

Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w badaniach nad syntezą thaumazytu w temperaturze pokojowej i w temperaturze 7°C

Infrared investigation on systems related to the thaumasite formation at room temperature and 7°C

1. Wprowadzenie

Struktury thaumazytu ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$) i ettringitu ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3$) są podobne (1, 2). Cechą charakterystyczną struktury thaumazytu jest obecność krzemu w koordynacji oktaedrycznej; oktaedry te są trwałe i tworzą w temperaturze pokojowej kolumny. W kanałach pomiędzy kolumnami lokują się jony siarczanowe i węglanowe, podczas gdy w strukturze ettringitu występują jedynie jony siarczanowe. Najbardziej znanym minerałem krzemianowym, w którym krzem występuje w koordynacji oktaedrycznej względem tlenu jest stishovit (3 – 5). Mineral ten tworzy się pod wysokim ciśnieniem i wykazuje zdeformowaną strukturę rutylu.

Tworzenie się ettringitu w środowisku siarczanów jest zjawiskiem znanym, wpływającym na trwałość kompozytów cementowych i betonów, uzależnionym od zawartości glinianów w cemencie. Według Irassar (6), powstawaniu ettringitu towarzyszy ekspansja o zasięgu lokalnym, poprzedzająca tworzenie się mikrospękań. Thaumazyt pojawia się w tym obszarze później, w obecności jonów węglanowych i siarczanowych. Stwierdzono, że thaumazyt powstawał z niewielką szybkością w zaczynie, w którym nie obserwowano mikrospękań. Zapowiedzią ataku korozji siarczanowej typu thaumazytowego jest więc obecność węglanu pochodzącego z cementu, z kruszywa, bądź tworzącego się w wyniku karbonatyzacji. W wielu doniesieniach literaturowych podkreśla się wpływ niskiej temperatury (7 - 9). Niewielu badaczy opisywało powstawanie thaumazytu w temperaturze pokojowej (10 - 15).

Warunki i mechanizm syntezy thaumazytu są wciąż tematem dyskusji. Thaumazyt jest produktem reakcji jonów wapnia z jonami krzemianowymi, siarczanowymi i węglanowymi w obecności wystarczającej ilości wody umożliwiającej transport wymienionych składników aktywnych (16). Thaumazyt może się również tworzyć w wyniku oddziaływania ettringitu z uwodnionymi krzemianami wapnia i kalcytem lub atmosferycznym CO_2 w obecności jonów wapnia w powolnym procesie przebiegającym w niskich temperaturach.

1. Introduction

The structure of thaumasite ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$) is similar to that of ettringite ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3$) (1, 2). It is characterized by an unusual stability of the octahedral coordinated silicon composing the column at room temperature and the presence of sulfate and carbonate ions in the channels between the columns, instead of the traditional sulfate of ettringite. Stishovite is the best known silicate mineral with silicon coordinated to six oxygen atoms (3 - 5); it is formed at high pressure and has a distorted rutile structure.

The formation of ettringite in sulfate environments is a known phenomenon affecting the durability of cement systems and concrete. Its formation depends on the aluminum content in the cement. According to Irassar (6), the formation of ettringite causes local expansion followed by microcracking, the thaumasite forms later in damaged area in the presence of carbonate and sulfate. Thaumazite was also found to form very slowly in no cracking paste. A prerequisite for the thaumasite form of sulfate attack is therefore the presence of carbonate, either from the cement, the aggregate or carbonation, and in the vast majority of cases is reported to form at low temperatures (7 - 9). Few workers have reported the formation of thaumasite at room temperature (10 - 15).

The conditions and mechanism of formation of the thaumasite phase is still under debate. It was attributed to the reaction involving calcium ions, silicate, sulfate, carbonate and sufficient water to permit transport of the potentially active species (16). It can also be formed slowly at low temperatures from the interaction of ettringite with calcium silicate hydrate and calcite or atmospheric CO_2 in the presence of calcium ions.

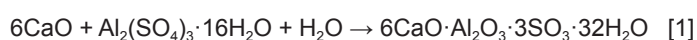
The present work approaches the problem of thaumasite formation at ambient and lower temperatures through studying the behavior of pure compounds related to the reaction. It aims to shed light on some discrepancies in the literature through a deeper understanding of the chemistry of this phase.

Prezentowana praca przybliża problem syntezy thaumazytu w temperaturze pokojowej i niższych temperaturach ze składników niezbędnych dla tej reakcji. Celem było wyjaśnienie pewnych rozbieżności spotykanych w literaturze poprzez pogłębione rozpoznanie chemii tej fazy.

2. Część doświadczalna

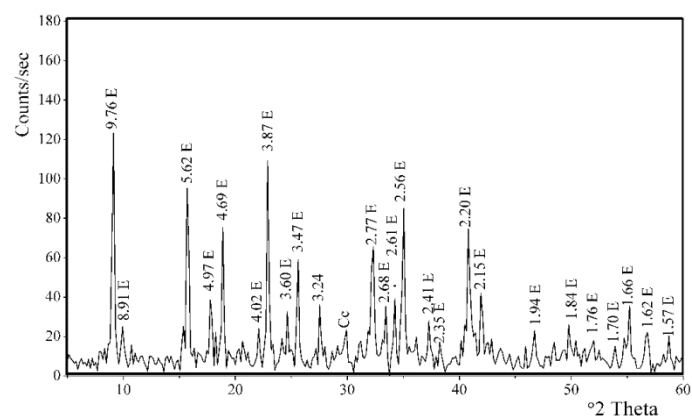
W badaniach wykorzystano uwodniony krzemian sodu ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), określany jako "szkło wodne", dostarczony przez firmę Sigma-Aldrich, oznaczony w pracy symbolem SL oraz węgiel wapnia (Cc), wodorotlenek wapnia (CH) i gips (G) analitycznej czystości (17).

Ettringit ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3$) otrzymano w wyniku reakcji zachodzącej w roztworze wodnym wodorotlenku wapnia uwodnionym siarczanem glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) w temperaturze pokojowej, według równania [1].



Mieszaninę wstrząsano przez 24 godziny w szczelnie zamkniętym naczyniu o pojemności 250 ml. Zawiesinę poddawano filtrowaniu w próżni, przemywano precypitat wodą destylowaną, a następnie alkoholem izopropylowym i suszono w temperaturze 50°C przez 24 godziny. W ten sposób otrzymany produkt badano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR – 6300A) w zakresie środkowej podczerwieni, od 400 do 4000 cm^{-1} . Dyfraktogram ettringitu pokazano na rysunku 1.

Thaumazyt ($\text{Ca}_3(\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$) wytworzono w sposób podany przez Struble (18): schłodzony roztwór sacharozy i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mieszano z roztworami $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 i Na_2CO_3 , w proporcjach stechiometrycznych. Zawiesinę przechowywano w temperaturze pokojowej i co pewien czas wstrząsano. Po okresie przetrzymywania zawiesinę poddawano filtrowaniu, przemywano precypitat wodą destylowaną, a następnie alkoholem izopropylowym i suszono w temperaturze 50°C przez 24 godziny. Produkt badano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni.



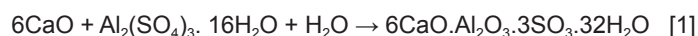
Rys. 1. Dyfraktogram ettringitu. E = ettringit Cc = węgiel wapnia

Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of ettringite. E = Ettringite Cc = Calcium carbonate

2. Experimental

Chemically pure liquid sodium silicate ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), known commercially as water glass, was supplied from Sigma-Aldrich. The liquid silicate is given the symbol SL. Reagent grade calcium carbonate (Cc), calcium hydroxide (CH) and gypsum (G), were provided for the study (17).

The ettringite salt ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3$) was prepared through the reaction of calcium hydroxide with hydrated aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) in aqueous solutions at room temperature according to equation [1].



The mixture was stirred for 24 hours in a well stoppered 250 ml flask. The precipitate was removed by vacuum filtration, rinsed with distilled water followed by isopropyl alcohol, then dried at 50°C for 24 hours. The salt obtained was characterized by means of X-ray diffraction and FTIR -6300 Type A in the mid-infrared region; wave-number range of 400 to 4000 cm^{-1} . The X-ray diffraction patterns of the ettringite obtained is illustrated in Figure 1.

The thaumasite salt ($\text{Ca}_3(\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$), was prepared according to the method of Struble (18) as follows: A cold sugary solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was mixed with another solution of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 and Na_2CO_3 , in stoichiometric proportions. The mix was stored at room temperature and agitated at several intervals. At the end of the storage time the solid formed was filtered off, washed with distilled water and isopropyl alcohol, dried at 50°C for 24 hours and characterized by means of X-ray diffraction and FTIR.

Four mixes were prepared to study the progress of the reactions in the systems related to the thaumasite formation as shown in Table 1. Mix 1 consists of the liquid silica, calcite and ettringite. In mix 2 portlandite was added to the reactants. Gypsum was used instead of ettringite in mix 3. Mix 4 consists of liquid silicate and ettringite.

0.5g of the ettringite and 0.206g of gypsum were weighed in the mixes and the respective weights of the reactants were calculated according to the mole ratio cited. The reactants were homogenized, stored in 50 ml water in well stoppered plastic bottles for 28 days and 3 months at room temperature as well as in the refrigerator at 7°C . At the prescribed times, the solids were filtered off, washed with isopropyl alcohol to stop the hydration, dried at 50°C for 24 hours and investigated by means of FTIR.

3. Results

The infrared spectrograms of calcite and ettringite are illustrated in Figure 2. The carbonate radical is identified by the bands appearing at 1420 , 874 and 710 cm^{-1} attributed to the asymmetric ν_3 and symmetric vibrations ν_2 and ν_4 of CO (19 - 20) (Figure 2a).

The spectra of ettringite indicates typical bands for sulfate at 1119 cm^{-1} assigned to the asymmetric vibration ν_3 of SO and that

Numer Mix no	Mieszanki* Mixes*	Stosunek molowy składników Mole ratio	Warunki reakcji Reaction conditions
M 1	SL-Cc-E-H	1:1:0.3	Próbki przechowywane w temperaturze pokojowej i w temperaturze 7°C przez 28 dni i 3 miesiące Samples stored at room temperature and 7°C for 28 days and 3 months
M 2	SL-Cc-E-CH-H	1:1:0.3:1	
M 3	SL-Cc-G-H	1:1:1	
M 4	SL-E-H	1:0.3	

* SL = szkło wodne, Cc = węglan wapnia, E= ettringit, CH = portlandyt, G = gips, H = woda.

* SL = Liquid sodium silicate, Cc = Calcium carbonate, E = Ettringite, CH = Portlandite, G = Gypsum, H=Water.

W celu prześledzenia postępu zmian prowadzących potencjalnie do utworzenia thaumazytu przygotowano cztery rodzaje zestawów o składach podanych w tabelicy 1. Mieszanka 1 składała się z wodnej zawiesiny krzemionki, kalcytu i ettringitu. W mieszance 2 do wymienionych reagentów dodawano portlandyt. W mieszance 3 zamiast ettringitu wprowadzono gips. Mieszanka 4 składała się z zawiesiny krzemianu i ettringitu.

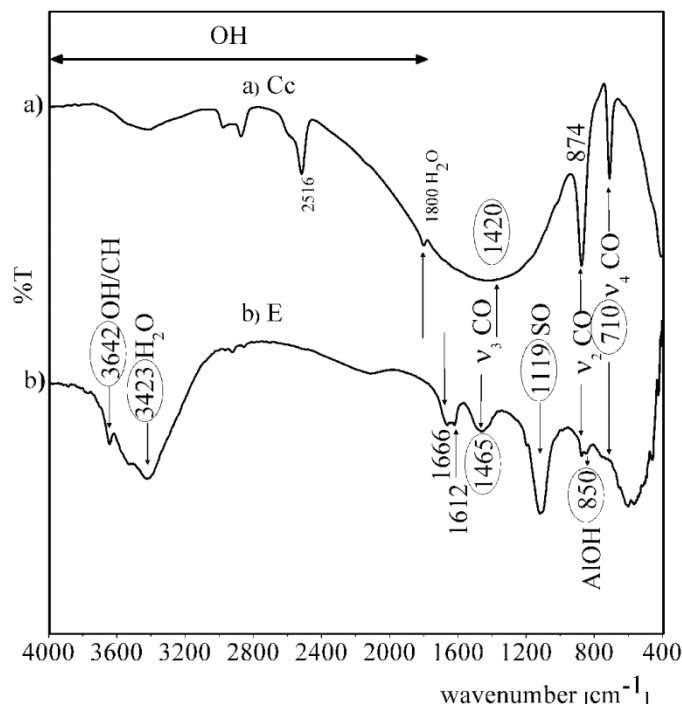
0.5g ettringitu i 0.206g gipsu odważano wraz z odpowiednią ilością pozostałych reagentów tak, aby zachowane były stosunki molowe podane w tabelicy 1. Składniki te homogenizowano w postaci zawiesin w szczelnie zamkniętych w butlach plastikowych z 50 ml wody, w czasie odpowiednio 28 dni i 3 miesiące, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze 7°C, w lodówce. Po okresie przetrzymywania zawiesinę poddawano filtrowaniu, przemywano osad wodą destylowaną, a następnie alkoholem izopropylowym i suszono w temperaturze 50°C przez 24 godziny. Produkt badano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni.

3. Wyniki

Wyniki badań metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni dla kalcytu i ettringitu pokazano na rysunku 2. Obecność węglanu zidentyfikowano na podstawie pasm 1420, 874 i 710 cm^{-1} przypisywanych asymetrycznym ν_3 i symetrycznym ν_2 oraz ν_4 drganiom wiązania C-O (19 - 20) (rysunek 2a).

Widmo ettringitu wykazuje obecność typowych pasm przypisywanych asymetrycznym ν_3 drganiom wiązania S-O w położeniu 1119 cm^{-1} , jak również drganiom Al-OH w położeniu 850 cm^{-1} . Częstotliwości odpowiadające drganiom rozciągającym i zginającym w cząsteczce wody zidentyfikowano na podstawie pasm odpowiednio 3423 i 1666-12 cm^{-1} (21). O obecności grup OH w portlandycie świadczy pasmo odpowiadające 3642 cm^{-1} (22). O karbonatacji ettringitu świadczy pojawienie się pasm 1465 i 874 cm^{-1} przypisywanych wiązaniu C-O (rys. 2b).

Rysunek 3a ilustruje widma w podczerwieni szkła wodnego. Mocne pasma o liczbie falowej 3457 i 1635 cm^{-1} na spektrogramie przypisać należy drganiom rozciągającym i zginającym wiązań w cząsteczce wody (rys. 3a). Na obecność wiązania tlen – krzem



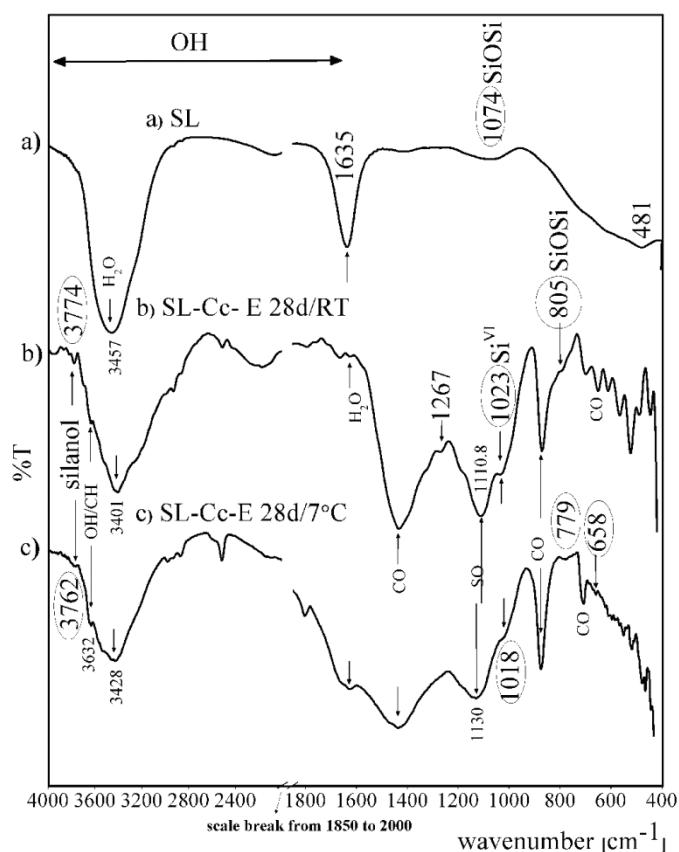
Rys. 2. Widma FTIR; a) węglanu wapnia b) ettringitu

Fig. 2. The infrared spectrograms of; a) calcium carbonate b) ettringite

of Al-OH at 850 cm^{-1} . Stretching and bending frequencies of water are identified at 3423 and 1666-12 cm^{-1} respectively (21). The vibrational frequency of OH in portlandite is seen at 3642 cm^{-1} (22). The carbonation of the ettringite is confirmed by the appearance of the CO bands at 1465 and 874 cm^{-1} (Figure 2b).

Figure 3a illustrates the infrared spectra of the liquid silicate. The strong intensities observed in the SL spectrogram are assigned to the stretching and bending modes of water at 3457 and 1635 cm^{-1} (Figure 3a). The presence of the asymmetric stretching of silicon-oxygen-silicon bond is indicated by a weak band at 1074 cm^{-1} (23). In the silica gel the siloxane band appears at 1086 cm^{-1} (19, 24 - 28).

The spectra of mix 1 (SL-Cc-E-H) stored 28 days at room temperature show a shoulder at 1023 cm^{-1} assigned to the octahedrally coordinated silicon in stishovite (3) and to asymmetric stretching vibrations of surface siloxane (Si-O-Si) links with angular distortion (29) (Figure 3b). A second weak shoulder is detected at 805 cm^{-1}



Rys. 3. Widma FTIR: a) szkła wodnego (SL), b) mieszaniny 1 złożonej ze szkła wodnego (SL) – węglanu wapnia (Cc) - ettringitu (E), dojrzewającej przez 28 dni w temperaturze pokojowej, c) mieszaniny dojrzewającej przez 28 dni w temperaturze 7°C

Fig. 3. The infrared spectrograms of: a) liquid silicate (SL), b) mix 1 composed of liquid silicate (SL) - calcium carbonate (Cc) - ettringite (E) stored for 28 days at room temperature, c) mix 1 stored for 28 days at 7°C

– tlen wskazuje słabe pasmo pochodzące od drgań rozciągających o liczbie falowej 1074 cm⁻¹ wykazujących asymetrię (23). W żelu krzemionkowym pasmo siloksanowe pojawia się przy 1086 cm⁻¹ (19, 24 - 28).

Widma mieszaniny 1 (SL-Cc-E-H) przetrzymywanej 28 dni w temperaturze pokojowej wykazują obecność garbu 1023 cm⁻¹ przypisywanego krzemowi w koordynacji oktaedrycznej w stishovicie (3) i asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy siloksanowej (Si-O-Si), wykazującej skręcenie kątowe (29) (rys. 3b). Inny słaby garb, stwierdzony przy 805 cm⁻¹ związany jest z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi siloksanu (Si-O-Si) w żelu krzemionkowym (19, 29). Pasma to świadczą o wytrącaniu żelu krzemionkowego ze szkła wodnego zastosowanego w charakterze reagenta. Wolne pasmo silanolowe daje sygnał o liczbie falowej 3774 cm⁻¹ (21, 30, 31). Pasma to nie występuje w przypadku szkła wodnego. Grupa hydroksylowa związana z portlandytem jest wykrywalna na podstawie pasma o liczbie falowej 3632 cm⁻¹. W opisywanym widmie zaznacza się też słabe pasmo 1267 cm⁻¹ przypisywane strukturze w postaci pierścienia pięciocłonowego (23).

Przetrzymywanie mieszaniny w temperaturze 7°C przez taki sam okres (28 dni) daje w efekcie przesunięcie pasma siloksanowego

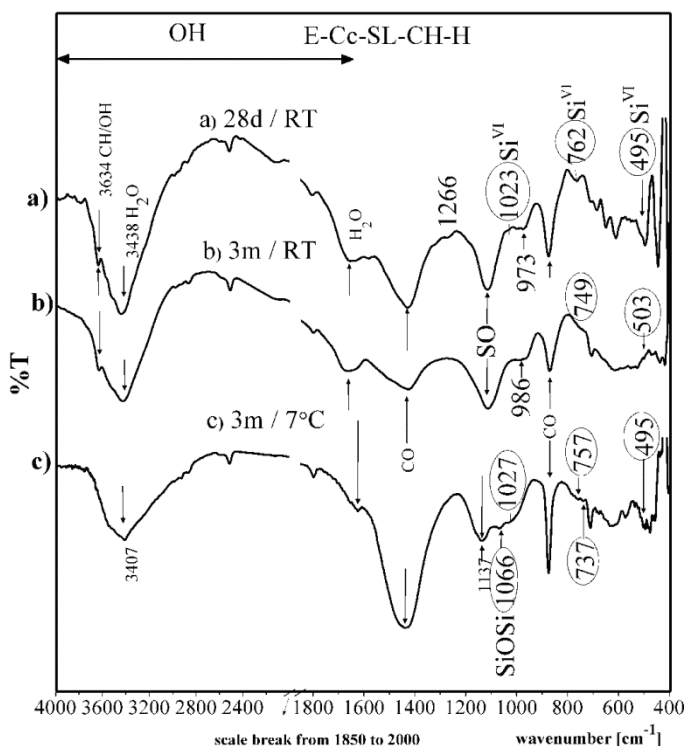
characteristic of the symmetric stretching vibration of siloxane (Si-O-Si) in the silica gel (19, 29). The appearance of this band confirms the precipitation of silica gel from the liquid silicate used as reactant. Free silanol bands are observed at 3774 cm⁻¹ (21, 30, 31). This band was not present in the liquid silicate. The hydroxyl group of portlandite is detected at 3632 cm⁻¹. In this plot a weak band is seen at 1267 cm⁻¹ attributed to a 5 member ring (23).

Storage of the mix at 7°C for the same duration of 28 days causes a shift of the symmetric stretching vibration of siloxane (Si-O-Si) from 805 cm⁻¹ to 779 cm⁻¹ (Figure 3c). This observation indicates a possible rearrangement of the silica gel towards the formation of an octahedral configuration of silicon usually identified by a vibrational band at ~ 752 cm⁻¹ (4, 32 - 38). A frequency is detected at 658 cm⁻¹ attributed to the 6-fold coordination of silicon as reported in the literature for bands appearing at equal or very close range of frequencies (3, 32, 37).

The presence of lime in mix 2 (SL-Cc-E-CH-H) leads to the weakening of the frequency at ~ 1023 cm⁻¹ upon storage for 28 days at room temperature. This observation is accompanied by the appearance of a new shoulder at ~ 973 cm⁻¹ attributed to a Ca-Si-H bond (39, 40) (Figure 4a). The frequency observed at 779 cm⁻¹ in Figure 2c shifts to 762 cm⁻¹ and a new band is recognized at 495 cm⁻¹. The appearance of vibrational modes at 752 and ~500 cm⁻¹ was used as proof for the thaumasite formation (32 - 38).

Longer storage of mix 2 for 3 months at room temperature leads to the appearance of a shoulder at 986 cm⁻¹ instead of 973 cm⁻¹, whilst the band at 1023 cm⁻¹ is no longer detected (Figure 4b). Two weak bands are identified at 749 and 503 cm⁻¹. It is worth noting that all bands lying in the range of ~≤646 cm⁻¹ in this spectrogram are relatively weak but become well resolved in the same mix stored for 3 months at 7°C (Figure 4c). In the last spectra the frequency of 1024 cm⁻¹ is still recognized and the band characteristic of the hydroxyl of portlandite at 3640 cm⁻¹ is not observed. This means that a carbonation process has occurred in the sample and that the disappearance of the shoulder appearing at ~1024 cm⁻¹ is related to the amount of hydroxyl ions available in the mix. The weak band seen at 1066 cm⁻¹ is that of siloxane. Further important bands are detected in this plot; at 757, and 737 cm⁻¹ and at 503 and 495 cm⁻¹ commonly assigned to the six fold coordination of silicon.

Figure 5a illustrates the infrared spectrogram of pure gypsum. The frequencies observed at 1131, 669, 600 and 455 cm⁻¹ are assigned to the asymmetric ν₃ and symmetric vibrations ν₂, ν₄ of SO (19, 41). The replacement of ettringite by gypsum in mix 3 (SL-Cc-G-H stored for 28 days at room temperature) causes a shift of the SO band from 1131 to 1095 cm⁻¹; the other bands characterized to gypsum are slightly shifted as well (Figure 5b). Under these conditions, the silicate bands assigned to the octahedral silicon coordination and appearing at ~1023, 752 and 658 cm⁻¹ do not form, even after longer storage for 3 months at 7°C (Figure 5c). In the spectrogram of Figure 5b weak shoulders are, however, detected at 962 and 799 cm⁻¹ which indicate the formation of some Ca-Si-H bonds as well as the shift of the symmetric stretching vi-



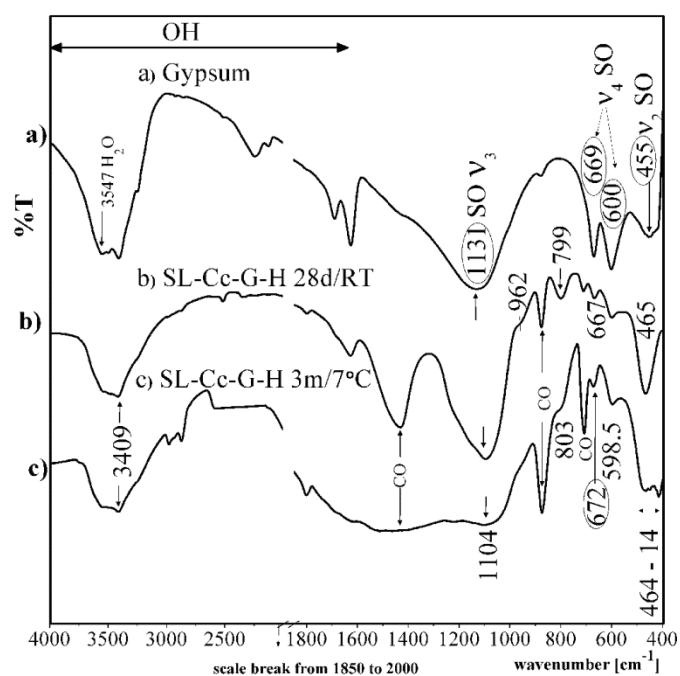
Rys. 4. Widma FTIR mieszaniny 2 złożonej ze szkła wodnego (SL) – węglanu wapnia (Cc)- ettringitu (E) – wodorotlenku wapnia (CH) przetrzymywanej a) przez 28 dni w temperaturze 7°C, b) 3 miesiące w temperaturze pokojowej, c) 3 miesiące w temperaturze 7°C

Fig. 4. The infrared spectrograms of mix 2 consisting of liquid silicate (SL) - calcium carbonate (Cc)- ettringite (E)-calcium hydroxide (CH) stored a) 28 days at room temperature, b) 3 months at room temperature, c) 3 months at 7°C

powstającego w związku z obecnością symetrycznych drgań rozciągających Si-O-Si z 805 cm⁻¹ na 779 cm⁻¹ (rys. 3c). Wskazuje to na możliwość przebudowy żelu krzemionkowego w kierunku konfiguracji oktaedrycznej wielościanu krzemotlenowego; konfigurację tę identyfikuje się zazwyczaj na podstawie pasma o liczbie falowej ~ 752 cm⁻¹ (4, 32 - 38). Stwierdzona liczba falowa 658 cm⁻¹ związana jest, jak wynika z danych literaturowych, z liczbą koordynacyjną Si wynoszącą 6 (równe lub bliskie podanej tu wartości liczby falowej zawarte są w danych literaturowych) (3, 32, 37). Wolne pasmo silanolowe jest wykrywalne nadal przy liczbie falowej 3762 cm⁻¹.

Obecność wapnia w mieszaninie 2 (SL-Cc-E-CH-H) prowadzi do osłabienia pasma o liczbie falowej ~1023 cm⁻¹ w przypadku przechowywania materiału przez 28 dni w temperaturze pokojowej. Efektowi temu towarzyszy pojawienie się nowego garbu przy ~ 973 cm⁻¹ przypisywanemu wiązaniom Ca-Si-H (39, 40) (rys. 4a). Pasmu 779 cm⁻¹ pokazane na rys. 2c przesuwa się do położenia 762 cm⁻¹; wykrywa się też nowe pasmo 495 cm⁻¹. Pojawienie się drgań vibracyjnych zilustrowanych pasmami 752 i ~500 cm⁻¹ jest przyjmowane za dowód powstawania thaumazytu (32 - 38).

Dłuższe przechowywanie mieszaniny 2 – przez 3 miesiące w temperaturze pokojowej - powoduje pojawienie się rozmytego pasma 986 cm⁻¹ zamiast 973 cm⁻¹; jednocześnie nie obserwuje się pasma 1023 cm⁻¹ (rys. 4b). Można zidentyfikować dwa słabe pasma

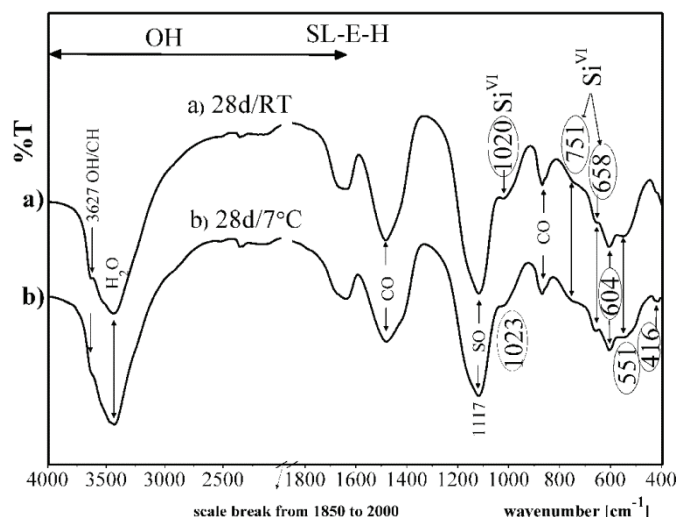


Rys. 5. Widma FTIR: a) gipsu (G), b) mieszaniny 3 złożonej ze szkła wodnego (SL) – węglanu wapnia (Cc) - gipsu (G) dojrzewającej przez 28 dni w temperaturze pokojowej, c) dojrzewającej przez 3 miesiące w temperaturze 7°C

Fig. 5. The infrared spectrograms of: a) gypsum (G), b) mix 3 consisting of liquid silicate (SL) - calcium carbonate (Cc) - gypsum (G) stored 28 days at room temperature, c) mix 3 stored 3 months at 7°C

bration at 803 cm⁻¹, respectively. It is worth noting that the spectra of mix 3 mixed at low temperature show further rearrangements in the silicon-oxygen bonds detected at frequencies lower than 464 cm⁻¹ (Figure 5c).

On the other hand, the spectrograms of the mix consisting of liquid silicate and ettringite (mix 5 stored for 28 days at room temperature



Rys. 6. Widma FTIR: mieszaniny 4 złożonej ze szkła wodnego (SL) i ettringitu (E), dojrzewającej a) 28 dni w temperaturze pokojowej, b) 28 dni 7°C

Fig. 6. The infrared spectrograms of mix 4 composed of liquid silicate (SL) - ettringite (E) stored a) 28 days at room temperature, b) 28 days at 7°C

o liczbie falowej 749 i 503 cm^{-1} . Należy podkreślić, że wszystkie pasma w zakresie $\leq 646 \text{ cm}^{-1}$ są w widmie mieszaniny 2 dojrzewającej przez 3 miesiące w temperaturze 7°C stosunkowo słabe, ale za to wykazują dobrą rozdzielczość (rys. 4c). W widmie tym nadal widoczne jest pasmo 1024 cm^{-1} ale nie obserwuje się pasma 3640 cm^{-1} przypisywanego grupie hydroksylowej w portlandycie. To świadczy o postępie karbonatacji, a zanik pasma $\sim 1024 \text{ cm}^{-1}$ – o spadku ilości jonów hydroksylowych. Słabe pasmo 1066 cm^{-1} dowodzi obecności siloksanu. Omawiane zestawienie zawiera jeszcze kolejne pasma, a mianowicie 757 i 737 cm^{-1} , jak również 503 i 495 cm^{-1} przypisywane obecności krzemu w koordynacji 6.

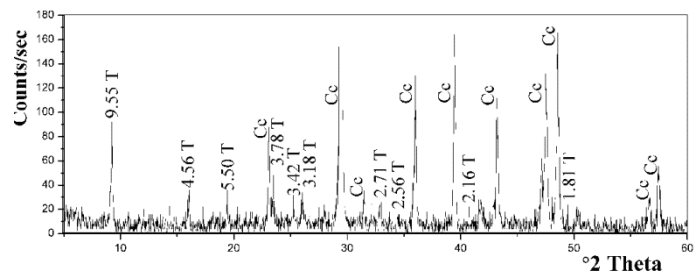
Na rysunku 5a przedstawiono widmo czystego gipsu. Pasma odpowiadające liczbom falowym odpowiednio 1131, 669, 600 i 455 cm^{-1} przypisać można asymetrycznym drganiom ν_3 i symetrycznym drganiom ν_2, ν_4 wiązania SO (19, 41). Zastąpienie ettringitu gipsem w mieszaninie 3 (SL-Cc-G-H dojrzewającej przez 28 dni w temperaturze pokojowej) powoduje przesunięcie pasma SO z 1131 do 1095 cm^{-1} ; inne pasma charakterystyczne dla gipsu wykazują również pewne przesunięcie (rys. 5b). W tych warunkach nie tworzą się struktury krzemianowe z krzemem w koordynacji 6; nie obserwuje się pasm $\sim 1023, 752$ i 658 cm^{-1} , nawet po długim czasie dojrzewania - 3 miesiące w temperaturze 7°C (rys. 5c). Widmo pokazane na rys. 5b ujawnia słabe rozmyte pasma, które odpowiadając liczbom falowym 962 i 799 cm^{-1} wskazują na tworzenie wiązań Ca-Si-H, jak również na zmianę symetrii drgań rozciągających związanych z liczbą falową 803 cm^{-1} . Należy odnotować, że widma dla mieszaniny 3 dojrzewającej w niskiej temperaturze wskazują na przebudowę w obrębie wiązań krzem – tlen ujawnionych w zakresie liczb falowych mniejszych od 464 cm^{-1} (rys. 5c).

Z drugiej strony, widma mieszanin złożonych ze szkła wodnego i ettringitu (mieszanina 5 dojrzewająca 28 dni w temperaturze pokojowej i w temperaturze 7°C) wykazują obecność trzech pasm o liczbie falowej $\sim 1020, \sim 751$ i $\sim 658 \text{ cm}^{-1}$, związanych z występowaniem krzemu w koordynacji 6 oraz słabego pasma 3627 cm^{-1} przypisywanego grupie hydroksylowej portlandytu (rys. 6).

Rysunek 7 przedstawia dyfraktogramy thaumazytu syntezowanego w temperaturze pokojowej, z charakterystycznymi pikami odpowiadającymi odległości międzypłaszczyznowej $d = 9.55, 5.50, 4.56, 3.78, 3.42, 3.18 \text{ \AA}$ i innymi. W mieszaninie zidentyfikowano też kalcyt. Widmo FTIR thaumazytu pokazano na rysunku 8. Wykazuje ono obecność pasm o liczbie falowej 1107 i 1072 cm^{-1} przypisanych drganiom rozciągającym odpowiednio w grupie siarczanowej i siloksanowej. Garb zidentyfikowany w zakresie liczby falowej 995 cm^{-1} związany jest z fazą C–S–H. Wyraźne piki 767 i 498 cm^{-1} dowodzą obecności oktaedru krzemotlenowego.

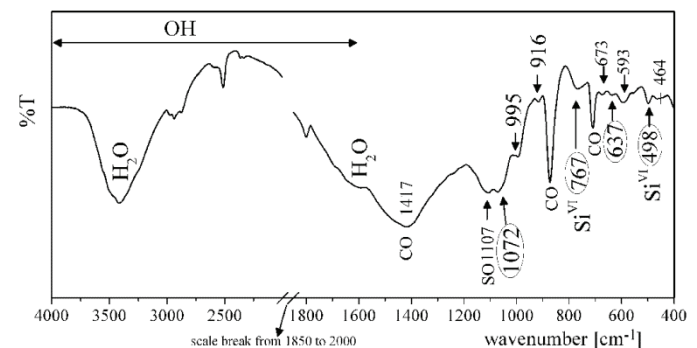
4. Dyskusja

Identyfikując thaumazyt w materiałach cementowych można oprzeć się na badaniach metodą spektroskopii w podczerwieni, ponieważ metoda ta wykrywa charakterystyczne dla thaumazytu



Rys. 7. Dyfraktogram thaumazytu syntezowanego w temperaturze pokojowej

Fig. 7. X-ray diffractogram of the thaumasite prepared at room temperature.



Rys. 8. Widmo FTIR thaumazytu syntezowanego w temperaturze pokojowej

Fig. 8. Infrared spectrogram of thaumasite prepared at room temperature

and 7°C) show the presence of the three frequencies attributed to the octahedral silicon at $\sim 1020, \sim 751$ and $\sim 658 \text{ cm}^{-1}$ with a weak shoulder of the hydroxyl group of portlandite at 3627 cm^{-1} (Figure 6).

Figure 7 illustrates the X-ray diffraction patterns of the thaumasite prepared at room temperature with characteristic peaks at 9.55, 5.50, 4.56, 3.78, 3.42 and 3.18 \AA and others. Unreacted calcite is identified in the mix. The infrared spectrogram of the thaumasite prepared under these conditions is shown in Figure 8. It shows the presence of a strong band at 1107 and 1072 cm^{-1} assigned to the stretching modes of sulfate and siloxane, respectively. The shoulder is identified at 995 cm^{-1} for the C–S–H bond. Clear peaks are seen at 767 and 498 cm^{-1} for the silicon octahedron.

4. Discussion

The identification method of thaumasite in cement systems relies on the infrared spectroscopy because of its dependence on the vibrational frequencies of the functional groups of amorphous or crystalline compounds. This advantage is not fulfilled in the X-ray diffraction method of analysis where the overlap of the diffraction lines of several phases makes the identification more difficult.

The first assignment of Monke (32, 33) to the wavebands in the regions 765 - 638 cm^{-1} and 935 - 887 cm^{-1} to a 6-coordinated silicon as in stishovite, was utilized to identify the six fold silicon in several natural thaumasite samples, albeit with shifts to values between

grupy funkcyjne związane z uporządkowaniem bliskiego zasięgu w strukturze czy to materiału wykrytowanego czy amorficznego, na podstawie przypisanych im liczb falowych. Dyfraktoметрия rentgenowska nie daje takiej możliwości, z uwagi na koincydencję pików pochodzących od thaumazytu i faz uczestniczących w jego syntezie; identyfikacja thaumazytu tą metodą byłaby bardzo utrudniona.

Autorem przypisania pasm w zakresach 765 - 638 cm^{-1} i 935 - 887 cm^{-1} występowaniu krzemu w koordynacji oktaedrycznej (LK=6), jak w mineralu stishovicie, jest Monke (32, 33). Dane te zastosowano w przypadku wielu próbek thaumazytu naturalnego pochodzenia, chociaż obserwuje się przesunięcie do wartości w przedziałach 745-767 cm^{-1} , 669-673 cm^{-1} , czy 499 - 501 cm^{-1} (36). Jednakże, w doniesieniach literaturowych dotyczących identyfikacji thaumazytu metodą FTIR jest wiele rozbieżności. Jedni autorzy uważają, że o obecności krzemu w koordynacji oktaedrycznej świadczą pasma 752-764 cm^{-1} i 501 cm^{-1} , inni – że 669 cm^{-1} (34, 35, 38). Pasma w zakresie 990-935 cm^{-1} są niekiedy interpretowane jako dowód występowania SiO_4 w żelu C-S-H (34, 35). Zakres liczb falowych od 1070 do 1075 cm^{-1} był przypisywany zarówno tetraedrowi SiO_4 (36) jak i oktaedrowi krzemotlenowemu (38, 42, 43), niekiedy nawet nie stwierdzano go na spektrogramach (35). Wyraźnego pasma 1029 cm^{-1} nie wiązano z jakąkolwiek grupą funkcyjną w strukturze thaumazytu (44).

Wyniki badań wskazują na obecność krzemu w koordynacji oktaedrycznej na podstawie rozmytego pasma $\sim 1023 \text{ cm}^{-1}$, co pozostaje w zgodności z danymi literaturowymi przypisującymi tę wartość liczby falowej stishovitowi (3). Pasma to występuje w przypadku wszystkich mieszanin zawierających ettringit, a nie zawierających gipsu, a zanika ze zwiększeniem ilości portlandytu; zamiast niego pojawia się pasmo odpowiadające liczbie falowej $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$. Jak wskazują dane literaturowe, atomowi krzemu w koordynacji oktaedrycznej przypisane są dwa inne pasma: 752 i 658 cm^{-1} (32, 33). Wyniki badań wykazują, że pasmo 752 cm^{-1} stanowi granicę przesunięcia pasma związanego z symetrycznymi drganiami grupy siloksanowej lokowanego wyjściowo w położeniu 805 cm^{-1} . Stwierdzenie obecności pasma 805 cm^{-1} w widmie mieszaniny 1 (rys. 3b), również w obecności gipsu (rys. 5) oznacza, że ze szkła wodnego został wydzielony żel krzemionkowy. Pasma to nie pojawia się w widmie szkła wodnego (patrz rys. 3a).

Zwiększając zawartość portlandytu przez obniżenie temperatury mieszaniny 1 (rys. 3c) lub dodatek tlenu wapnia (rys. 4) osiąga się strukturę bardziej uporządkowaną, w kierunku zwiększenia udziału oktaedrycznej konfiguracji atomu krzemu: pasmo 805 cm^{-1} w mieszaninie 1 w temperaturze pokojowej (rys. 3b) przesuwa się w kierunku 779 cm^{-1} gdy temperatura dojrzewania mieszaniny obniży się do 7°C (rys. 3c), a dalej do 762-737 cm^{-1} w obecności portlandytu (mieszanina 2, rysunek 4) i do 750 cm^{-1} w mieszaninie 4 złożonej z ettringitu i krzemianu 4, rysunek 6). Pasma odpowiadające liczbie falowej $\sim 1027 \text{ cm}^{-1}$ jest nadal widoczne po 28 dniach dojrzewania w obecności wapnia w temperaturze 7°C, ale zanika z czasem, zastępowane przez pasmo $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$.

745-767 cm^{-1} , 669-673 cm^{-1} , 499 - 501 cm^{-1} (36). However, several discrepancies are still found in the literature reporting the identification of thaumasite by means of infrared spectroscopy. Some authors relied on the bands formed at 752-764 cm^{-1} and 501 cm^{-1} to prove the six fold silicon in thaumasite, others used that at 669 cm^{-1} (34, 35, 38). The bands appearing at 990-935 cm^{-1} were sometimes interpreted as SiO_4 in the C-S-H gel (34, 35). The frequency detected in the range of 1070 - 1075 cm^{-1} was attributed either to tetrahedral silicon SiO_4 (36) or to octahedrally coordinated silicon (38, 42, 43), or was not mentioned (35). A clear band observed at 1029 cm^{-1} was not assigned to any functional group (44).

The results obtained in this study indicate that the octahedrally coordinated silicon is identified by a shoulder at $\sim 1023 \text{ cm}^{-1}$ in accordance to the literature which assigns this band to stishovite (3). This band exists in all mixes containing ettringite but not in those containing gypsum. It disappears with increasing portlandite content, in favor of another frequency appearing at $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$. In the literature the octahedral silicon is assigned by two other bands at 752 and 658 cm^{-1} (32, 33). The results indicate that the band detected at 752 cm^{-1} is a final stage for a shift of the symmetric stretching of siloxane formed at 805 cm^{-1} . The detection of the 805 cm^{-1} band in mix 1 (Figure 3b) as well as in presence of gypsum (Figure 5) means that a silica gel forms from the liquid silicate SL. This band was not detected in the liquid silicate (see Figure 3a).

Increasing the portlandite content by lowering the temperature of mix 1 (Figure 3c) or by lime addition (Figure 4) leads to a more arranged structure towards an octahedral configuration: The frequency observed at 805 cm^{-1} in mix 1 at room temperature (Figure 3b) shifts to 779 cm^{-1} by lowering the temperature to 7°C (Figure 3c), to 762-737 cm^{-1} in presence of portlandite (mix 2, Figure 4) and to 750 cm^{-1} in the ettringite silicate mix (mix 4, Figure 6). The frequency at $\sim 1027 \text{ cm}^{-1}$ is still identified after 28 days storage in the presence of lime at 7°C, but disappears with time in favor of the band formed at $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$.

The characteristic band of sulfate at 669 cm^{-1} appearing in the gypsum mix, is shifted to 658 cm^{-1} in the presence of ettringite and portlandite. The frequency detected at $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ is identified only in the presence of calcium hydroxide.

The 6-fold coordination in silicon is reported in the literature among other types of hypervalent silicon (45). It occurs with the increased positive charge of the silicon atom, and the increased negative charge of a good nucleophilic ligand. The extra coordination of the hypervalency originates by vacant d-orbitals of the silicon combined with the effect of the sigma bond of the Si-ligand orbitals. The ligand in this case is the hydroxyl ion OH^- and the hybridization is sp^3d^2 . This process is related to the dissolution of silica initiated by a catalyst which causes the depolymerisation of the silica surface. The catalyst in the dissolution process is a material that can chemisorb to the silica surface and increase the coordination number to more than four (46). This results in weakening of the oxygen bond to the underlying silicon atom. For basic solutions

Charakterystyczne pasmo związane z obecnością siarczanu odpowiadające liczbie falowej 669 cm^{-1} , pojawiające się w widmie mieszaniny z gipsem jest przesunięte do położenia 658 cm^{-1} w obecności ettringitu i portlandytu. Pasma odpowiadające liczbie falowej $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ jest identyfikowane jedynie w obecności wodorotlenku wapnia.

Atom krzemu o liczbie koordynacyjnej 6 jest opisywany w literaturze wraz z innymi przykładami dotyczącymi podwyższonej wartościowości tego pierwiastka (45). Zjawisko to występuje gdy wyższy ładunek dodatni jonu krzemu otoczony jest silnie ujemnymi nukleofilnymi ligandami. Zwiększenie liczby koordynacyjnej krzemu wynika z deficytu orbitali d krzemu w powiązaniu z działaniem wiązań sigma orbitali Si - ligand. Ligandem jest w tym przypadku jon hydroksylowy OH^- a hybrydyzacja prowadzi do konfiguracji sp^3d^2 . Proces, który do takiej konfiguracji prowadzi polega na rozpuszczaniu krzemionki, zainicjowanym przez katalizator powodujący depolimeryzację powierzchni krzemionki. Katalizatorem rozpuszczania jest materiał, który może chemisorbować się na powierzchni krzemionki i zwiększać liczbę koordynacyjną atomu krzemu do wartości ponad 4 (46). Skutkiem tego jest osłabienie wiązań pomiędzy tlenem i krzemem. Takim katalizatorem jest w roztworach zasadowych grupa OH^- . (47). Proces rozpuszczania krzemionki jest więc silnie uzależniony od pH środowiska.

Tworzeniu się związków krzemu o liczbie koordynacyjnej 6 sprzyja obecność ettringitu, który stanowi podłoże, na którym odbywa się nukleacja. Jedną z prac wcześniejszych dotyczyła nukleacji thaumazytu na ettringicie (48). W innej pracy odkryto, że synteza thaumazytu przebiega intensywniej w obecności różnych rodzajów glinianów (1, 49). W niniejszej pracy wykazano, że powierzchnia ettringitu służy jako miejsce nukleacji połączeń z krzemem wykazującym podwyższoną wartościowość i liczbę koordynacyjną 6, zanim zakończy się synteza thaumazytu. Wyniki wykazują również, że proces ten ma swój drugi etap, polegający na przyłączeniu wapnia do krzemu, co zachodzi z jednoczesnym zwiększeniem rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, przez obniżenie temperatury lub dodatek sacharozy. Thaumazyt można spreparować w temperaturze pokojowej dodając sacharozę i zwiększając w ten sposób rozpuszczalność tlenku wapnia. Stężenie wapnia jest również ważnym czynnikiem wpływającym na syntezę thaumazytu. Wskazuje na to zanik pasma odpowiadające liczbie falowej 1024 cm^{-1} obserwowany po dodaniu wapnia. Wielu autorów podkreślało znaczenie wapnia w syntezie thaumazytu (50, 51).

Wyniki zaprezentowane w pracy wskazują, że thaumazyt utworzy się wtedy, gdy zmniejszy się rozpuszczalność wodorotlenku wapnia i stężenie jonu wapniowego w fazie ciekłej, zastosowanych w syntezie mieszanin o odpowiednim składzie.

5. Wnioski

1. Krzem w koordynacji oktaedrycznej występuje często wtedy, gdy podwyższona zostanie wartościowość Si w wyniku hybrydyzacji typu sp^3d^2 w obecności jonów hydroksylowych.

the hydroxyl group is the catalyst (47). The dissolution process of silica is therefore strongly affected by pH.

The formation the hypervalent silicon is enhanced by the ettringite phase which acts as a nucleation surface for its formation. One previous report was concerned with the nucleation surface of ettringite for thaumasite formation (48). Other works revealed that the thaumasite formation is enhanced by different forms of aluminate (1, 49). The present work indicates that ettringite acts as nucleation surface for the hypervalent silicon and its octahedral coordination before a complete formation of thaumasite. The results also reveal that a further step is needed for the thaumasite formation. It is related to the combination of calcium to the six fold coordinated hypervalent silicon. It takes place with increasing the solubility of lime either through low temperature or by sucrose. The thaumasite could be prepared at room temperature because of the increased lime solubility through the addition of sucrose. The concentration of lime is also important for the thaumasite formation. This is indicated by the disappearance of the frequency at 1024 cm^{-1} with addition of lime. The importance of calcium in the thaumasite formation was reported by several authors (50, 51).

The results suggest that the formation of thaumasite can be achieved by lowering the solubility of lime and its concentration in the related systems.

5. Conclusions

1. Octahedrally coordinated silicon forms readily as hypervalent silicon in presence of hydroxyl ions as ligand as a result of sp^3d^2 hybridisation.
2. The silicon octahedron is identified by frequencies of $\sim 1023, 752, 658\text{ cm}^{-1}$ in mixes of low lime concentrations. In high lime mixes the frequencies at $\sim 1024\text{ cm}^{-1}$ disappears and the frequency at $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ is detected.
6. Ettringite acts as a nucleation site for the hypervalent octahedrally coordinated silicon.
7. The thaumasite forms from the bonding of calcium to the hypervalent silicon.
8. The role played by calcium is favored by the increased solubility of lime at lower temperature or by sucrose, also by increased concentration of lime.
9. Thaumasite was obtained after 9 months storage of the reactants in sucrose solution at room temperature.
10. Thaumasite formation can be avoided by the decreased the solubility of lime and the calcium ion concentration in the silica system. This can be achieved by the addition of a pozzolan to the cement mix.

2. O obecności oktaedru krzemotlenowego świadczą w badaniach metodą spektroskopii FTIR pasma odpowiadające liczbie falowej $\sim 1023, 752, 658 \text{ cm}^{-1}$ stwierdzone dla mieszanin reagentów o małej zawartości CaO. W przypadku mieszanin reagentów o dużej zawartości CaO pasmo $\sim 1024 \text{ cm}^{-1}$ zanika, ale pojawia się pasmo $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$.
3. Ettringit tworzy podłoże dla nukleacji połączenia, w którym atom krzemu wykazuje podwyższoną wartościowość.
4. Thaumazyt tworzy się poprzez przyłączenie wapnia do oktaedru krzemotlenowego.
5. Działanie wapnia ulega wzmocnieniu ze zwiększeniem rozpuszczalności wodorotlenku wapnia przez obniżenie temperatury lub dodatek sacharozy, jak również przez zwiększenie stężenia jonów wapniowych.
6. Thaumazyt otrzymano w ciągu 9 miesięcy dojrzewania mieszaniny reagentów o odpowiednim składzie w środowisku roztworu sacharozy w temperaturze pokojowej.
7. Powstawania thaumazytu można uniknąć poprzez zmniejszenie rozpuszczalności wodorotlenku wapnia i zmniejszenie stężenia jonów wapniowych w dojrzewających mieszaninach. Można to osiągnąć wprowadzając do spoiwa cementowego dodatki pucolanowe.

Literatura / References

1. H.F.W., Taylor, Cement Chemistry. Academic Press New York 1977
2. Crammond, N.J., Thaumazine in failed cement mortars and renders from exposed brickwork, *Cement and Concrete Research* **15** (6), 1039, 1985.
3. A.M., Hofmeister, J., Xu, S., Akimoto, Infrared spectroscopy of synthetic and natural stishovite. *American Mineralogist*. **75**, 951-955, 1990.
4. RIP, Lyon, Infrared confirmation of 6-fold co-ordination of silicon in stishovite. *Nature*, **196**, 266-267, 1963.
5. W., Sinclair, A.E., Ringwood, Single crystal analysis of stishovite, *Nature* **272**, 714-715 1978.
6. E.F. Irassar, Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler – A review. *Cement and Concrete Research* **39**, 241 – 254, 2009
7. BRE Special Digest 1:2001 Concrete in aggressive ground, 2001.
8. BRE Special Digest 1:2003 Concrete in aggressive ground, 2003.
9. BRE Special Digest 1:2003 Concrete in aggressive ground, 2005.
10. M.I., Sanchez de Rojas, R., Sotolongo, M., Frias, F., Marin, J., Rivera, E., Sabador, Decay of pavement mortar due to thaumasite formation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84**, 320-325, 2009.
11. S.A., Hartshorn, J.H., Sharp, R.N., Swamy, The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. *Cement Concrete Composites* **25** (8), 351-359, 2003.
12. T., Schmidt, B., Lothenbach, K., Scriviner, M., Romer, D., Rentsch, R., Figi, Conditions for thaumasite formation. 12th International Congress of Cement. Montreal Canada M4-03.2, 2007.
13. S., Diamond, Thaumasite in Orange County, Southern California: an inquiry into the effect of low temperature. *Cement Concrete Composite* **25(80)**, 1161-1164, 2003.
14. D.D., Higgins, N.J., Crammond, Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack. First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials, Garston, UK, 2002, CRC London.
15. A., Borsoi, S., Collepardi, L., Coppola, R., Troli, M., Collepardi, Sulfate attack on blended Portland cement. V. M. Malhotra (Ed.), Fifth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete. American Concrete Institute, Farmington Hill, USA, 417-432, 2000, ACI SP 192.
16. J., Bensted, Thaumasite- background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes. *Cement and concrete composites* **21**, 117-121, 1999.
17. Y.A. Osman, Studies on the chemical and thermal stability of the thaumasite salt and its expansion behavior. Ph.D. Thesis to be submitted in 2014. Helwan University Cairo Egypt.
18. L.J., Struble, Synthesis and characterization of ettringite and related phases. *Proc. 8th Int. Cong. Chem. Cem. Rio de Janeiro*, **6**, 582-588, 1986.
19. F.A., Miller, C.H. Wilkins, Infrared spectra and characteristics frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry*, **24** (8), 1952.
20. K.N., Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and Coordination Compounds. Fourth Edition. John Wiley & Sons new York. 1986.
21. The surface chemistry of silica. John Willey & Sons 1979, Chapter 6, 634. 1979.
22. M.T., Blanco-Varela, J., Aguilera, L., Trusilewicz, S., Martinez-Ramirez, Thaumasite formation in hydrated and carbonated C_3S pastes. 12th Intern. Congr. Chem. Cem. Canada, 2007. T4-06.3, 2007.
23. Z., Jiang, Structural investigations of layered silicates by vibrational spectroscopy. M.Sc. Thesis, Laurentian University, Sudbury, Ontario, 1997.
24. N., Lazarev, Vibrational spectra and structure of silicates. Consultants Bureau., New York, 1972.

25. B., Notari, *Adv. Catal.* **41**, 253-243, 1999.
26. B., Tian, X., Liu., Ch., Yu, F., Gao, Q., Luo, S., Xie, B., Tu, D., Zhao, *Chem. Commun.* **87**, 1186-1191, 2002.
27. E., Fois, A., Gamba, G., Tabacchi, S., Coluccia, J., Gand Martra, *Phys. Chem. B* **107** 9 10767-10772, 2003.
28. Y.M., Wang, Z.Y., Wu, J.H., Zhu, J. *Solid State Chem.* **177**, 3815-3823, 2004.
29. F., Bocuzzi, S., Coluccia, G., Ghiotti, C., Morterra, G., Venturello, J. *Phys. Chem.*, **82**, 1298, 1987.
30. T., John, Jr., Yates, Water interactions with silica surfaces: A big role for surface structure. *Surface Science*, **565**, 103-106, 2004.
31. Ya, Davydov, A.V., Kiselev, L.T. *Zhuravlev, Trans Faraday Soc.*, **60**, 2254, 1964.
32. H., Monke, Ein weiteres Mineral mit Silizium in 6er Koordination: Thaumasite. *Naturwissenschaften* **51**, 239, 1964.
33. H., Monke, *Mineralspektren II. Tafel 6.164.* Berlin: Akademie-Verlag, 1966
34. C., Li, Y., Yao, L., Wang, Rapid quantitative identification of thaumasite. *Materials science Forum*. **743-744**, 186-192, 2013.
35. S., Martinez-ramirez, M.T., Blanco-Varela, J., Rapazote, Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration. *Construction and Building Materials*, **25**, 21-29, 2011.
36. M., Rospondek, A., Lewandowska, Comparative FT-IR spectral studies of thaumasite $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Mineralogical Society of Poland-Special papers.* **20**, 187-190, 2002.
37. G. N., Kirov, C.N., Poulieff, On the infrared spectrum and thermal decomposition products of thaumasite, $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4)\text{SiO}_4\cdot 13 \text{H}_2\text{O}$. *Mineralogical Magazine*, **36**, 1003-101, 1968.
38. P., Pipilikaki, D., Papageorgiou, Ch., Teas, E., Chanitotakis, M., Kasioti, The effect of temperature on thaumasite formation. *Cement and Concrete Composites.* **30**, 964-969, 2008.
39. J.-M., Roland, B. Pellenqa, Akihiro Kushimac, Rouzbeh Shahsavarib, Krystyn J. Van Vlietd, Markus J. Buehlerb, Sidney Yipc,d, and Franz-Josef Ulmb, A realistic molecular model of cement hydrates. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0902180106
40. L., Fernandez, C., Alonso, A., Hidalgo, C., Andrade, C., The role of magnesium during the hydration of C_3S and CSH formation. *Scanning electron microscopy and mid-infrared studies. Advances in Cement Research*, **17** (1), 9-21, 2005.
41. S.C.B., Myeni, S.J., Traina, G.A., Waychunas, T.J., Logan, Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** (21/22), 3499-3514, 1998.
42. J., Aguilera, M.T., Blanco Varela, T., Vazquez, Procedure of synthesis of thaumasite. *Cement and Concrete research*, **31**, 1163-1168, 2001.
43. P., Pipilikaki, D., Papageorgiou, M., Dimitroula, E., Chanitotakis, M., Kasioti, Microstructure changes in mortars attacked by sulfates at 5°C. *Construction and Building Materials*, **23**, 2259 - 2264, 2009.
44. X.J., Gao, B.G., Ma, H.J., Ba, Influence of cement types and mineral admixtures on the resistance of mortar to thaumasite form of sulfate attack. *12th International Congress of Cement. Montreal Canada J4- 06.4*, 2007.
45. MacMillan Group Meeting. Ian Storer, Hypervalent silicon: Bonding, properties and synthetic utility, 2005.
46. A, M, Nymark, Oxidation of silicon powder in humid air. Master Thesis. *Chemical Engineering and Biotechnology. Norwegian University of Science and Technology.* 2012.
47. R. K., Iler, *The chemistry of silica.* Wiley-Interscience. 1979.
48. S., Koeler, D., Heinz., L., Urbonas, Effect of ettringite on thaumasite formation. *Cement and Concrete Research*, **36**, 697-706, 2006.
49. E.M., Gartner, S.A., Jennings, Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 743-749, 1987.
50. F., Bellmann, J., Stark, The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite. *Cement and Concrete Research.* **38**, 1154-1161, 2008.
51. H., Nomura, M., Sekihiro, S., Yamashita, H., Inokawa, Investigation of thaumasite formation in mortar with limestone aggregate. *13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid Spain 2011. Area 8*, 432.