumasite was investigated by a progressive equilibrium approach (PEA) carried out in Switzerland (31). This simulated experimentally the conditions of various levels of sulphate uptake in hardened cement pastes. The equilibrium composition of the pore solution and the solid phases should be approached after an interaction time of at least several months. Cement pastes were analysed by XRD and  $^{29}\text{Si}$  CPMAS NMR, whilst the solutions were analysed for Na, K and Ca hydroxide, sulphate and carbonate. Results showed that thaumasite formation was favoured at low temperatures (8°C) as well as by higher sulphate concentrations of 10-20% mass  $\text{SO}_4^{2-}$  by mass of cement paste and high pH values in the presence of calcite. Analytical results were compared with the results of thermodynamic modelling. Thaumasite was identified in samples where 5% and 25% limestone were present with both low and high  $\text{C}_3\text{A}$  contents. Ettringite, calcite and gypsum were generally identified besides thaumasite. Equilibrium conditions had not been reached after 9 months of indicating that thaumasite occurred slowly as a deterioration product. Small amounts of carbonate gave rise to both hemicarbonates and monosulphate as stable AFm phases, which had caused thaumasite to appear. Secondary gypsum had also initially formed later as a source of sulphate for the slow precipitation of additional thaumasite (31).

## 10. Zdolność ekspansji thaumasytu

Zdolność do rozszerzania thaumasytu utworzonego z ettringitu (droga „woodfordytowa”) jest znacznie mniejsza niż ekspansja ettringitu. W doświadczeniach przeprowadzonych na Ghent w Belgii, stwierdzono, że thaumasyt zajmował około 45% objętości ettringitu (28, 29). Brak właściwości wiążących thaumasytu ma znacznie większe znaczenie niż jego zdolność do pęcznienia. Niestety ten ważny raport w języku holenderskim dotyczący thaumasytu miał bardzo mały zasięg.

## 11. Projektowanie betonu o krótkiej przydatności

Niespodziewanie thaumasyt może znaleźć zastosowanie w przypadku betonów o krótkim okresie eksploatacyjnym, przy wykorzystaniu powstawania tej fazy. Zostało to wykorzystane w norweskim sektorze na Morzu Północnym przez Oilfield Reserves do prac na dnie morskim (30). Można je prowadzić za pomocą fal elektromagnetycznych wysyłanych z okrętu i odbioru przez czujniki odbitego od morskiego dna sygnału. Czujniki są przymocowane do betonowych kotew w sposób trwały na dnie morskim. Po zakończeniu tych obserwacji wykrywacze zostają zdalnie zwolnione i wypływają na powierzchnię gdzie są zbierane. W tej sytuacji na dnie pozostają kotwy betonowe, które mogą uszkodzić traulery rybackie. Z tego względu kotwy wykonuje się z betonu o składzie prowadzącym do powstania thaumasytu w ciągu kilku miesięcy, co pociąga za sobą rozpad kotew na piasek i kruszywo. Taki samo-rozpadający się beton jest równocześnie przyjazny dla środowiska (30).

## 12. Stopniowe zbliżanie się do równowagi

W Szwajcarii przeprowadzono badania powstawania thaumasytu z zastosowaniem metody stopniowego zbliżania się do równowagi (31). Symuluje to doświadczalnie warunki stopniowego wnikania siarczanów do stwardniałego zaczynu cementowego. Osiągnięcie przez roztwór w porach składu równowagowego w stosunku do faz stałych, wymagało czasu wzajemnego oddziaływania trwającego co najmniej szereg miesięcy. Zaczyn cementowy badano za pomocą rentgenografii oraz magnetycznego rezonansu jądrowego krzemu  $^{29}\text{Si}$ , natomiast w roztworze oznaczano wodorotlenki Na, K i Ca, siarczany i węglany. Wyniki pokazały że korzystne warunki dla powstawania thaumasytu występują w niskiej temperaturze ( $8^{\circ}\text{C}$ ), dużego stężenia siarczanów wynoszącego 10-20% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  w zaczynie cementowym i wysokiego pH oraz obecności kalcytu. Wyniki analiz porównano z modelem termodynamicznym. Występowanie thaumasytu zostało stwierdzone w próbkach zawierających 5% i 25% wapienia i to przy małym i dużym udziale  $\text{C}_3\text{A}$ . Oprócz thaumasytu, zawsze stwierdzano obecność ettringitu, kalcytu i gipsu. Warunki równowagi nie zostały osiągnięte po 9 miesiącach, co wskazuje na powolne powstawanie thaumasytu, jako produktu zniszczenia zaczynu. Małe ilości węgla prowadziły do powstania  $\text{C}_3\text{A}\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  i monosiarczanu jako trwałych faz AFm, co pociągało za sobą tworzenie thaumasytu. Powstawał

## 13. Preventive measures with thaumasite

Formation of thaumasite can be minimised or hopefully prevented thus:

- 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 excess water.
- Reduce permeability of the concrete or mortar with suitable slags or pozzolans in the mixes, as in the European standard for common cements EN 197-1 (32).
- Seek to reduce the alite  $\text{C}_3\text{S}$  and aluminate  $\text{C}_3\text{A}$  contents in the Portland cement phases as far as is practicable or feasible.
- Use the latest updated Codes of Practice for concretes or mortars that may be at risk from unwanted thaumasite-containing sulphated environments.

## 14. Conclusions

The considerable amount of research carried out from the 1990s onwards has had a beneficial effect upon construction activity from the viewpoint of seeking to remove any likelihood of thaumasite forming and thereby causing deleterious chemical reactions. The emphasis has been put upon producing good quality concrete and mortar, which means that the undesirable non-binder thaumasite should not be formed during building work above, at and below ground levels. Previously, thaumasite had unfortunately become confused with carbonated ettringite in concrete and mortar. Fortunately, modern instrumental techniques like X-ray diffraction (XRD) and nuclear magnetic resonance (NMR), with back-up from Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), laser Raman spectroscopy and thermal analysis methods have been very valuable for dealing with situations where there are risks that thaumasite could be formed. Thaumasite sulphate attack, which is actually a rare form of sulphate attack in practice, is much better understood today, so this unwanted phenomenon ought not to be produced during proper construction activity.

## Literatura / References

1. 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).
2. G. Manos and G. Photiadis: 'Thauma'. {'Miracle'}. UCL. (2010).
3. J. Bensted, S.P. Varma: Silicaten met silicium in zes-coördinatie met zuurstof. Klei en Keramiek, **23**, 4, 66-69 (1973).
4. J. Bensted: Thaumasyt – Część 1: Droga do powszechnie przyjętego zrozumienia. / Thaumasite – Part 1: The route to current understanding. Cement Wapno Beton, **74**, 4, 165-178 (2007).
5. J. Bensted: 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 Report'. Cement Wapno Beton, **74**, 5, 248-260 (2007).

także początkowo wtórny gips jako źródło siarczanów dla wolnego strącania dodatkowej ilości thaumasytu (31).

### 13. Zapobieganie powstawaniu thaumasytu

Powstawanie thaumasytu można ograniczyć lub całkowicie wyeliminować stosując następujące metody:

- Mały stosunek w/c, który przy stosowaniu superplastyfikatorów pozwala uzyskać dobrą urabialność betonu co zmniejsza wewnętrzny transport jonów w stwardniałym kompozycie, w porównaniu z większą zawartością wody.
- Zmniejszenie przepuszczalności betonu przez dodatek żużli lub pucolan w mieszance, co zawarte jest w normie EN 197-1, obejmującej cementy powszechnego stosowania.
- Zmniejszenie zawartości alitu i C<sub>3</sub>A w cemencie portlandzkim w takim stopniu jak to jest możliwe.
- Przestrzeganie zasad podanych w przepisach technicznych dla betonów i zapraw, które mogą być narażone na możliwość powstawania thaumasytu z uwagi na eksploatację w środowisku zawierającym siarczan.

### 14. Wnioski

Znaczna ilość badań podjętych po 1990 roku miała korzystny wpływ na prace budowlane z punktu widzenia usunięcia zagrożenia powstawaniem thaumasytu i związanych z tym reakcji chemicznych prowadzących do zniszczenia betonu. Położono nacisk na wytwarzanie dobrej jakości betonów i zapraw, co wyklucza zagrożenie powstawaniem thaumasytu, nawet w konstrukcjach podziemnych. Wcześniej thaumasyt mylono z roztworem stałym węgla wapniowego w ettringicie. Jednak obecnie udoskonalone instrumentalne metody badań, a szczególnie rentgenografia, magnetyczny rezonans jądrowy oraz furierowska i ramanowska analiza spektralna w podczerwieni oraz DTA pozwalają na wykrycie zagrożenia powstawaniem thaumasytu. Korozja siarczanowa z powstawaniem thaumasytu jest obecnie rzadko występującym przypadkiem a ponadto znacznie lepiej poznanym rodzajem korozji i nie powinna występować w betonach w prawidłowo przeprowadzonych pracach budowlanych.

6. J. Bensted, S.P. Varma: Studies of thaumasite – Part II. Silicates Industrials, **39**, 2, 11-19 (1974).
7. J. Malolepszy, R. Mróz: Warunki powstowania thaumasytu. / Conditions of thaumasite formation. Cement Wapno Beton, **73**, 2, 93-101 (2006).
8. J. Bensted: Thaumasite – background and nature in cements, mortars and concretes. Cement and Concrete Composites, **21**, 117-121 (1999).
9. J. Bensted: Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes. Zement-Kalk-Gips, **53**, 12, 704-709 (2000).
10. J. Bensted: Direct, Woodfordite and other possible formation routes. Cement and Concrete Composites, **25**, 8, 873-877 (2003).
11. W. Hinz: Silicat-Lexikon, p. 794. VEB Akademie-Verlag, Berlin 1985.
12. S. Diamond: Thaumasite in Orange County, Southern California: an inquiry into the effect of low temperature. Cement and Concrete Composites, **25**, 1161-1164 (2003).
13. I. Sims, S.A. Huntley: The thaumasite form of sulphate attack – breaking the rules? Cement and Concrete Composites, **26**, 837-844 (2004).
14. G.A. Novak, A.A. Colville: Efflorescent mineral assemblages associated with cracked and degraded residential concrete foundations in Southern California. Cement and Concrete Research, **19**, 1-6 (1989).
15. J. Bensted: Problemi che si verificano nell'identificazione della thaumasite. / Problems in the identification of thaumasite. Il Cemento, **74**, 3, 81-90 (1977).
16. J. Bensted: Thaumasite – un prodotto di deterioramento delle strutture di cemento indurito. / Thaumasite – A deterioration product of hardened concrete structures. Il Cemento, **85**, 1, 3-10 (1988).
17. H. Moenke: Ein weiteres Mineral mit Silizium in 6-er Koordination: Thaumasite. Naturwissenschaften, **51**, 10, 239 (1964).
18. H. Moenke: Mineralspektren II, Tafel 6.164. VEB Akademie-Verlag, Berlin (1966).
19. D. Stöffler, J. Arndt: Coesit und Stishovit– Höchstmodifikationen des Siliciumdioxids. Naturwissenschaften, **56**, 3, 100-109 (1969).
20. J. Bensted: Uses of Raman spectroscopy in cement chemistry. Journal of the American Ceramic Society, **59**, 3-4, 140-143 (1976).
21. J.A. Ray: Things petrographic examination can and cannot do with concrete. Part 2. Some basics and guidelines. Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Conference on Cement Microscopy, Montreal, Quebec, Canada, 29 April – 4 May 2000, pp. 65-78. International Cement Microscopy Association, Metropolis, Illinois, USA 2000.
22. 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.
23. J. Bensted: Thaumasite – confusion surrounding the terms TF and TSA. Concrete, **40**, 94 (2006).
24. S. Merlino, P. Orlandi: Carraraite and zaccagnite – two new materials from the Carrara marble quarries, their chemical compositions, physical properties and structural features. American Mineralogist, **86**, 1293-1301 (2001).
25. J. Bensted: Calcium germanates and their hydraulicity. / Germaniani wapniowe i ich własności hydrauliczne. Cement Wapno Beton, **69**, 1, 8-14 (2002).
26. S.T. Badalov, I.M. Golovanov: Birunite – a new mineral of the thaumasite group (in Russian). Doklady Akademiyi Nauk Uzbekistan SSR, **12**, 17-21 (1957).
27. S. Hartshorn: Thaumasite – a brief guide for engineers. Concrete, **32**, 8, 24-27 (1998).



28. L. De Ceukelaire: Ettringiet, thaumasiet en ... kweethetniet. Cement (Amsterdam) No. 5, 30-33 (1990).
29. L. De Ceukelaire: Mineralogie van beton in verband met verweringsverschijnselen. Doctoraatthesis, Rijksuniversiteit Gent, Ghent, Belgium 1989.
30. H. Justnes, K.I. Johansen: Designing concrete with short service life utilising thaumasite. *Advances in Applied Ceramics*, **109**, 5, 303-307 (2010).
31. T. Schmidt, B. Lothenbach, K.L. Scrivener, M. Romer, D. Renttsch, R. Figi: Conditions for thaumasite formation. 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, p. 12, Montreal, Quebec, Canada 8-13 July 2007.
32. Comité Européen de Normalisation: EN 197-1: Common cements. GEN, Brussels 2000.

Estelair