

# Resultados de SEM/EDX en morteros de restauración aplicados a areniscas del Eoceno de Gipuzkoa utilizadas en la construcción de edificios

*SEM/EDX results on restoration mortars applied to the Eocene sandstones of Gipuzkoa used for building construction*

F. García-Garmilla (\*), M. Cano (\*\*), I. Yusta (\*), J.A. Ibáñez-Gómez (\*), I. Rodríguez-Maribona (\*\*), K. Beraza (\*\*\*) y S. Garín (\*\*\*)

(\*) Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencias. Dpto. Mineralogía y Petrología, Ap. 644, 48080-Bilbao. E-mail: nppgagaf@lg.ehu.es

(\*\*) LBEIN, Cuesta de Olabeaga 16, 48013-Bilbao. E-mail: cano@labein.es

(\*\*\*) TEUSA TECPROPASA EUSKADI, S.A. Paseo de Los Olmos 14, 20016-San Sebastián. E-mail: teusa@adegi.es

## ABSTRACT

*The restoration of buildings made of sandstones is a critical problem in the Basque Country, because the wide use of Eocene sandstones that appear as a constructing material very frequently affected by weathering processes. The impossibility to recuperate the original material sometimes leads to complete or even replace the masonry stones with mortars which should have the same physical properties and visual appearance than the original stones. Our research is focused to find the better mortars for the Eocene sandstones, and even to synthesize a mortar having the same resistance to weathering than the original sandstone. In order to improve the research, the first step was to accurately know the intimate textures of several types of mortars for furtherly test their physical behaviour under different experimental techniques in the laboratory. We have compared the textures of three commercial mortars (A, B and C) and a fourth one synthesized by Teusa. The mortar A is an amorphous arid-free alite-mortar, whereas the B and C are composed by quartz, alite and calcite. From all the four studied mortars, the A seems to be the most appropriate to rejoin the Igueldo sandstone masonry stones, without exclude its use for completion. The B and C mortars are suitable for completion because their composition and texture is very similar to that of Eocene sandstones. Finally, the uncommercialized Teusa mortar is thought to have by the moment an excessively resistant behaviour when compared to Eocene sandstones. Being relatively-close the textures of all the four studied mortars, we think that both organic additives or catalysts together with the ratio high-Ca-lime/white-cement should play an important role in the final properties of the mortars.*

**Key Words:** Eocene sandstones, mortars, SEM, EDX, building restoration.

Geogaceta: 30 (2001), 219-222

ISSN: 0213683X

## Introducción. Problemas en el empleo de morteros

En las últimas décadas el interés por la conservación del Patrimonio Histórico-Artístico ha tenido un gran auge, ya que es precisamente en este tiempo cuando el uso de combustibles fósiles y las emisiones de tipo industrial que aportan sustancias contaminantes a la atmósfera se han disparado, provocando daños espectaculares en los materiales de construcción de edificios singulares, sobre todo en las áreas urbanas. Actualmente se ha llegado a una situación que se puede calificar de límite en el estado de conservación de muchos edificios de gran importancia, y que en algunos casos se

encuentra ya en estado irreversible. Es por este motivo que el protagonismo de los temas referentes a la restauración es creciente. En concreto, en la zona de la costa vasca, la degradación de edificios construídos con areniscas eocenas ha constituido nuestro foco de atención en los últimos años (Zalvide *et al.*, 1998; Rodríguez-Maribona *et al.*, 1999; García-Garmilla *et al.*, 1999, 2000). A la agresividad de la climatología hay que unir la elevada salinidad de la zona y la inhomogeneidad composicional de las areniscas, cuyo cemento carbonatado puede variar entre 0 y 45%.

La degradación de los materiales pétreos tiene lugar mediante procesos o mecanismos que hacen disminuir la cohesión in-

terna entre sus granos constituyentes. Por ello, los procesos de intervención en el patrimonio monumental requieren con frecuencia la reposición de volúmenes mediante morteros de restauración adecuados. A la hora de restaurar un edificio histórico, es fundamental desarrollar una metodología de trabajo que incluya una serie de ensayos que permitan determinar el mortero más idóneo en cada caso, pues hasta ahora la falta de un estudio exhaustivo ha llevado en algunos casos a tomar decisiones erróneas, produciendo muchas veces un efecto negativo que hace empeorar el estado del edificio aún más después de la intervención.

Los morteros son aglomerados de granos de arena unidos por un ligante (cal, ce-

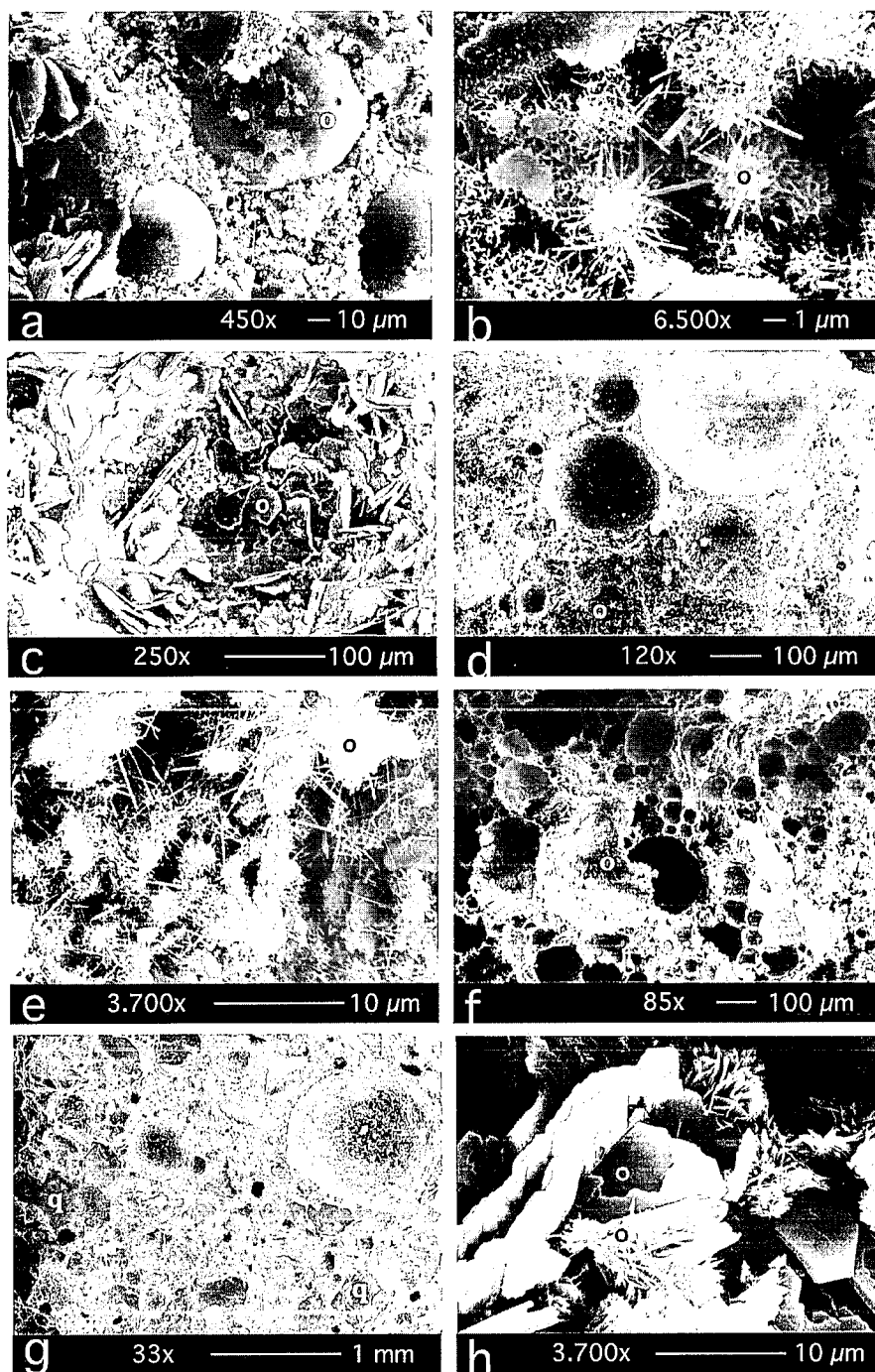


Fig. 1.- Imágenes de SEM de los distintos morteros estudiados (los círculos indican los puntos en que se han realizado análisis por EDX): a) Mortero A. Microesferas de cemento; b) Mortero A. Cristales aciculares de la matriz; c) Mortero A. «Platelets» subhexagonales de alita; d) Mortero B. Microesferas de cemento; e) Mortero B. Cristales aciculares de la matriz; f) Mortero C. Aspecto de su típica textura «esponjosa»; g) Mortero de Teusa. Microesferas de cemento y granos de cuarzo (q) del árido; h) Mortero de Teusa. Cristalillos subhexagonales de alita y haces de fibras afines a la tobermorita. Todos ellos tapizan la superficie de las microesferas de cemento.

Fig. 1.- SEM images of the different studied mortars (the EDX points are marked by circles): a) A mortar. Cement microspheres; b) A mortar. «Needle» crystals of the matrix; c) A mortar. Alite subhexagonal «platelets»; d) B mortar. Cement microspheres; e) B mortar. «Needle» crystals of the matrix; f) C mortar. An aspect of its typical «spongy» texture; g) Teusa mortar. Cement microspheres and quartz grains (q) as the main arid component; h) Teusa mortar. Alite subhexagonal microcrystals and tobermorite-like fibrous bundles. All of them coat the external surface of the cement microspheres.

mento, yeso, etc.), que se pueden emplear para unir los diferentes elementos de construcción (sillares), para enlucidos, o bien

para la reconstrucción parcial de la piedra natural (complementación). Los más utilizados en restauración suelen ser de cal

(aunque con frecuencia se mezclan con cemento blanco con el fin de acelerar el proceso de endurecimiento), pues son los que más se asemejan a los morteros antiguos. Asimismo, también suelen aplicarse morteros de cal con adiciones moderadas de puzolana y, en algún caso concreto de aplicación, con cemento. Recientemente está apareciendo una nueva generación de morteros cuyos conglomerantes son resinas, y cuyo comportamiento es muy diferente al de los morteros tradicionales.

Los morteros de restauración se suelen emplear para reparar las juntas entre sillares, revocar o reponer volúmenes de piedra. Hasta hace unos años, la tendencia generalizada en el empleo de estos materiales era tratar que se asemejaran lo más posibles a los materiales base (piedra o morteros antiguos). Sin embargo, a este criterio hay que añadir la durabilidad y el comportamiento del conjunto piedra/mortero, que depende básicamente de su composición y de sus características físico-químicas y mecánicas. Por tanto, la selección del tipo de mortero más adecuado depende no sólo de sus características propias, sino también de sus posibles interacciones y comportamiento conjunto con la piedra, lo que determina la durabilidad de ambos materiales. Por este motivo, resulta difícil establecer criterios generales de aplicación de morteros a todos los casos de restauración.

En general, los morteros que se han aplicado a los diferentes monumentos del País Vasco han sido de dos tipos: morteros comerciales, o bien morteros fabricados en obra por las propias empresas de restauración. Existen muchas casas comerciales, sobre todo extranjeras, que fabrican diferentes morteros, dependiendo de su funcionalidad, trabajabilidad, aspecto exterior, etc. Debido a la dificultad de tomar muestras en la mayoría de los monumentos, se ha realizado un estudio general de aquellos morteros que se han aplicado con mayor frecuencia a diversos edificios históricos del País Vasco (García-Garmilla, 2000; Cano *et al.*, 2000) : A, B y C (comerciales), y el de Teusa (fabricado en obra).

## Metodología

Se ha utilizado el microscopio electrónico JEOL JSM-6400 instalado en la Facultad de Ciencias de la Universidad del País Vasco, conectado a un espectrómetro de EDX Link eXL. Siete muestras de morteros fraguados durante un intervalo de 28 días (dos de A, dos de B, dos de C y una del mortero de Teusa) fueron recubiertas con una película de oro en condiciones de vacío ( $4.5 \times 10^{-2}$  mbar) durante un tiempo de 3 minutos con una corriente de rociado («sputtering») de 15mA. Las observaciones fueron hechas a un potencial de 20kV y distancias de trabajo comprendidas entre 11 y

21 mm. Se practicaron 13 análisis cualitativos puntuales de EDX (tres en A, tres en B, dos en C y cinco en el mortero de Teusa). Diferentes aspectos sobre la textura y composición de los morteros fueron observados al microscopio óptico convencional.

### Texturas de los morteros

#### Mortero A

El mortero A carece de árido de granos de cuarzo y presenta una textura muy homogénea constituida por un armazón de partículas esféricas (cemento) cuya superficie externa no permite diferenciar componentes o fases cristalinas a ultraescala. Algunas de estas partículas muestran descascarillamientos en su superficie externa. Estas microesferas son el resultado de la hidratación del cemento (Taylor, 1997), que da lugar a precipitados microcristalinos tanto en su pared interna (laminillas o «platelets») como en el exterior (agujas o «needles»). La mayor parte de ellas presenta un tamaño entre 70 y 130  $\mu\text{m}$ , si bien excepcionalmente pueden alcanzar las 300  $\mu\text{m}$  (Fig. 1a). El ligante matricial ofrece una mineralogía variada. Por un lado aparecen «platelets» o pequeñas láminas de hasta 40  $\mu\text{m}$  de tamaño máximo y unas 5  $\mu\text{m}$  de espesor, entre las cuales se alojan cristales prismáticos muchas veces asociados en forma de eflorescencias radiales (Fig. 1b). Los cristallillos pueden alcanzar las 4  $\mu\text{m}$  de longitud. El interior de las microesferas es hueco y la pared interna está tapizada por cristales de hábito tabular con diferentes orientaciones. En este punto, los «platelets» pueden alcanzar hasta las 100  $\mu\text{m}$  de tamaño (Fig. 1c). La porosidad de este mortero varía entre 30-38%.

El análisis puntual de EDX de la Fig. 2a (que corresponde al círculo de la Fig. 1a) ha sido realizado sobre una de las partículas esféricas. Los cationes detectados son mayoritariamente Ca, Si y Al, lo que sugiere que se trata de un glóbulo de cemento que lleva asociados algunos silicatos complejos de calcio. El Fe y el K son minoritarios. El análisis de la Fig. 2b (que corresponde al círculo de la Fig. 1c) se ha practicado sobre uno de los «platelets» pseudohexagonales. Tanto el hábito de estos cristales como su composición son compatibles en gran medida con la alita:  $(\text{Si}_{1-3y}\text{Al}_{3y})\text{O}_5 \cdot (\text{Ca}_{1-xy}\text{Mg}_x\text{Al}_y)$ , donde  $x=0.025$  e  $y=0.0075$ . El análisis de la Fig. 2c (que corresponde al círculo de la Fig. 1b) ha sido practicado sobre los minerales matriciales aciculares, detectándose Si, Al y algo de Fe, con el Ca netamente mayoritario. Es realmente difícil discriminar su composición, pero minerales con este hábito han sido descritos en la literatura como pertene-

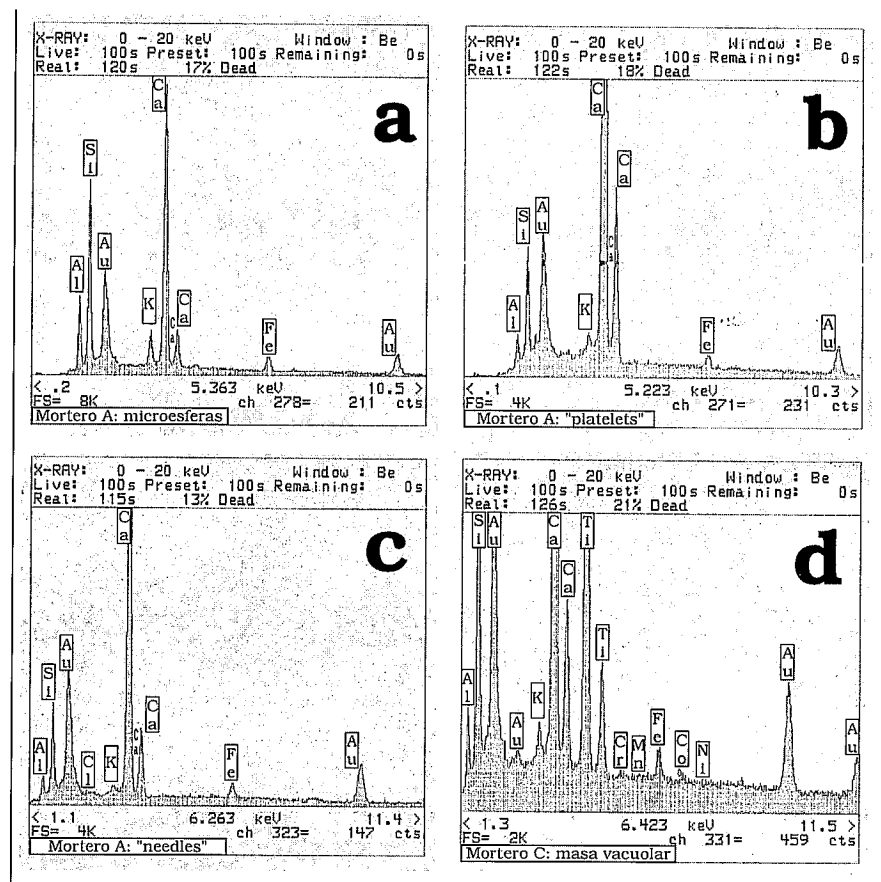


Fig. 2.- Espectros de EDX de algunos de los morteros estudiados: a) Mortero A. Microsfera de cemento de la Fig. 1a; b) Mortero A. «Platelets» de alita de la Fig. 1c; c) Mortero A. Cristallillos aciculares de la Fig. 1b; d) Mortero C. Análisis de la masa «esponjosa» de la Fig. 1f.

Fig. 2.- EDX spectra of some of the studied mortars: a) A mortar. Cement microspheres of the Fig. 1a; b) A mortar. Alite «platelets» of the Fig. 1c; c) A mortar. «Needle» crystals of the Fig. 1b; d) C mortar. Analysis of the «spongy» mass of the Fig. 1f.

cientes al grupo de la tobermorita:  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{31}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Taylor, 1997). Otras posibilidades apuntarían hacia silicatos cálcicos del tipo de la xonotlita:  $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})\text{O}$ ; hillebrandita:  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; o awfwillita:  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### Mortero B

El mortero B posee un árido de granos de cuarzo mono- y policristalino, feldespato potásico y algo de moscovita y zircón. Al igual que el A, el cemento fragua dando lugar a un armazón de microesferas, algunas de las cuales pueden superar las 300  $\mu\text{m}$  de diámetro, presentándose en ocasiones agrietadas y siempre rodeadas por una matriz de grano fino (Fig. 1d). La masa matricial se compone de agregados de cristales en forma de eflorescencias de unas 4-5  $\mu\text{m}$  de diámetro. A mayor aumento siguen apareciendo cristales aciculares de hasta 5  $\mu\text{m}$  de longitud (Fig. 1e), relativamente similares a los observados en la muestra del mortero A. Ambas texturas (A y B), si se

exceptúa el contenido en áridos, son bastante parecidas al SEM. También parecen coincidir fases minerales muy similares en ambos productos. La porosidad de este mortero varía entre 21-25%.

Los análisis cualitativos de EDX han demostrado que, al igual que en el mortero A, las partículas esféricas se componen mayoritariamente de cemento con mezclas de calcosilicatos con algo de K y Fe. En cuanto a los cristallillos aciculares (círculo negro en la Fig. 1e), el resultado es prácticamente idéntico al realizado sobre los del A, es decir, pueden ser de un mineral afín a la tobermorita, aunque la presencia del Fe sigue siendo difícil de explicar, salvo por su asignación a compuestos del tipo de los ferritos, que suelen dispersarse en el ligante.

#### Mortero C

El mortero C posee cuarzo y feldespato potásico como áridos, y presenta una textura esponjosa sumamente porosa, con valo-

res que pueden estimarse hasta un 25-30% de espacios intersticiales por volumen total de material (Fig.1f). Su textura vacuolar es muy homogénea, con diámetros de vacuola generalmente entre 80-110  $\mu\text{m}$ , si bien algunas pueden medir hasta 700  $\mu\text{m}$  de diámetro. En la masa sólida del producto se distinguen algunas fases cristalizadas en forma de eflorescencias esféricas complejas de hasta 10  $\mu\text{m}$  de diámetro y agregados de «platelets» en rosa, cuyas láminas, de hábito pseudo hexagonal, pueden medir hasta 4  $\mu\text{m}$ . Algunas paredes de las vacuolas que se fracturaron al efectuar la preparación presentan un grado de agrietamiento importante, lo que hace pensar que el producto es frágil y poco apto para soportar la acción de la meteorización en exteriores. En cambio, su poco peso le hace ideal para reposiciones en interiores. No faltan partículas esféricas similares a las de los anteriores tipos de mortero que hemos estudiado. La porosidad de este mortero varía entre 15-18%.

El análisis puntual de EDX de la Fig.2d (que corresponde al círculo de la Fig.1f) ha permitido detectar Ca en la masa vacuolar esponjosa de este producto, así como Al, K, Cr, Mn, Fe, Co y Ni. Mención especial merece la aparición de los dos picos del Ti. Los compuestos de Ti se emplean habitualmente para blanquear este tipo de productos. Las laminillas pseudo hexagonales, diseminadas por el ligante, pueden asignarse de nuevo a la alita.

#### Mortero de Teusa

Este es un mortero no elaborado comercialmente, sino diseñado por la empresa Teusa para sus propios trabajos de reposición. El proceso de obtención de la esquirra para realizar las observaciones al SEM es indicativo de su consistencia y dureza, muy superiores a las de los tres productos anteriores. La Fig.1g muestra la textura más representativa de este producto, en la que se ve una trama de granos compuesta por las partículas esféricas características, cuyo diámetro puede alcanzar 1 mm, junto con granos detríticos de cuarzo de arenas sueltas, muy angulosos, cuyos diámetros oscilan entre 200 y 500  $\mu\text{m}$ . Al igual que en el mortero A, en la superficie de las partículas esféricas es posible apreciar minerales de hábito tabular, cuyo tamaño individual puede superar las 70  $\mu\text{m}$ . A mayor aumento, puede constatar que la superficie de las microesferas está tapizada por una variedad importante de fases minerales (Fig.1h): cristallitos tabulares de hábito subhexagonal de 5-6  $\mu\text{m}$  de tamaño máximo, agregados rosáceos de hasta 5  $\mu\text{m}$  de diámetro y haces de fibras de hasta 6  $\mu\text{m}$  de longitud. La porosidad de este mortero varía entre 13-

15%.

Los análisis de EDX practicados sobre «clusters» de cristallitos de hábito hexagonal pertenecientes a la matriz del mortero (círculo blanco en la Fig.1h) sugieren de nuevo minerales afines a la alita. Otros cationes detectados son P, Cl, Fe y S, cuya adscripción mineralógica es realmente problemática. También la portlandita:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se presenta en cristallitos subhexagonales, pero carece de Si, por lo que no atribuímos los «platelets» observados a esta especie mineral. Los análisis sobre haces de cristallitos fibrosos (círculo negro en la Fig.1h) sugieren otra vez minerales del tipo de la tobermorita u otros silicatos cálcicos como la xonotlita o hillebrandita. La masa que aglutina «platelets» arcillosos es sumamente variada en cuanto a su contenido catiónico. Por supuesto, destacan los picos del Ca, pero se intercalan otros elementos, tales como Mg, Al, Si, Sr, P, Cl, K, Fe, Cu y Pb, que dan idea de la compleja mezcla de aditivos que acompañan a este producto. Estas microesferas parecen ser muy cohesivas y de mayor resistencia ante la rotura que las de los otros morteros, tal y como puede observarse a partir de las superficies de fracturación producidas al preparar la muestra.

#### Conclusiones

Los estudios de SEM y EDX de los cuatro tipos de morteros descritos han proporcionado datos sobre sus características texturales y composicionales que resultan de gran utilidad en la etapa previa a las pruebas experimentales en el laboratorio. Las principales conclusiones que se derivan de nuestro estudio son las siguientes:

1) los cuatro morteros estudiados son ricos en cemento carbonatado (de tipo micrítico) como material ligante, y, con la excepción del A, presentan un árido de granos silíciclasticos (cuarzo y feldespatos potásico). Los minerales precipitados durante el fraguado son fundamentalmente calcosilicatos del tipo de la alita (en placas pseudo hexagonales que tapizan las paredes de las microesferas) y la tobermorita (en cristallitos aciculares).

2) el mortero A es el más ligero de todos y el que tiene mayor porosidad (hasta un 38%), lo que, sin descartar su empleo en complementación, lo hace idóneo para rejunteo de sillares.

3) los morteros B y C son los que muestran características texturales (porosidad, tamaño de grano y selección por tamaños de grano) y composicionales (mineralogía de las partículas del árido) más afines con las descritas para las areniscas eocenas utilizadas en la construcción en trabajos anteriores (Zalbide *et al.*, 1998; Rodríguez-Maribona *et al.*, 1999; García-Garmilla *et*

*al.*, 2000). A priori, ambos morteros pueden ser adecuados para la complementación de volúmenes en este tipo de litologías.

4) el mortero fabricado por la empresa Teusa es el más denso de los cuatro y el menos poroso (15%). Su resistencia a la meteorización es muy superior a la de la propia arenisca, por lo que, en el momento actual, se está trabajando en la modificación de la composición del ligante. Por lo tanto, no parece, en principio, un material idóneo para la complementación, aunque sí pudiera serlo para determinados trabajos de sustitución.

5) dado que las diferencias texturales y composicionales entre los cuatro morteros no son significativas, pensamos que la adición de sustancias orgánicas y catalizadoras, así como el equilibrio entre las proporciones de cal y cemento, pueden jugar un papel importante en el comportamiento final del producto. La investigación actualmente en curso así parece sugerirlo.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno Vasco a través del Proyecto de Investigación UE 99/15. A la Dra. M<sup>a</sup> Luisa de N6 le agradecemos las orientaciones que nos ha dado en el empleo del microscopio electrónico.

#### Referencias

- Cano, M.; Rodríguez-Maribona, I.; Espina, S. y Porro, A. (2000): *Caracterización y selección de nuevos morteros de restauración para los monumentos*. LA-BEIN (no publicado). Bilbao, 88 pp.
- García-Garmilla, F. (2000): *Estudio petrográfico y por SEM/EDX de morteros fraguados*. UPV/EHU (no publicado). Leioa, 171 pp.
- García-Garmilla, F.; Garín, S.; Ibáñez-Gómez, J.A.; Rodríguez-Maribona, I. y Zalbide, M. (1999): *XIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de Microscopía Electrónica (SEME). Libro de Resúmenes*, 429-430.
- García-Garmilla, F.; Garín, S.; Ibáñez-Gómez, J.A.; Osa-Chans, E.; Rodríguez-Maribona, I. y Zalbide, M. (2000): *Geogaceta*, 28, 59-62.
- Rodríguez-Maribona, I.; Zalbide, M.; García-Garmilla, F.; Ibáñez-Gómez, J.A. y Garín, S. (1999): *Materiales de Construcción*, 49, 19-30.
- Taylor, H.F.W. (1997): *Cement Chemistry. 2nd edition. Thomas Telford Ltd.*, 459 pp.
- Zalbide, M., Rodríguez-Maribona, I., Romero, C. y García Garmilla, F. (1998): *II Congreso Internacional de la Piedra/II International Congress on Stone*. Madrid, 9 pp.