

## Ograniczenie ekspansji betonu spowodowanej reakcją alkaliów z kruszywem przez dodatek zeolitu

### Limitation of the effects at alkali-aggregate reaction in concrete by the addition of zeolite

#### 1. Wprowadzenie

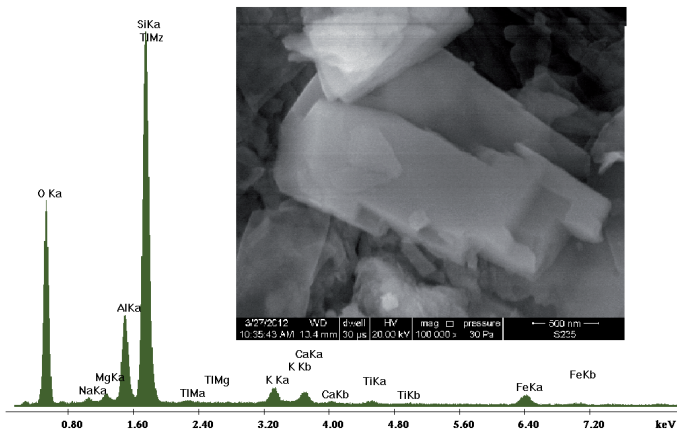
Jednym z rodzajów naturalnych kruszyw, stosowanych do produkcji betonu są żwiry. W porównywaniu z innymi kruszywami naturalnymi, uzyskanymi metodą kruszenia różnych rodzajów skał, żwiry w zasadzie nie potrzebują obróbki mechanicznej przed ich zastosowaniem do produkcji betonu. Dzięki temu są tanie i zmniejszają koszty produkcji betonu. Popularne żwiry polodowcowe cechuje zwykle złożony skład petrograficzny i mineralny. Niektóre z tych składników mogą reagować z wodorotlenkami alkaliów, zawartymi w roztworze porach betonu (1). Jako reaktywne formy krzemionki wymienia się opal, kwaśne szkło wulkaniczne, trydymit, krystobalit, chalcedon i krypto-kryształiczny kwarc (2, 3). Każda z tych form  $\text{SiO}_2$  ma inną reaktywność. Różna reaktywność tych minerałów ma wpływ na szybkość reakcji z wodorotlenkami alkaliów. Wyróżnia się kruszywa szybko reagujące z tymi wodorotlenkami (ze skał piroklastycznych oraz klastycznych, chemicznych i biochemicznych skał osadowych) oraz kruszywa wolno reagujące (ze skał plutonicznych i metamorficznych) (4 - 6).

Zapobieganie wystąpieniu reakcji alkaliów z kruszywem w betonie ma duże znaczenie, a polega ono na zastosowaniu odpowiedniego cementu, lub dodatków mineralnych, do produkcji betonu. Taka metoda wyeliminowania procesów powodujących wewnętrzną korozję betonu jest korzystna, gdyż zwiększa rodzaje kruszyw, które można wykorzystać do wytwarzania betonu. Typowymi dodatkami mineralnymi stosowanymi w tym celu są krzemionkowe popioły lotne, granulowany żużel wielkopieczowy i pył krzemionkowy. Te dodatki mineralne są produktami ubocznymi pochodzącymi z różnych gałęzi przemysłu, ich jakość często bywa zmienna, a dodatkowo podaż na rynku jest ograniczona. Występują również naturalne materiały, które podobnie jak popioły lotne i pył krzemionkowy cechują się właściwościami pucolanowymi. Zalicza się do nich klinoptylolit, będący szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie zeolitem (7). W przeciwieństwie do popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego, które mają dużą zawartość kulistych cząstek szklistych, klinoptylolit jest minerałem kryształicznym (rysunek 1).

#### 1. Introduction

Gravel is a natural aggregate used for concrete production. In comparison to other natural aggregates, obtained principally from granite or basalt, gravel requires only a limited mechanical processing before being used for concrete production. Thus, the costs of concrete production are kept down. Popular postglacial gravels typically have a complex composition with regard to petrography and mineralogy. Some of their components may react with alkalis dissolved in the concrete pore solution, which was proved recently (1). There are two main kinds of reactions: alkali-silica and alkali-dolomite. The reactive forms of silica are the following: opal, acid volcanic glasses, tridymite, cristobalite, chalcedon and cryptocrystalline quartz (2,3). Each of these forms has a different reactivity and in practice the rate of the reaction with alkalis can be very different for particular aggregate. One may distinguish aggregate quickly reacting with alkalis (from pyroclastic rocks, clastic sedimentary rocks, chemical sedimentary rocks and biochemical sedimentary rocks) and those which react slowly (from plutonic and metamorphic rocks) (4-6).

Preventing the alkali-aggregate reaction in concrete is particularly significant, and it is only possible at the stage of concrete components selection, and involves principally cement type [for example low alkali Portland cement or containing fly ash, or slag cement], eventually with mineral additions, introduced directly to concrete. These methods can prevent the occurrence of the alkali-aggregate reaction, even in the case of reactive aggregates, which offers a vaster range of aggregates to be chosen for concrete production. Mineral additions that are typically used for this purpose are siliceous fly ash, ground granulated blastfurnace slag, and silica fume. These additives are by-products from different industries, their quality are often changeable, and their supply in the market is limited. However, there are also natural materials which have pozzolanic properties, similarly to fly ashes and silica fume. These materials include clinoptylolite – a zeolite which is widespread in nature (7). Unlike fly ashes and silica fume, having high content



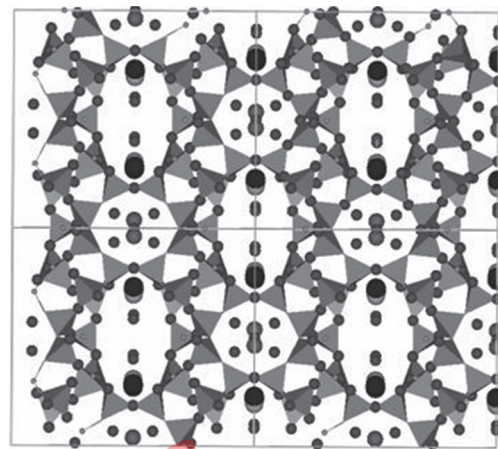
Rys. 1. Ziarno klinoptylolitu wraz z mikroanalizą rentgenowską  
Fig. 1. Clinoptilolite particles with X-ray microanalysis

W środowisku silnie zasadowym, jakie występuje w zaczynie cementowym, klinoptylolit jest nietrwały i ulegając przemianom uwalnia krzemionkę, która może wchodzić w reakcję pucolanową (8). W wyniku tej reakcji powstaje faza C-S-H o małym stosunku  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , która może wiązać więcej jonów sodu i potasu. Równocześnie zmniejsza się przepuszczalność betonu. Procesom tym przypisuje się zapobieganie reakcji alkalia-krzemionka przez materiały pucolanowe. Ponadto, dzięki typowej dla zeolitów strukturze, klinoptylolit wykazuje zdolność do wymiany jonowej. W jej efekcie część rozpuszczalnych alkaliów z zaczynu może ulec absorpcji w nanokanałach, w jego strukturze (9). Jony sodu i potasu lokują się w największych kanałach w strukturze klinoptylolitu, co pokazano na rysunku 2 (10). Jony potasu są mocniej związane w strukturze klinoptylolitu niż jony sodu (7).

Efektywność zmniejszenia ekspansji, spowodowanej reakcją alkaliów z krzemionką pochodzącą z dodatku klinoptylolitu zależy od jego aktywności pucolanowej, stopnia rozdrobnienia (9) oraz stopnia wymiany jonowej (13). Ważne jest także pochodzenie klinoptylolitu, któremu jako minerałowi naturalnemu mogą towarzyszyć inne składniki i wpływać na możliwość jego zastosowania jako dodatku mineralnego do cementu. Ponadto sam klinoptylolit może wykazywać różną zdolność wymiany jonowej (16). W wielu pracach podaje się, że klinoptylolit łatwo absorbuje w nanoporach jony sodu i potasu (16-19).

W pracach Fenga i in. (14 – 16) wykazano, że dodanie 30% zeolitu do cementu prowadzi do znacznego zmniejszenia ekspansji zapraw zawierających reaktywne kruszywo, usuwając ujemne skutki reakcji alkaliów z kruszywem. Dodanie większych ilości zeolitu do spoiwa nie powoduje już znacniejszego zmniejszenia ekspansji betonu (13).

Mając na uwadze wyniki wielu prac (10, 11-17), w większości prowadzonych na zeolicie pochodzącym z Chin oraz różnice we właściwościach klinoptylolitu (18), w pracy podjęto badania wpływu zeolitu zakarpacciego na reakcję alkaliów z kruszywem, którym był żwir polodowcowy. Głównym celem pracy było zbadanie wpływu dodatku klinoptylolitu na ekspansję próbek zapraw spowodowanych reakcją alkaliów z kruszywem.



Rys. 2. Cztery komórki elementarne klinoptylolitu pokazane za pomocą programu DS. Visualizer (10)

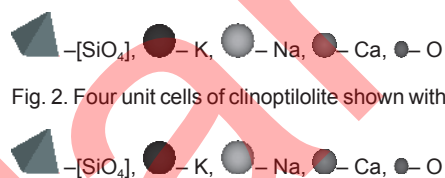


Fig. 2. Four unit cells of clinoptilolite shown with the DS. Visualizer program

of glass spherical particles, clinoptilolite is a crystalline mineral (Fig. 1).

In a strongly alkaline environment, such as the hydrating cement paste, clinoptilolite is unstable and as it transforms releasing silica, which can react with calcium hydroxide (8). This reaction results in the C-S-H phase formation with a low  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio and a ability of binding higher content of sodium and potassium ions. At the same time, concrete permeability decreases.

These processes are believed to prevent the alkali-silica reaction due to the phase composition and microstructure of cement paste. Moreover, owing to its typical zeolite structure, clinoptilolite manifests the ability to ion exchange, as a result of which a certain amount of the soluble alkalis from the paste may become absorbed in clinoptilolite nanochannels (9). Sodium and potassium ions are located in the largest channels of the clinoptilolite structure, as shown in Fig.2 (10), with the potassium ions being bound more strongly than sodium ones in the clinoptilolite structure (7).

To what extent the ASR related expansion is limited effectively by the addition of clinoptilolite depends on its pozzolanic properties, on its grain size (9) and its capability of ion exchange (13). Another important issue is the origin of clinoptilolite, which, being a natural mineral, may be accompanied by other components affecting its usability as a mineral additive to cement. Moreover, clinoptilolites of different origins may have different ion exchange ability (16). Numerous reference sources state that clinoptilolite easily absorbs sodium and potassium ions in its nanopores (16-19).

The works (14-16) show that 30% of zeolite addition to cement leads to a significant reduction of the expansion of mortars containing a reactive aggregate, and thus makes those mortars resistant to the alkali-aggregate reaction. The higher content of zeolite in

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I ZEOLITU, %

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND ZEOLITE, %

Materiały	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	St. pr.	Cz. n.r.
Cement	20,20	4,80	3,00	61,70	1,80	2,70	0,78	0,15	0,45	-	-	3,00	1,00
Zeolit	67,07	12,40	0,90	2,09	0,72	-	2,80	2,05	0,19	0,04	0,014	-	-

## 2. Materiały i metody badań

### 2.1. Materiały

Do badań zastosowano naturalne, polodowcowe kruszywo żwirowe o uziarnieniu 4-16 mm, które rozdrobniono do frakcji 0-4 mm. Jako spoiwo użyto cement portlandzki CEM I 42,5R o zawartości Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = 0,66%, przy czym w dwóch cementach zwiększono ilość alkaliów do poziomu Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = 0,90% i 1,10% poprzez dodatek K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Spoiwo uzupełniono dodatkiem zeolitu naturalnego, frakcji 0-0,2 mm. Głównym składnikiem tego zeolitu był klinoptylolit potasowy stanowiący 83% jego masy. Ponadto zeolitowi towarzyszył kwarc w ilości 14% i 3% plagioklazów. Skład chemiczny cementu oraz naturalnego zeolitu podano w tablicy 1.

### 2.2. Metody badania składu i reaktywności kruszywa

Reaktywność kruszywa badano za pomocą metody chemicznej opisanej w normie PN-92/B-06714-46, mierząc ubytek masy w roztworze NaOH oraz metody zawartej w ASTM C 289-94, określając zawartość reaktywnej krzemionki. Potrzebne do badań frakcje kruszywa uzyskano w wyniku rozdrabniania. Zgodnie z normą PN-92/B-06714-46 zbadano reaktywność frakcji: 1-2, 2-4, 4-8 i 8-16 mm, przy czym kruszywo frakcji 8-16 nie było rozdrabniane. Ubytek masy w przypadku frakcji 1÷2 i 2÷4 mm określano po 1 godzinie działania 4% roztworu NaOH, w temperaturze 90 °C [łaźnia wodna]. Po wyjęciu z roztworu próbkę przemywano wodą dejonizowaną do zaniku odczynu alkalicznego i suszono do stałej masy. Ubytek masy frakcji 4÷8 i 8÷16 mm określano po 1 godzinie działania 10% roztworu NaOH, natomiast tok doświadczenia był taki sam jak opisany wyżej. Ponadto ziarna frakcji 4÷8 mm i 8÷16 mm rozdzielono na podstawie barwy, przełamania, połysku, tekstury i porowatości na kilka grup. Oznaczony ubytek masy w roztworze NaOH poszczególnych grup kruszywa pozwolił na wydzielenie reaktywnych składników w kruszywie. Te reaktywne składniki kruszywa wydzielono i zbadano rentgenograficznie oraz za pomocą mikroskopu optycznego, w świetle przechodzącym. Badania według normy ASTM C 289-94 przeprowadzono na próbkach kruszywa rozdrobnionego do frakcji 0,15-0,30 mm.

### 2.3. Badanie wymywalności alkaliów

Przeprowadzono badania wymywalności jonów sodu i potasu z klinoptylolitu w wodzie i roztworze wodorotlenku wapnia. Badaniu temu poddano również cement aby uzyskać dane porównawcze. Zarówno w przypadku cementu jak i zeolitu oznaczono zawartość alkaliów, które przechodzą do roztworu z 1 g badanego materiału

the binder composition does not cause a significant reduction of the concrete expansion (13).

Taking into consideration the results of the published studies (10, 11-17), in which the zeolites from China were mostly used, and the differences in clinoptilolite properties (18), this work is focused on the influence of Carpathian-Ruthenian zeolite on the alkali-aggregate reaction. Crushed postglacial gravel was applied.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Materials

The natural post-glacial gravel aggregate with a grain size of 4-16 mm, which was used in these tests, was previously crushed to produce the fraction of 0-4 mm. Portland cement CEM I 42.5R containing 0.66% of Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> was used as a binder for mortar production. The alkali content was increased in two parties of cement by K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addition, thus three cements were obtained with Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> equal 0.66%, 0.90% and 1.10%. Natural zeolite of the 0-0.2 mm fraction was applied. Zeolite contained 83% of potassium clinoptilolite – its main component, as well as 14% of quartz and 3% of plagioclase. The chemical composition of cement and natural zeolite is presented in Table 1.

### 2.2. Methods of aggregate composition and reactivity determination

The reactivity of the aggregate was tested with the application of the chemical method described in the standard PN-92/B-06714-46 by measuring the mass loss during the treatment with the NaOH solution. Another method described in ASTM C 289-94 permitted the measurement of the reactive silica content. The aggregate fractions necessary for the investigation were obtained by crushing the material. In accordance with PN-92/B-06714-46 standard the reactivity of fractions: 1-2, 2-4, 4-8 mm and 8-16 mm [which was not crushed] were tested. The mass loss of fractions 1-2 and 2-4 mm was measured after one-hour heating in a 4% solution of NaOH at 90°C, assured by a steam bath. After this treatment the aggregate was washed with deionized water until the alkaline reaction disappeared. Then it was dried up to constant mass. The mass loss for fractions 4-8 mm and 8-16 mm was measured after a one-hour treatment in 10% solution of NaOH, and then the aggregate underwent the same procedure as 1-2 and 2-4 mm fractions. Moreover, the grains of fractions 4-8 mm and 8-16 mm were separated into a groups, with regard to their colour, texture and

po 24 godzinach kąpeli w 250 ml wody dejonizowanej. Oznaczono także zawartość rozpuszczalnych alkaliów po umieszczeniu na 24 godziny 1 g zeolitu w 250 ml nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Podczas badania zawartości rozpuszczalnych alkaliów w wodzie, bądź w roztworze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kolby z próbkami cementu lub zeolitu, umieszczano na wstrząsarce, zapewniającej ciągle mieszanie roztworu. W odfiltrowanych roztworach oznaczono zawartość jonów sodu i potasu metodą fotometrii płomieniowej. Każde oznaczenie wykonywano dwukrotnie.

#### 2.4. Badania zapraw cementowych, bez i z dodatkiem zeolitu

Badania ekspansji zostały przeprowadzone na zaprawach wykonanych zgodnie z normą ASTM C1260 i ASTM C1567 w sześciu seriach po 5 próbek, przy zachowaniu stosunku  $w/c = 0,49$ . Norma ASTM C1260 dotyczy badań reaktywności kruszywa przy zastosowaniu cementu portlandzkiego, natomiast norma ASTM C1567 ma zastosowanie do oceny reaktywności kruszywa w zaprawie z cementu zawierającego dodatki mineralne. Warunki pomiarów w obydwu normach są jednakowe.

Zaprawy wykonano z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R o zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,66\%$ , przy czym w dwóch seriach próbek zwiększono zawartość  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  do poziomu 0,90% i w dwóch do poziomu 1,10%, dodając  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . W przypadku trzech serii próbek 20% cementu zastępowano zeolitem. Skład spoiw stosowanych do wykonania zapraw przedstawiono w tablicy 2.

Próbki zapraw bezpośrednio po wykonaniu, a do czasu rozformowania, przechowywano przez 24 godziny w komorze, w temperaturze 20 °C i wilgotności względnej >95%, po czym przenoszono je na jedną dobę do wody o temperaturze 80°C. Po tym okresie wykonano pierwszy pomiar ekspansji, przenosząc następnie próbki do 1 M roztworu NaOH, o temperaturze 80 °C.

Pomiary ekspansji wykonywano przez 49 dni za pomocą aparatu Graffa-Kaufmana, na próbkach o wymiarach 2,5×2,5×25 cm. Ponadto zbadano mikrostrukturę przełamów zapraw pod elektronowym mikroskopem skaningowym, w warunkach niskiej próżni. Zbadano także formy produktów reakcji alkaliów z krzemionką występujące w zaprawach z cementów o zróżnicowanej zawartości alkaliów oraz z dodatkiem zeolitu.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Badanie reaktywności kruszywa metodami chemicznymi i identyfikacja jego składu

Wyniki badań reaktywności kruszywa przedstawiono na rysunku 3a. Ubytek masy kruszywa, poddanego działaniu NaOH wynosił dla wszystkich jego frakcji od 0,5% do 2,0%. Na tej podstawie kruszywo można zakwalifikować jako potencjalnie reaktywne. Tak badana

porosity. Defining the mass loss in the NaOH solution for particular aggregate groups permitted the identification of reactive rocks in the aggregate. The selected reactive rock groups were analyzed using X-ray diffraction and light microscopy. The aggregate crushed to a fraction of 0.150-0.300 mm was tested according to the procedure defined in the ASTM C 289-94 standard.

#### 2.3. The investigation of alkali leachability

The leachability of sodium and potassium ions from zeolite was determined in water and in saturated calcium hydroxide solution. The goal of soluble alkalis concentration determination in the later solution was to obtain comparative data with cement paste. The content of soluble alkalis in cement was examined only in water solution. In both cases the suspension of 1 g of cement or zeolite were mixed with 250 ml of deionized water during 24 hours and the concentration of alkalis in solution was determined. For the measurement of sodium and potassium ions concentration in solution the flame photometry was used.

#### 2.4. The investigation of mortars from cement and cement with zeolite addition

The mortars for linear expansion measurements were produced according to the standards: ASTM C1260 and ASTM C1567 in six series composed of five samples in each, with the constant  $w/c$  ratio equal 0.49. According to ASTM C1260 standard the aggregate reactivity is tested in mortars of Portland cement, whereas according to ASTM C1567 standard mortar is produced of Portland cement with mineral additives. Tests conditions in both standards are the same.

Portland cement CEM I 42.5R, with  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  content of 0.66%, was used in mortar preparation, with two samples series with cement in which  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  content was increased to the level of 0.90%, and two series with the percentage increased to the level of 1.10%, due to the addition of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . In three series of samples 20% of cement was replaced by zeolite. The composition of binders applied in mortar preparation is presented in Table 1. The mortar samples, directly after preparation and until the moment of deformation, were kept for 24 hours in a chamber with the relative moisture >95%, at the temperature of 20°C, and then they were placed for 24 hours in water at the temperature of 80°C. After this period the first expansion measurement was made, and then the samples were immersed in 1M of NaOH solution with the temperature of 80°C.

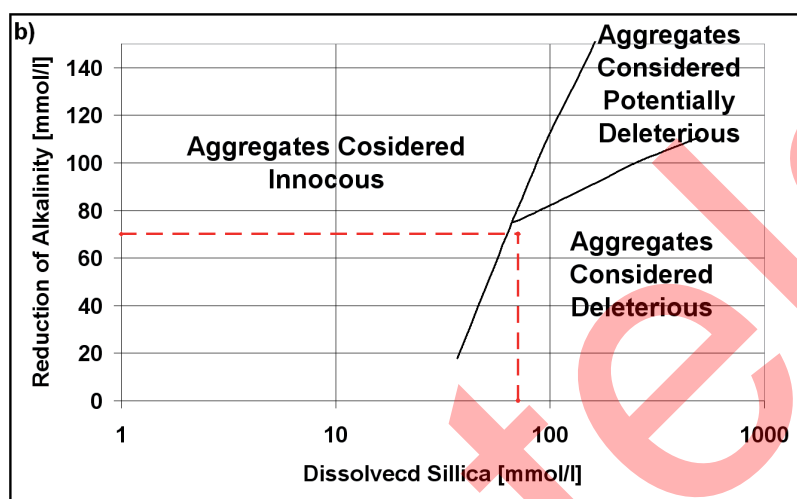
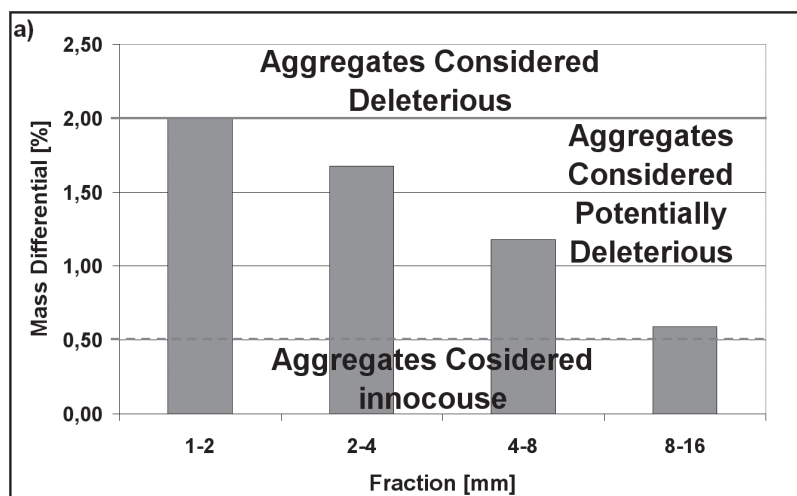
The expansion was measured till 49 days with Graff-Kaufman apparatus, on the samples with the dimensions: 2.5 cm x 2.5 cm x 25 cm.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD SPOIW W ZAPRAWACH, %

COMPOSITION OF BINDERS IN MORTARS, %

Oznaczenie zapraw	C 0,66	C 0,90	C 1,10	Z 0,66	Z 0,90	Z 1,10
CEM I 42,5R	100	100	100	80	80	80
Zeolit	0	0	0	20	20	20
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ cementu	0,66	0,90	1,10	0,66	0,90	1,10



Rys. 3. Reaktywność kruszywa żwirowego oznaczona dwoma metodami: 3a) zgodnie z normą PN-92/B-06714-46; 3b) zgodnie z ASTM C289-94

Fig. 3. The reactivity of gravel aggregate identified according to: a) PN-92/B-06714-46, b) ASTM C 289-94

reaktywność kruszywa jest największa dla frakcji o uziarnieniu od 1 do 2 mm.

Badania frakcji 4÷8 i 8÷16 cm wykazały, że na reaktywność żwiru wpływają cztery rodzaje skał. Skały te zostały objęto badaniami petrograficznymi.

Wyniki badania kruszywa zgodnie z ASTM C289-94 pokazano na rysunku 3b. Kruszywo żwirowe rozdrobnione do uziarnienia <0,3 mm zawiera 71 mmol/l rozpuszczalnej krzemionki, a zmiana alkaliczności wynosi około 70 mmol/l, co pozwala zaliczyć je do kruszyw reaktywnych.

Analizą mikroskopową, przeprowadzoną na płytkach cienkich objęto cztery reaktywne składniki występujące w żwirze polodowcowym [rysunek 4]. Największą reaktywnością wyróżniał się piaskowiec kwarcowo-glaukonitowy o spoiwie ilasto-węglanowym [rysunek 4a], którego ubytek masy po poddaniu działaniu roztworu NaOH przekraczał 70%. W lepszczu tego piaskowca występował chalcedon, będący reaktywną formą krzemionki. Oszacowana na podstawie planimetrowania zawartość chalcedonu w próbce wyniosła około 2%. Oprócz chalcedonu w piaskowcu występował

Moreover, the microstructure of the mortar fracture was studied under the scanning electron microscope, in low vacuum conditions. The forms of alkali-silica reaction products, found in mortars containing cements with diversified alkali content and cements with the zeolite additive, were defined.

### 3. The research results and analysis

#### 3.1. The investigation of aggregate reactivity

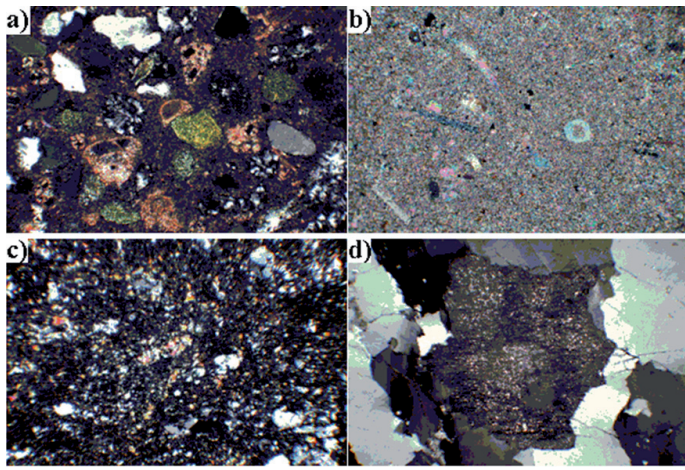
In Fig. 3a the results of the aggregate reactivity tests according to PN-92/B-06714-46 are presented. The mass loss of all aggregate fractions in NaOH solution was in the range from 0.5% to 2.0%. On this basis the aggregate may be classified as potentially reactive. In addition, the highest aggregate mass loss was detected in the fraction 1 to 2 mm.

The examinations of the fractions 4-8 and 8-16 mm revealed that four groups of rocks are responsible for gravel reactivity. These rocks were covered with petrographic analysis.

The results of aggregate examination according to ASTM C 289-94 standard is presented in Fig. 3b. The gravel aggregate crushed to the grain size <0.3 mm contains 71 mmol/l of soluble silica with the change in the alkalinity of about 70 mmol/l, which means that it must be classified as reactive.

The reactive aggregate components, extracted during chemical examination, were analysed under light microscope (23). The analysis of the petrographic composition revealed that quartz-glaucanitic sandstone with clay-carbonate cement is the most reactive rock [Fig.4a], which mass loss after treatment in NaOH solution is higher than 70%. Cement in this rock contains chalcedony – a reactive form of silica. The content of chalcedony, estimated on the basis of a planimetric analysis was about 2%. Apart from chalcedony, the examination of the sandstone revealed the presence of about 30% of well-crystallized quartz. Cement in the sandstone can be classified as clay-carbonate and its content was very low. On the X-ray diffraction patterns the peaks of calcite have high intensity and those of quartz in the sample are much less intensive [Fig. 5a]. The analysis of the grain size distribution of sandstone has shown that it is composed of very fine particles; 98% are smaller than 100  $\mu\text{m}$ .

The second kind of rock with high reactivity was sparitic-micritic and organo-detritic limestone [Fig. 4b]. Optical microscope analysis revealed the very small content of quartz. On the X-ray diffraction pattern of this rock [Fig. 5b] also peaks of calcite were present, accompanied with very weak peaks of quartz. It is assumed recently that the reactivity of limestone is caused by chalcedony in its cement (4). Also the crypto-crystalline quartz in limestone cement



Rys. 4. Reaktywne składniki kruszywa, (mikroskopia optyczna, światło przechodzące, powiększenie 120x): a) piaskowiec kwarcowo glaukonitowy, b) wapień organodetrytyczny, c) metamorficzny łupek kwarcowo-piroksenowy, d) granit skaleniuowo-biotytowy

Fig. 4. Reactive aggregate components (optical microscopy, transmitted light, magnification of 120x): a) quartz-glaucinitic sandstone, b) organodetritic limestone, c) metamorphic quartz-pyroxene schist, d) feldspar biotite granite

can be possibly reactive, and consequently is undetectable by conventional X-ray analysis.

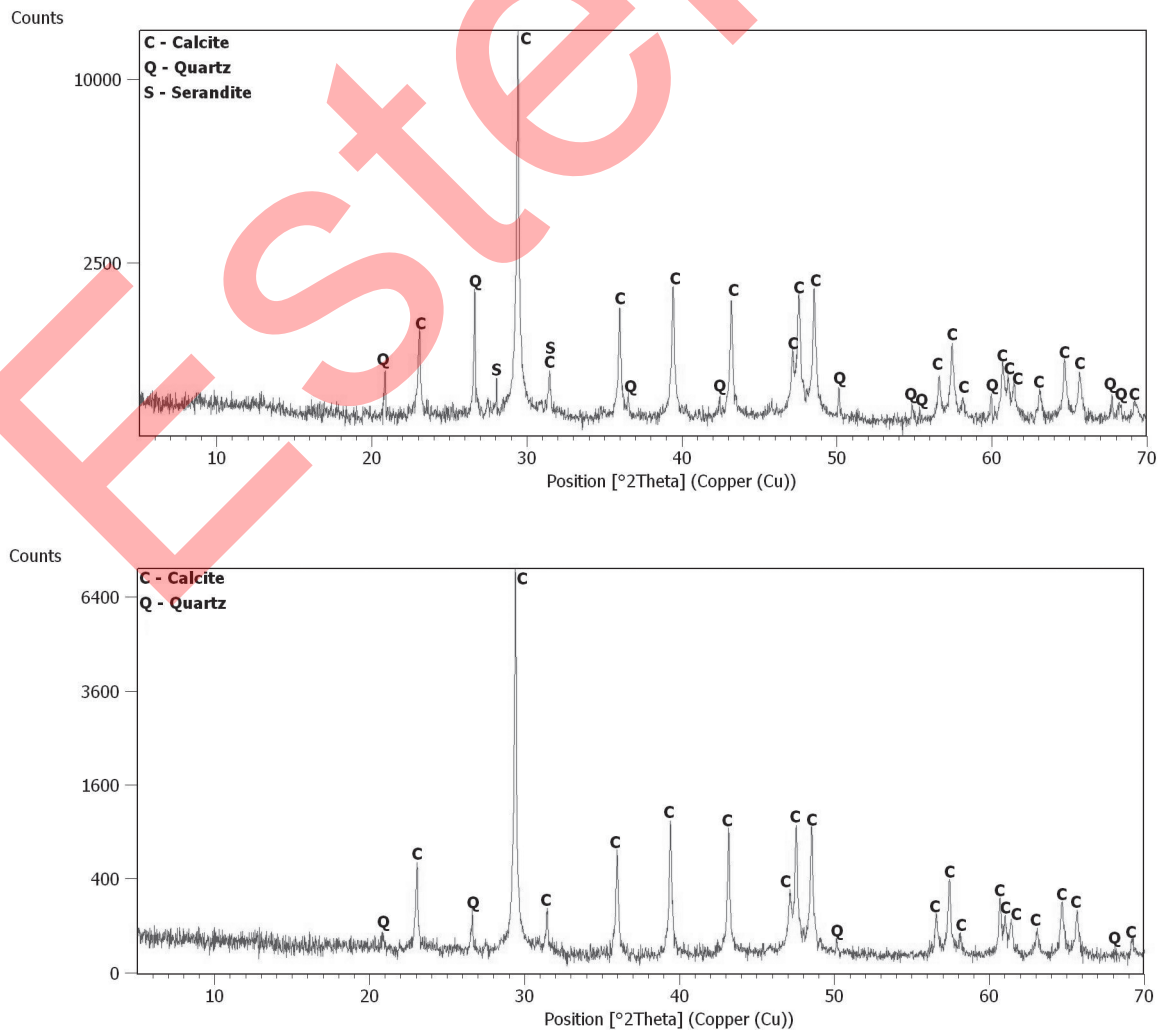
The microstructure analysis revealed [Fig. 4c] that the third reactive component in the post-glacial gravel is metamorphic quartz-pyroxene shale with silica cement, containing opal. Thus opal is another identified reactive form of silica. In the examined sample the cement constitutes about 50% of this shale volume.

The microscopic examination revealed that the next reactive rock in gravel was biotite and feldspar granite [Fig. 4d]. In this component the reactive mineral was probably quartz under stress. Its content was estimated by means of the planimetric method to about 16%.

### 3.2. Alkalis soluble in water

In Table 3 the contents of the soluble in water alkalis, determined in cement and zeolite are presented. The obtained results have shown that the alkalis present in cement dissolve in water far more easily than alkalis present in zeolite.

The content of alkalis soluble in water is very low in the case of zeolite, while ten times more sodium ions became dissolved in the saturated solution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , probably because of ions exchange. However, the solubility of potassium remains unchanged. Thus



Rys 5. Dyfraktogramy: a) piaskowiec kwarcowo-glaukonitowy, b) wapień organodetrytyczny

Fig. 5. X-ray diffraction patterns: a) sandstone quartz - glauconite, b) organodetritic limestone

dobrze wykrystalizowany kwarc, którego zawartość przekraczała 30%. Lepiszcze w piaskowcu można zaliczyć do ilasto-węglanowego, przy czym jego zawartość była bardzo mała. Na wykonanych dyfraktogramach [rysunek 4a] występują pochodzące od spoiwa refleksy kalcytu oraz piki kwarcu o mniejszej intensywności. Analiza składu ziarnowego piaskowca wykazała, że składa on się z bardzo drobnych ziaren, 98% ziaren ma wymiar mniejszy od 100  $\mu\text{m}$ .

Drugim rodzajem skały o znacznej reaktywności, której mikrostrukturę pokazano na rysunku 4b, był wapień organodetrytyczny, sparytowo-mikrytowy. W jego składzie stwierdzono pod mikroskopem optycznym występowanie bardzo małych ilości kwarcu. Na rentgenogramie tego wapienia, obok refleksów kalcytu występują słabe piki kwarcu. Obecnie przyjmuje się, że reaktywność skał wapiennych związana jest z obecnością chalcedonu, występującego w lepiszczu (3). Także skrytokrystaliczny kwarc w lepiszczu wapienia może być reaktywny, przy czym nie jest on niewykrywalny analizą rentgenowską.

Trzecim reaktywnym składnikiem występującym w żwirze polodowcowym okazał się, na podstawie analizy mikroskopowej [rysunek 4c], metamorficzny łupek kwarcowo-piroksenowy o spoiwie krzemionkowym, w którym występował opal. Tym samym kolejną zidentyfikowaną reaktywną formą krzemionki jest opal. Spoiwo w tym łupku stanowi około 50% objętości.

Analiza mikroskopowa kruszywa pozwoliła na ustalenie, że kolejnym rodzajem skały był granit skalenio-biotytowy [rysunek 4d]. W tym składniku minerałem reaktywnym był prawdopodobnie kwarc w stanie naprężenia. Jego zawartość w granicie oszacowano na około 16%.

### 3.2. Alkaliów rozpuszczalne w wodzie

W tabelicy 3 zamieszczono wyniki oznaczeń zawartości rozpuszczalnych w wodzie alkaliów, zawartych w cemencie oraz w zeolicie. Uzyskane wyniki wykazały, że alkalia zawarte w cemencie znacznie łatwiej rozpuszczają się w wodzie niż alkalia zawarte w zeolicie. Ma to miejsce w przypadku innych pucolan, także sztucznych, z popiołami lotnymi włącznie.

Zawartość rozpuszczalnych alkaliów w zeolicie jest niewielka. Natomiast z zeolitu do nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przechodzi dziesięciokrotnie więcej jonów sodu niż potasu, prawdopodobnie w wyniku wymiany jonowej. Potas wprowadzany z zeolitem praktycznie nie zwiększa stężenia alkaliów w roztworze, które w formie wodorotlenków mogłyby reagować z kruszywem. Dodatek zeolitu może jednak zwiększyć stężenie jonów sodu w roztworze.

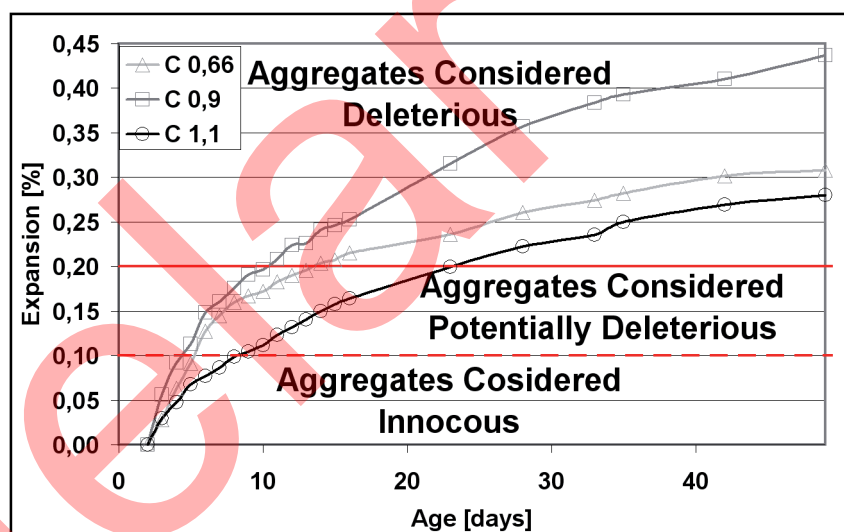
Tablica 3 / Table 3

OZNACZONA ZAWARTOŚĆ ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE ALKALIÓW W SKŁADNIKACH SPOIWA

CONTENT OF WATER SOLUBLE ALKALIS OF BINDERS COMPONENTS

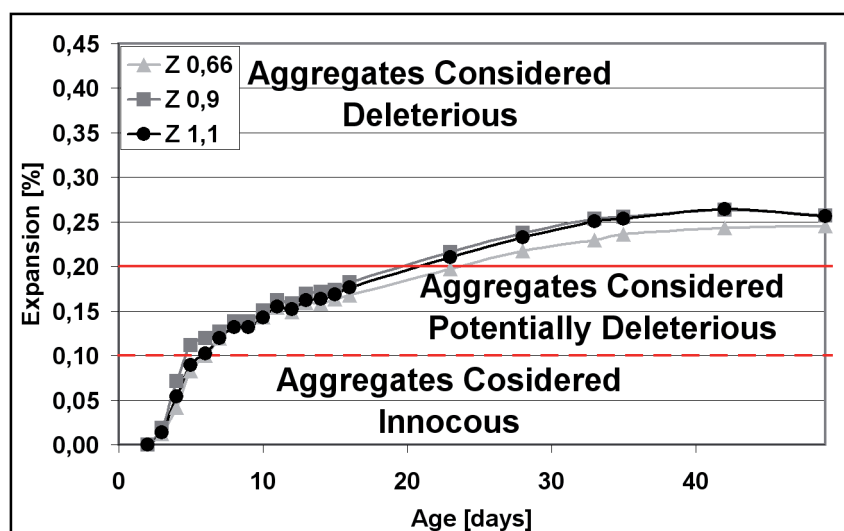
Składnik/Component	Zawartość przechodzących do roztworu alkaliów, %	
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
Cement	0,40	0,04
Zeolit	0,01	0,03
Zeolit w roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2^*$	0,03	0,31

\*Zeolite in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution



Rys. 6. Ekspansja liniowa zapraw z cementami o różnej zawartości alkaliów według ASTM C1260

Fig. 6. Linear expansion of the mortars from cements with different alkalis content, according to ASTM C1260



Rys. 7. Liniowa ekspansja zapraw z cementu o różnej zawartości alkaliów z 20% dodatkiem zeolitu naturalnego, badana według ASTM C 1567

Fig. 7. Linear expansion of mortars from cements of different alkalis content with 20% of natural zeolite addition, examined according to ASTM C1567

### 3.3. Badania zapraw cementowych i cementowo-zeolitowych

Na rysunku 6 przedstawiono wyniki badań ekspansji zapraw z cementu CEM I, z różną zawartością ekwiwalentu sodowego [serie C0,66, C0,90, C1,10].

Jak można było oczekiwać wyniki badań wykazały, że zwiększenie zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  z 0,66% do 0,90% powoduje znaczny wzrost ekspansji. Natomiast dalsze zwiększenie zawartości alkaliów w cemencie [ekwiwalent sodowy równy 1,10%] daje relatywnie mniejszą rozszerzalność próbek zaprawy po 12 i 15 dniach. Po 12 i 15 dniach ekspansja zapraw z cementów C0,90 i C0,66 osiągnęła poziom 0,2 %, odpowiadający kruszywom reaktywnym, a zaprawa z C1,10 przekroczyła 0,2% dopiero po 25 dniach. Ekspansja liniowa wszystkich zapraw przekroczyła 0,1 %, co pozwala zgodnie z ASTM C1260 zaliczyć kruszywa do potencjalnie reaktywnych.

Ekspansję zapraw z cementu o różnej zawartości alkaliów z dodatkiem zeolitu pokazano na rysunku 7. W tym przypadku nie występują różnice w ekspansji zapraw z cementów C0,90 i C1,10; natomiast mniejszą ekspansję miała zaprawa z cementu C0,66. Wszystkie zaprawy z dodatkiem zeolitu po 49 dniach [okres badań] osiągnęły mniejszą ekspansję liniową od zapraw z cementu portlandzkiego.

Po okresie normowym wynoszącym według ASTM C1567, 14 dni, żadna z zapraw zawierających dodatek zeolitu nie przekroczyła 0,2% liniowej ekspansji, pozwalającej zaliczyć kruszywo do

potassium introduced with zeolite practically will not increase the concentration of alkalis in paste solution, which could react with aggregate. The introduction of zeolite may, nevertheless, increase the amount of sodium ions in the pore solution in the paste.

### 3.3. The investigation of cement and cement-zeolite mortars

Figure 6 presents the results of the expansion of mortars from cement CEM I with a varied content of sodium equivalent [series C0.66, C0.90 and C1.10].

The obtained results show that increasing the  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  content from 0.66% to 0.90% causes a considerable increase in expansion, whereas further increasing of the sodium equivalent up to 1.10% causes its relative decrease. The expansion of all the mortars exceeded the value of 0.1%, which, according to ASTM C1260, corresponds to the potential aggregate reactivity. After 12 and 15 days, respectively, the expansion of mortars C0.90 and C0.66 reached the level of 0.2% i.e. of reactive aggregate. The mortar expansion from cement C1.10 exceeded the level of 0.2% after 25 days.

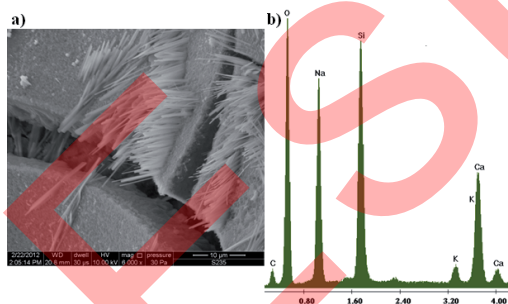
The expansion of mortars from cement with different alkalis content and zeolite addition is presented in Fig. 7. In this case no differences in the expansion of mortars from cements with content of  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  0.90% and C1.10 were observed. However, mortar of cement C0.66 has shown the lowest expansion. After 49 days [period of tests] all these mortars containing the zeolite manifested lower expansion than Portland cement ones.

After the standard period of 14 days specified in the ASTM C 1567, none of the mortars containing the zeolite additive exceeded the expansion of 0.2% regarded as the threshold value of expansion for reactive aggregates. This threshold was exceeded by the mortars with the zeolite additive only after the period a little longer than 20 days. The expansion of the mortars with the zeolite grows the fastest during the first 3 days, reaching plateau after 33 days, regardless of the alkalis content in cement. Increasing the content of  $\text{Na}_2\text{O}_e$  from 0.90% to 1.10% causes the decrease in the expansion growth until 35 days, with the expansion of both mortars reaching a comparable level after that period.

The studies with an electron scanning microscope revealed crystals with a needle-like habit in certain damaged spaces of the samples (Fig. 8a). X-ray microanalysis (Fig.8b) allowed to detect a significantly higher sodium content and a decreased calcium content in those areas.

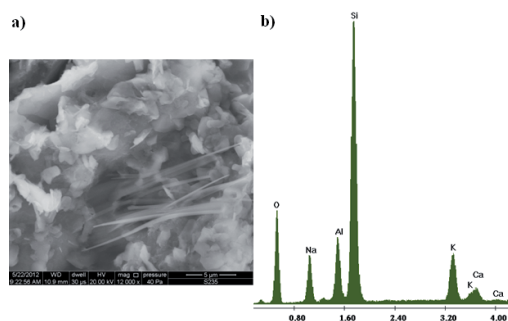
Those crystals probably can be identified as zeolite A, discovered as a product of alkali-silica reaction by Oberholster at al. In the sample of mortar from cement C0.66 the content of alkalis in the amorphous matrix, accompanied by small fibres crystal agglomeration [Fig. 9a], were lower [Fig. 9b].

In the samples containing zeolite also appeared crystals with a needle-like habit, but in a smaller number [Fig. 10]. The amor-



Rys. 8. Charakterystyczne kryształy o pokroju iglastym w zaprawie z cementu o zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,10$  %

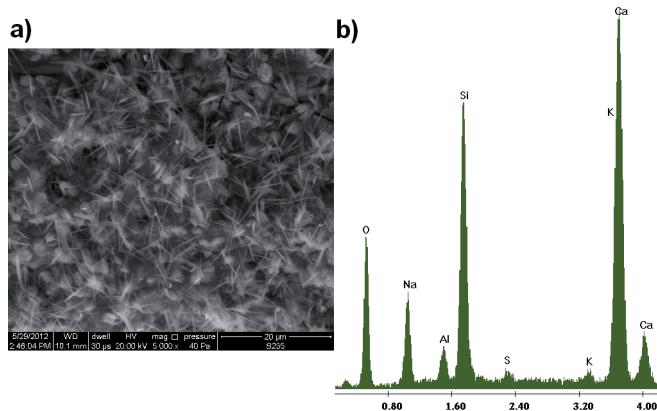
Fig. 8. Typical needle crystals in the mortar of cement C1.10



Rys. 9. Amorficzny żel uwodnionego krzemianu sodowo-potasowego i nieliczne kryształy o pokroju iglastym w zaprawie z cementu o zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,66\%$

Fig. 8. Amorphous gel of sodium-potassium silicate hydrate and few needles crystals in the mortar of cement C0.66





Rys. 10. Charakterystyczne kryształy o pokroju iglastym w zaprawie ze spoiwa zawierającego dodatek zeolitu do cementu C1,1

Fig. 10. Typical needles crystals in the mortar from binder containing zeolite addition to cement C1.10

reaktywnych. Próg ten zaprawy z dodatkiem zeolitu przekroczyły dopiero po okresie nieznacznie większym od 20 dni. W przypadku zapraw z dodatkiem zeolitu widać, że ekspansja, niezależnie od zawartości alkaliów w cemencie, najszybciej przyrasta w pierwszych 3 dniach, a po 33 dniach nie ulega dalszym zmianom, osiągając „plateau”. Zwiększenie zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_e$  z 0,90% do 1,10% powoduje zmniejszenie przyrostu ekspansji w okresie do 35 dnia, po czym ekspansja dla obu tych zapraw osiąga zbliżony poziom.

Obserwacje zapraw po badaniu ekspansji, to znaczy po 49 dniach, pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały, że w niektórych mikropękaniach próbek występują kryształy o pokroju igielkowym (rysunek 8a). W tych mikro-obszarach mikroanaliza rentgenowska (rysunek 8b) wykazała znacznie większą zawartość sodu, a małą wapnia. Jest prawdopodobne, że odpowiadają one składem zeolitowi A, który został wykryty jako produkt reakcji alkaliów z krzemionką przez Oberholstera i in. W próbce zaprawy z C0,66 zawartość alkaliów w amorficznej matrycy, której towarzyszyło małe skupisko igiel (rysunek 9a), była mniejsza (rysunek 9b).

W próbkach zawierających zeolit również występowały kryształy o pokroju igielkowym, ale w mniejszej ilości (rysunek 10). Amorficzna matryca w tych mikroobszarach zawierała znacznie mniej alkaliów, przede wszystkim sodu. Natomiast stwierdzono, że żel C-S-H w zaprawach z dodatkiem zeolitu zawierał więcej sodu niż w zaprawach nie zawierających tego dodatku.

#### 4. Podsumowanie

Badania ekspansji polodowcowego kruszywa żwirowego według normy ASTM C1260 wykazały, że można je zaliczyć do kruszyw reaktywnych, co potwierdzają badania chemiczne wg PN-92/B-06714-46 i ASTM C 289. Badania rentgenowskie i mikroskopia w świetle przechodzącym wykazały, że składnikami reaktywnymi w kruszywie żwirowym były chalcedon i opal, które występują w lepiszczach piaskowca i wapienia organodetrytycznego. W tych skałach może także występować kwarc w stanie naprężenia (4).

phous matrix in these micro-areas contained much less alkalis, primarily of sodium. It was also discovered that the C-S-H gel in the mortars with the zeolite additive contained more sodium than in the mortars without this additive.

#### 4. Summary

The investigation of the post-glacial gravel aggregate linear expansion according to ASTM C1260 standard revealed that the aggregate can be regarded as reactive, which was confirmed by chemical examination conducted according to the standards: PN-92/B-06714-46 and ASTM C 289. The results of the X-ray diffraction and the petrographic microscopic analyses showed that the reactive components of gravel aggregate were chalcedony and opal that were the component of cement in sandstone and organo-detritic limestone. In this rocks the quartz under stress can also be present (4).

The addition of 20% of natural zeolite to cement caused the mortar expansion decrease, which after standard period of examination [14 days after ASTM C1567] did not exceed threshold value for reactive aggregate. It permitted classifying the aggregate gravel as aggregate potentially reactive.

Found the lowest linear expansion of the mortars from cement containing 1.10  $\text{Na}_2\text{O}_{eq}$  needs further studies. It could be probably caused the pessimum of the ratio of alkalis to silica, for which the expansion is the highest. According to Hobbs (22) it is  $\text{SiO}_2$  reactive/ $\text{Na}_2\text{O}_{eq}$  = 3.5 – 5.5, depending of the w/c ratio and content of cement in concrete.

In the case of Portland cement during 49 days the stabilization of expansion was not found, however, the samples of mortar with zeolite, independently of alkalis content in cement, had shown no distinct changes after 33 days of examination. The luck of expansion stabilization in standard test according to ASTM C1260 and ASTM C1567 is observed frequently. The hampering of expansion after 33 days in the mortars of cement with zeolite addition can be of significant importance, but its explanation needs further studies.

In the mortars from cement with zeolite addition principally the decrease of sodium in amorphous matrix was found, which was accompanied with crystal needles. However, the increase of sodium in C-S-H phase was observed. Which can be explained by decrease of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molar ratio, caused by pozzolanic reaction of zeolite. As have shown Hong and Glasser (23) sodium ions adsorption is increasing with the decrease of this ratio.

#### 5. Conclusions

The results of the studies permitted the following conclusions to be drawn:

- the reactivity of the post-glacial gravel aggregate is caused by opal and probably by chalcedony,
- large quantities of potassium introduced together with zeolite

Dodatek 20% naturalnego zeolitu do cementu spowodował zmniejszenie ekspansji zapraw, która po normowym okresie badań (14 dni według ASTM C1567) nie przekroczyła wartości granicznej. Ekspansja zaprawy z kruszywem reaktywnym. Pozwoliło to na obniżenie klasyfikacji kruszywa żwirowego z reaktywnego na potencjalnie reaktywne

Obserwowana najmniejsza ekspansja zapraw z cementu zawierającego 1,10%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , wymaga dalszych badań. Może to dowodzić występowania pewnego krytycznego stosunku alkaliów do krzemionki, dla którego ekspansja jest największa. Według Hobbsa (22) wynosi on  $\text{SiO}_2 \text{ reakt./Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 3,5 - 5,5$ , zależnie od stosunku w/c i zawartości cementu w betonie.

W przypadku zapraw z cementu portlandzkiego przez 49 dni nie stwierdzono stabilizacji ekspansji, natomiast wymiary próbek zapraw z dodatkiem zeolitu, niezależnie od zawartości alkaliów w cemencie, nie wykazywała większych zmian po 33 dniach badania. Brak stabilizacji ekspansji w okresie normowego badania według norm ASTM C 1260 i ASTM C 1567 występuje często. Zahamowanie ekspansji po 33 dniach w próbkach z cementu z dodatkiem zeolitu może mieć ważne znaczenie, jednak w celu wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska wymaga dalszych badań.

W zaprawach z cementu zawierających dodatek zeolitu zmniejszeniu uległa przede wszystkim zawartość sodu w amorficznej matrycy, której towarzyszyły kryształy o pokroju igiełkowym. Zwiększeniu natomiast uległa zawartość sodu w fazie C-S-H co można wyjaśnić zmniejszeniem stosunku  $\text{CaO/SiO}_2$  w tej fazie w wyniku reakcji pucolanowej zeolitu. Jak wykazali bowiem Hong i Glasser (23) adsorpcja jonów sodu rośnie ze spadkiem tego stosunku.

## 5. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowania następujących wniosków:

- reaktywność kruszywa żwirowego jest spowodowana przez opal i prawdopodobnie przez chalcedon,
- duże ilości potasu wprowadzane wraz z zeolitem nie zwiększają stężeń alkaliów w fazie ciekłej zaczynu, które mogą reagować z kruszywem, jednakże poprzez stosowanie zeolitu jako dodatku do spoiwa może wzrosnąć ilość sodu w roztworze w porach zaprawy. Potas jest silniej adsorbowany w strukturze klinoptylolitu niż sód,
- wywołana przez reakcję alkaliów z polodowcowym kruszywem żwirowym ekspansja zapraw z cementu portlandzkiego z dodatkiem naturalnego zeolitu w porównaniu do zapraw z cementu portlandzkiego bez dodatku zeolitu jest mniejsza i szybciej osiąga stabilizację. Świadczy to o ograniczeniu następstw reakcji alkalia-kruszywo przez dodatek zeolitu.
- dodatek zeolitu zmniejsza znacznie wpływ zawartości potasu w cemencie na wielkość ekspansji. Świadczyć to może o skutecznej immobilizacji jonów potasowych przez klinoptylolit,

do not increase the concentration of alkalis in paste solution, thus they cannot participate in the alkali-aggregate reaction, nevertheless, the application of zeolite as the additive to the binder may lead to the increased amount of sodium in the pore liquid. Potassium is more strongly adsorbed in the clinoptilolite structure than sodium,

- the expansion caused by the alkali-silica reaction with post-glacial gravel aggregate is lower and becomes stabilized faster in the case of Portland cement mortars containing the natural zeolite addition than in the case of Portland cement mortars without this additive. This indicates the reduced effect of the alkali-aggregate reaction due to the zeolite addition,
- the zeolite additive significantly reduces the effect that potassium could have on expansion. It may indicate the effective immobilization of potassium ions into clinoptilolite-containing mortars,
- the addition of zeolite decreases the quantity of the amorphous matrix and primarily its sodium content; simultaneously the C-S-H phase in those mortars adsorbs more sodium.

## Literatura / References

1. W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska, Reaktywność kilku składników mineralnych naturalnego kruszywa rzecznoego, **72**, 375, (2006).
2. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu, PWN, Kraków 2010.
3. M.A.T.M Broekmans, Structural properties of quartz and their potential role for ASR, Mater. Charact. **53**, 129-140 (2004).
4. I. Sims, P. Nixon, RILEM Recommended Test Method AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates – Petrographic method, Mater. Struct. **26**, 480-496 (2003).
5. J. M. Ponce, O. R. Batic, Different manifestation of the alkali-silica reaction in concrete according to the kinetics of the reactive aggregate, Cem. Concr. Res. **36**, 1148-1156 (2006).
6. J. Lindgård, Ö. Andıç-Çakır, I. Fernandes, T.F. Rønning, M.D.A Thomas, Alkali-silica reaction (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing, Cem. Concr. Res **42**, 223-243 (2012)
7. Š. Lukschová, R. Píkrýl, Z. Pertold, Petrographic identification of alkali-silica reactive aggregates in concrete from 20<sup>th</sup> century bridges, Constr. Build. Mater. **23**, 734-741 (2009).
8. G. W. Cicziszili, Natural zeolites, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne 2010.
9. M. Król, W. Mozgawa, W. Pichór, K. Barczyk, Materiały autoklawizowane z zeolitu naturalnego, Cement Wapno Beton, **80**, 1 (2013).
10. X. Feng, N. Feng, Effect of natural zeolite on alkali-silica reaction, 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing 2004.
11. T. Ambuster, Dehydrataion mechanism of clinoptilolite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K Sample Dehyd 2 Data obtained from the ICSD, Am. Mineral., **78**, 260-264 (1993).
12. C. Karakurt, İ.B. Topçu, Effect of blended cements produced with natural zeolite and industrial by-products on alkali-silica reaction on sulfate resistance of concrete, Constr. Build. Mater., **25**, 1789-1795 (2011).
13. B. Ahmadi, i M. Shekarch, Use of natural zeolite as a supplementary

- dodatek zeolitu zmniejsza ilość powstającej bogatej w sól amorficznej matrycy, natomiast faza C-S-H w tych zaprawach absorbuje więcej sodu.
14. N. Feng, H. Jia, E. Chen, Study on the suppression effect of natural zeolite on expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction, *Mag. Concr. Res.*, **50**, 17–24 (1998).
15. X. Feng, N. Feng, D. Han, Effect of the composite of natural Zeolite and fly ash on alkali-silica reaction, *Jr. Wuhan Uni. Tech.* **18**, 93–96 (2003).
16. N. Feng, G. Peng, Application of natural Zeolite to construction and building materials in China, *Constr. Build. Mater.*, **19**, 579–584 (2005).
17. Y.-F. Wang, F. Lin, W.-Q. Pang, Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite, *J. Hazard. Mater.*, **142**, 160–164 (2007).
18. F. A. Nour El-Dien, M. M. Ali, M. A. Zayed, Thermodynamic study for the (NH<sub>4</sub> – K) exchange on K-saturated clinoptilolite, *Thermochim. Acta*, **307**, 65–75 (1997).
19. V. K. Jha, S. Hayash, Modification of natural Zeolite for its NH<sub>4</sub><sup>+</sup> retention capacity, *J. Hazard. Mater.*, **169**, 29–35 (2009) .
20. M. Sprynsky et Al., Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **284**, 408–415 (2005).
21. Z. Owsiak, J. Zapala, P. Czapik, Sources of the gravel aggregate reaction with alkalis in concrete, *cement Wapno Beton*, **79**, 149–154 (2012)
22. S. A. Marfil, P. J. Maiza, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 1283 (1993).
23. D. V. Hobbs, *Alkali-silica reaction in concrete*, Thomas Telford, London 1988.
24. S. Y. Hong, F. P. Glasser, Alkali binding in cement pastes. Part I. C-S-H phase, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1893– 1903 (1999).