

# LA CANTERA DE MONT PALAU II: FORMACION DE COMPUESTOS EXPANSIVOS GENERADOS EN LA REACCION ARIDO-HORMIGON

J. S. CHINCHON (\*)

A. LOPEZ (\*\*)

J. SORIANO (\*\*\*)

E. VAZQUEZ (\*\*\*\*)

**RESUMEN.** Se han fabricado morteros con los áridos extraídos de la cantera de Mont Palau (Pineda de Mar, Barcelona) y un cemento P-450. Se hace un seguimiento mediante difracción de rayos X (DRX) de la evolución de las fases minerales que componen los áridos y de las fases expansivas formadas en el proceso de curado. Se detectan importantes cantidades de etringita formadas como resultado del proceso de degradación de los sulfuros de hierro contenidos en los áridos.

**Palabras clave:** Etringita, portlandita, áridos, mortero, DRX.

**ABSTRACT.** Mortars were made using a cement P-450 and aggregates from Mont Palau quarry (Pineda de Mar, Barcelona). X ray diffraction (XRD) was used to analyse the evolution of the mineral phases of the aggregates and the expansive phases produced by the curing process. Considerable amounts of ettringite produced by the degradation process of iron sulphurs contained in the aggregates were detected.

**Key words:** Ettringite, portlandite, aggregates, mortar, XRD.

## 1. INTRODUCCION

En un primer estudio sobre los materiales de la cantera de Mont Palau (CHINCHON et al., 1989), se establecía un modelo de relación entre la mineralogía de los áridos y la de los productos de meteorización, así como la responsabilidad que la degradación de los sulfuros de hierro contenidos en los áridos tiene en el proceso.

En ese estudio se reflejaba que los materiales están compuestos esencialmente por calizas y filitas paleozoicas con importantes cantidades de pirrotina y pirita. Se explicaba también que la complicación estructural de la cantera hace que no resulte posible la separación de ambas litofacies en el proceso industrial. No obstante, pueden encontrarse dos tipos diferentes de áridos alma-

cenados en distintos acopios, que nos fueron facilitados por los responsables de la explotación con el nombre de «caliza gris» y «caliza negra» y que, en realidad, se trata de áridos mayoritariamente calizos y áridos mayoritariamente filíticos. En la foto 1 se muestra el aspecto de esos dos tipos de áridos en un tamaño «ojo de perdiz» en términos de cantera.

De las diferentes visitas a Mont Palau se han ido obteniendo muestras representativas, a través de un cuarteo, del árido básicamente calizo (C) y del árido básicamente filítico (F). En el presente capítulo se estudia el análisis químico, la pérdida al fuego, el contenido en materia orgánica y la mineralogía de los áridos C y F. A continuación, se han preparado morteros con cada uno de estos áridos y un cemento portland P-450, y se han sometido a un proceso de curado al objeto de estudiar el comportamiento de las fases minerales de los áridos en la reacción con el agua y con los componentes del cemento.

## 2. ANALISIS DE LOS ARIDOS

### 2.1. ANALISIS QUIMICO

Se han analizado por FRX en un espectrómetro Rigaku S. MAX. 3080 E del Instituto «Jaime Almera» los siguientes elementos, reflejados normalmente en las nor-

(\*) Doctor en Ciencias Geológicas. Instituto de Geología «Jaime Almera». UEI de Geología Ambiental. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

(\*\*) Doctor en Ciencias Geológicas. Instituto de Geología «Jaime Almera». UEI de Geología Ambiental. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

(\*\*\*) Doctor en Ciencias Geológicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX IMOPUI.

(\*\*\*\*) Doctor en Ciencias Geológicas. Departamento de Ingeniería de la Construcción. ETSICC (UPC).

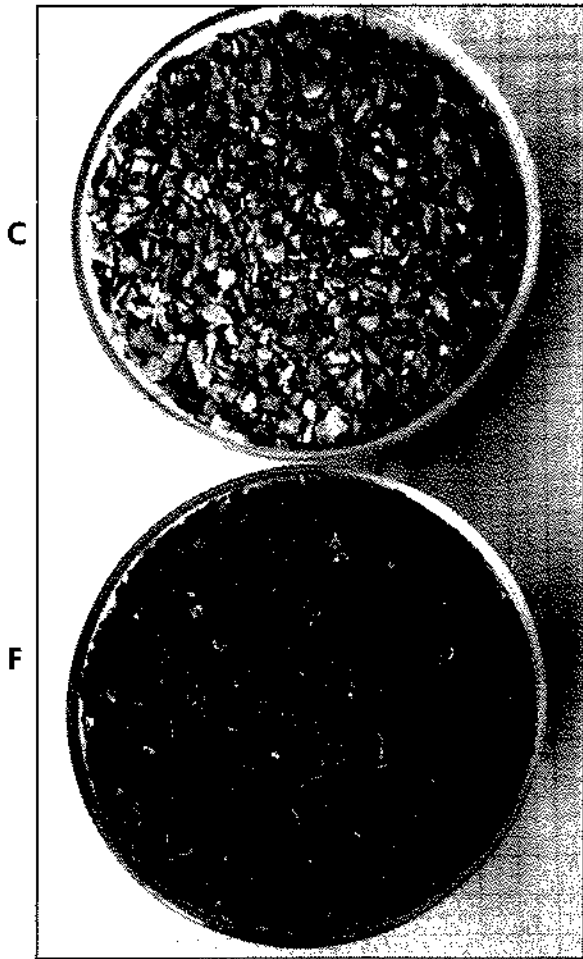


FOTO 1. Aspecto del árido mayoritariamente colizo (C) y del árido mayoritariamente filítico (F).

mativas de control de áridos para el hormigón: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti y P. En la tabla 1 se muestran los resultados que corresponden a estos elementos expresados en óxidos. Igualmente se incluyen en la misma tabla 1 los análisis, expresados en ppm, de Cu, Pb, Zn y As, analizados también por FRX, y cuyos resultados indican que deben considerarse despreciables, para el objeto de este trabajo, los sulfuros que los contienen (calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita). El azufre se cuantificó en un analizador elemental Carlo Erba NA 1500 de los Servicios Científico-Técnico de la Universidad de Barcelona; los resultados en forma de SO<sub>3</sub> están incluidos en la tabla 1.

**2.2. PERDIDA AL FUEGO**

La pérdida al fuego (PF) se ha calculado a través de la pérdida de masa de los áridos después de un tratamiento a 1.050 °C durante dos horas (norma UNE 83207). Expresada en tanto por ciento, representa para el árido C una cantidad del 27,23 y para el árido F un 12,96.

**2.3. MATERIA ORGANICA**

El análisis de materia orgánica se ha realizado a través del procedimiento colorimétrico descrito en la norma UNE 7082, sustituyendo la disolución de ácido tánico en alcohol por otra de dicromato potásico en ácido sulfúrico. Siguiendo este procedimiento, tanto el árido C como el árido F cumplen con la normativa de control.

**2.4. ANALISIS MINERALOGICO**

Para conocer las fases minerales que contienen los áridos se han obtenido espectros de DRX de 4 a 60 grados de 2θ en un difractor Siemens D-500 del Servicio de Rayos X del Instituto «Jaime Almera», utilizando radiación de Cu Kα. Tanto el árido C como el árido F contienen, aunque en proporciones distintas, calizas y filitas con sulfuros de hierro y están compuestos, por tanto, de las mismas fases: illita, caolinita, laumontita, cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, grafito, pirita y pirrotina.

Se han cuantificado la laumontita, el grafito, la pirita y la pirrotina (fases citadas en las normativas de control de áridos para su utilización en el hormigón como potencialmente patológicas), a través del siguiente procedimiento:

1. La cantidad de laumontita en los áridos se ha calculado por DRX, utilizando como patrón una muestra de laumontita pura, extraída de las filitas de la cantera. El árido C contiene una cantidad inferior al límite de detección (< 0,5 %) y el árido F una cantidad de 1,5 %.
2. De los valores de carbono total (analizados en el mismo equipo descrito para el azufre), se han restado los correspondientes a los obtenidos para los carbonatos, a través de calcimetrías, resultando una concentración de grafito de 0,76 % para el árido C y de 6,14 % para el árido F.
3. La pirita y la pirrotina se han calculado por DRX, resultando para el árido F unas concentraciones de pirita de 0,70 % y de pirrotina de 4,20 %. Para el árido C, las concentraciones de ambas fases son inferiores al li-

	ARIDO C	ARIDO F		
SiO <sub>2</sub> .....	12,46	47,97		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,06	8,24		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,34	5,24		
MgO .....	2,62	2,22		
CoO .....	48,23	14,95	%	
Na <sub>2</sub> O .....	0,73	1,02		
K <sub>2</sub> O .....	0,94	2,68		
TiO <sub>2</sub> .....	0,31	0,56		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,11	0,03		
SO <sub>3</sub> .....	0,57	3,95		
Cu .....	48	32		ppm
Pb .....	37	45		
Zn .....	70	62		
As .....	< 5	< 5		

TABLA 1. Análisis químico de los áridos C y F de la cantera de Mont Palau.

mite de detección (inferior al 0,5 % de piritita y del 1 % de pirrotina).

### 3. SEGUIMIENTO DE LA MINERALOGIA EN MORTEROS ARIDO-CEMENTO P 450

#### 3.1. PREPARACION DE LOS MORTEROS Y PROCESO DE CURADO

Se han preparado dos tipos de morteros, mezclando los áridos *C* y *F* con un cemento portland P-450. Se ha utilizado este tipo de cemento para evitar las posibles reacciones entre los áridos y las adiciones del cemento. Los áridos se trituraron previamente en un mortero de ágata hasta un tamaño aproximado de 200 $\mu$  con el fin de acelerar las posibles reacciones.

El primer tipo de mortero ( $C_m$ ) está compuesto de un 85 % de árido de tipo C, 15 % de cemento P-450 y un 20 % de H<sub>2</sub>O de amasado. El segundo tipo de mortero ( $F_m$ ) está formado por un 85 % de árido de tipo F, 15 % de cemento P-450 y un 25 % de H<sub>2</sub>O de amasado.

Se han separado en cápsulas de porcelana porciones de 15 gr de mortero y se han sometido a un proceso de curado a 20 °C y 97 % de humedad en una cámara de curado.

A lo largo de un período de 140 días se han ido tomando muestras de ambos morteros, con una periodicidad de 10 días, al objeto de conocer la evolución de la mineralogía de los áridos y la de los productos resultantes en el proceso de curado.

Las muestras se han analizado por DRX y los resultados, que se muestran a continuación, hacen referencia a la totalidad de la muestra triturada y no a unas zonas determinadas de las mismas. El tratamiento está pensado para continuar a lo largo de dos años, por lo que las conclusiones que se extraen en este estudio, referentes a un proceso de curado de algo menos de cinco meses, serán ampliadas al final de la experiencia.

#### 3.2. COMPORTAMIENTO DE LAS FASES QUE COMPONEN LOS ARIDOS

Analizando por DRX las sucesivas muestras de los morteros  $C_m$  y  $F_m$ , se ha comprobado que, en ambos casos, la illita, la caolinita, la laumontita, el cuarzo y los feldespatos permanecen estables a lo largo del proceso de curado. Sólo las cantidades de piritita y pirrotina van disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de etringita.

#### 3.3. ESTUDIO DE LAS FASES FORMADAS EN EL PROCESO DE CURADO

A lo largo del proceso de curado sólo se han detectado por DRX cantidades de etringita (muy importantes en el caso del mortero  $F_m$ ) y en algún momento de la experiencia, y sólo en el caso del mortero  $C_m$  portlandita.

El seguimiento por DRX de la etringita se ha hecho estudiando la evolución de la reflexión 220 (5,60 Å). En el caso del mortero  $C_m$ , la aparición es más lenta que en el mortero  $F_m$  (fig. 1). Igualmente puede compro-

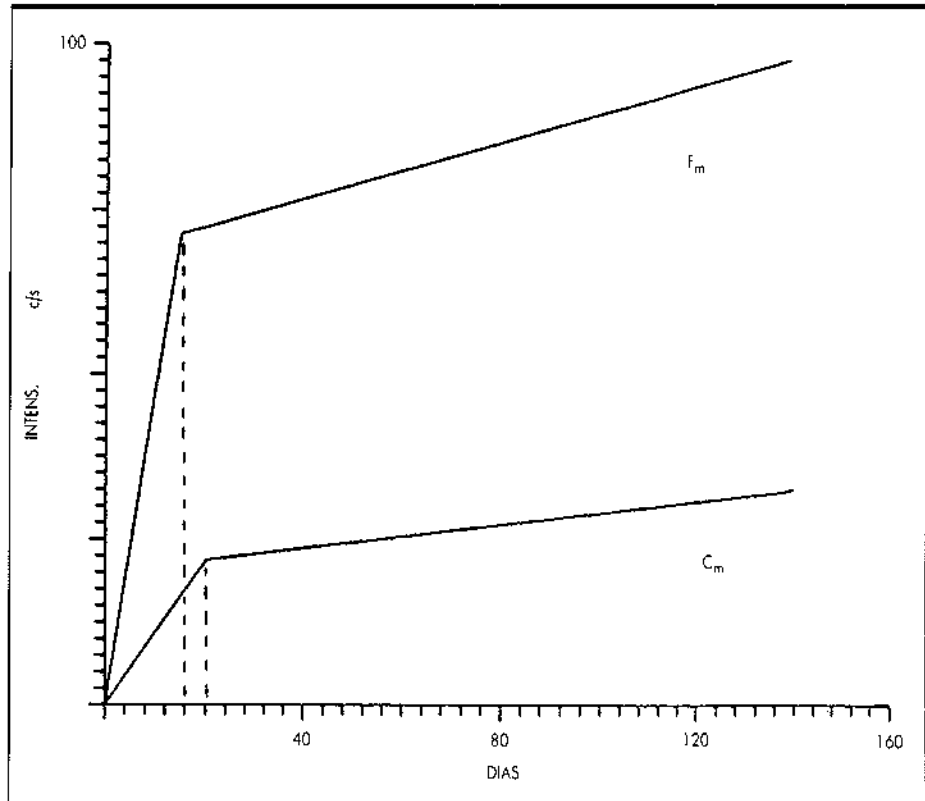


FIGURA 1. Evolución de la etringita con respecto al tiempo de curado. Morteros  $C_m$  y  $F_m$ .

barse que la cantidad de etringita formada en el mortero  $C_m$  es significativamente menor que la formada en el mortero  $F_m$ . (Véase en la figura 2 los espectros de DRX correspondientes a la formación de etringita después de 140 días de curado.)

En el estudio de la portlandita se han hecho, en primer lugar, un seguimiento de la reflexión 001 (4,93 Å), tomando espectros de DRX cada cinco minutos, de manera continuada durante 30 horas, para conocer su evolución durante el proceso de fraguado de los morteros; posteriormente, se ha estudiado el mismo pico de difracción en las distintas muestras que se han ido analizando a lo largo del tiempo. Sólo se han detectado cantidades significativas de portlandita en la muestra a 20 días de curado en el mortero  $C_m$ . En ninguna de las muestras

correspondientes al mortero  $F_m$  se ha observado la presencia de portlandita.

#### 4. CONCLUSIONES

Del estudio mediante DRX de los morteros fabricados con áridos compuestos en su mayoría por calizas y con áridos compuestos en su mayoría por filitas, y después de un proceso de curado de 140 días, cabe atribuir los problemas de durabilidad más serios en los hormigones del Maresme a un ataque por etringita. La correlación entre la disminución de las cantidades de pirrotina y piritita, y el aumento de la cantidad de etringita, sugiere que la formación de esta fase se debe en gran medida al proceso de degradación de los sulfuros de hierro (SORIANO, 1987). La rápida formación de etringita y la

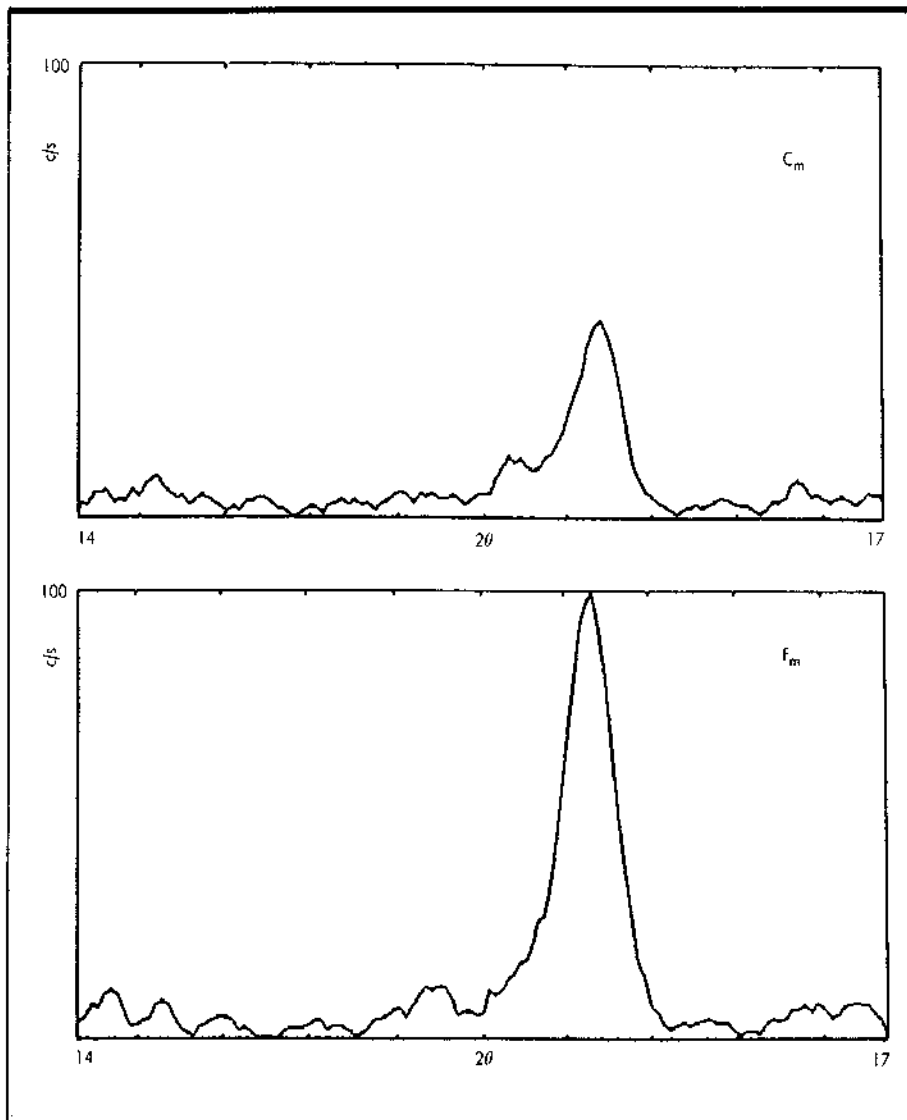
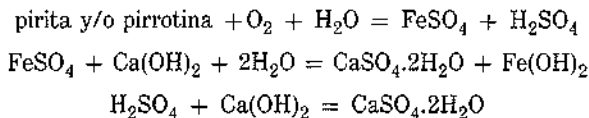


FIGURA 2. Espectros de DRX de la reflexión 220 (5,60 Å) de la etringita después de 140 días. Morteros  $C_m$  y  $F_m$ .

pequeña cantidad de portlandita detectada, hace pensar que la etringita podría haberse formado, básicamente, a través del proceso sugerido por SHAYAN (1988):



La pirrotina y la pirita, en presencia de agua, se oxida a sulfatos de hierro, que reaccionan con la portlandita para formar yeso. En el proceso de oxidación de los sulfuros se genera ácido sulfúrico, que reacciona también, con la portlandita para formar yeso. Por fin, el yeso formado a partir de esos dos procesos reacciona con los aluminatos del cemento, dando lugar a la formación de etringita, de carácter fuertemente expansivo.

Es importante reseñar que el hormigón necesita de una cierta proporción de portlandita que le sirva de protección básica (MAJO, 1973), y el hecho de que se consuma una importante cantidad en el proceso de degradación de los sulfuros, puede representar una patología añadida al ataque por etringita.

Por todas esas razones hay que concluir que los ári-

dos de la cantera de Mont Palau y los de naturaleza similar, no son deseables para su utilización en el hormigón.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

CHINCHON, J. S.; LOPEZ, A.; QUEROL, X., y AYORA, C. (1989). La cantera de Mont Palau (Pineda, Barcelona) I: Influencia de la mineralogía de los áridos en la durabilidad del hormigón. *Ingeniería Civil*, 71: 79-88.

MAJO, N. (1973). Reflexiones sobre el caso de las piritas del Maresme. *Materiales de Construcción*, 150-151: 123-143.

SHAYAN, A. (1988). Deterioration of a concrete surface due to the oxidation of pyrite contained in pyritic aggregates. *Cement and Concrete Research*, 18: 723-730.

SORIANO, J. (1987). Réactions d'interaction entre certains granulats et la phase interstitielle du béton. *Proc. First Inter. RILEM Congress*, 1: 25-32.

UNE 7082 (1954). Determinación aproximada de la materia orgánica en arenas para hormigones o morteros. *Asociación española de normalización y certificación (AENOR)*.

UNE 83207 (1985). Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Determinación de la pérdida por calcinación a 1.050 ± 25 °C. *Asociación española de normalización y certificación (AENOR)*.



Librería  
Ciencia-Industria, S. L.

Plaza de San Juan de la Cruz, 3  
Teléfonos: 234 85 56 y 233 75 43  
28003 Madrid

PEDIDOS: Contra reembolso  — Cheque adjunto

GROUP THEORY AND G-VECTOR SPACES IN STRUCTURAL ANALYSIS. Vibration, stability and statics

Zlokovic, G.M. —16366—  
1989 ed. 283 págs. 14.098 pts.

CONTENIDO: Groups. Vector spaces. Representation theory. G-vector analysis of elements with complex symmetry. Vibration of structures. Stability of structures. Statics of structures.

NEW STONE TECHNOLOGY, DESIGN AND CONSTRUCTION FOR EXTERIOR WALL SYSTEMS

Donaldson, B. —15516—  
1988 ed. 185 págs. 6.890 pts.

CONTENIDO: Analysis and testing of stone. Design criteria for the use of exterior stone. Truss supported stone panel systems. Precast concrete and fiberglass reinforced cement (GFRC) stone panel systems. Adhered thin stone veneer systems. Curtain wall framed systems.

HYPERBOLIC PARABOLOID SHELLS STATE OF THE ART. (PP) SP-110

Christiansen, J. —21449—

1988 ed. 175 págs. 8.162 pts.

CONTENIDO: Hyperbolic paraboloid shell structures. Membrane analysis. Bending theory. Saddle shells. Umbrella and gable roofs. Groined vaults. Hyperbolic paraboloid performance and cost. Construction.

ACI DETAILING MANUAL-1988. (PP) (SP-66)

Filibotte, L.P. —15512—  
1988 ed. 218 págs. 14.416 pts.

CONTENIDO: Details and detailing of concrete reinforcement (ACI 316-80) (Revised 1986). Manual of engineering and placing drawings for reinforced concrete structures (ACI 315R-80) (Revised 1988). Supporting reference data.

DYNAMICS OF STRUCTURES

Humar, J.L. —16025—  
1990 ed. 780 págs. 12.296 ptas.

CONTENIDO: Formulation of the equations of motion: single-degree-of-free-dom systems. Formulation of the equations of motion: multi-degree-of-free-dom systems. Principles of analytical mechanics. Free-vibration response: single-degree-of-freedom system. Forced harmonic vibrations: single-degree-of-freedom system. Response to general dynamic loading and transient response.