

Warunki powstawania thaumasytu i metody im zapobiegania Routes of thaumasite formation and ways for its prevention

Hanaa Youssef Ghorab*, Mohamed Kamal Mohamed, Sahar Kamal Mohamed

Faculty of Science, Helwan University, Cairo, Egypt

*Corresponding author: hanaa.ghorab@gmail.com

Streszczenie

W pracy wykorzystano dwie metody powstawania thaumasytu: 1) poprzez poddanie zaczynu z portlandzkiego cementu wapiennego, z 30% dodatkiem kamienia wapiennego, na działanie 4% roztworu siarczanu magnezu przez 3 miesiące, w temperaturze 7°C, 2) w wyniku karbonatyzacji mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu w temperaturze 7°C, a następnie zwiększenie pH na skutek dodatku wapna. Uzyskany skład fazowy próbek oznaczono rentgenograficznie i za pomocą spektroskopii w podczerwieni, a mikrostrukturę stosując elektronowy mikroskop skaningowy. Thaumasyt powstawał po 2 miesiącach przechowywania próbek zaczynu z portlandzkiego cementu wapiennego, w roztworze siarczanu magnezu. Można temu procesowi zapobiegać stosując dodatek związków chemicznych zmniejszających stężenie jonów wapniowych i siarczanowych. Potwierdzeniem skuteczności tych metod są wyniki badań mikrostruktury oraz wytrzymałości na ściskanie. Powstawanie thaumasytu tłumaczy się tworzeniem fazy przejściowej składającej się z żelu krzemionkowego zawierającego pozostałości ettringitu, który w większości uległ rozkładowi. Faza ta przechodzi w thaumasyt na skutek wzrostu pH, wywołanego dodatkiem wapna. Uzyskane wyniki są zgodne z pracą opublikowaną już w 2003 roku, w której stwierdzono powstawanie thaumasytu z fazy przejściowej, stanowiącej szczególnie przypadek korozji siarczanowej zaczynu cementowego. W pracy opisano właściwości tej fazy. Thaumasyt początkowo nie powstawał w próbkach portlandzkiego cementu wapiennego, z powodu szybkiego przechodzenia do roztworu jonów wapniowych pochodzących z hydrolizy alitu.

Słowa kluczowe: powstawanie thaumasytu, portlandzki cement wapienny, ettringit, roztwór siarczanu magnezu

Summary

The thaumasite was obtained using two routes: 1) from the exposure of Portland limestone cement pastes, with 30% limestone, to 4% magnesium sulfate solution for 3 months at 7°C, 2) through the carbonation of an ettringite–sodium silicate mix at 7°C, followed by the rise of pH with lime. The phases formed were examined by XRD, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The thaumasite after 2 months of exposure of the limestone cement to sulfate solution was formed. It is prevented by the addition of specific chemicals that reduce calcium and sulfate ions. The prevention is confirmed by microstructure analysis and compressive strength measurement. The mechanism of thaumasite formation is explained by the formation of an intermediate phase composed of a carbonated silica gel, which incorporates relicts of the decomposed ettringite. This phase transforms to thaumasite through the liquid phase pH rise by lime. The results support previous literature published as early as 2003 and suggested the formation of an intermediate phase which was the thaumasite, the product of sulfate attack. The present work was defining the nature of this phase. This phase was not detected in the first route of the Portland limestone cement system because of the rapid rate of lime supply, from the alite hydrolysis.

Keywords: Thaumasite formation; limestone cement; ettringite; magnesium sulfate solution

1. Wprowadzenie

Już pod koniec lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku i na początku dwudziestego pierwszego wieku opisywano różne procesy,

1. Introduction

As early as the end of the nineties, and the beginning of the millennium, different mechanisms were reported for the thaumasite

w których powstaje thaumasyt (1-9): Najmniej popularna była bezpośrednia reakcja uwodnionego krzemianu wapnia z jonami siarczanowymi i węglanowymi. Bardziej powszechna była teoria, że na powierzchni kryształów ettringitu zachodzi zarodkowanie thaumasytu, pomimo, że był on obserwowany również w przypadku próbek niezawierających ettringitu. Niskie temperatury sprzyjają jego powstawaniu, jednak udowodniono, że może on również powstawać w temperaturze otoczenia (10-12). Najważniejszym warunkiem tworzenia się thaumasytu jest obecność wapna (13). Dodatki pucolanowe powszechnie stosuje się w celu zmniejszenia stężenia jonów wapniowych oraz zapobieganiu korozji siarczanowej, wywołanej powstawaniem thaumasytu (14-16).

Aby potwierdzić różne warunki powstawania thaumasytu, wykorzystano dwie metody zmierzające do wytworzenia tego związku, przeprowadzone w temperaturze 7°C. W pierwszym przypadku portlandzki cement wapienny poddano działaniu roztworu siarczanu magnezu, a w drugim pH, mieszaniny ettringitu po karbonatyzacji z krzemianem sodu, zwiększono poprzez dodatek wapna. Aby zapobiec powstawaniu thaumasytu, zastosowano niewielki dodatek związków chemicznych, dzięki którym można zmniejszyć stężenie jonów wapniowych lub siarczanowych. Jest to nowa metoda, łatwa do zastosowania, jak również alternatywne rozwiązanie do tradycyjnego zastępowania cementu przez dodatki mineralne.

2. Część doświadczalna

Powstawanie thaumasytu

Metody zastosowane do otrzymywania thaumasytu opisano w punktach 2.1-2.3.

2.1. Cement (17)

Portlandzki cement wapienny przygotowano poprzez zmieszanie drobno zmielonego klinkieru pozyskanego z lokalnej cementowni, z dodatkiem 30% chemicznie czystego węglanu wapnia. Klinkier zawierał 65% C₃S, 11% C₂S, 7% C₃A, 12% C₄AF oraz około 1% SO₃. Powierzchnia właściwa przygotowanego cementu wapiennego wynosiła 280 m²/kg, według Blaine'a.

Z przygotowanych zaczynów, o stosunku wodno-cementowym wynoszącym 0,4, zaformowano próbki sześciennie o wymiarach 1x1x1 cala [2,54x2,54x2,54 cm]. Po jednym dniu próbki rozformowano i przechowywano w 4% roztworze siarczanu magnezu [MgSO₄·7H₂O], w temperaturze 7°C, przez 3 miesiące. Po 1, 2 i 3 miesiącach oznaczano pH roztworów, kostki wyjmowano, a z ich powierzchni zeskrobywano materiał do badań. Tak uzyskaną próbkę przemywano alkoholem izopropylowym i acetonem, suszono jeden dzień w temperaturze 50°C i analizowano rentgenograficznie, spektroskopią w podczerwieni oraz badano skład fazowy za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

2.2. Mieszanina ettringitu z krzemianem sodu (18)

Ettringit przygotowano, dodając zawiesinę wapna [13,44 g/l] do roztworu chemicznie czystego siarczanu glinu [25,2 g/l], o stosunku

formation (1-9): The least approved one was its formation from a direct interaction between the calcium silicate hydrate phases and the sulfate/ carbonate ions. The role played by the ettringite phase, offering a surface for its nucleation, was more accepted although the thaumasite was observed in absence of ettringite as well. Low temperature favors its appearance, and its formation at ambient temperature is well proved (10-12). The most important condition for its formation is the presence of lime (13). Pozzolanic additives are commonly used to reduce the concentration of lime and prevent the thaumasite form of sulfate attack (14-16).

To confirm the diversity of the thaumasite formation, two different routes were followed at 7°C. In the first route Portland limestone cement was subjected to magnesium sulfate solution and in the second, the pH of a carbonated ettringite-sodium silicate mix was raised by lime. To prevent the thaumasite formation, a small addition of specific chemicals are used to reduce the calcium /or the sulfate ions concentration. This method is an easily applicable innovative solution. It is an option for the traditional replacement of cement by mineral additives.

2. Experiments

The thaumasite formation

The experimental methods used to prepare the thaumasite salt are described in points 2.1 – 2.3.

2.1. The cement route (17)

Portland limestone cement was prepared by mixing finely ground clinker provided from a local cement company, with 30% chemically pure calcium carbonate. The clinker was composed of 65%, C₃S. 11% C₂S, 7% C₃A, 12% C₄AF and had an SO₃ content of about 1%. The Blaine's surface area of the limestone cement prepared was 280 m²/kg.

Pastes were prepared with a water/cement ratio of 0.4 and were cast in cubic moulds 1x1x1 inch. They were demoulded after one day then stored in 4% magnesium sulfate [MgSO₄·7 H₂O] solution at 7°C, for up to 3 months. After 1, 2, and 3 months, the pH of the solutions was recorded, the cubes were removed, and their surfaces were scratched. The solid scratch was washed with isopropyl alcohol and acetone, dried one day at 50°C and analyzed by using XRD, infrared spectroscopy, and the morphology of the phases was examined by scanning electron microscope.

2.2. The ettringite-silicate route (18)

The ettringite was prepared by adding lime suspension [13.44 g/l] to a solution of chemically pure aluminum sulfate [25.2 g/l], with a molar ratio of 1:6. The mixture was stirred for 1 day and filtered. The precipitate was removed, rinsed with isopropyl alcohol, dried at 50°C, then the phases composition was determined by XRD and infrared spectroscopy.

molowym 1:6. Próbkę mieszano przez 1 dzień, po czym przesać-
czono. Osad oddzielano, przemywano alkoholem izopropylowym,
susząco w 50°C, a następnie oznaczano skład fazowy rentgeno-
graficznie oraz spektroskopią w podczerwieni.

1 g ettringitu zmieszano z 0,15 ml roztworu krzemianu sodu
o stosunku Na₂O: SiO₂ 1:2, gęstość = 1,5 g/ml, pH = 13, masa
cząsteczkowa = 182,148, w celu uzyskania stosunku molowego
1:1, a następnie do mieszaniny dodano 100 ml wody destylowa-
nej. Oznaczono pH roztworu. Mieszaninę przechowywano w bu-
tlach plastikowych, w temperaturze 7°C przez 14 miesięcy. Po 7
miesiącach pH roztworu zmniejszono do wartości 9,5 poprzez
bąbelkowanie gazowym CO₂, a po 9 miesiącach pH zwiększono
do 12,5 dodając 20 ml wody wapiennej, o tej samej temperaturze.
Zbadano skład fazowy próbki po 7, 9 i 12 miesiącach.

2.3. Zapobieganie powstawaniu thaumasytu (17)

Do portlandzkiego cementu wapiennego w dwóch równoległych
seriach dodano oddzielnie czyste chemicznie: wodorofosforan
sodu [NaH₂PO₄] oraz wodorotlenek baru [Ba(OH)₂], aby zmniejszyć
stężenie jonów wapniowych i siarczanowych, z których powstaje
thaumasyt. 0,3% masowych każdego z odczynników zmieszano
z suchym cementem, po czym przygotowano zaczyny o stosunku
wodno-cementowym 0,4. Zaformowano kostki sześciennie o wy-
miarach 1x1x1 cala [2,54x2,54x2,54 cm], które przechowywano
w temperaturze 7°C, w roztworze siarczanu magnezu, przez 2
miesiące. Po odpowiednim czasie powierzchnię próbek zbadano
i wykonano pomiary wytrzymałości na ściskanie.

3. Wyniki

Wyniki badań uzyskane po otrzymaniu thaumasytu, przy zastoso-
waniu dwóch różnych metod, opisano w punktach 3.1-3.3.

3.1. Cement

Na rysunku 1a pokazano dyfraktogram próbki zeskrobanej z po-
wierzchni kostek z portlandzkiego cementu wapiennego, przecho-
wywanych przez miesiąc w 4% roztworze siarczanu magnezu,
w temperaturze 7°C. Główną wykrytą fazą był portlandyt [CH],
a średnią zawartość miały także ettringit [E], gips [G] i kalcyt [Cc].
Refleksy ettringitu były nieznacznie przesunięte, ze względu na
bardzo duże rozdrobnienie próbek, uzyskanych w wyniku zeskro-
bania powierzchni kostek. Na dyfraktogramie nie występowało
„halo”, typowe dla fazy C-S-H.

Więcej informacji na temat powstających po tym czasie faz moż-
na odczytać z widma w podczerwieni w zakresie 500-1500 cm⁻¹,
uzyskanego z zeskrobanej próbki. Na widmie widoczne jest słabe
pasmo o liczbie falowej 995 cm⁻¹ odpowiadające uwodnionemu
krzemianowi wapnia – powiązane z drganiem rozciągającymi
wiązań końcowych Si-O-; razem z wiązaniami tetraedrycznymi
krzemu, na skutek drgań rozciągających wiązań O-Si-O, w tetra-
edrach krzemotlenowych, przy 464 cm⁻¹ [rysunek 1b]. Pasma te
należy wiązać z fazą C-S-H. Przy 1432 cm⁻¹ pojawia się pasmo

1 g of ettringite was mixed with 0.15 ml of sodium silicate solution
[Na₂O: SiO₂ 1:2]. Density=1.5 g/ml, pH=13, molar mass = 182.148,
to satisfy a mole ratio of 1:1, then 100 ml distilled water was added
to the mix. The pH of the solution was measured. The mixture was
stored in plastic bottles at 7°C up to 14 months. After 7 months,
the pH of the solution was lowered to 9.5 by bubbling CO₂ gas in
it, and in the 9th month, the pH was raised to 12.5 by adding 20 ml
of lime water, at the same temperature. The phases formed after
7, 9, and 12 months were determined.

2.3. Prevention of the thaumasite formation (17)

In two parallel series, chemical pure sodium hydrogen phosphate
[NaH₂PO₄] and barium hydroxide [Ba(OH)₂] were separately added
to the Portland limestone cement to reduce the calcium and sul-
fate ions concentration respectively, which induce the thaumasite
formation. 0.3 mass % of each reagent was intimately mixed with
the cement powder and pastes were prepared with a water/cement
ratio of 0.4. 1x1x1 inch cubes were cast and cured in magnesium
sulfate solution for 2 months at 7°C. At the due time, the surface
of the samples was analyzed and their compressive strength was
measured, as described.

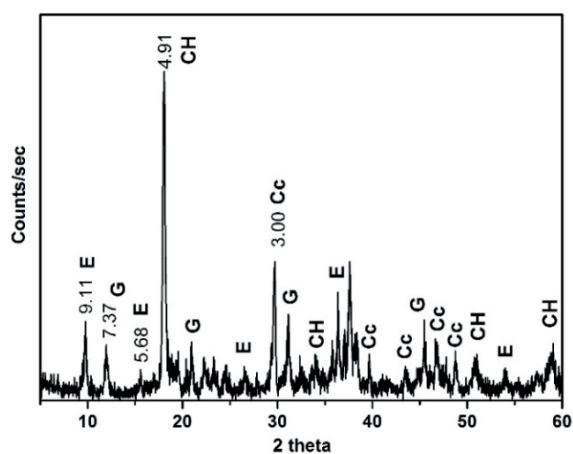
3. Results

The results obtained from the two routes proceeded to form the
thaumasite are described in points 3.1. – 3.3.

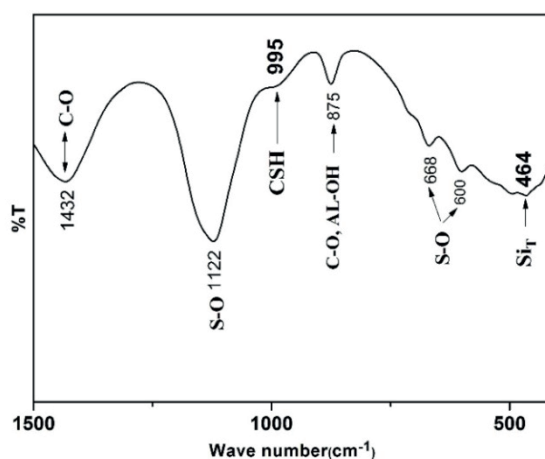
3.1. The cement route

In Fig. 1a the XRD pattern of the solid scratch, taken from the
surface of Portland limestone cement cubes, exposed to 4%
magnesium sulfate solution for one month at 7°C, is shown. The
major phase detected is portlandite beside moderate quantities
of ettringite [E], gypsum [G], and calcite. The typical peaks of the
ettringite phase are slightly shifted due to the extreme fineness of
the specimens, obtained from scratching the surface of the cubes.
No hump characteristic for the C-S-H phase is to be recognized
in the XRD pattern.

The infrared spectra of the scratch recorded at a wavenumber
range 500-1500 cm⁻¹ provide more information on the phases
formed at this age. It shows a weak band at 995 cm⁻¹ attributed to
the calcium silicate hydrate–connected with stretching vibration
Si-O- terminal bonds; together with the tetrahedral silicon bands
due to bending vibrations of O-Si-O bonds in silico-oxygen tetra-
hedra at 464 cm⁻¹ [Fig. 1-b]. These bands should be associated
with the presence of the C-S-H phase. The C-O stretching of
carbonate groups is appearing at 1432 cm⁻¹, its bending vibration
which usually appears at 810 cm⁻¹ overlaps with the aluminum
spectra of ettringite and appears at 875 cm⁻¹. The characteristic
S-O frequencies for sulfate appear at 1122, 668, and 600 cm⁻¹.
The complex envelope of the band at 1122 cm⁻¹ indicates that it
may also be connected with asymmetric stretching vibrations in
the Si-O bond – in the C-S-H phase.



a)



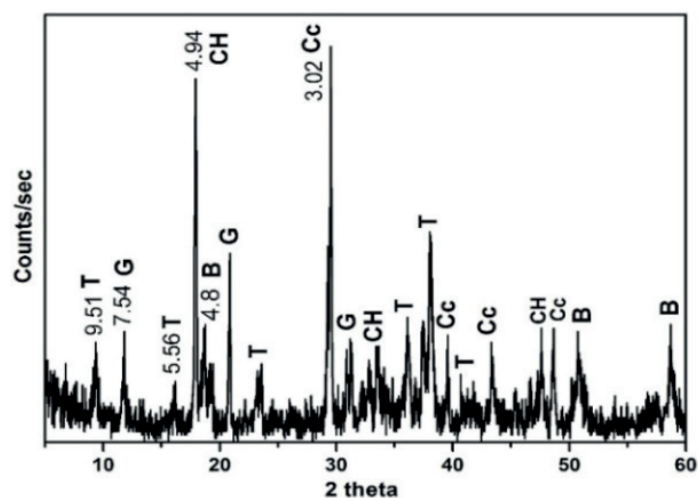
b)

Rys. 1. a) dyfraktogram, b) widmo FTIR próbki zeszkrobanej z powierzchni kostki z portlandzkiego cementu wapiennego, poddanej działaniu 4% roztworu siarczanu magnezu w temperaturze 7°C przez 1 miesiąc; E = ettringit, G = gips, CH = portlandyt, Cc = kalcyt

Fig. 1. a) XRD pattern, b) IR spectra of the solid scratch obtained from the surface of Portland limestone cement exposed 1 month to 4% magnesium sulfate solution at 7°C. E = ettringite, G = Gypsum, CH = Portlandite, Cc = calcite

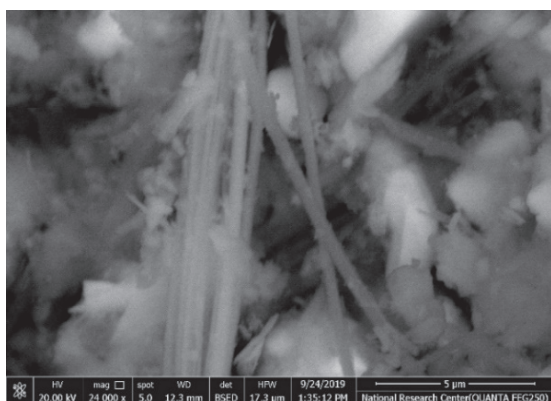
pochodzące od drgań rozciągających C-O grup węglanowych, a drgania zginające, które zwykle pojawiają się przy 810 cm^{-1} , pokrywają się z widmem glinu w ettringicie i pojawiają się przy 875 cm^{-1} . Częstotliwości S-O charakterystyczne dla siarczanu dają pasma przy 1122 cm^{-1} , 668 cm^{-1} i 600 cm^{-1} . Zespólny sygnał analityczny pasma przy 1122 cm^{-1} wykazuje, że może on być również związany z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania Si-O w fazie C-S-H.

Na rysunku 2 pokazano dyfraktogram próbki zeszkrobanej z powierzchni kostek z portlandzkiego cementu wapiennego przechowywanych przez 2 miesiące w 4% roztworze siarczanu magnezu, w temperaturze 7°C. pH roztworu wynosiło 10. Głównymi fazami wykrytymi w próbce były kalcyt [Cc] oraz portlandyt [CH], natomiast fazy o średniej intensywności refleksów to thaumasyt [T], gips [G] oraz brucyt [B]. W tym przypadku również nie wystąpiło, typowe dla fazy C-S-H „halo”. Na rysunku 3 pokazano mikrofotografię w po-



Rys. 2. Dyfraktogram próbki zeszkrobanej z powierzchni kostki z portlandzkiego cementu glinowego po 2 miesiącach przechowywania w roztworze siarczanu magnezu w temperaturze 7°C. T = thaumasyt, G = gips, CH = portlandyt, B = brucyt, Cc = kalcyt

Fig. 2. The XRD pattern of the scratch obtained from the surface of Portland limestone cement exposed 2 months to magnesium sulfate solution at 7°C. T = Thaumasite, G = Gypsum, CH = Portlandite, B = Brucite, Cc = Calcite



Rys. 3. Kryształy thaumasytu utworzone na powierzchni portlandzkiego cementu wapiennego po 2 miesiącach przechowywania w roztworze siarczanu magnezu w temperaturze 7°C [powiększenie 24000 x]

Fig. 3. The thaumasite crystals formed on the surface of Portland limestone cement after 2 months of exposure to sulfate solution at 7°C [magnification 24000 x]

In Fig 2 the XRD pattern of the surface scratch of the cubes exposed 2 months to 4% magnesium sulfate solution at 7°C. The pH of the solution was 10. At this age, moderate content of thaumasite [T], gypsum [G], and brucite [B] were appearing, besides the major components represented by calcite [Cc] and portlandite [CH]. Again, no hump typical for the C-S-H phase is recognized in the XRD pattern. The morphology of the thaumasite formed after 2 months, at a magnification of 24000, is shown in Fig. 3.

After 3 months of exposure to sulfate solution, the thaumasite peaks became stronger in the XRD pattern of the sample, but the peaks of portlandite were lower and those of calcite became predominant.

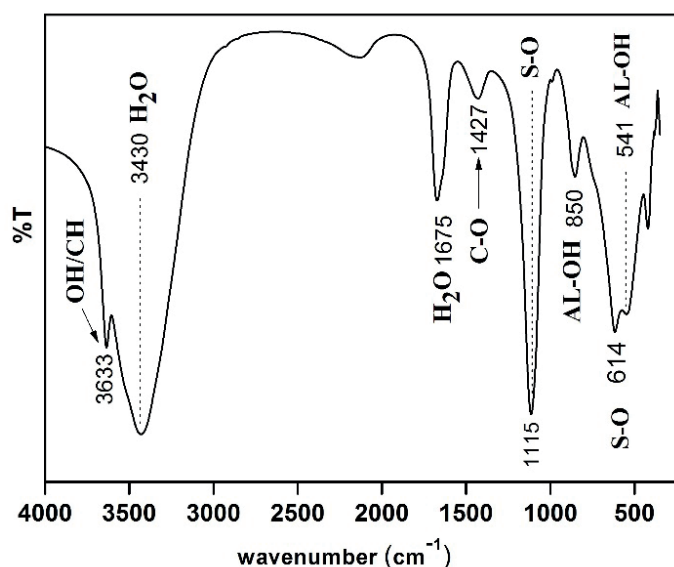
większeniu 24000 x, na której widoczne są kryształy thaumasytu, powstałego po 2 miesiącach.

Po 3 miesiącach przechowywania próbek w roztworze siarczanu magnezu główną fazą zidentyfikowaną na dyfraktogramie jest kalcyt, refleksy thaumasytu są bardziej intensywne, a refleksy portlandytu są słabsze.

Na widmie próbki zeszkrobanej po 2 miesiącach przechowywania w roztworze siarczanu magnezu, pokazanym na rysunku 4, zidentyfikowano wszystkie pasma, występujące w przypadku próbki po jednym miesiącu, poza zmianą położenia pasma tetraedru SiO_4 przy 464 cm^{-1} przesuniętego na 500 cm^{-1} , do typowej dla thaumasytu koordynacji oktaedrycznej. Taka koordynacja Si jest nietypowa dla krzemianów, jednak bardzo charakterystyczna dla thaumasytu. Drugie pasmo charakterystyczne dla koordynacji oktaedrycznej krzemu w thaumasycie, które zwykle pojawia się przy 750 cm^{-1} , jest słabo zaznaczone po trzech miesiącach przechowywania próbek w roztworze siarczanu magnezu. Po tym samym czasie, na widmie trudno zidentyfikować pasma związane z fazami krzemianowymi, występującymi w cemencie. Oznacza to zniszczenie matrycy cementowej w wyniku korozji siarczanowej, wywołanej powstawaniem thaumasytu.

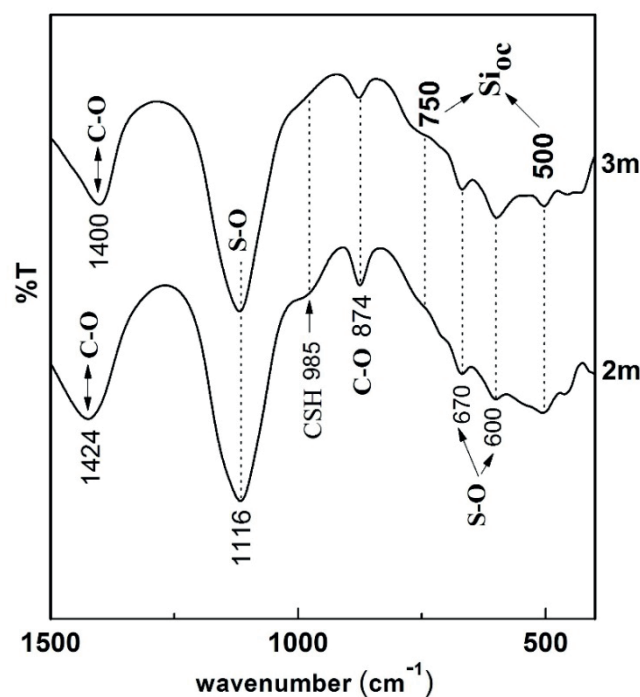
3.2. Mieszanina ettringitu z krzemianem sodu

Na dyfraktogramie otrzymanego ettringitu zidentyfikowano wszystkie refleksy tej fazy. Jego widmo FTIR pokazano na rysunku 5. Na tym widmie, pasmo odpowiadające wodorotlenkowi wapnia pojawia się przy 3633 cm^{-1} , poza tym pasma przy 3430 cm^{-1} i 1675 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających i zginających cząsteczki wody. Słabe pasmo C-O kalcytu pojawia się przy 1427 cm^{-1} , co świadczy o tym, że próbka uległa niewielkiej karbonatyzacji. Główne drgania rozciągające i zginające siarczanu [S-O] wystąpiły przy 1115 cm^{-1} i 614 cm^{-1} . Pasma Al-O nakładają się na drugie pasmo kalcytu przy 850 cm^{-1} .



Rys. 5. Widmo FTIR ettringitu

Fig. 5. The infrared spectra of the ettringite prepared



Rys. 4. Widma FTIR thaumasytu – pasmo wykryte przy 500 cm^{-1} po 2 miesiącach przechowywania w roztworze siarczanu magnezu, a pasmo absorpcyjne przy 750 cm^{-1} pojawia się po 3 miesiącach

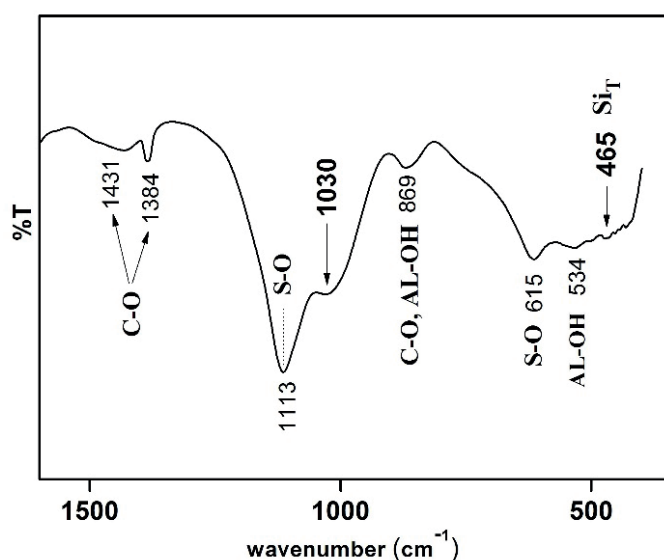
Fig. 4. The IR spectra of thaumasite detected at 500 cm^{-1} after 2 months exposure to sulfate solution, the absorption band at 750 cm^{-1} shows up after 3 months

The IR spectra of the surface scratch after 2 months exposure to sulfate solution, presented in Fig 4, show all bands identified in the one month sample, except for change of wavenumber position of the tetrahedral silicon at 464 cm^{-1} to 500 cm^{-1} , typical for the hexacoordinated silicon of the thaumasite. Such Si coordination is unusual for silicates, but very characteristic for the phase of thaumasite. The second band characteristic for the hexacoordinated silicon in thaumasite, which usually appears at 750 cm^{-1} , is weak after three months of exposure to sulfate solution. At the same time, in the spectrum, it is difficult to identify bands associated with silicate phases occurring in cement. It means deterioration of cement as a result of the thaumasite formed after sulfate attack.

3.2. The ettringite-silicate route

The XRD pattern of the ettringite prepared had all its characteristic peaks. Its IR spectrum is shown in Fig. 5. In this Fig.5, a band of calcium hydroxide appears at 3633 cm^{-1} , besides it the stretching and bending frequencies of water at 3430 and 1675 cm^{-1} are present. A weak CO band of calcite is appearing at 1427 cm^{-1} , which is indicating that the sample is slightly carbonated. The main stretching and bending vibrations of sulfate [S-O] are found at 1115 and 614 cm^{-1} . The band of Al-O overlaps with the second band of calcite and appears at 850 cm^{-1} .

Storage of the ettringite-silicate mix, at a pH of 11, seven months at 7°C did not cause any noticeable changes of the phases present in the XRD pattern for the ettringite, except a weak peak of calcite



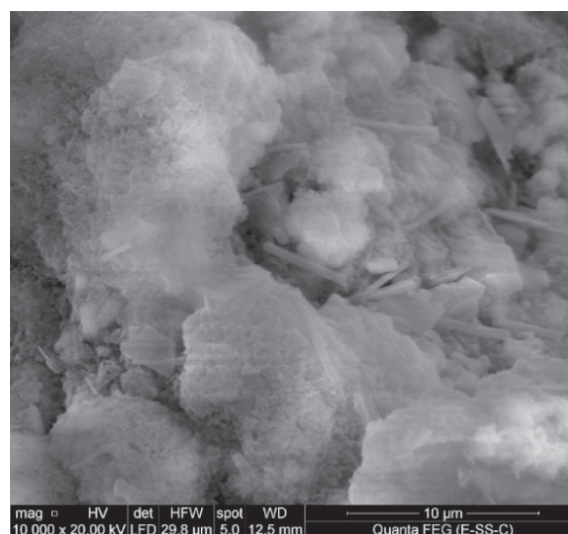
Rys. 6. Widmo FTIR mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu po 7 miesiącach przechowywania w temperaturze 7°C [pH 11]

Fig. 6. The infrared spectra of the ettringite-silicate mix stored 7 months at 7°C [pH 11]

Przechowywanie mieszaniny ettringitu z krzemianem w pH 11, w temperaturze 7°C przez siedem miesięcy, nie spowodowało istotnych zmian składu fazowego w porównaniu do dyfraktogramu samego ettringitu, poza słabym refleksem kalcytu przy 3,03 Å oraz niewielkim „halo” w zakresie $2\theta \sim 20-40^\circ$, które związane jest z amorficzną, uwodnioną fazą krzemianową. Jednakże widmo FTIR, pokazane na rysunku 6, wyraźnie różni się w zakresie 1500 cm^{-1} do 500 cm^{-1} od widma ettringitu pokazanego na rysunku 5. Pojawia się na nim interesujący garb przy 1030 cm^{-1} , którego nie ma na widmie ettringitu. Poza tym nowym pasmem, pasma w obszarze $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ uległy poszerzeniu, co świadczy o tym, że w mieszaninie zachodzi pewna reakcja. Pasma C-O faz węglanowych pojawiają się przy 1431-1384 cm^{-1} i nakładają się z pasmem glinu w ettringicie przy 869 cm^{-1} . Pasma siarczanu występują w położeniach 1113 cm^{-1} oraz 615 cm^{-1} . Na mikrografii z elektronowego mikroskopu skaningowego próbki po 7 miesiącach przechowywania widoczne są igły ettringitu otoczone żelazem krzemianowym [rysunek 7].

Pod koniec siódmego miesiąca, pH mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu przechowywanej w temperaturze 7°C obniżono do wartości 9,5 poprzez bąbelkowanie gazowym CO_2 , po czym mieszaninę przechowywano w takich warunkach przez kolejne 2 miesiące; Analiza rentgenowska faz utworzonych w tych warunkach wykazała, że w próbce dominuje faza amorficzna, o której obecności świadczy „halo” w zakresie 2θ od 20° do 40° , natomiast refleksy ettringitu zniknęły [rysunek 8]. Refleksy zidentyfikowane przy 3,4 Å, 3,27 Å oraz 1,98 Å na rysunku 8 wskazują na obecność aragonitu [Ar]; natomiast refleksy kalcytu [Cc] pojawiają się przy 3,03 Å, 2,49 Å oraz 1,86 Å.

Widmo mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu, przechowywanej przez 2 miesiące w atmosferze CO_2 , pokazano na rysunku 9.



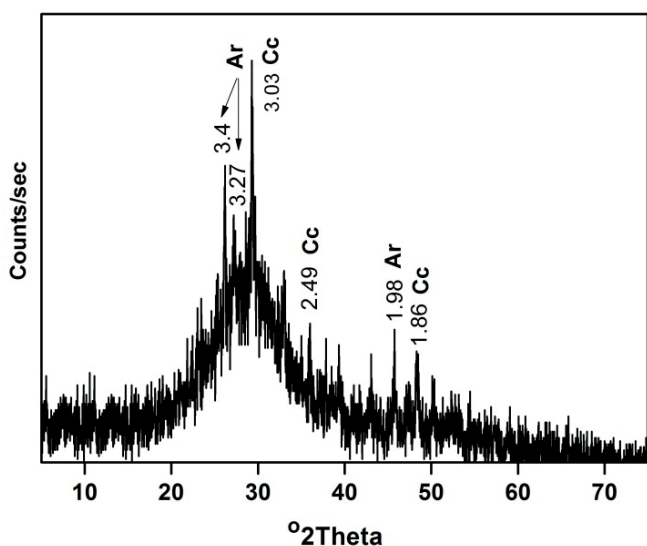
Rys. 7. Igły ettringitu otoczone żelazem krzemianowym po 7 miesiącach przechowywania mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu w temperaturze 7°C i pH 11

Fig. 7. The ettringite needles embedded in silicate gel after 7 months storage the ettringite-silicate mix at 7°C – pH 11.

at 3.03 Å and a small hump in the 2θ range of $\sim 20-40^\circ$, attributed to the amorphous hydrated silicate phase. The IR spectrum of this mix presents, however, clear changes in the frequency range 1500 to 500 cm^{-1} of Fig. 6, compared to the IR spectra of ettringite shown in Fig. 5; it shows an interesting shoulder at 1030 cm^{-1} which is not found in the ettringite spectra. Besides this new band, the frequencies of the region $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ broaden and indicate that a certain reaction is taking place in the mix. The C-O bands of the carbonate phases appear at 1431-1384 cm^{-1} and overlap with the aluminum band of ettringite at 869 cm^{-1} . The sulfate frequencies are detected at 1113 and 615 cm^{-1} . The scanning electron micrograph of the 7-months stored sample shows ettringite needles embedded in silicate gel [Fig. 7].

At the end of the 7th month, the pH of the ettringite-silicate mix was lowered to 9.5. by bubbling CO_2 gas in it, at 7°C and the mix was stored for another 2 months; The XRD pattern of the phases formed under these conditions indicate the predominance of an amorphous phase with a high hump lying in the range of 2θ 20 to 40° , and the ettringite peaks disappeared [Fig. 8]. The lines detected at 3.4, 3.27 and 1.98 Å in Fig. 8 indicate the presence of aragonite [Ar]; and those of the calcite [Cc] phase appear at 3.03, 2.49, and 1.86 Å.

The IR spectra of the ettringite-silicate mix after 2 months of storage in a CO_2 atmosphere are shown in Fig. 9. In this sample, the CO frequency broadens at 1446 cm^{-1} and appears beside the other CO bands at 873 and 709 cm^{-1} . The observed broadening in the CO band indicates that a mixture of calcite and aragonite exists; the main bands attributed to the calcite and that to the aragonite being at 1430 and $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ respectively; the band observed at 709 cm^{-1} lays between that of the calcite [at 713 cm^{-1}] and the duplicate of aragonite which appear at 713/ 700 cm^{-1} (19).



Rys. 8. Dyfraktogram mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu przechowywanej przez 2 miesiące w atmosferze CO₂ w temperaturze 7°C [pH = 9,5]. Ar = aragonit, Cc = kalcyt

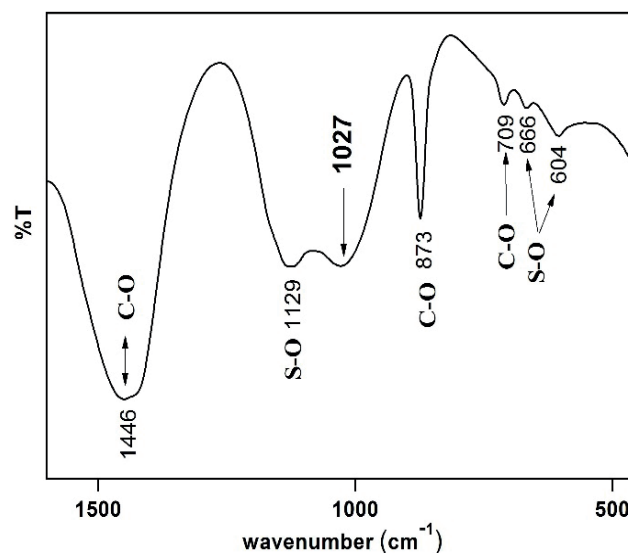
Fig. 8. The XRD pattern of the ettringite-silicate mix stored 2 months in a CO₂ atmosphere at 7°C [pH = 9.5]. Ar = aragonite, Cc = calcite

W próbce tej, pasmo C-O przy 1446 cm⁻¹ poszerzyło się, pojawiły się też inne pasma C-O przy 873 cm⁻¹ i 709 cm⁻¹. Stwierdzone poszerzenie pasma C-O wskazuje na obecność mieszaniny kalcytu i aragonitu w próbce; główne pasma odpowiadające kalcytowi oraz aragonitowi pojawiają się odpowiednio przy 1430 cm⁻¹ oraz ~1470 cm⁻¹; pasmo występujące przy 709 cm⁻¹ położone jest blisko pasm kalcytu [przy 713 cm⁻¹], i aragonitu przy 713 cm⁻¹/700 cm⁻¹ (19).

Warto zaznaczyć, że garb pojawiający się przy 1030 cm⁻¹ na widmie mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu przed bąbelkowaniem gazowym CO₂ na rysunku 6, zmienił się po jego wprowadzeniu w silne szerokie pasmo przy 1027 cm⁻¹, położone obok pasma siarczanu przy 1129 cm⁻¹ [rysunek 9]. Wynik ten dowodzi, że w próbce zaszła ważna reakcja, a zmianę można potwierdzić na dyfraktogramie, na którym pojawiły się refleksy aragonitu i kalcytu oraz silne podniesienie tła, natomiast refleksy ettringitu zniknęły. Na obrazie pod elektronowym mikroskopem skaningowym [rysunek 10] pokazano igły aragonitu w próbce, która uległa karbonatyzacji.

Pod koniec dziewiątego miesiąca, po wcześniejszej karbonatyzacji mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu przechowywanej w temperaturze 7°C, po podwyższeniu pH do wartości 12,5 poprzez dodanie zawiesiny wapna oraz przechowywaniu mieszaniny przez kolejne 2 miesiące, stwierdzono powstawanie thaumasytu. Na rysunku 11a przedstawiono dyfraktogram tej próbki z głównymi refleksami thaumasytu [T], a także refleksami kalcytu [Cc] o znacznej intensywności.

Widma utworzonego thaumasytu są zgodne z danymi literaturowymi – rys. 11b (20). Wykryte grupy funkcyjne to: pasma C-O kalcytu pojawiające się przy 1419 cm⁻¹, 879 cm⁻¹ i 710 cm⁻¹, pasma S-O siarczanu odpowiadające liczbom falowym 1104 cm⁻¹ i 638 cm⁻¹

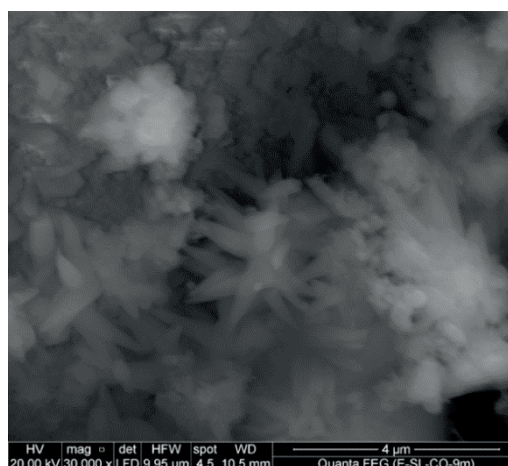


Rys. 9. Widmo FTIR mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu przechowywanej przez 2 miesiące w atmosferze CO₂ w temperaturze 7°C, pH = 9,5

Fig. 9. The IR spectra of the ettringite-silicate mix stored 2 months in a CO₂ atmosphere at 7°C, pH 9.5

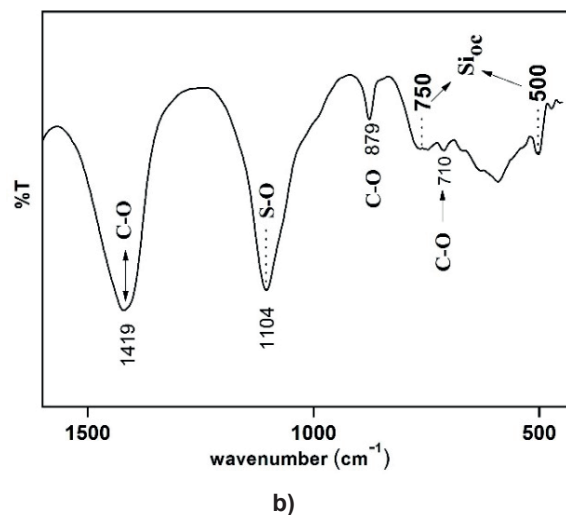
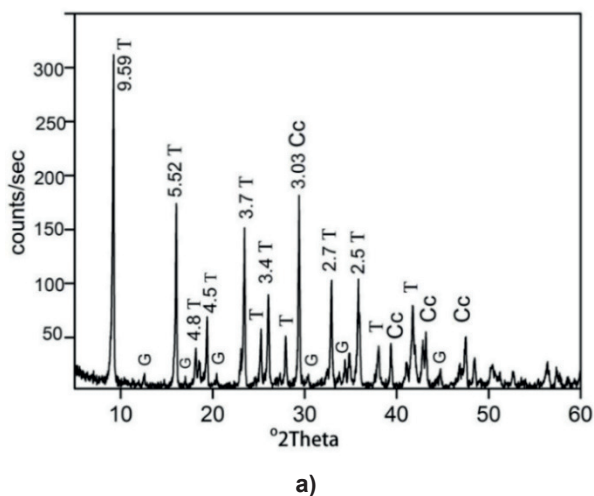
It is worth to note that the shoulder detected at 1030 cm⁻¹ in the spectrogram of the ettringite-silicate before bubbling CO₂ gas in Fig. 6 is transformed after the bubbling process to strong broadband at 1027 cm⁻¹ lying beside the sulfate frequencies of sulfate 1129 cm⁻¹ [Fig. 9]. This result proves that an important reaction has occurred in the sample, but in this case, the change is supported by the XRD pattern where an amorphous hump appears with lines of aragonite and calcite; but the ettringite peaks were disappearing. The scanning electron micrograph in Fig. 10 the presence of aragonite needles in the carbonated sample is showing.

At the end of the 9th month and upon increasing the pH value of the carbonated ettringite-silicate mix to pH 12.5 at 7°C by adding lime suspension, then storing the mix for another 2 months, the



Rys. 10. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu po 2 miesiącach przechowywania w atmosferze CO₂, w temperaturze 7°C [pH = 9,5]

Fig. 10. The scanning electron micrograph the ettringite-silicate mix after 2 months storage in CO₂ atmosphere at 7°C [pH = 9.5]



Rys. 11 a) Dyfraktogram, b) Widmo FTIR thaumasytu powstałego po dodaniu wapna do mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu po jej karbonatacji i przechowywaniu w temperaturze 7°C [pH = 12,5]

Fig 11.a) XRD pattern, b) infrared spectra of the thaumasite formed after the addition of lime to the carbonated ettringite-silicate mix at 7°C [pH = 12.5]

oraz dwa pasma charakterystyczne dla krzemu w koordynacji oktaedrycznej przy 750 cm⁻¹ i 500 cm⁻¹. Na zdjęciu pod elektronowym mikroskopem skaningowym [rysunek 12] pokazano kryształy thaumasytu powstałe w tej próbce.

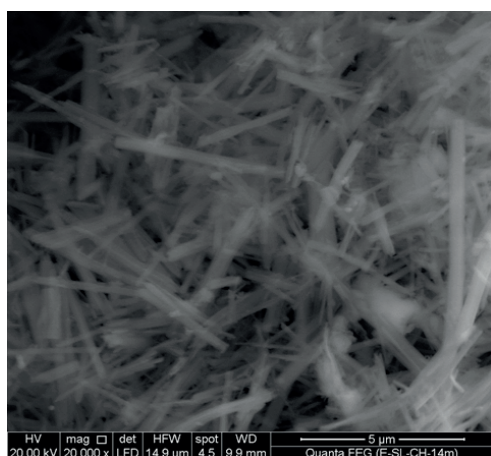
3.3. Zapobieganie tworzeniu się thaumasytu

Na rysunku 13 pokazano dyfraktogram próbki zeszkrobanej z powierzchni kostki z portlandzkiego cementu wapiennego z dodatkiem 0,3% hydrofosforanu sodu lub wodorotlenku baru, poddanej działaniu 4% roztworu siarczanu magnezu w temperaturze 7°C przez 2 miesiące. Do tego czasu udało się zapobiec powstawaniu thaumasytu. Na dyfraktogramie występują refleksy gipsu [G] oraz brucytu [B], natomiast główny refleks kalcytu jest słaby i wykazuje koincydencję z refleksem gipsu.

Wynik ten potwierdza wygląd kostek po 2 miesiącach przechowywania w roztworze siarczanu magnezu. Na rysunku 14a pokazano

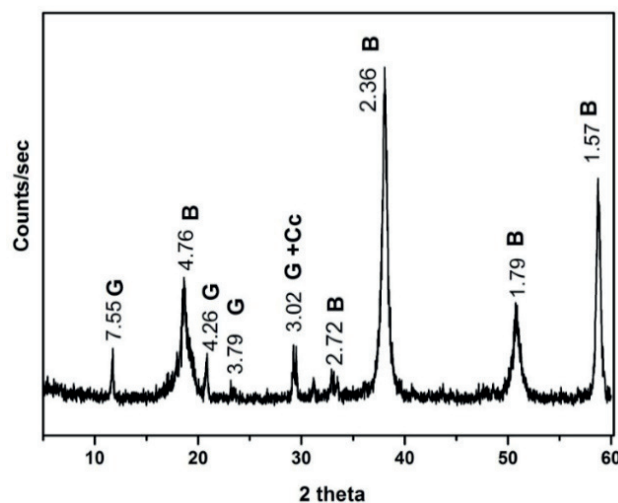
thaumasite salt forms. Fig 11-a the characteristic d-value lines of thaumasite [T] obtained in the sample which contains a clear amount of calcite [Cc] are shown.

The infrared spectra of the thaumasite formed are in accordance with those reported in the literature [Fig. 11-b] (20). The functional groups detected are: the CO bands of the calcite phase appear at 1419, 879, and 710 cm⁻¹, the SO-sulfate bands at 1104 and 638 cm⁻¹, and the two bands characteristic for the octahedrally coordinated silicon at 750 and 500 cm⁻¹. The scanning electron micrograph of the sample the morphology of the thaumasite phase formed [Fig. 12] is showing.



Rys. 12. Thaumasyt powstały po dodaniu wapna do mieszaniny ettringitu z krzemianem sodu po jej karbonatacji i przechowywaniu w temperaturze 7°C [pH = 12,5]

Fig. 12. The scanning electron micrograph of thaumasite phase formed after the addition of lime to the carbonated ettringite-silicate mix at 7°C [pH = 12.5]



Rys. 13. Dyfraktogram próbki zeszkrobanej z powierzchni kostki z portlandzkiego cementu wapiennego z dodatkiem 0,3% wodorofosforanu sodu lub wodorotlenku baru, poddanej działaniu 4% roztworu siarczanu magnezu w temperaturze 7°C przez 2 miesiące. Gips [G], brucyt [B]

Fig. 13. The XRD pattern of the solid surface of Portland cement cube prepared with sodium hydrophosphate or barium hydroxide reagents exposed 2 months in magnesium sulfate solution at 7°C. Gypsum [G], Brucite [B]

zniszczonej kostkę, która nie zawierała związków zapobiegających powstawaniu thaumasytu, a na rysunku 14b kostkę z dodatkiem takich związków.

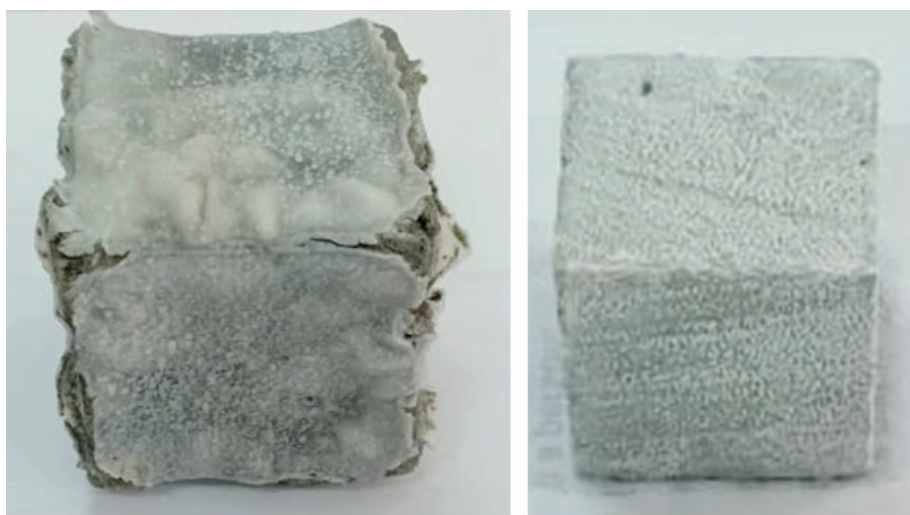
Kolejnym dowodem na działanie związków zapobiegających powstawaniu thaumasytu są wyniki wytrzymałości na ściskanie uzyskane po 2 miesiącach: wytrzymałość próbki kontrolnej przechowywanej w wodzie wynosiła 25,4 N/mm², wytrzymałość ta zmniejszyła się do ~ 13 N/mm² w przypadku kostek przygotowanych bez związków zapobiegających tworzeniu się thaumasytu, a w przypadku dwóch próbek z dodatkiem 0,3% wodorofosforanu sodu lub wodorotlenku baru pozostała prawie niezmienną i wynosiła odpowiednio 24 N/mm² i 22 N/mm².

Początek wiązania portlandzkiego cementu wapiennego oraz próbek z dodatkiem wodorofosforanu sodu i wodorotlenku baru wynosił kolejno 160, 210 i 180 minut.

4. Dyskusja

Uzyskane w pracy wyniki, dotyczące powstawania thaumasytu w próbkach portlandzkiego cementu wapiennego poddanego działaniu siarczanu magnezu w temperaturze 7°C, wykazały typowy przebieg niszczenia cementu w wyniku korozji siarczanowej, wywołanej powstawaniem tej fazy. Pierwszymi fazami utworzonymi na powierzchni portlandzkiego cementu wapiennego były ettringit oraz gips, a wraz z postępem procesu karbonatyzacji pojawił się thaumasyt.

Przebieg ten nie dostarcza szczegółowych informacji na temat procesu powstawania thaumazytu, co tłumaczy się brakiem innych faz w tym układzie. Mechanizm ten składa się z trzech etapów: a) rozkładu ettringitu w wyniku karbonatyzacji, b) tworzenia fazy przejściowej złożonej z żelu krzemionkowego, który uległ karbonatyzacji i pozostałości ettringitu, c) tworzenia thaumazytu poprzez wprowadzenie wapna i jego reakcję z fazą przejściową.



Rys. 14. Porównanie próbek zawierających a) portlandzki cement wapienny bez związków zapobiegających tworzeniu się thaumasytu, b) portlandzki cement wapienny z dodatkiem związków zapobiegających tworzeniu się thaumasytu, poddane działaniu 4% roztworu siarczanu magnezu w temperaturze 7°C przez 2 miesiące

Fig. 14. Visual inspection of a) Portland limestone cement without preventing agent, b) Portland limestone cement with preventing agent, exposed 2 months to 4% magnesium sulfate at 7°C

3.3. Prevention of the thaumasite formation

Fig 13 presents the XRD pattern of the phases identified in the solid scratch of Portland limestone cement cubes prepared with 0.3 sodium hydrophosphate or barium hydroxide and exposed to 4% magnesium sulfate solution for 2 months. In these samples, the thaumasite formation is prevented up to this age. Lines of gypsum [G] and brucite [B] are recognized in the XRD pattern, the main calcite peak is weak and overlaps with that of gypsum.

This result is supported by the visual appearance of the cubes after 2 months of exposure to the sulfate solution. In Fig 14A the deteriorated cubic sample prepared without preventing agents is shown, whilst the samples prepared with preventing agents are still in a good condition - 14b.

Another evidence for the effect of the preventing agent is the results of compressive strength recorded after 2 months: the reference sample exposed to water had a value of 25.4 N/mm², this value is lowered to ~13 N/mm² in the cubes prepared without preventing agent and remained almost constant at 24 and 22 N/mm² in the two samples prepared with 0.3% sodium hydrogen phosphate and 0.3% barium hydroxide respectively.

The initial setting times of the Portland limestone and in presence of phosphate and barium hydroxide were recorded to be 160, 210, and 180 minutes.

4. Discussion

The results obtained in this work concerning the formation of thaumasite from Portland limestone cement in sulfate solution at 7°C presents the conventional sequence detected during the deterioration of cement, as a result of the thaumasite formation of sulfate attack: the phases first formed on the surface of Portland limestone

Powstawanie fazy przejściowej opisali także w swojej pracy Bensted i in. 2003 (1). Faza ta powstaje pod ciśnieniem lokalnym, które pozwala na powstanie krzemianu, zawierający krzem w koordynacji oktaedrycznej, wywołane przez jony węglanowe oraz temperaturę. Obecność aragonitu, który jest wysokociśnieniową odmianą polimorficzną węglanu wapnia, w próbce po karbonatacji, potwierdza występowanie ciśnienia lokalnego.

Wapno wprowadzone w etapie przejściowym stanowi dodatkowy czynnik dla jonów krzemianowych spolaryzowanych już przez jony węglanowe i następnie przez jony OH⁻. Wprowadzone wapno tworzy wiązania z krzemem w koordynacji oktaedrycznej, dzięki czemu powstaje thaumasyt.

Etapów tych nie obserwuje się w przypadku cementu portlandzkiego, ze względu na dużą szybkość przechodzenia jonów wapniowych z alitu do roztworu. Jest to przyczyną problemu, który opisano wcześniej, dotyczącego wyjaśnienia procesu tworzenia się thaumasytu podczas korozji siarczanowej.

Należy zwrócić uwagę na następujące aspekty pracy; a) widma FTIR są znacznie lepszą metodą identyfikacji fazy C-S-H niż dyfraktometria rentgenowska, ponieważ faza ta występuje w formie amorficznej, b) powstawanie thaumasytu jest przyspieszone do 2 miesięcy, a nie 6 miesięcy jak podano w innej pracy (21), c) istnieje potrzeba zrozumienia krystalograficznego znaczenia pojawienia się pasma 500 cm⁻¹ na widmie FTIR thaumasytu wcześniej, niż pasma przy 750 cm⁻¹.

Zmniejszenie stężenia jonów wapniowych przez wprowadzenie wodorofosforanu sodu oraz jonów siarczanowych dzięki dodatkowi wodorotlenku baru, zapobiega tworzeniu się thaumasytu. Jest to znacznie łatwiejsza i tańsza metoda niż stosowanie dodatków mineralnych zastępujących cement. Należy przeprowadzić dalsze badania określające zawartość jonów Ca²⁺ i SO₄²⁻ zmniejszonych przez oba te związki.

5. Wnioski

Mechanizm powstawania thaumasytu opisany w pracy w roku 2018 (18) wyjaśnia typowy przebieg jego tworzenia w portlandzkim cemencie wapiennym.

Faza przejściowa powstaje przy pH = 9,5 oraz w temperaturze 7°C, co potwierdza przypuszczenia Bensteda i in (1) 2003 r. Składa się ona z żelu krzemionkowego po karbonatacji i pozostałości ettringitu. Ciśnienie lokalne, niska temperatura oraz jony węglanowe sprzyjają przyjmowaniu przez krzem koordynacji oktaedrycznej w fazie przejściowej. Wapno jest dodatkowym czynnikiem reagującym z jonami krzemianowymi, z utworzeniem thaumasytu.

Fazy przejściowej nie obserwuje się początkowo w przypadku cementu portlandzkiego, ze względu na dużą szybkość przechodzenia jonów wapniowych do roztworu podczas hydrolizy alitu.

Powstawaniu thaumasytu można zapobiec, stosując wodorofosforan sodu lub wodorotlenek baru, które zmniejszają ilość jonów

cement are ettringite and gypsum and, with the intensification of the carbonation process, the thaumasite salt was appearing.

This route does not provide details on the actual process of the thaumasite formation, which is explained by the behavior of the Portland limestone cement, without other additions. The mechanism consists of three stages: a) the decomposition of ettringite by carbonation, b) the formation of the intermediate phase composed of carbonated silica gel and ettringite relicts, c) the formation of thaumasite through the supply and reaction of lime with the intermediate phase.

The identification of the intermediate phase supports the suggestion mentioned by Bensted in 2003 (1). This phase is formed at a localized pressure which allows the formation of silicate with silicon octahedrally coordinated, induced by the nucleophilic effect of the carbonate ions and temperature. The finding of aragonite as a high-pressure polymorph of calcium carbonate in the carbonated phase supports the suggestion of the localized pressure presence.

The supply of lime in the intermediate stage offers a strong nucleophilic agent to the silicate ions already polarized by the carbonate ions and polarized further by OH⁻ ions. The lime added is formed bonds with the octahedrally coordinated silicon and the thaumasite salt is formed.

These stages were not detected in the Portland cement system because of the rapid rate of lime supply from the alite phase. It is the reason for the dilemma which took place earlier for the interpretation of the thaumasite formed during sulfate attack.

The following points are worth to be noted in the present work; a) the IR spectra are much better for detecting the C-S-H phase than the X-ray diffraction analysis, because of its amorphous morphology, b) the thaumasite formation is accelerated to 2 months instead of 6 months reported in the literature (21), c) the need to understand the crystallographic meaning of the appearance of the 500 cm⁻¹ frequency in the IR spectra of thaumasite before that at 750 cm⁻¹.

The decrease of calcium ions by sodium hydrogen-phosphate and of the sulfate ions by barium hydroxide, are preventing the thaumasite formation. This method is much simpler than the use of mineral additives in cement and is more economic. Further studies shall define the content of these ions reduced by both chemicals.

5. Conclusions

The mechanism of thaumasite formation published in 2018 (18) explains the conventional sequence of thaumasite formation in Portland limestone cement.

An intermediated phase is formed at pH =9.5 and 7°C and supports the suggestion of Bensted in 2003 (1). It is composed of a carbonated silica gel incorporating ettringite relicts. A localized pressure, low temperature, and the nucleophilic carbonate ions, favor the hexacoordinated silicon in the intermediate phase. Lime,

wapniowych i siarczanowych, a które można stosować w przyszłości zamiast dodatków mineralnych.

Literatura / References

1. J. Bensted, Thaumasite—direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cem. Concr. Comp.* **25**, 2003, 873–877.
2. S.J. Barnett, C.D. Adam, A.R.W. Jackson, Solid solutions between ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and thaumasite, $\text{Ca}_3\text{SiSO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *J Mater. Sci.* **35**, 4109–4014 (2000).
3. S.J. Barnett, D.E. Macphee, N.J. Crammond, Solid solutions between thaumasite and ettringite and their role in sulfate attack, *Concr. Sci. Eng.* **3**, 209–15 (2001).
4. N.J. Crammond, The thaumasite form of sulfate attack in the UK, *Cem. Concr. Comp.* **25**, , 809–818 (2003).
5. R. Lachaud, Thaumasite and ettringite in building materials, *Ann ITBTP*, **3**: 370 (1979).
6. M.E. Gaze, N.J. Crammond, The formation of thaumasite in a cement lime sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions, *Cem. Concr. Comp.* **22**, 209–22 (2000).
7. M.A. Halliwell, N.J. Crammond, Deterioration of brick work retaining walls as a result of thaumasite formation, In: *Durability of Building Materials and Components 7*. Sweden **1**, 235–44 (1996).
8. N.J. Crammond, M.A. Halliwell, The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions, 2nd Symposium Advances in Concrete Technology. AC, 154-19: 357–80 (1995).
9. M.A. González, E.F. Irassar, Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C_3A Portland cement, *Cem. Concr. Res.* **28**, 1655–1667 (1998).
10. H.Y. Ghorab, M.R. Mabrouk, D. Herfort, Y.A. Osman, Infrared investigation on systems related to the thaumasite formation at room temperature and 7°C, *Cement.Wapno. Beton.* **4**, 252-261 (2014).
11. S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela, J. Rapazote, Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration, *Constr. Build. Mater.* **25**, 21-29 (2011).
12. M. Collepardi, Thaumasite formation and deterioration in historic buildings, *Cem. Concr. Comp.* **21**, 147–54 (1999).
13. F. Bellmann, J. Stark, The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite, *Cem. Concr. Res.* **389**, 1154-1161 (2008).
14. S. Tsvilis, G. Kalali, A. Skaropoulou, Use of Mineral Admixtures to Prevent Thaumasite Formation in Limestone Cement mortar, *Cem. Concr. Comp.* **25**, 969-976 (2003).
15. Zhang Fengchen, M.A. Baoguo, W.U. Shengxing, Zhou Jikai1, Effect of Fly Ash on TSA Resistance of Cement-based Material, *J. Wuhan Univ. Techn. Sci. Ed.* **26**, 561-566 (2011).
16. T. Vuk, R. Gabrovšek, V. Kaučič, The Influence of Mineral Admixtures on Sulfate Resistance of Limestone Cement Pastes Aged in Cold MgSO_4 Solution, *Cem. Concr. Res.* **32**, 943-948 (2002).
17. M.K. Mohamed, Studies on some important salts formed in Portland cement: Thaumasite and ettringite-similar phases, Ph.D. Thesis. Helwan University Cairo Egypt. Ongoing
18. H.Y. Ghorab, Fouad S. Zahran A. Mohamed Kamal, Amr Said Meawad: On the durability of Portland limestone cement: Effect of pH on the thaumasite formation, *HBRC J.* **14**, 340-344 (2018).
19. A. A. Flemming, B. Ljerka, Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate, *Acta. Chemic Scandinavica.* **45**, 1018-1024 (1991).
20. M. Rospondek, A. Lewandowska, Mineralogical Society of Poland-Special papers **20**, 187-190 (2002).
21. C.C. Li, Y. Yao, L. Wang, Accelerate Thaumasite Formation in Cement-limestone Powder Paste by internal adding method, *Adv. Mater. Res.* **250**, 22-27 (2011).

being a stronger nucleophilic agent, is reacting with the silica ions and the thaumasite is formed.

The intermediate phase is not detected in Portland cement systems because of the rapid rate of lime supply from the alite hydrolysis.

The thaumasite formation is prevented by sodium hydrogen phosphate or barium hydroxide which is diminishing calcium and sulfate ions and can be used instead of mineral additives in the future.