

A propósito de la alteración de una variedad comercial de una granulita de Brasil en una plaza pública del norte de Marruecos

Talking about weathering of a comercial variety of a brazilian granulite in Northern Morocco

B. Rubio, D. Rey, A. Bernabeu y F. Vilas

Departamento Geociencias Marinas y O. T. Universidad de Vigo, 36310, Vigo
brubio@uvigo.es, danirey@uvigo.es, bernabeu@uvigo.es, fvilas@uvigo.es

ABSTRACT

The aim of this study is to explain the natural processes that led to the intense alteration observed in a commercial variety of Brazilian granulite named as «Granito Verde Eucalipto» paving a public square in Morocco. The mineralogical and microscopy study showed the occurrence of portlandite and other typical portland-like cements transformation products, such as calcite and aragonite. Subsequently, paragenesis of these carbonates with gypsum promoted quartz dissolution by alcalinolysis, a typical process of arid and semiarid weathering.

Key words: granulite, portlandite, calcite, aragonite, alcalinolysis

Geogaceta, 42 (2007), 71-74
ISSN: 0213683X

Introducción

Los procesos de alteración y envejecimiento de los cementos tipo portland son sobradamente conocidos (Stepkowska, *et al.*, 2003, 2005). El cemento portland ordinario está compuesto principalmente de alita (Ca_3SiO_3) y belita (Ca_2SiO_4), que se hidratan a un estado gel para conferir la resistencia de la pasta. Sin embargo, uno de los productos de reacción que se forma con la hidratación es la portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -, que con el envejecimiento y la disponibilidad de CO_2 del aire se transforman a minerales carbonáticos, hecho que ya se conoce desde hace tiempo (Cole y Kroone, 1959). Así, diversos autores han citado la presencia de calcita y sus polimorfos en la capa superficial de los cementos hidratados (morteros), aunque el aragonito y la vaterita no son tan frecuentes y su presencia se ha relacionado tanto con ambientes sometidos a clima cálido como con zonas sometidas a intenso tráfico, debido a la presencia de gases de combustión. Tal es el caso de los morteros de enlace de las incrustaciones de mármol de la catedral de Florencia (Signorelli *et al.*, 1996) o de la escultura de San Pedro de la puerta del Perdón de la catedral de Sevilla (Pérez-Rodríguez *et al.*, 1992).

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la influencia de los productos de alteración del mortero y su posible relación con la intensa y rapidísima alteración sufrida por una granulita procedente de Brasil

(comercialmente denominada «Granito Verde Eucalipto»), que se instaló en el pavimento de una plaza en Marruecos. Los procesos de alteración de rocas por cristalización de sales en zonas áridas y semiáridas son frecuentes, por lo que son muy comunes los estudios de alteración de monumentos y edificios históricos en estas áreas (Hosono *et al.*, 2006; Zedef *et al.*, 2007, entre otros). Sin embargo son escasos los ejemplos en el que una roca de construcción se altera por ser altamente reactiva con los álcalis del cemento como es el caso aquí presentado. Esto denota la importancia de las condiciones climáticas a la hora de comercializar determinadas rocas.

Material y métodos

En febrero de 2005 se tomaron muestras de la superficie de roca alterada, el mortero y de la arena del sustrato infrayacente al pavimento (Fig. 1). Las características físico-mecánicas certificadas por la casa comercial que suministra la roca se muestran en la tabla I. La mineralogía de las muestras se determinó mediante difracción de rayos X (DRX). Este análisis se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$. Las condiciones de barrido aplicadas fueron desde $2 - 70^\circ 2\theta$, con un paso de 0.05 grados y un tiempo de aplicación de 10 segundos.

Tabla I.- Principales características físico-mecánicas del «granito verde eucalipto» según los standards ASTM.

Table I.- Physicomechanical characterisation of the «granito verde eucalipto» according to the ASTM standards.

Características del «granito verde eucalipto»	
Coeficiente de absorción (C97)	0.21%
Densidad (C97)	2620.3 Kg/m ³
Resistencia mecánica a la compresión (C99) (seco/húmedo)	196.6/112.3 Mpa
Resistencia mecánica a la flexión (C880) (seco/húmedo)	13.9/13.6 Mpa
Módulo de ruptura (C99)	19.33 MPa
Velocidad de pulso ultrasónico (D2845)	4.374 m/s
Expansión lineal térmica (E 228)	$6.7 \cdot 10^{-3}$ mm/m °C
Zona de extracción	Brasil
Aplicación	Interior y exterior



Fig. 1.- a) Toma de muestra de la roca tras la alteración sufrida. b) Detalle del pavimento alterado.

Fig. 1.- a) Taking a rock sample from the altered area. (b) Detail of the weathered pavement.

La composición de elementos mayoritarios se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX). El análisis se realizó en un equipo SIEMENS SRS 3000. Finalmente tanto la roca como el subsuelo se visualizaron mediante microscopía electrónica con un microscopio de barrido de emisión de campo JEOL JMS6700 F, resolución de 3.5 nm y tensión de aceleración de 20 Kv con microanálisis de Rayos X (EDX), con un detector Super Ultra Thin Window que permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos a partir del Boro. Un corte transversal de la muestra se embebió en una resina de tipo durofix con una fracción inorgánica, que se usa específicamente para la conservación de bordes.

Resultados

El análisis semicuantitativo de la composición mineral de la roca estimada en función de la altura de los picos de difracción y teniendo en cuenta el poder reflectante de los minerales presentes, permitió estimar una composición mayoritaria de cuarzo (60-65%) y feldespato potásico (20-25 %), baja proporción de plagioclasas (<10%) y muy baja proporción de micas (1-2%). Aunque en una proporción minoritaria, cabe destacar también la presencia de picos de difracción de la calcita.

En cuanto al mortero y el subsuelo (arena) la composición mineralógica de ambos fue muy similar, como se puede apreciar en la figura 2. Destaca la presencia mayoritaria de portlandita -Ca(OH)₂-, un mineral característico de la alteración de los cementos Portland, claramente re-

conocible por sus reflexiones d(001) y d(101) a 4.90 Å y 2.62 Å, respectivamente. Es de resaltar también la presencia de los polimorfos del CaCO₃, calcita y aragonito, además de calcita-Mg. La presencia de vaterita no se puede asegurar, dado que aunque los picos de difracción de las posiciones d(300) y d(118) de este mineral podrían aparecer ligeramente desplazados con relación a los estándar (2.063 y 1.820 Å) a 2.069 y 1.816 Å, respectivamente, la proximidad con el pico del aragonito a 3.27 no permite confirmarlo. La presencia de alita y belita puede descartarse, dado que aunque el pico de alita de 3.03 Å es coincidente con el de la calcita, la ausencia de los picos de alita+belita a 2.74 y 2.61 Å, permite deducir que los minerales del cemento original se transformaron prácticamente en su totalidad con la hidratación. El yeso también estuvo presente en ambas muestras, aunque en menor proporción como puede apreciarse en la figura 2.

La composición de elementos mayoritarios, expresados en porcentaje de óxidos (Tabla II) para las 3 muestras permite confirmar la mineralogía anteriormente mencionada y la similitud en la composición química del mortero y la arena. En el caso de la roca la presencia de Ca y Na indica que las plagioclasas son tanto cálcicas como sódicas, si bien puede concordar con las trazas de carbonato detectadas en la DRX. Por otra parte, la abundancia de SiO₂ es consistente con la abundancia de cuarzo y feldespatos en la muestra. En cuanto al mortero y la arena cabe destacar la abundancia de Ca y la presencia notable de S, si bien la composición promedio de los cementos Portland es de un 1.5% de SO₃.

La visualización de la roca al microscopio electrónico (Fig. 3) permitió apreciar en sección transversal la inexistencia de resina y la perfección en el pulido de la roca. Sin embargo, también pudo comprobarse en este corte que el cuarzo está resquebrajado y fragmentado, si bien los frag-

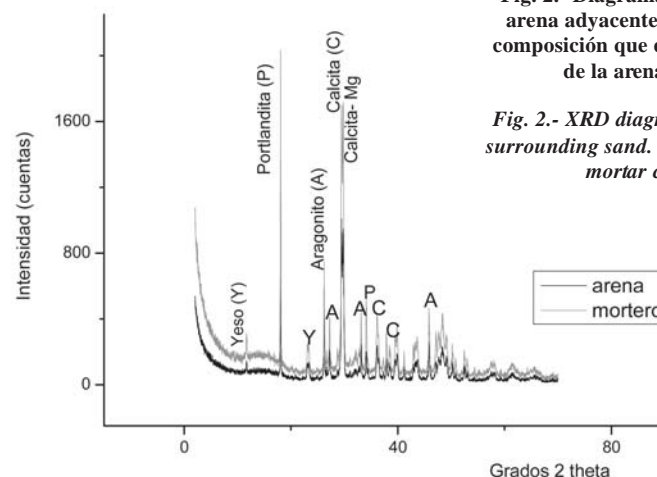


Fig. 2.- Diagrama DRX del mortero y la arena adyacente. Nótese la similitud en composición que denota la contaminación de la arena por el mortero.

Fig. 2.- XRD diagram of the mortar and its surrounding sand. Their similitude indicates mortar contamination.

Elementos (%)	Arena	Mortero	Roca
Na ₂ O	0.2	0.41	4.17
MgO	1.54	1.73	0.26
Al ₂ O ₃	2.79	3.92	20.3
SiO ₂	6.14	8.89	58.1
SO ₃	1.25	1.68	0.15
Cl	0.14	0.14	0.18
K ₂ O	0.208	0.471	5.82
CaO	48.43	45.45	7.36
TiO ₂	0.13	0.18	0.22
Fe ₂ O ₃	0.682	0.9	0.708
SrO	0.36	0.405	0.035
ZrO	--	--	0.181

Tabla II.- Estimación semicuantitativa de elementos mayoritarios determinada mediante FRX

Table II.- Semiquantitative estimation of major elements by XRF.

arcilla tal como el caolín. La disolución de los minerales de cuarzo sugiere que el proceso hidrolítico actuante ha ocurrido con condiciones de pH alcalino, pudiendo tratarse por tanto de una alcalinólisis o salinólisis. En condiciones de pH superiores a 9 la sílice se disuelve, permaneciendo estable a pHs inferiores a éste.

En la alcalinólisis las soluciones son altamente alcalinas, y tienen una elevada fuerza iónica. Este tipo de alteración es común en zonas climáticas áridas o semiáridas. En este caso la roca se encuentra en un área con pluviosidad escasa (400-600 mm anuales), donde hay una fuerte tendencia a que la fase acuosa se evapore. El resultado es la precipitación de sales de ácidos fuertes (tales como sulfatos, por ejemplo). Esto mismo puede deducirse por el tipo de minerales que existen en la arena (carbonatos y sulfatos), es decir, corresponden a minerales constituidos por elementos con un potencial iónico muy elevado (superior a 16) y que por tanto tienen un bajo rango de movilidad como oxianiones (CO₃⁻², SO₄⁻²), excepto en si-

mentos de cuarzo están muy redondeados lo que sugiere la disolución como el mecanismo principal de alteración, y excluye la fragmentación como único causante de esta alteración. Al visualizar con el detector de retrodispersados puede apreciarse que la alteración afecta en mayor grado al cuarzo que al feldespato potásico (de color más brillante a la izquierda en la Fig 3a). La visualización superficial de la roca sin resina permitió apreciar en detalle la alteración donde se comprobó la presencia de cristales romboédricos de composición CaCO₃ en las oquedades. Se destaca además la presencia de minerales accesorios (anfíboles, granates, etc.) con Fe, que no están tan intensamente redondeados.

La caracterización microscópica de la arena (Fig. 4), reveló la presencia de carbonatos con formas romboédricas características de la calcita (Fig. 4a y 4b en detalle) y la presencia de estructuras planas tipo «plate» correspondientes a la portlandita (P), junto con unos cristales finos aciculares que podrían corresponder al yeso fibroso (morfología típica que adquiere este mineral) (Fig. 4c y d). La presencia de Al en algunos de los microanálisis realizados sugiere que también pueden corresponder a ettringita, un sulfato de Al y Ca muy característico en los productos de transformación de los cementos y que generalmente adopta morfologías aciculares (Yang y Sharp, 2001). Asimismo, la presencia de Si en los microanálisis de algunos de los granos podría sugerir la presencia de alita (Ca₃SiO₅) y belita (Ca₂SiO₄), aunque no se encontró la relación estequiométrica de dichos minerales y simplemente puede deberse a la sílice en disolución.

Discusión y conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que la roca está significativamente altera-

da, y que está alteración afecta principalmente al cuarzo, frente a los feldespatos. Este es un hecho poco frecuente en un proceso hidrolítico *sensu stricto*, ya que bajo condiciones de pH medio (5-7) son los feldespatos los minerales que se alteran con mayor facilidad, con la consecuente transformación progresiva a minerales de

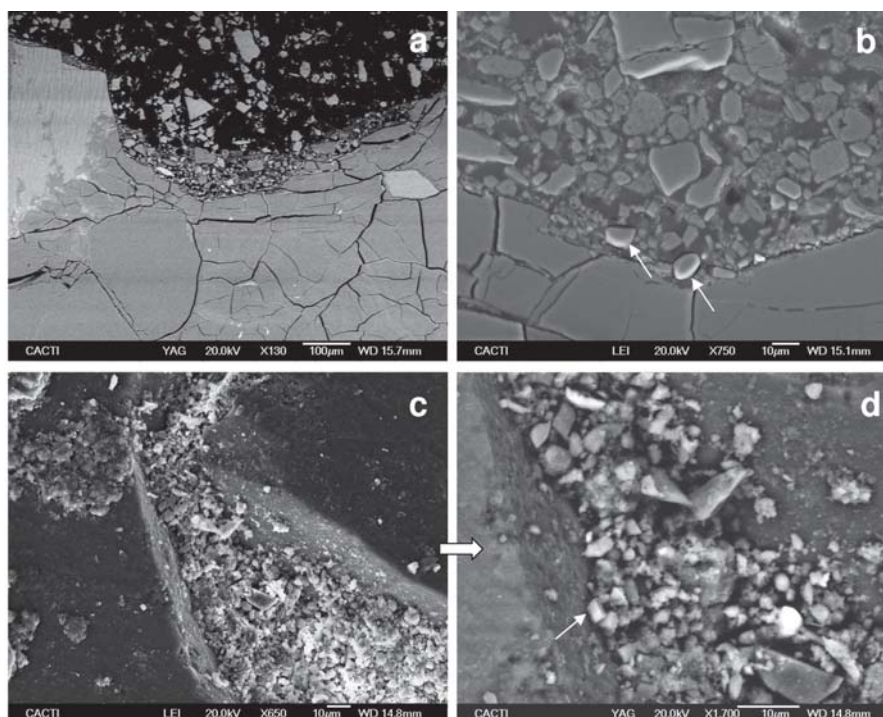


Fig. 3.- Micrografías al SEM de la roca. a) Sección transversal de la roca donde se aprecia la alteración diferencial del cuarzo en comparación con otros minerales claramente distinguibles en esta imagen de retrodispersados por su intensidad de brillo. b) Ampliación de la imagen anterior con el detector de secundarios donde se denota el claro indicio de disolución por el redondeamiento de los granos (algunos señalados con flechas) y las superficies. c) Imagen que muestra la alteración en superficie. d) Ampliación de la anterior donde además de los granos de cuarzo redondeados se aprecian cristales romboédricos de composición CaCO₃.

Fig. 3.- SEM micrographs. a) Backscattering image (BS) of a transversal section of the rock sample showing the differential alteration of quartz (darker grey). The other minerals in the field of vision (i.e. lighter grey on the left) remain unaltered b) Secondary detector (SE) image of a blow in of the previous image. The singular roundness of some grains and crack edges (both arrowed) are clear indicators of dissolution. c) Surficial alteration (SE) and d) Blow in of previous image where the occurrence of CaCO₃ rhombohedra associated to the rounded grains (SE).

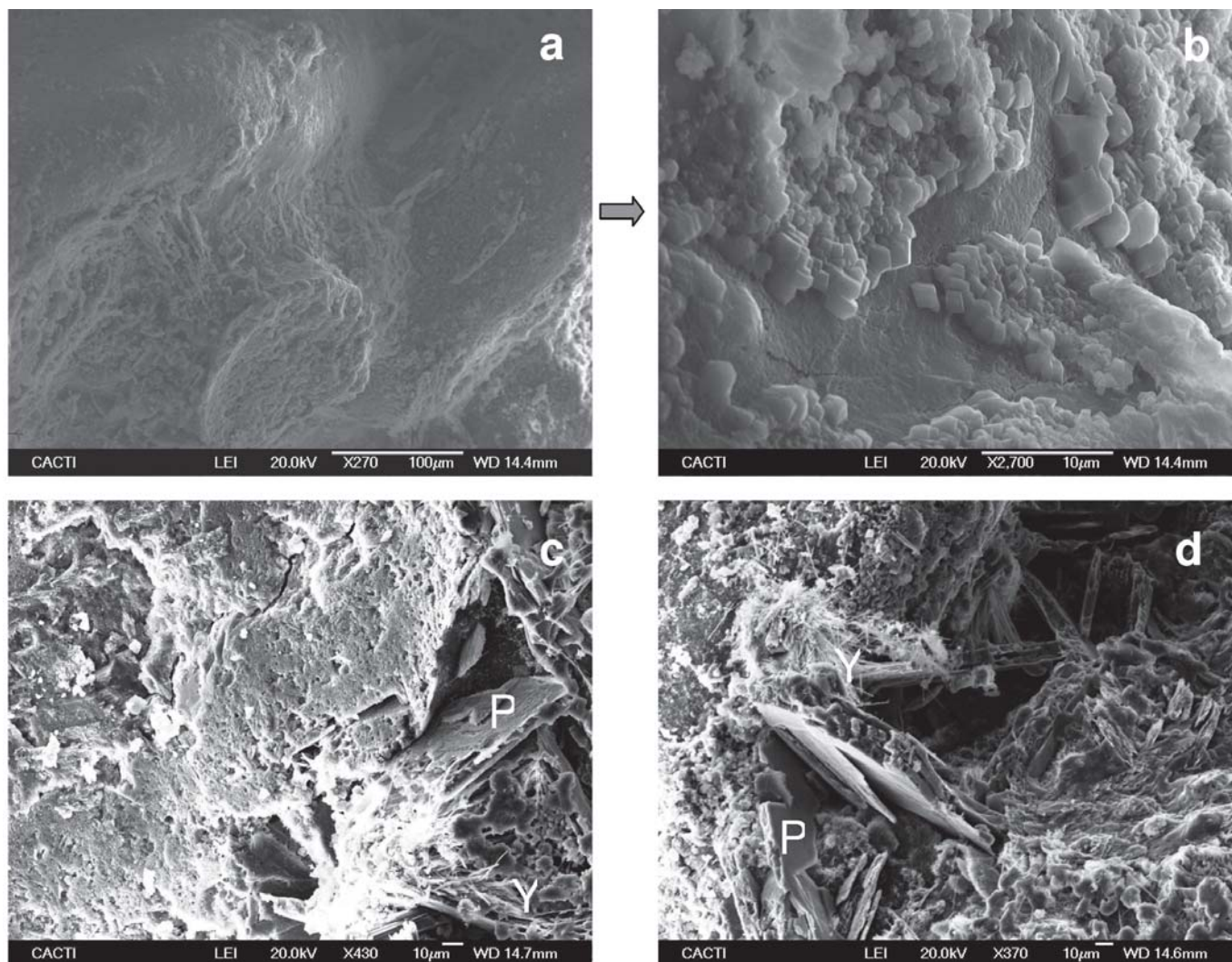


Fig. 4.- Micrografías al SEM de los carbonatos y sulfatos presentes en el sustrato arenoso. (P)-portlandita, (Y)- yeso.

Fig. 4.- Electron microscopy (SE) micrographs showing the occurrence of carbonates and sulfates in the substrate sands. (P)-portlandite, (Y)- gypsum.

tuaciones alcalinas. Además estos tienden a precipitar con metales alcalinos y alcalino-térreos bajo condiciones áridas, formando carbonatos y sulfatos cálcicos, por ejemplo, tales como la calcita o el aragonito y el yeso.

Estudios recientes (Stepkowska *et al.*, 2003) acerca de los productos de hidratación de los cementos indican que pueden estar muy influenciados por las condiciones de hidratación (tiempo de hidratación, humedad relativa, etc.) y que tanto la formación de hidróxidos de calcio (portlandita) y sus productos de transformación a carbonato cálcico en sus distintos polimorfos son muy comunes. Estos autores también demuestran que las condiciones de humedecimiento y secado pueden incrementar la formación de carbonatos.

Así pues la disolución de los granos de cuarzo junto con la presencia de portlandita, carbonatos y sulfatos cálcicos hace pensar en que el proceso de alteración que está

ocurriendo se produce en condiciones alcalinas. La presencia de portlandita en el subsuelo sugiere un aporte procedente del cemento por la propia transformación del mismo con la hidratación.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la empresa RECSA por facilitar las muestras y las características de la roca. Este trabajo representa la contribución 382 del grupo GEOMA (XM2) y es una contribución parcial a los proyectos de investigación REN2003-02822 MAR del MCYT y PGDIT06TAM31201PR de la Xunta de Galicia.

Referencias

Cole, V. F. y Kroone, B. (1959). *Nature*, 184, 57.
Hosono, T., Uchida, E., Suda, C., Ueno, A.

y Nakagawa, T. (2006). *Journal of Archaeological Science*, 33, 1541-1551.

Pérez-Rodríguez, J. L., Justo, A. y Maqueda, C. (1992). En: *IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Contenidos, 1, 510-520.

Signorelli, S., Peroni, C., Camaiti, M., Fratini, F. (1996). *Mineralogical Magazine*, 60, 663-665.

Stepkowska, E. T., Pérez-Rodríguez J. L., Sayagués, M. J. y Martínez-Blanes, J. M. (2003). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 247-269.

Stepkowska, E. T., Blanes, J. M., Justo, A., Aviles, M. A. y Pérez-Rodríguez, J. L. (2005). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 193-199.

Yang, R. y Sharp, J. H. (2001). *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 1113-1119.

Zedef, V., Kocak, K., Doyen, A., Ozsen, H. y Kecec, B. (2007). *Building and Environment*, 42, 1453-1457.