BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Alicante

Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales

David Benavente García

Tesis de Doctorado

Facultad de Ciencias

Directores: Dr. D. Salvador Ordóñez Delgado
Dra. D.ª M.ª Ángeles García del Cura
Dr. D. Rafael Fort González

2002

Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Fac. de Ciencias
Universidad de Alicante

Modelización y Estimación de la Durabilidad de Materiales Pétreos Poroso frente a la Cristalización de Sales

David Benavente García

Julio, 2002

Directores:

Dr. Salvador Ordóñez Delgado
Dpto. CC. de la Tierra y M.A.
Universidad de Alicante
L.P.A. Unidad Asociada UA-CSIC

Dra. Mª Angeles García del Cura
Instituto de Geología Económica
CSIC-UCM
L.P.A. Unidad Asociada UA-CSIC

Dr. Rafael Fort Gonzalez
Instituto de Geología Económica
CSIC-UCM
L.P.A. Unidad Asociada UA-CSIC

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Índice

Índice

Lista de Símbolos. XIII

Capítulo 1. Antecedentes y Objetivos. 1

1.1. Antecedentes 3

1.2. Objetivos. 6

1.3. Técnicas Utilizadas y Plan de Trabajo. 7

Capítulo 2. Aproximación Teórica. 9

2.1. Génesis de Minerales en Disoluciones Concentradas. 11

2.1.1. Termodinámica de la Génesis de Minerales en Disolución. 11

2.1.2. Nucleación. 13

a. Nucleación Homogénea. 14

b. Nucleación Heterogénea. 16

2.1.3. Tensión Superficial. 19

2.2. Cálculo de Coeficientes de Actividad. 21

2.2.1. Actividad e Interacción Específica de las Especies en Disoluciones Concentradas. 21

2.2.2. Modelos para el Cálculo de Coeficientes de Actividad. 23

a. Teoría de la Asociación Iónica (TAI): Modelo de Debye-Hückel. 23

b. Teoría de las Interacciones Específicas (TIE): Modelo de Pitzer. 25

2.3. Actividad del Agua. 27

2.4. Saturación de Minerales en Disolución por Evaporación. 30

2.4.1 Evaporación en Salmueras: Relación entre la Actividad de Agua y la Humedad Relativa Ambiental. 30

2.4.2. Evaporación-Condensación en un Poro. Ecuación de Kelvin. 31

2.5. Presión de Cristalización. 32

2.6. Sistema Poroso. 37

2.6.1. Porosidad. 37

2.6.2. Tipos de Poros en Rocas Sedimentarias. 37

a. Rocas Carbonáticas. Clasificación Choquette y Pray. 38

2.6.3. Estructura del Sistema Poroso. 39
2.6.4. Tamaño del Poro. Clasificación. 42
2.6.5. Superficie Específica. 44
2.6.6. Morfología del Poro. 45
2.7. Balance de Agua en Rocas Porosas. Comportamiento Hídrico. 47
2.7.1. Movimiento del Agua en Rocas Porosas: Capilaridad. 47
2.7.2. Desorción Libre de Agua: Secado. 51
2.8. Fuerzas Cohesivas. Propiedades Mecánicas. 53
2.8.1. Propiedades Elásticas de las Rocas. 53
2.8.2. Propiedades Elásticas Dinámicas de las Rocas. Propagación de Ondas Ultrasónicas. 56
2.8.3. Propiedades Elásticas Estáticas de las Rocas. Fuerzas de Cohesión y Rotura del material. 60
a. Resistencia a Compresión. 61
b. Resistencia a Tracción Directa. 62
c. Resistencia a Flexión. 62
2.9. Durabilidad de las Rocas Porosas de Construcción. 66
2.9.1. Definición. 66
2.9.2. Estimación de la Durabilidad. 67
a. Métodos directos. Observación a Tiempo Real. 68
b. Métodos Indirectos. Ensayos Acelerados. 68
c. Estimadores Teóricos de Durabilidad. 69

Capítulo 3. Técnicas y Métodos de Trabajo. 73
3.1. Petrografía y Mineralogía de las Rocas. 75
3.1.1. Microscopio Óptico de Polarización. 75
3.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido. 77
3.2. Caracterización del Sistema Poroso. 78
3.2.1. Porosimetría de mercurio. 78
3.2.2. Tratamiento de imágenes BSE. 81
a. Elección de la amplificación de la imagen. 83
3.2.3. Adsorción de Nitrógeno. 85
3.2.4. Picnometría de Helio. Densidad Real. 90
3.3. Comportamiento Hídrico. 90
3.3.1. Capilaridad. 90

3.3.2. Balanza de Humedad. Secado de Rocas. 92
3.3.3. Coeficiente de Absorción y Densidad Real. 92
3.4. Propiedades Mecánicas de la Rocas. 93
3.4.1. Ultrasonidos. 93
3.4.1. Resistencia a Flexión. 95
3.4.2. Resistencia a Compresión. 95
3.5. Identificación de Minerales Neoformadas. 96
3.5.1. Microscopio Electrónico de Barrido ambiental. 96
3.5.2. Difracción de Rayos X. 97

Capítulo 4. Caracterización de los Materiales. 99
4.1. Descripción de los Materiales Pétreos. 101
4.1.1. Biocalcarenitas. 102
a. Biocalcarenita BC-1. 102
b. Biocalcarenita BC-2. 105
c. Biocalcarenita BC-3. 108
d. Biocalcarenita BCA-4. 110
e. Biocalcarenita BC-5. 112
e. Biocalcarenita BCA-6. 115
f. Biocalcarenita BCA-7. 118
g. Biocalcarenita BC-8. 121
4.1.2. Biocalcirruditas. 123
a. Biocalcirrudita BR-1. 123
b. Biocalcirrudita BR-2. 126
c. Biocalcirrudita BR-3. 128
d. Biocalcirrudita BR-4. 130
e. Biocalcirrudita BR-5. 133
f. Biocalcirrudita BRA-6. 136
g. Biocalcirrudita BR-7. 138
g. Biocalcirrudita BR-8. 140
h. Biocalcirrudita BR-9. 143
4.1.3. Cuarzoarenita. 145
4.1.4. Biomicrita Fosilífera. 148
4.2. Salmueras. 150
4.2.1. Sulfato sódico. 150
4.2.2. Cloruro Sódico. 153

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 5. Evaporación de Salmueras como Mecanismo de Saturación de Minerales en Rocas Porosas. 157
5.1. Introducción. 159
5.2. Procedimiento Experimental. 160
5.2.1. Secado a Temperatura Ambiente. 160
a. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en Agua. 160
b. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en NaCl. 162
5.2.2. Ensayo Acelerado de Secado. 162
a. Optimización de la Temperatura de Secado. 163
b. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en Agua. 164
c. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en NaCl. 164
5.3 Resultados y Discusión. 165
5.3.1. Comparación entre los Ensayos de Secado. 165
5.3.2. Concentración de las Salmueras y la Evaporación. 167
5.3.3. Radio Medio de los Poros de la Roca y la Evaporación. 168
5.3.4. Modelización Termodinámica de la Evaporación-Condensación de una Salmuera en un Poro Cilíndrico. 170
5.3.5. Conexión entre el Poro Cilíndrico y el Sistema Poroso de la Roca. 173
5.3.6. Velocidad de Secado de Rocas Porosas. 174
5.3.7. Evaporación como Mecanismo de Saturación. 176

Capítulo 6. Influencia del Sistema Poroso en la Secuencia de Precipitación Salina. 181
6.1. Introducción. 183
6.2. Procedimiento experimental. 184
6.2.1. Cristalización de Sales en Tubos Capilares. 184
6.2.2. Cristalización de Sales en Rocas Porosas. 184
6.2.3. Identificación de Minerales en el Sistema Poroso. 185
6.3. Resultados y discusión. 187
6.3.1. Crecimiento Cristalino en Tubos Capilares. 187
6.3.2. Crecimiento Cristalino en Rocas Porosas. 188
a. Localización de la Precipitación Mineral en la Roca. 188
b. Precipitación Salina en la Roca. 190
6.3.3. Aproximación Termodinámica a la Secuencia de Precipitación en Medios Porosos. 197

a. Actividad del Agua de una Salmuera en un Poro Cilíndrico. 197
b. Grado de Saturación de los Minerales de una Salmuera en un Poro Cilíndrico. 200
c. Secuencia de Precipitación en Medios Porosos. 204

Capítulo 7. Presión de Cristalización en Rocas Porosas. 207
7.1. Introducción. 209
7.2. Procedimiento Experimental. 209
7.3. Resultados y discusión. 211
7.3.1. Patología Observada con Microscopio Óptico de Polarización. 211
7.3.2. Patología Observada con Microscopía Electrónica de Barrido. 213
7.3.4. Variación del Sistema Poroso Observada mediante Porosimetría de Mercurio. 214
7.3.5. Presión de Cristalización y Fenómenos de Superficie. 217

Capítulo 8 Estimación de la Durabilidad de las Rocas Porosas por la Cristalización de Sales. 223
8.1. Introducción. 225
8.2. Método Experimental. 227
8.2.1. Ensayo de Cristalización de Sales por Inmersión Total. 227
8.2.2. Ensayo de Cristalización de Sales por Inmersión Parcial. 228
8.3. Resultados y Discusión. 230
8.3.1. Influencia de las Condiciones Ambientales en el Ensayo de Inmersión Parcial. 230
8.3.2. Apariencia Visual después de los Ensayos de Cristalización 232
8.3.3. Pérdida de Peso por la Cristalización de las Sales. 235
8.3.4. Estimación de la Durabilidad de los Materiales Pétreos. 240

Capítulo 9. Conclusiones. 249

Bibliografía. 259

Apéndice 1. Ecuaciones del Modelo de Pitzer. 275

Apéndice 2. Análisis Estadístico de los Parámetros de la Roca que Definen su Durabilidad. 283

A Inés y Mari Paz

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Agradecimientos

En primer lugar, quiero manifestar mi sincero agradecimiento a mis Directores de Tesis, los Dres. Salvador Ordóñez Delgado, Mª Ángeles García del Cura y Rafael Fort González, que han sido mis *padres científicos*, depositando en mí toda su confianza y ayudándome, de manera especial, con sus consejos, paciencia y amistad.

A los Dres. George W. Scherer y Robert Flatt de Princeton University por sus consejos en la cristalización de sales en medios porosos, así como Inmaculada Jiménez que con su hospitalidad, cariño y amistad me hizo sentirme en casa.

Al Dr. Robert W. Zimmerman de Imperial College of London por su inestimable ayuda en la modelización del movimiento de fluidos en medios poroso.

Al Dr. Antonio Aldaz del Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante por sus orientaciones en los planteamientos termodinámicos desarrollados en esta Tesis.

Al Dr. Sergio Sánchez Moral del Museo Nacional de Ciencias Naturales por sus consejos e ideas sobre la precipitación mineral en salmueras, así como al Dr. Javier García Guinea por su valiosa colaboración en los experimentos de DRX.

A los Servicios Técnicos de Investigación y al Departamento de Química Inorgánica por poner a mi disposición las técnicas analíticas de sus laboratorios que han sido de necesaria ayuda en la realización de esta Tesis, y en especial al Dr. Diego Cazorla por sus valiosos consejos en la interpretación de la adsorción de nitrógeno.

A mis compañeros Dr. Juan Carlos Cañaveras, Ana Bernabéu y Manuel Palomo del Laboratorio de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante por su colaboración desinteresada, ánimo y amistad durante estos años. También quiero hacer una cariñosa mención al resto de mis compañeros y amigos Miguel Ángel Rodríguez, Mª Concepción Muñoz, Jheyson Ochoa y Feli Martínez por su inestimable ayuda.

A Cristina Llorens que puso su paciencia y dedicación en la revisión lingüística del texto.

A mis padres, hermanos, y mi abuela por darme ánimo, cariño y comprensión. También a los que no están.

A mi hija Inés, que ha nacido en la recta final de esta Tesis y me ha dedicado sus primeras sonrisas en los momentos en los que más lo necesitaba.

Por último, y en especial, a Mari Paz, por su cariño, por su ayuda y por su incondicional apoyo y compresión a lo largo de estos intensos años.

Esta Tesis ha sido financiada por una beca de formación de personal investigador de la Generalitat Valenciana y por los proyectos: PB96-0321, GV97-RN14 -3 y MAT2000-074.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Lista de Símbolos

Lista de Símbolos

Notación Griega

γ_i	Coeficiente de actividad de la especie *i*.
γ_N	Coeficientes de actividad de especies neutras.
$\gamma_\pm$	Coeficiente de actividad medio de las sales.
δ	Factor de forma del poro.
δ	Espesor película entre el cristal y la superficie del poro.
ΔE	Balance energético de la nucleación.
ΔG	Incremento de energía libre de reacción.
ΔG^0	Energía libre estándar de formación de la reacción.
ΔG_c^{het}	Barrera energética de formación del núcleo crítico en un nucleación heterogénea.
ΔG_c^{hom}	Barrera energética de formación del núcleo crítico en un nucleación homogénea.
ΔG_{sup}	Energía libre interfacial.
ΔH^0	Entalpía estándar de la reacción.
ΔH_C	Entalpía de cristalización.
Δk^0	Variación de la compresibilidad molar parcial de la reacción.
ΔL	Variación de la longitud de la roca.
ΔM	Masa de agua evaporada
Δv	Cambio del volumen de roca.
ΔV	Variación del volumen molar parcial de la reacción.
ε	Deformación de la roca por la acción de una tensión.
η	Viscosidad
Θ	Ángulo entre el eje del tubo capilar y la vertical.

θ	Ángulo de contacto.
κ_{CS}	Radio de curvatura del cristal.
κ_{SV}	Radio de curvatura de la disolución.
λ_{ij}	Coeficientes del virial secundarios.
μ_{ijk}	Coeficientes del virial terciarios.
μ_S	Potencial químico de la fase líquida (agua).
μ_S^0	Potencial químico estándar de la fase líquida (agua).
μ_V	Potencial químico de la fase vapor (agua).
μ_V^0	Potencial químico estándar de la fase vapor (agua).
ν	Coeficiente de Poisson.
ν	Número de iones por fórmula unidad.
ρ	Densidad del líquido.
ρ_b	Densidad de conjunto o *bulk*.
ρ_r	Densidad real.
ρ_S	Densidad del sólido.
σ	Tensión a la que se le somete a la roca.
σ_C	Resistencia a compresión.
σ_{CP}	Tensión superficial cristal – partícula extraña (superficie del poro).
σ_{CS}	Tensión superficial cristal – disolución (o salmuera).
σ_{PS}	Tensión superficial partícula extraña – disolución (o salmuera).
σ_{SV}	Tensión superficial disolución (o salmuera) – vapor (o gas).
$\sigma_{0,F}$	Resistencia máxima a la flexión de un material sin porosidad
τ	Tortuosidad.
ϕ	Índice de saturación.
ϕ	Coeficiente osmótico.
$\phi(\theta)$	Función de interacción entre el cristal y la superficie de la partícula extraña.
χ	Compresibilidad de la roca.
Ω	Grado de saturación.
σ_F	Resistencia a flexión o módulo de rotura.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Notación Romana

A	Área (cristal, núcleo y poro).
A	Coeficiente cinético de masa.
a	Área superficial del ión.
$\overset{o}{a}_i$	Radio iónico efectivo del ión en disolución.
a_{H2O}	Actividad del agua.
$A_{Hamaker}$	Constante de Hamaker.
a_i	Actividad de la especie i en la disolución.
$a_{i,eq}$	Actividad de la especie i en equilibrio con la fase mineral.
b	Anchura de la cara sometida al esfuerzo
B	Coeficiente cinético de altura.
B_{ij}	Coef. de segundo orden de interacción específica entre los iones *i* y *j*.
$\overset{o}{B}$	Coeficiente de la ecuación B – Dot.
C	Coeficiente de absorción capilar.
C	Concentración de la sal en la salmuera.
C_{ads}	Coeficiente de absorción de agua
C_{eq}	Solubilidad de la sal.
C_{ijk}	Coef. de tercer orden de interacción específica entre los iones *i*, *j* y *k*.
Cs	Coeficiente de saturación.
$(C_S)_{adj}$	Saturación ajustada.
C_x	Concentración del cristal en estado sólido.
D	Factor de durabilidad.
DDE	Estimador dimensional de durabilidad.
DE	Dimensión euclídea.
DF	Dimensión fractal.
d_{hkl}	Espaciados reticulares.
D_v	Distribución de tamaño de poroso.
E	Módulo de Young.
E_0	Módulo de Young del material con porosidad nula.

EMD_E	Estimador mec. de durabilidad referido al módulo de Young dinámico.
EMD_F	Estimador mecánico de durabilidad referido a la resistencia a flexión.
EMD_C	Estimador mec. de durabilidad referido a la resistencia a compresión.
$F_{vdW}(d)$	Interacciones de van der Waals entre cristales.
g	Aceleración de la gravedad.
G	Módulo rigidez.
G_{ex}	Exceso en la energía libre de sistema.
h	Altura capilar.
h	Altura de la probeta
$\overline{h}$	Número de hidratación.
$H_{\pm}$	Entalpía parcial molar a la concentración de la disolución.
$H_{\pm}^{0}$	Entalpía parcial molar a la concentración a dilución infinita.
HR_{amb}	Humedad relativa ambiental.
HR_{eq}	Humedad de delicuescencia.
$HR(r)$	Humedad relativa que está en equilibrio con una salmuera en un poro cilíndrico de radio r.
I	Fuerza iónica.
k	Constante de Boltzmann.
K	Constante de equilibrio.
K	Módulo de conjunto.
k	Permeabilidad.
$k_{\pm}^{0}$	Compresibilidad parcial molar del electrolito a dilución infinita.
$k_{\pm}$	Compresibilidad parcial molar del electrolito en la disolución.
l	Distancia entre apoyos en el ensayo de flexión.
L	Perímetro.
L_0	Longitud inicial de la probeta.
m	Molalidad.
M	Momento flector.
m'	Molalidad de la salmuera residual después del proceso de evaporación.
$M(t)$	Cinética de absorción de la roca.
M_0	Masa de la roca en seco.
M_{H2O}	Masa de agua en kilogramos.
M_S	Masa de la roca en seco.

n	Núm. de moléculas de agua que forman parte de la estructura del mineral.
n	Número de moles.
N_A	Número de Avogadro.
n_a	Número de moléculas necesarias para formar el cristal.
n_i	Número de moles.
p	Carga aplicada en los ensayos mecánicos.
p	Presión.
P	Porosidad total.
$P(BSEI)$	Porosidad total obtenida con tratamiento de imágenes BSE.
$P(Cap)$	Porosidad conectada capilar.
$P(Cap\text{-}Hg)$	Porosidad conectada total.
$P(\mathrm{Hg})$	Porosidad conectada obtenida con porosimetría de mercurio.
$P(\mathrm{N_2})$	Porosidad conectada obtenida con adsorción de nitrógeno.
p_0	Presión de referencia.
p_0	Presión en el estado de referencia
P_a	Porosidad abierta o conectada.
P_{adj}	Microporosidad ajustada.
PAI	Producto de actividad iónico.
p_{atm}	Presión atmosférica.
p_C	Presión de cristalización.
p_e	Presión atmosférica.
p_{eq}	Presión de vapor de agua en equilibrio con la disolución (salmuera).
$p_{eq}(r)$	Presión de vapor en equilibrio con una superficie líquida curvada.
PM_i	Peso molecular de la especie i.
P_{micro}	Microporosidad
p_S	Presión de disolución o salmuera.
p_V	Presión de saturación.
Q	Esfuerzos cortantes.
R	Constante de los gases.
r	Radio (poro, núcleo).
r_c	Radio crítico de un núcleo.
r_m	Radio medio.
S	Área superficial.

S	Superficie de la roca.
S(Hg)	Área superficial obtenida con porosimetría de mercurio
S_{BET}	Área superf. obtenida con adsorción de N_2 y aplicando el método BET.
T	Temperatura.
t	Tiempo.
t_i	Tiempo de inflexión o crítico.
TMO	Tamaño mínimo de un objeto (poro).
V	Volumen (cristal, poro, intrudio de mercurio, adsorbido por el nitrógeno).
$V_{\pm}^{0}$	Volumen molar parcial del electrolito a dilución infinita.
$V_{\pm}$	Volumen molar parcial del electrolito en la disolución.
v_0	Volumen original de roca.
V_a	Volumen de una molécula.
V_C	Volumen molar del sólido.
v_P	Velocidad de propagación de la onda de compresión o primarias.
V_{prob}	Volumen de la probeta.
v_S	Velocidad de propagación de la onda de transversales o secundarias.
V_S	Volumen molar de la disolución.
$y(t)$	Moviendo del menisco en capilar.
z_i	Carga de la especie i.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 1

Antecedentes y Objetivos

Capítulo 1

Antecedentes y Objetivos

1.1. Antecedentes.

El estudio y entendimiento de los mecanismos que afectan a la durabilidad de los materiales de construcción, y, en particular, a las rocas porosas es muy importante tanto desde el punto de vista de la conservación del Patrimonio Arquitectónico y Cultural como del económico debido al uso difundido de las rocas porosas como material de construcción.

La durabilidad de las rocas es la medida de su capacidad a resistir y mantener su tamaño original, forma, propiedades mecánicas y aspecto estético a lo largo del tiempo (Bell, 1993). La durabilidad de las rocas está estrechamente relacionada con el balance del agua en el interior de la roca que depende principalmente del sistema poroso del material, de la naturaleza de las disoluciones que se encuentran en los poros (salmuera), y de las condiciones ambientales que llevan asociados ciclos de temperatura y humedad relativa. La presencia de estas disoluciones favorece diferentes procesos de deterioro que van a condicionar la durabilidad de estos materiales como:

- disolución de los componentes de los minerales que constituyen las rocas por el agua y/o disoluciones acidificadas por la adsorción de gases contaminantes (Camuffo, 1998; Snethlage y Wendler ,1997),
- presión de cristalización de sales solubles y del hielo (Winkler y Singer, 1972; Matsuoka, 1988; Bell, 1993; Grossi y Esbert, 1994; Winkler, 1997; Rodríguez Navarro y Doehne, 1999; Scherer, 1999),
- dilatación térmica de los diferentes minerales de la roca (Sigegismund et al., 2000),
- biodeterioro físico y químico producido por la acción microorganismos y plantas superiores (Krumbein, 1983; Saiz Jiménez, 1997; Sand, 1997; Warscheid y Braams, 2000),

En particular, la cristalización de sales es uno de los mecanismos de degradación más importantes y agresivos que una roca de construcción porosa puede sufrir. Por ello, un conocimiento detallado de los mecanismos de crecimiento de minerales en el interior de la roca es de vital importancia en la actuación de los investigadores y técnicos en la prevención y conservación, tanto del Patrimonio Arquitectónico y Cultural como de edificios en los que se usan las rocas ornamentales porosas para su construcción.

La cristalización de sales es un mecanismo muy complejo que depende de un gran número de variables tanto del sistema poroso como de la naturaleza del mineral que precipita. La propia complejidad hace que los modelos que definen la precipitación mineral en el sistema poroso de las rocas contengan un gran número de aproximaciones que pueden alejarse del proceso real. Incluso muchas de las variables que se plantean en estos modelos todavía no se han medido experimentalmente (ej: la presión de cristalización, las fuerzas de decohesión entre la sal y los minerales de la superficie del poro, etc.).

La degradación de la roca porosa frente a la cristalización de sales está estrechamente relacionada con sus propiedades petrofísicas y con las sales que crecen en su interior. Las propiedades petrofísicas más importantes que determinan la durabilidad de la roca son el sistema poroso (porosidad y distribución de tamaños de poros) y la cohesión del material. El sistema poroso va a influir en los diferentes mecanismos de deterioro y en el movimiento de la disolución en la roca. Por otro lado, la cohesión del material proporciona la resistencia frente a la acción mecánica de cristalización de sales.

La estimación de la durabilidad de estas rocas de construcción es una tarea básica extremadamente importante para la buena utilización de las rocas como material de construcción. La estimación de la durabilidad de la rocas se puede abordar, básicamente, desde tres metodologías: *métodos directos, ensayos acelerados y estimadores teóricos.*

Los *métodos directos* se basan en la observación directa del deterioro de la roca porque reproducen mejor los fenómenos de alteración que sufren las rocas. Sin embargo, estos métodos son muy lentos.

Los *ensayos acelerados de laboratorio* permiten simular de forma rápida la respuesta de un material a un proceso de alteración. Existen una gran cantidad de ensayos de durabilidad frente a la sales, los cuales se diferencian en el tamaño de la

muestra, la salmuera, su concentración, temperatura de los ciclos, humedad relativa y número de ciclos (Sperling y Cooke, 1985; Richardson, 1991; Jefferson, 1993; Goudie, 1993; Goudie y Viles, 1995; Ordóñez et al., 1997, Goudie, 1999). En la mayoría de los ensayos, las rocas se introducen en la salmuera por inmersión siendo un mecanismo poco habitual cuando estos materiales porosos están colocados en algún tipo de construcción.

El transporte de agua por capilaridad es el mecanismo más importante de movimiento de las salmueras en rocas porosas. Por ejemplo, cuando este tipo de rocas de este tipo están colocadas en contacto con el suelo, las disoluciones salinas ascienden a través de la roca por capilaridad. Este proceso de migración ha sido definido como "the wick effect" (Goudie, 1986). La disolución asciende hasta una altura máxima, que se denomina zona de avance capilar y depende principalmente del tamaño del poro (Camuffo, 1998). En esta zona se produce una alta evaporación, y como consecuencia, la cristalización de las sales. Por lo tanto, los ensayos normalizados no se tiene en cuenta la degradación producida por este fenómeno tan importante ("the wick effect"), ya que las probetas se sumergen completamente en soluciones saturadas (Benavente et al., 2001a).

Los *estimadores teóricos de durabilidad* se basan en ecuaciones sencillas que dependen de las propiedades de las rocas, que condicionan su durabilidad. Básicamente se pueden destacar los estimadores que dependen de las propiedades mecánicas y del sistema poroso.

Las propiedades mecánicas se han utilizado ampliamente como estimadores de durabilidad. Por ejemplo, está extensamente establecido que cuanto mayor sea, por ejemplo, la resistencia a compresión o la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas, mayor será la durabilidad de la roca (ej: Zezza, 1990, Goudie, 1999).

Los estimadores que dependen del sistema poroso están más extendidos y desarrollados que los que dependen de las propiedades mecánicas en la bibliografía sobre la durabilidad de las rocas porosas (Hirschavald, 1908; Richardson, 1991; Bell, 1993; Jefferson, 1993; Moh'd et al., 1996; Ordóñez et al., 1997 y 1998).

Los estimadores teóricos son mucho más rápidos que los dos métodos señalados anteriormente debido a que los parámetros que se requieren para su cálculo se obtienen habitualmente a partir de la caracterización inicial del material.

Sin embargo, los estimadores teóricos se pueden definir por el ajuste matemático con valores de durabilidad obtenidos en diferentes ensayos (ej: Moh'd et al., 1996); o

están basados en pocos procesos de deterioro sin tener en cuenta los restantes procesos que producen el deterioro global de la roca de construcción porosa (Ordóñez et al., 1998). En función del grado de complejidad de los procesos de alteración y de la heterogeneidad de la roca, los estimadores teóricos pueden llegar a ser poco precisos y reproducir peor la alteración del material.

1.2. Objetivos.

Dado el estado actual del conocimiento de la alteración en rocas porosas por la cristalización de sales, resumido en el apartado anterior, la presente Tesis Doctoral se planteó con los siguientes objetivos generales y específicos:

- *Modelizar la Cristalización de Sales en Medios Porosos.*
    1. Estudiar detalladamente la saturación de los diferentes minerales que van a crecer en el seno de las rocas porosas por el mecanismo de evaporación.
    2. Determinar experimentalmente la secuencia de precipitación que se produce en los poros de las rocas, y proponer las ecuaciones básicas que rigen dicho proceso teniendo en cuenta tanto la interacción iónica como las presiones capilares originadas por la interfase salmuera-aire.
    3. Determinar experimentalmente la variación del sistema poroso de la roca por la presión de cristalización, y evaluar, basándose en las ecuaciones teóricas planteadas por Scherer (1999), la influencia de los parámetros más importantes que definen dicha presión: el volumen molar, la tensión superficial cristal-salmuera y la interacción cristal-superficie de la roca.

- *Cuantificar la Durabilidad de las Rocas Porosas.*
    1. Proponer un nuevo ensayo acelerado de cristalización de sales más acorde con las observaciones reales, en contraposición a los ensayos basados en ciclos de inmersión total de la roca en la salmuera.
    2. Definir estimadores teóricos de durabilidad acordes con los mecanismos de degradación de las rocas porosas de construcción por la acción de la cristalización de sales evaluados y cuantificados a lo largo de la Tesis Doctoral.

1.3. Técnicas Utilizadas y Plan de Trabajo.

Las técnicas que se han utilizado principalmente se pueden resumir en:

1. Petrológico y mineralógico:

    - Microscopio óptico de polarización (*MOP*),
    - Microscopio electrónico de barrido (*SEM*), modo SE y *BSE*,
    - Difracción de rayos X (*DRX*),
    - Microanálisis (*EDS*),
    - Microscopio electrónico de barrido ambiental (*ESEM*).

2. Sistema poroso:

    - Porosimetría de mercurio (*MIP*),
    - Adsorción de nitrógeno (*AD-N_2*),
    -Tratamiento de imágenes de BSE (*BSEI*),
    - Capilaridad (*CAP*),
    - Secado de la roca (*SEC*),
    - Picnometría de helio (*PIC-He*)

3. Propiedades mecánicas:

    - Ultrasonidos (*ULT*),
    - Rotura a flexión (*FLEX*),
    - Rotura a compresión (*COMP*).

El plan de trabajo planteado para la realización de la presente Tesis Doctoral se expone en la Fig. 1-1.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

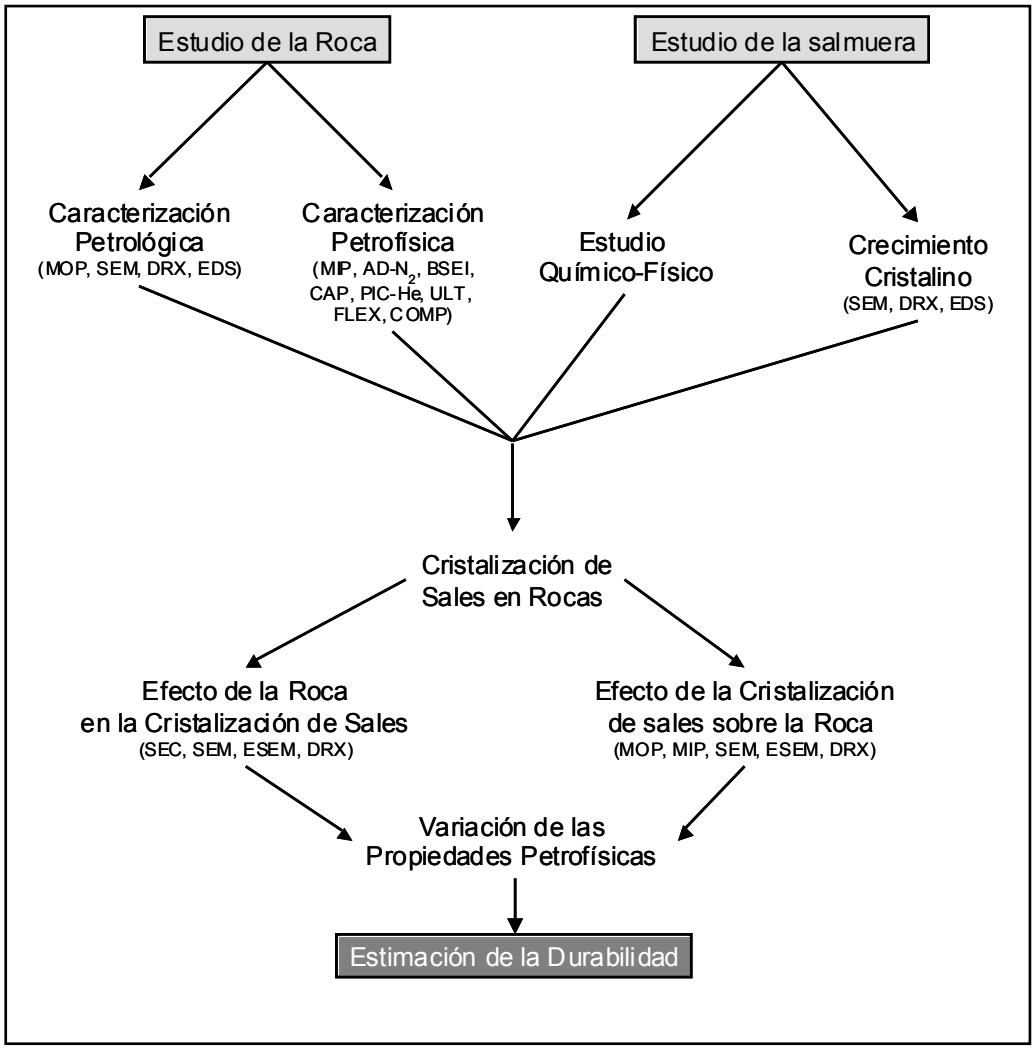


Fig. 1-1. Plan de trabajo.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 2

Aproximación Teórica

Capítulo 2

Aproximación Teórica

2.1. Génesis de Minerales en Disoluciones Concentradas.

2.1.1. Termodinámica de la Génesis de Minerales en Disolución.

El problema de la formación de un mineral en disolución se puede abordar comparando el estado de saturación del mineral con respecto al equilibrio. Si se considera la reacción de disolución:

$$A_xB_y \leftrightarrow x\,A_{aq}^{+y} + yB_{aq}^{-x}, \tag{2-1}$$

entonces, se define la *constante de equilibrio*, *K*, de la reacción de disociación como:

$$K = a_{A,eq}^{x} a_{B,eq}^{y}, \tag{2-2}$$

donde $a_{i,eq}$ es la actividad de la especie *i* en equilibrio con el mineral a unas condiciones de temperatura y presión dadas. Por definición, la actividad del sólido puro es 1.

La constante de equilibrio depende de la temperatura y la presión. Para intervalos de temperatura próximos a 25 ºC, la variación de *K* con la temperatura, *T*, se calcula habitualmente con la ecuación de Van't Hoff:

$$\left.\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right|_{P,n_i} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2}, \tag{2-3}$$

donde *R* es la constante de los gases (8.3147 J $mol^{-1}K^{-1}$), ΔH^0 es la entalpía estándar de la reacción, la cual es negativa cuando la reacción es exotérmica y positiva cuando es endotérmica. Debido a que ΔH^0 varía poco con la temperatura (en este intervalo), se puede considerar independiente de la temperatura, con lo que Ec. (2-3) se puede integrar entre dos temperaturas, una de referencia T_0 (298.15 K) y otra de trabajo T_1, como:

$$\log K_{T_1} = \log K_{T_0} + \frac{\Delta H^0}{2.303R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{2-4}$$

La variación de la constante de equilibrio con la temperatura se utiliza frecuentemente en geoquímica exógena (Berner, 1971). Aunque su variación con la presión no esté muy extendida es necesario citarla en la presente Tesis debido a que en zonas no saturadas de las rocas porosas se pueden alcanzar presiones capilares elevadas (Tardy y Nahon, 1985; Bruton y Viani, 1992; Zilberbrand, 1999). Este hecho se estudiará detalladamente en el Capítulo 6. De este modo, la variación de la constante de equilibrio con la presión, p, se puede expresar como:

$$\left.\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right|_{T,n_i} = -\frac{\Delta V}{RT}, \tag{2-5}$$

donde ΔV es la variación del volumen molar parcial de la reacción (Berner, 1971). Si la disolución es compresible (existe variación del volumen con la presión), entonces Ec. (2-5) se puede integrar como:

$$\ln \frac{K(p)}{K(p_0)} = -\frac{\Delta V}{RT}\Delta p + 0.5\frac{\Delta k^0}{RT}\Delta p^2, \tag{2-6}$$

donde Δp es el incremento de presión entre p y p_0, y Δk^0 es la variación de la compresibilidad molar parcial de la reacción. La segunda parte de esta ecuación es la corrección debido a la compresibilidad (Millero, 1982).

Para obtener el estado de saturación del mineral se define el producto de actividad iónico, *PAI*, como el producto de las actividades de los iones que intervienen en la génesis del mineral, es decir:

$$PAI = a_A^x a_B^y, \tag{2-7}$$

donde a_i es la actividad de la especie i en la disolución. A partir del *PAI*, se puede definir el concepto de estado de saturación de una disolución iónica del siguiente modo:

PAI > *K*, disolución sobresaturada.

PAI = *K*, disolución saturada.

PAI < *K*, disolución subsaturada.

Desde el punto de vista termodinámico se puede cuantificar el desplazamiento de la reacción (2-1) por medio de la energía libre. La precipitación o disolución de una fase cristalina es el resultado de un desequilibrio entre el cristal y el medio que lo rodea. La fase más estable es la que tiene una menor energía libre, pues el trabajo

termodinámico para que se incorporen partículas es menor, es decir, estadísticamente entran a formar parte de esta fase más partículas de las que salen (Prieto, 1991). La fuerza impulsora (*driving force*) de la cristalización, consecuencia del desplazamiento del equilibrio, viene dada por el incremento de energía libre de reacción, ΔG, como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln PAI, \tag{2-8}$$

donde ΔG^0 es la energía libre estándar de formación de la reacción. Si $\Delta G < 0$ se producirá la reacción de precipitación. En el equilibrio, el número de partículas que salen y entran de una fase es el mismo, por lo tanto, ΔG es cero. De esta forma, Ec. (2-8) se puede escribir como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \tag{2-9}$$

Comparando la energía libre de la reacción (Ec. (2-8)) con respecto al equilibrio (Ec. (2-9)) se puede definir el *grado de saturación,* Ω, como:

$$\Omega = RT \ln \frac{PAI}{K}. \tag{2-10}$$

También es habitual definir dicho estado con el *índice de saturación,* ϕ, como:

$$\phi = \log \frac{PAI}{K}. \tag{2-11}$$

Según las definiciones anteriores, cuando una disolución o salmuera está sobresaturada en un mineral, entonces $\Omega > 0$ ($\phi > 0$); cuando está en el equilibrio $\Omega = 0$ ($\phi = 0$); y son negativos cuando la salmuera está subsaturada en dicho mineral.

2.1.2. Nucleación.

La existencia de sobresaturación no garantiza que la fase sólida se forme a pesar de ser estable. Así, la sobresaturación es una condición necesaria pero no suficiente para la formación de un mineral a partir de una disolución. Es una condición no suficiente, porque para formarse un mineral, además de estar saturada la disolución, debe ser capaz de nuclearse y crecer (Söhnel y Garside, 1992; Ordóñez et al., 2000).

a. Nucleación Homogénea.

Para que la fase pueda crecer es necesario que aparezcan núcleos. Un núcleo puede definirse como un conjunto de partículas (átomos, iones, moléculas,...) ordenadamente dispuestas, de modo que pueden servir de germen o semilla para el crecimiento del cristal. A la formación de núcleos cristalinos sin intervención de partículas extrañas, superficies de la misma naturaleza o de diferente naturaleza que la fase, se le denomina *nucleación homogénea*.

El coste energético de la nucleación homogénea está condicionado por la energía necesaria para formar la superficie del núcleo. Esta energía se denomina energía libre superficial, ΔG_{sup}, y se puede expresar como:

$$\Delta G_{sup} = \sigma_{CS} A, \qquad (2\text{-}12)$$

donde σ_{CS} es la tensión superficial de cristal – disolución y A es el área del núcleo. La energía del sistema o de conjunto, ΔG_{bulk}, requerida para formar un mineral proviene del grado de saturación de la disolución, es decir:

$$\Delta G_{bulk} = - n_a \Omega, \qquad (2\text{-}13)$$

donde n_a es el número de moléculas necesarias para formar el cristal. Por lo tanto el balance energético de la nucleación, ΔE, viene dado por:

$$\Delta E = - n_a \Omega + \sigma_{CS} A. \qquad (2\text{-}14)$$

Si el volumen ocupado por una molécula es V_a, el volumen del núcleo tendrá un valor de $V = n_a V_a$. Si se supone que el núcleo tiene una forma esférica, de radio r, entonces el balance energético se puede escribir como:

$$\Delta E = -\frac{4\pi r^3}{3V_a}\Omega + 4\pi r^2 \sigma_{CS}. \qquad (2\text{-}15)$$

Si se representa ΔE frente al radio del núcleo (Fig. 2-1), se observa un máximo para un valor de radio denominado radio crítico, r_c (punto B de la Fig. 2-1). Según se desprende de esta curva, el crecimiento del núcleo para un tamaño $r < r_c$ (punto A de la Fig. 2-1) supone un aumento de la energía libre del sistema. Por el contrario, el crecimiento de núcleos de tamaño $r > r_c$ (punto D de la Fig. 2-1) supone una disminución del potencial termodinámico del sistema (Lasaga, 1998). En consecuencia, el tamaño crítico representa el tamaño mínimo del núcleo para que sea estable. Núcleos con menor tamaño se disolverán, mientras que los de tamaño $r > r_c$ tienden a crecer espontáneamente (Mullin, 1993).

El tamaño crítico del núcleo para una disolución de grado sobresaturación Ω corresponde al máximo de la función $\Delta E(r)$. Este valor del radio se puede obtener derivando dicha función con respecto al radio e igualando a 0, es decir:

$$r_c = \frac{2V_a\sigma_{CS}}{\Omega}. \qquad (2\text{-}16)$$

Cuando la sobresaturación es alta, el valor de r_c es menor, y por lo tanto, la nucleación homogénea se produce con mayor facilidad. Sustituyendo el valor de r_c en la función $\Delta E(r)$ se obtiene:

$$\Delta G_c^{hom} = \frac{16\pi V_a^2\sigma_{cs}^3}{3\Omega^2}. \qquad (2\text{-}17)$$

ΔG_c^{hom} representa la barrera energética que debe superarse para la formación de un núcleo crítico en una nucleación homogénea. De esta expresión se deduce que el valor de ΔG_c^{hom} es inversamente proporcional a Ω^2, y en consecuencia, la nucleación homogénea tiende a producirse en grados de sobresaturación altos (Prieto, 1991).

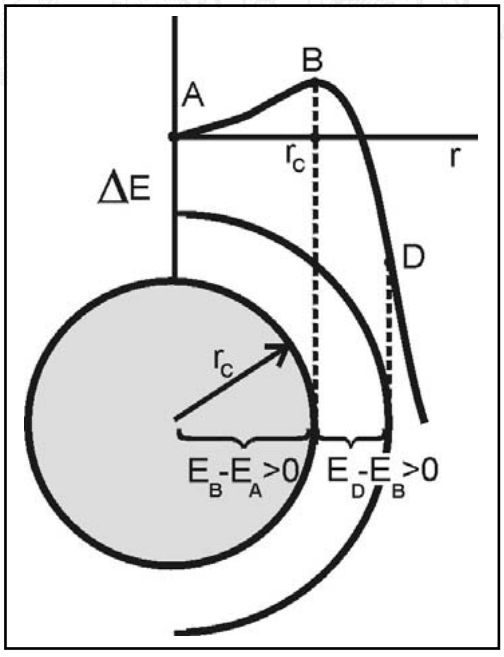


Fig. 2-1. Variación de la energía libre del núcleo con el radio.

Otro parámetro de gran importancia en este proceso cinético, y en particular en la cinética de secuencia de precipitación, es la tensión superficial, σ_{CS}. La conocida regla de las etapas de precipitación de Ostwald o regla de las etapas, postula que los minerales de mayor solubilidad (fases menos estables) se formarán primero en una

secuencia de precipitación. La nucleación de las fases más insolubles está cinéticamente desfavorecida sobre la de las fases más solubles porque éstas tienen una tensión superficial menor que aquellas (este hecho se estudiará detalladamente en la apartado 2.1.3). Esta regla se puede explicar desde la cinética de nucleación, por lo que no contradice lo establecido termodinámicamente (ej: Stumm y Morgan, 1996).

b. Nucleación Heterogénea.

La nucleación de un mineral puede verse considerablemente afectada por la presencia de impurezas o partículas extrañas, tanto en un proceso catalizador como inhibidor. No hay una regla general de aplicación y cada caso debe ser considerado independientemente (Mullin, 1993). En particular, cuando se produce un efecto catalizador, la barrera energética en la nucleación es mucho menor que en la nucleación homogénea. Este tipo de nucleación se denomina *nucleación heterogénea*, y es el mecanismo más frecuente que ocurren en la Naturaleza (Lasaga, 1998).

Las barreras energéticas de la nucleación homogénea, ΔG_c^{hom}, y heterogénea, ΔG_c^{het}, se pueden relacionar como:

$$\Delta G_c^{hom} = \phi(\theta)\ \Delta G_c^{het}, \qquad (2\text{-}18)$$

donde $\phi(\theta)$ es un valor menor o igual que la unidad y cuantifica la interacción entre el cristal y la superficie de la partícula extraña (Scherer, 1993; Lasaga, 1998).

En Ec. (2-17) se mostró la importancia de la tensión superficial como uno de los factores que controlan el proceso de nucleación. La relación entre las tensiones superficiales, σ, de las diferentes fases (cristal, c; partícula extraña, p; y disolución o salmuera sobresaturada, s) se puede relacionar con el ángulo de contacto, θ, como (Fig. 2-2):

$$\sigma_{PS} = \sigma_{CP} + \sigma_{CS} \cos\theta. \qquad (2\text{-}19)$$

De esta ecuación se deduce que $\phi(\theta)$ se puede expresar en función del ángulo de contacto como:

$$\phi(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4 \quad \text{(ej: Söhnel y Garside, 1992).} \qquad (2\text{-}20)$$

$$\phi(\theta) = (2 - 3\cdot\cos\theta + \cos^3\theta)/4 \quad \text{(ej: Scherer, 1993; Lasaga, 1998).} \qquad (2\text{-}21)$$

Así, cuando θ = 180, entonces $\phi(\theta)$ = 1, y por lo tanto se produce nucleación homogénea o espontánea, es decir, $\Delta G_c^{het} = \Delta G_c^{\hom}$. En este caso, no hay *afinidad* entre el cristal y la superficie extraña (el cristal no moja la superficie de la partícula).

Si el ángulo de contacto varía ente 0 y 180, entonces $\phi(\theta) < 1$. En este caso, se produce un efecto catalítico en la nucleación de la fase sólida extraña, lo que se explica por la disminución de la barrera energética de nucleación, es decir, $\Delta G_c^{het} < \Delta G_c^{\hom}$. Por lo tanto, la nucleación heterogénea es fácil de alcanzar porque la energía libre requerida es menor que la requerida para la nucleación homogénea (Lasaga, 1998).

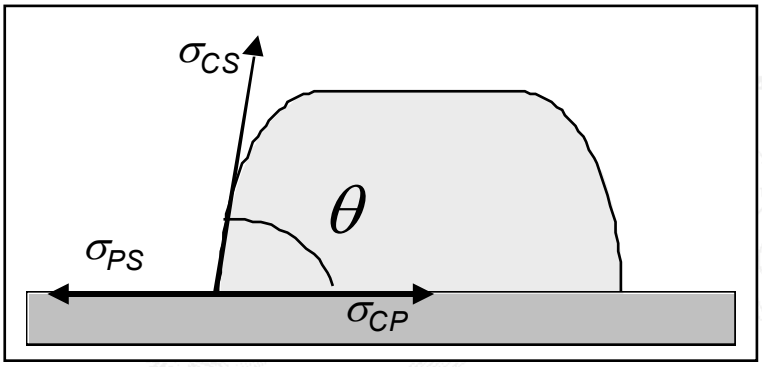


Fig. 2-2. Ángulo de contacto entre el cristal, C, y la partícula extraña, P, en una salmuera S.

Si θ = 0 existe una afinidad completa (mojado completo) y, por lo tanto, la energía crítica de nucleación es 0, es decir, ΔG_c^{het} = 0. Este caso corresponde al cebado de la disolución sobresaturada con cristales semillas del mineral requerido, es decir, ningún núcleo se forma en la disolución (Mullin, 1993).

La relación entre sobresaturación y cristalización espontánea conduce a representaciones de zonas de estabilidad (Mullin, 1993). A presión constante, se puede definir un diagrama de estabilidades que depende de la variación de la temperatura y/o concentración. Este diagrama se puede dividir en tres zonas, una bien definida y las otras dos variables (Fig. 2-3):

- *Zona inestable*: la disolución está subsaturada y, por lo tanto, la cristalización no ocurre. Esta es la zona mejor definida porque está construida a partir de su constante de equilibrio.

- *Zona metaestable*: la disolución esta sobresaturada, pero la cristalización espontánea (homogénea) es poco probable. Sin embargo, la adición de una semilla podría generar la nucleación (heterogénea).
- *Zona sobresaturada*: la cristalización espontánea es probable.

La forma de este diagrama es común para todos los minerales. La diferencia radica en la variación de la solubilidad del mineral con la temperatura y la anchura de la zona metaestable, la cual depende de las características cinéticas de cada mineral.

Este hecho es importante porque debe existir una elevada sobresaturación para que se dé la cristalización de las sales en las rocas porosas y, por lo tanto, el deterioro de las mismas. En particular, si un mineral se nucléa homogéneamente necesitará una gran sobresaturación y, como consecuencia, generará una mayor presión de cristalización. Este hecho se tendrá en cuenta cuando se aborde el problema de la presión de cristalización en medios porosos (Capítulo 7).

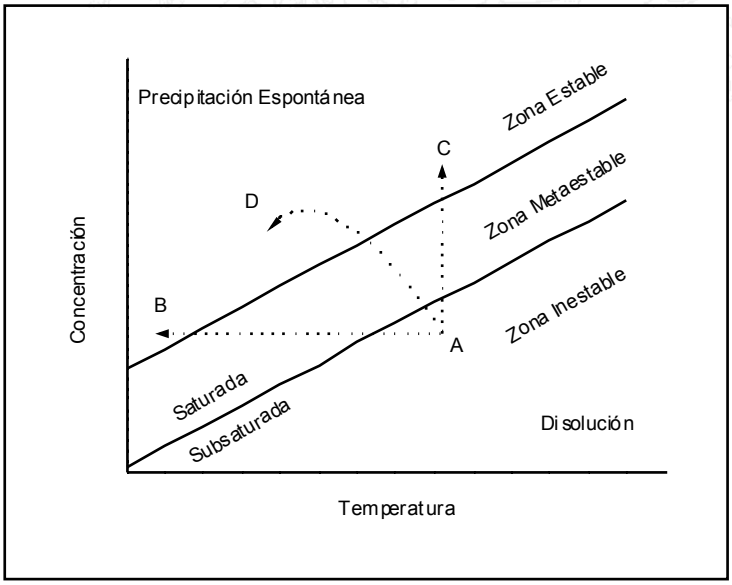


Fig. 2-3. Zonas de estabilidades en la cristalización en salmueras (modificado de Mullin, 1993).

Del diagrama de estabilidades (Fig. 2-3), se puede deducir la influencia de la concentración y la temperatura en la cristalización de las sales. La zona de estabilidad, y, por lo tanto, de cristalización de sales se puede alcanzar siguiendo varios mecanismos. El primero de ellos se origina disminuyendo la temperatura (trayectoria A-B). Este mecanismo se produce en sales en las que su solubilidad varía fuertemente con la temperatura (ej: la mirabilita). Otro mecanismo que se produce es la temperatura constante (A-C), y puede ocurrir por la pérdida del disolvente (ej:

evaporación o una la precipitación de sales altamente hidratadas), o bien, por la variación de la concentración por la mezcla de disoluciones. El último mecanismo es el más habitual en la precipitación salina en rocas porosas. Éste se basa en la combinación de los anteriores mecanismos (A-D) debido a los cambios ambientales cíclicos de temperatura y humedad relativa, (la combinación de las variaciones de temperatura y el efecto de los procesos de evaporación-condensación).

Otro factor que influye en la precipitación mineral, tanto en simulaciones en el laboratorio como en la propia roca en el edificio, es el *tiempo de inducción*. Se denomina tiempo de inducción al tiempo que transcurre de entre el establecimiento de la sobresaturación y la formación de la fase sólida. En función del grado de sobresaturación, este intervalo de tiempo puede variar de microsegundos a días. Este fenómeno contradice la teoría clásica de la nucleación que basada en la aproximación del estado estacionario, es decir, predice que la nucleación se producirá de forma inmediata una vez que el sistema haya alcanzado la sobresaturación, y la velocidad de nucleación sea constante e independiente del tiempo. El tiempo de inducción depende del grado de sobresaturación y representa el tiempo necesario para la formación del radio crítico. La presencia de una semilla o germen generalmente reduce el tiempo de inducción, pero no necesariamente lo elimina (Söhnel y Garside, 1992; Mullin, 1993).

2.1.3. Tensión Superficial.

En los apartados precedentes se ha destacado la importancia de la tensión superficial, tanto cristal-disolución como cristal-superficie de la partícula extraña, en el crecimiento de minerales. En la presente Tesis se estudiará en detalle la tensión superficial entre el cristal y la disolución porque, además de que rige la nucleación, influye fuertemente en la presión de cristalización. Por otro lado, la tensión superficial entre el cristal-superficie de la partícula extraña también será motivo de estudio debido a que permitirá el entendimiento de la interacción cristal-superficie del poro y, por lo tanto, de la efectividad de la presión de cristalización.

No obstante, la medida de la tensión superficial entre sólidos es una tarea extremadamente difícil. Esto se debe a que la rigidez de los sólidos es, en general, mayor que la de los líquidos o gases. Por ello, la deformación debido a la tensión superficial es habitualmente insuficiente para su medida y, por lo tanto, no se puede medir su ángulo de contacto. En el campo de ciencia de los materiales y, en particular

en el campo de los polímeros, se han desarrollado varias técnicas que permiten su medida debido a sus excelentes propiedades elásticas (Israelachvili, 1991).

Una estimación fiable de la tensión superficial cristal-disolución, σ_{CS}, para sustancias con baja solubilidad (aproximadamente 0.1 mol/l), puede obtenerse mediante la ecuación de Neilsen y Söhnel (Söhnel, 1982; 1983)

$$\sigma_{CS} = \frac{kT}{\bar{h}a} \ln \frac{C_x}{C_{eq}}, \tag{2-22}$$

donde k es la constante de Boltzmann, T [K] es la temperatura, $C_x = \rho/M$ es la concentración del cristal en estado sólido, C_{eq} es la solubilidad de la sal a una temperatura T, $\bar{h}$ es el número de hidratación, $a = (PM/\nu\rho_S N_A)^{2/3}$ es el área superficial por ión, PM es el peso molecular, ρ_S es la densidad del sólido, ν es el número de iones en una fórmula unidad, y N_A es el número de Avogadro.

Si se representa el valor de σ_{CS} de varias sustancias con respecto al log C_{eq} entonces σ_{CS} se puede ajustar a una curva de este tipo:

$$\sigma_{CS} = A \log C_{eq} + B, \tag{2-23}$$

Esto implica que A y C se consideren constantes e independientes, tanto con respecto a la sustancia como a su concentración. Por correlación con muchos valores de σ_{CS} de diferentes fases cristalinas, se obtiene que A = -18.3 y B = 34.5, siendo el coeficiente de correlación de Ec. (2-23) de -0.93 (Söhnel y Garside, 1992).

Para sales muy solubles, donde C_{eq} > 1 mol/l, una estimación de σ_{CS} puede darse por la siguiente ecuación:

$$\sigma_{CS} = 1.9 \cdot 10^9 \frac{\Delta H_C}{\left(V_C^2 N_A\right)^{1/3}}, \tag{2-24}$$

donde ΔH_C es la entalpía de cristalización y V_C es el volumen molar del sólido (Sönhel y Garside, 1992). Para sales que posean una solubilidad comprendida entre 0.1 < C_{eq} < 1 mol/l, la estimación de σ_{CS} con la ecuación de Nielsen y Söhnel es más satisfactoria que Ec. (2-24), aunque el valor de $\bar{h}$ es más bien incierto (Sönhel y Garside, 1992).

Los valores de tensión superficial se pueden obtener experimentalmente por medidas de cristalización y nucleación, estando muy extendidas las medidas de σ_{CS} por medio de los tiempos de inducción (apartado 2.2.2) (Söhnel y Garside, 1992; Mullin, 1993).

2. 2. Cálculo de Coeficientes de Actividad.

2.2.1. Actividad e Interacción Específica de las Especies en Disoluciones Concentradas.

En el apartado anterior se definió el grado de sobresaturación para cuantificar el estado energético de un mineral en disolución. Su cálculo pasa por la obtención de las actividades iónicas de todas las especies involucradas en la reacción de precipitación. Sin embargo, el aumento de la concentración de las especies en disolución provoca una desviación de su comportamiento ideal. Esta concentración termodinámica o concentración efectiva de los iones en disolución se relaciona con la concertación como:

$$a_i = \gamma_i m_i \,, \tag{2-25}$$

donde a_i es la actividad iónica, m_i es su concentración molal, y γ_i es el coeficiente de actividad de dicha especie. Los coeficientes de actividad no pueden ser medidos experimentalmente de forma individual, sólo se pueden medir los coeficientes de actividad medios.

El coeficiente de actividad de un electrolito depende de la temperatura y la presión. Así, la variación del coeficiente de actividad medio de la sal, $\gamma_\pm$, con la temperatura se puede determinar con la relación:

$$\ln \frac{\gamma_\pm(T)}{\gamma_\pm(T_0)} = \frac{H_\pm - H_\pm^0}{\nu R T^2} \Delta T \,, \tag{2-26}$$

donde $H_\pm$ y $H_\pm^0$ son respectivamente la entalpía molar parcial media a la concentración de la disolución y a dilución infinita.

Por otro lado, la variación con la presión, Δp, se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{\gamma_\pm(p)}{\gamma_\pm(p_0)} = \frac{V_\pm - V_\pm^0}{\nu R T} \Delta p - 0.5 \frac{k_\pm - k_\pm^0}{\nu R T} \Delta p^2 \,, \tag{2-27}$$

donde $V_\pm$ y $V_\pm^0$ son respectivamente el volumen molar parcial medio a la concentración de la disolución y a dilución infinita, ν es el número de iones que forman una molécula de electrolito, $k_\pm$ y $k_\pm^0$ son la compresibilidad parcial molar media a la concentración de

la salmuera y a dilución infinita. La segunda parte de esta ecuación es la corrección a la compresibilidad de la salmuera (Millero, 1979).

El agua que pude formar parte de la reacción de precipitación y que actúa como disolvente en este tipo de sistemas, se desvía del comportamiento ideal debido a su interacción con los iones. El coeficiente que mide esta desviación de la idealidad es el coeficiente osmótico, ϕ, con lo que la actividad del agua, a_{H2O}, se define de la siguiente forma:

$$\ln a_{H2O} = -\frac{PM_{H2O}}{1000}\left(\sum_i m_i\right)\cdot\phi\,, \tag{2-28}$$

donde PM_{H2O} es el peso molecular del agua y m_i la molalidad de la especie *i*.

Para el cálculo de estos coeficientes se debe tener en cuenta el conjunto de interacciones que se producen en las salmueras y que provocan una desviación del comportamiento de disolución ideal. Para el caso de las salmueras, se puede destacar el siguiente conjunto de interacciones (Hannor, 1984):

Agua - Agua: debido a la naturaleza dipolar de la molécula de agua, se desarrollan fuerzas atractivas intermoleculares que proporcionan una variación de las propiedades coligativas del agua, es decir, altos valores en sus puntos de ebullición y vaporización, así como variación en la constante dieléctrica.

Agua - Ión: el fenómeno de hidratación de los iones en disolución se traduce en un aumento del radio efectivo de los iones hidratados y, por lo tanto, en una menor disponibilidad del ión a formar parte de una reacción de precipitación.

Ión - Ión: debido al carácter de partículas cargadas que presentan los iones que constituyen una disolución. Los fenómenos de interacción se relacionan directamente con la concentración de la disolución, ya que su aumento incrementa la energía electrostática de interacción iónica. Este incremento favorece el desarrollo de distintos fenómenos de interacción iónica en salmueras, entre los que destacan:

1. *Fuerza iónica de la solución:* cuanto mayor es la concentración de las especies iónicas disueltas, mayor es su contribución a la concentración de la carga total de la disolución. La concentración de la carga eléctrica de una disolución se puede definir con la *fuerza iónica, I,* cuya expresión es:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1} m_i z_i^2\,, \tag{2-29}$$

donde z_i es la su carga.

2. *Fenómeno de asociación iónica:* como consecuencia de las fuerzas de atracción electrostática, se producen asociaciones entre iones de carga opuesta, formándose especies complejas en la disolución que pueden ser moléculas neutras (ej: $CaCO_3$), o bien pares iónicos cargados (ej: $Mg(OH)^+$). El efecto de este acomplejamiento es la reducción efectiva de la actividad de los iones libres en disolución, como consecuencia de su paso a formar parte de las especies complejas.
3. *Fenómeno de interacción específica de los iones*: además de la formación de las especies complejas, el incremento de la concentración produce otros fenómenos de interacción iónica. Experimentalmente se ha comprobado que a medida que la concentración aumenta, el comportamiento termodinámico de un ión determinado varía, dependiendo no sólo de la concentración total de la disolución, sino específicamente de la presencia o ausencia de otros iones determinados, así como de sus respectivas concentraciones.

2. 2. 2. Modelos para el Cálculo de Coeficientes de Actividad.

Básicamente existen dos modelos o teorías para el cálculo de coeficientes de actividad: *teoría de la asociación iónica* (*TAI*) y *teoría de las interacciones específicas* (*TIE*) (Clegg y Whitfield, 1991).

a. Teoría de la Asociación Iónica (*TAI*): Modelo de Debye-Hückel.

La teoría de la asociación iónica parte del modelo de Debye-Hückel y se basa en la formación de pares de iones individuales o asociación de iones. Así, el valor del coeficiente de actividad de un ión *i*, con la ecuación de Debye-Hückel, viene dada por:

$$\log \gamma = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \overset{o}{a}_i B\sqrt{I}}, \qquad (2\text{-}30)$$

donde $\overset{o}{a}_i$ es el radio iónico efectivo del ión en disolución, y A y B son constantes cuyos valores dependen de la temperatura, presión y características eléctricas del disolvente (Anderson y Crerar, 1993).

Relacionando esta expresión con las interacciones ionicas del apartado anterior, se ve que este método contempla los efectos de la interacción agua - agua (parámetros A y B) y agua - ion ($\overset{o}{a}_i$). Sin embargo, dentro del conjunto de interacciones Ion - Ion, favorecidas por el incremento de la concentración, únicamente se incluye la concentración de carga de la solución (fuerza iónica). Este hecho provoca que el método de Debye - Hückel proporcione resultados razonablemente exactos sólo en disoluciones acuosas donde $I \leq 0.1m$.

Basándose en la ecuación de Debye-Hückel se desarrollaron diferentes ecuaciones a partir de la ampliación de la expresión logarítmica por medio de la adición de términos lineales dependientes de la fuerza iónica (obtenidos de datos experimentales). Se puede destacar la ecuación de Davies (1962), la cual es razonablemente precisa hasta $I \leq 0.5\ m$ y tiene la siguiente expresión:

$$\log \gamma = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} - 0.3\, I \right), \tag{2-31}$$

y la ecuación B-Dot (Helgeson, 1969), la cual se ajusta razonablemente hasta $I \leq 1m$ y tiene la siguiente expresión:

$$\log \gamma = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \overset{o}{a}_i\, B\sqrt{I}} + \overset{o}{B}\, I, \tag{2-32}$$

donde el coeficiente $\overset{o}{B}$ se obtiene experimentalmente y depende de la temperatura.

Estos modelos asumen los efectos de la asociación iónica, pero no los efectos de la interacción específica entre iones. Esto hace que el cálculo de coeficientes de actividad en salmueras muy concentradas sea poco preciso. Esta es la principal desventaja que presentan los códigos geoquímicos que están basados en estas ecuaciones. Se pueden destacar los siguiente códigos geoquímicos que se basan en la ecuación de Davis, como *WATEQ2* (Ball et al., 1979) o la versión mejorada *WATEQ4F* (Ball y Nordstrom, 1991); y *PHREEQC* (Parkhurst et al., 1980) o la versión 2 en entrono Windows *PHREEQC* (Parkhurst and Appelo, 1999). De los códigos basados en la ecuación B-Dot destacan: *SOLMNEQ* (Kharaka y Barnes, 1973), *EQ3/EQ6* (Wolery, 1992) y *REACT* (Bethke, 1994).

Las principales ventajas que presentan los códigos geoquímicos basados en la *TAI* se deben a que son fáciles de modificar y ampliar su base de datos, tanto de parámetros termodinámicos y cinéticos, como de diferentes reacciones químicas. Es

interesante destacar el código *PHREEQC* (Parkhurst and Appelo, 1999) por el formato amigable y fácil de trabajar que presenta debido a su configuración en entorno Windows.

b. Teoría de las Interacciones Específicas (*TIE*): Modelo de Pitzer.

La teoría de las interacciones específicas o métodos del virial, utiliza coeficientes que cuantifican la interacción individual o específica de los componentes en disolución. Aunque la ecuación B-Dot está construida para que se puedan añadir más coeficiente del virial, es el modelo de Pitzer el más desarrollado y extendido en el cálculo de interacciones específicas.

El modelo de Pitzer (1973), posteriormente revisado y ampliado en trabajos sucesivos como el de Pitzer y Mayorga (1974), Pitzer y Kim (1974) y Pitzer (1975) y (1979), y más recientemente en Pitzer (1987), es un modelo semi-empírico para el cálculo de los coeficientes de actividad iónicos, así como el coeficiente osmótico, que contempla el efecto de la interacción específica entre los distintos iones que componen la disolución. Este modelo se basa en la extensión de la expresión de Debye-Hückel ($\ln\gamma$ (D–H)) a concentraciones altas, mediante la adición de coeficientes empíricos de segundo y tercer orden, a partir de la expresión de Mayer (1950), es decir:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma(D-H) + \sum_{ij} B_{ij}(I) m_i m_j + \sum_{ijk} C_{ijk}(I) m_i m_j m_k + \cdots , \qquad (2\text{-}33)$$

donde B_{ij} (I) sería el coeficiente empírico de segundo orden que representa la interacción específica entre el ión i y el ión j, y es una función de interacciones iónicas no específicas, representadas por la fuerza iónica. C_{ijk} representa el coeficiente empírico de tercer orden que describe los efectos de la presencia conjunta de los iones i, j y k, asimismo dependiente de la fuerza iónica. El uso de los coeficientes de segundo y tercer orden proporciona resultados muy ajustados a los experimentales para todo rango de concentraciones. Su inclusión es esencial en sistemas multicomponentes a altas concentraciones (Sánchez Moral, 1994).

La ecuación de Mayer no trata explícitamente la presencia de especies neutras en la disolución. Harvie et al., (1984) incluyen en su modelo el cálculo de los coeficientes de actividad (γ_N) de algunas especies neutras ($CaCO_3$, $MgCO_3$), como se verá en el modelo de Pitzer ampliado con este término.

Por lo tanto, el modelo de Pitzer se basa en una mejora del modelo de Debye-Hückel mediante la expansión de los coeficientes del virial. La obtención de los coeficientes del virial se realiza mediante cálculos numéricos que convergen en datos experimentales de medidas termodinámicas del sistema.

Así, la desviación de la idealidad, debido a la interacción entre iones y disolvente, produce un exceso en la energía libre del sistema, G_{ex} , definida como diferencia entre la energía libre de la disolución con iones y la energía libre de una disolución ideal. Pitzer aproxima este exceso de energía libre como una expansión de los coeficientes de interacción del virial de la forma

$$\frac{G_{ex}}{RT} = M_{H2O}\left[f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k + \cdots \right], \qquad (2\text{-}34)$$

donde M_{H2O} son los kilogramos de agua y m_i la molalidad de la especie *i*, donde las especies pueden ser iones o moléculas neutras. El término tipo Debye-Hückel, $f(I)$, sólo es función de la fuerza iónica. Los efectos de interacciones de corto alcance son parametrizados con los coeficientes del virial secundarios, $\lambda_{ij}(I)$, y los coeficientes del virial terciarios, μ_{ijk}. Se asume que el parámetro μ_{ijk} es independiente de la fuerza iónica y se toma como cero cuando los iones *i*, *j* y *k* son todos cationes o todos aniones (Harvie y Weare, 1980).

Es conveniente reagrupar los coeficientes de expansión del virial (λ_{ij} y μ_{ijk}) como combinación de coeficientes (de interacción), de forma que se puedan definir matemáticamente para que converjan con los datos experimentales. La combinación de estos coeficientes define el coeficiente osmótico, ϕ, y los coeficientes de actividad para los cationes, γ_M, aniones, γ_X, y especies neutras, γ_N, de la siguiente forma:

$$\phi = \frac{2}{\sum_i m_i}\left(\frac{-A^{\phi} I^{\frac{3}{2}}}{1+1.2I^{\frac{1}{2}}} + \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a (B^{\phi}_{ca} + ZC_{ca}) + \right.$$
$$\sum_{c=1}^{Nc-1}\sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} (\Phi^{\phi}_{cc'} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{cc'a}) + \sum_{a=1}^{Na-1}\sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} (\Phi^{\phi}_{aa'} + \sum_{a=1}^{Na} m_c \psi_{aa'c})$$
$$\left. + \sum_{n=1}^{Nn}\sum_{a=1}^{Na} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{Nn}\sum_{c=1}^{Nc} m_n m_c \lambda_{nc} \right) + 1 \qquad (2\text{-}35)$$

$$\ln \gamma_M = F z_M^2 + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{Mca}) +$$
$$\sum_{a=1}^{Na-1}\sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nM}) \qquad (2\text{-}36)$$

$$\ln \gamma_X = Fz_X^2 + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{Xac}) + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nX}) \quad (2\text{-}37)$$

$$\ln \gamma = \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2\lambda_{nc}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2\lambda_{na}). \quad (2\text{-}38)$$

En el Apéndice 1 se desarrollan en detalle los diferentes parámetros que constituyen las ecuaciones anteriores. Los coeficientes de interacción y sus funciones de temperatura se pueden obtener mediante experimentos de electroquímica, de entalpía de dilución, de capacidades caloríficas, de solubilidades, etc. (Pitzer 1987).

El código geoquímico basado en las ecuaciones de Pitzer más desarrollado y extendido es el *PHRQPITZ* (Plummer et al., 1988). Su principal ventaja es su exactitud con los datos experimentales en un rango amplio de concentraciones, sobre todo en disoluciones concentradas.

Sin embargo, su manejo no es fácil y es poco flexible en la modelización geoquímica. Su principal desventaja es su limitada base de datos, tanto en coeficientes termodinámicos como de tipos de reacciones (ej: no incluye reacciones redox, adsorción de ligandos, etc.).

En la presente Tesis se van a utilizar disoluciones muy concentradas cuyos iones y minerales que se forman en su seno están incluidos en la base de datos del *PHRQPITZ*. Esto hace que este código sea el adecuado para realizar todos los cálculos y simulaciones termodinámicas tanto de las reacciones (ej: precipitación, disolución, etc.) como de las propiedades químico-físicas de la salmuera (ej: actividad del agua, coeficientes de actividad, etc.).

2.3. Actividad del Agua.

El agua es el componente más abundante e importante en los procesos de degradación de las rocas. Por un lado, el agua es el disolvente por excelencia de las disoluciones que albergan las rocas. Esto implica que su actividad termodinámica va a definir los procesos de evaporación-condensación de la salmuera, disminución del punto de congelación, etc. Así, por ejemplo, el punto final de la secuencia de precipitación en una salmuera viene definido por la relación entre la actividad del agua

y la humedad relativa (Kinsman, 1976; Krumgalz et al., 2000; Sánchez Moral et al., 2002).

Por otro lado, el agua puede actuar en una reacción como reactivo. Por ejemplo, la formación o estabilización de fases hidratadas o anhidras (yeso-anhidrita, mirabilita-thenardita, etc.) depende de la actividad del agua de la salmuera.

En el apartado 2.2 se definió la actividad del agua, a_{H2O}, como:

$$\ln a_{H2O} = -\frac{PM_{H_2O}}{1000}\left(\sum_i m_i\right)\cdot\phi\,. \qquad (2\text{-}28)$$

donde ϕ es el coeficiente osmótico, PM_{H2O} es el peso molecular del agua y m_i la molalidad de la especie *i*. De esta ecuación se deduce que la actividad del agua en una salmuera depende de la concentración de los iones, la temperatura y la presión.

La correcta elección del modelo para el cálculo de este parámetro termodinámico es esencial debido a su influencia en los procesos de degradación. En el apartado 2.2 se estudiaron las diferentes teorías para el cálculo de la actividad del agua junto a los diferentes códigos geoquímicos basados en dichos modelos. Se puede destacar la ecuación que utiliza el código geoquímico *PHREEQC* (1999), basada en la ley de Raoult (Garrels y Christ, 1965):

$$a_{H2O} = 1 - 0.017\sum_i m_i\,. \qquad (2\text{-}39)$$

Esta ecuación se ajusta bien para disoluciones diluidas. También, se pueden resaltar ecuaciones que se describen por series polinómicas de la fuerza iónica, como la ecuación B-Dot (Bethke, 1996). Este tipo de ecuaciones tiene un rango de aplicabilidad mayor que el anterior, aunque no abarca todo el rango de concentraciones.

Sin embargo, el modelo que proporciona resultados más precisos es el modelo de Pitzer (Pitzer, 1975; Pitzer y Mayorga, 1974; Harvie et al., 1984). Este modelo se estudió en detalle en el apartado 2.2 (Ec. 2-35). En la presente Tesis, se va a utilizar este modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad iónica y del agua, y en particular, se usará el código geoquímico *PHRQPITZ* (Plummer et al., 1988).

Por otro lado, la actividad del agua en un poro depende de la presencia de una interfase. Tardy and Nahon (1985) estudiaron la influencia del tamaño del poro en la estabilidad de la gibbsita ($Al(OH)_3$) y la boehmita (AlOOH), que dependen de la actividad del agua (gibbsita $\leftrightarrow$ boehmita + H_2O).

La presencia de una interfase curvada produce una presión capilar sobre la disolución. Este hecho se puede estudiar a partir de la ecuación de Laplace para una interfase esférica:

$$\Delta p = -\frac{2\sigma_{SV}\cos\theta}{r}. \qquad (2\text{-}40)$$

donde Δp es la diferencia de presión entre el agua y el vapor, σ_{SV} es la tensión superficial agua-vapor, θ es el ángulo de contacto entre la disolución y la superficie del poro, y r es el radio para un poro cilíndrico.

El cambio del potencial químico del agua, $\Delta\mu$, debido a esta diferencia de presión se puede expresar como:

$$\Delta\mu = RT\ln a_{H2O} = V_S\Delta p. \qquad (2\text{-}41)$$

donde V_S es el volumen molar de la disolución (agua). Insertando Ec. (2-40) en Ec. (2-41) se obtiene la actividad del agua pura en un poro cilíndrico de radio r con la siguiente ecuación:

$$\ln a_w = -\frac{2\sigma_{SV}V_S}{RT}\frac{1}{r}. \qquad (2\text{-}42)$$

Así, por ejemplo, una disolución que esté en equilibrio con gibbsita tiene una fuerza iónica de $1.294\cdot10^{-7}m$ y una actividad de agua igual a 1.0000 (cálculos realizados con *PHREEQC*). Por lo que Ec. (2-42) se puede aplicar a este sistema y, en general, a disoluciones muy diluidas.

Ec. (2-42) no se puede aplicar a disoluciones concentradas, como es el caso de las aguas ricas en iones que están en las rocas de construcción o las salmueras utilizadas en la presente Tesis. Por el contrario, si se aborda el problema aplicando las ecuaciones de interacción iónica (ej: modelo Pitzer), no se puede corregir la variación de la actividad del agua por la presencia de una interfase. Esta corrección es muy importante en rocas porosas que contengan poros del orden de magnitud de las micras. Esta premisa se cumple en la mayoría de las rocas porosas de construcción.

En el Capítulo 6 se estudiará teóricamente este problema y se evaluará termodinámicamente la influencia conjunta del tamaño del poro y las propiedades de la salmuera (concentración, temperatura y presión).

2.4. Saturación de Minerales en Disolución por Evaporación.

En el apartado 2.1 se expuso la génesis de minerales a partir de disoluciones concentradas. Así, se definió el grado de saturación, Ω, como un parámetro termodinámico que cuantifica si un mineral está saturado y, por lo tanto, si la precipitación mineral está favorecida. El grado de saturación es una función de la temperatura, la presión y la concentración. Por lo tanto, la modificación de estas variables modifica el grado de sobresaturación y, en consecuencia, la precipitación salina.

Uno de los mecanismos más importantes de saturación de las disoluciones concentradas en las rocas de construcción es la evaporación producida por los cambios cíclicos de humedad y temperatura. Para abordar este problema se va a estudiar separadamente el proceso de evaporación en salmueras, el cual depende fuertemente de su salinidad; y el proceso de evaporación en el agua que reside en un poro, el cual está fuertemente condicionado por el tamaño del poro.

2.4.1 Evaporación en Salmueras: Relación entre la Actividad de Agua y la Humedad Relativa Ambiental.

La reacción de evaporación-condensación se puede definir como:

$$H_2O \text{ (vapor)} \leftrightarrow H_2O \text{ (líquido)}. \tag{2-43}$$

El potencial químico del vapor de agua se puede escribir como:

$$\mu_V = \mu_V^0 + RT \ln HR_{amb}\,. \tag{2-44}$$

donde μ_v^0 es el potencial químico estándar, R es la constante de los gases, T [K] la temperatura y HR_{amb} la humedad relativa ambiental la cual se puede definir como el cociente entre la presión de saturación en un instante determinado, p_V, y la presión de vapor de agua en equilibrio con la salmuera, p_{eq}, es decir,

$$HR_{amb} = \frac{p_V}{p_{eq}}\,. \tag{2-45}$$

Por otro lado, el potencial químico del agua líquida se puede expresar como:

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln a_{H2O}\,. \tag{2-46}$$

En el equilibrio, la humedad relativa ambiental, HR_{amb}, es igual a la actividad del agua, a_{H2O}. De lo expuesto anteriormente se deduce que la evaporación se produce cuando $HR_{amb} < a_{H2O}$, mientras que la condensación tiene lugar cuando $a_{H2O} < HR_{amb}$.

Para que precipite, un mineral, HR_{amb} debe ser menor que su humedad de delicuescencia, HR_{eq}. Esta última se define como la humedad relativa en equilibrio con una disolución saturada en dicho mineral. Si no se alcanzara este punto, dicho mineral no precipitaría por evaporación; es más, la salmuera condensaría vapor de agua. Por ejemplo, HR_{eq} de la halita es, a 25 ºC, 0.75 (Mullin, 1993). Para que se produzca la precipitación de halita en estas condiciones, la humedad relativa ambiental tiene que ser menor de 0.75 (75%). La actividad de agua de esta salmuera es 0.75.

Si se impone la condición de equilibrio, la humedad de delicuescencia es igual a la actividad del agua de la salmuera. Este hecho es importante en salmueras porque la humedad relativa ambiental fija el valor de la actividad del agua y, por lo tanto, el punto final de la secuencia de precipitación (Sánchez Moral et al., 2002).

La saturación de una salmuera por evaporación es uno de los mecanismos más importantes en la precipitación mineral y depende de la humedad relativa ambiental, temperatura y composición química de la salmuera. Este mecanismo, junto a la variación de la temperatura y la mezcla de aguas, define la variación del grado de saturación de los minerales y, por lo tanto, su precipitación.

2.4.2. Evaporación-Condensación en un Poro. Ecuación de Kelvin.

En la atmósfera, el vapor de agua llega a saturación a una humedad relativa del 100%. Sin embargo, la formación libre de gotas en la atmósfera o la condensación de agua en un poro puede ser modificada por la superficie curva del líquido. Esto se debe a que la presión de vapor que está en equilibrio con una superficie líquida curvada, $p_{eq}(r)$, varía con la concavidad o convexidad. La presión de vapor es mayor en una superficie convexa y disminuye en superficies cóncavas. Para una superficie cóncava, como por ejemplo agua de condensación en microporos o el menisco de un capilar, el radio de curvatura, r, es negativo. En el caso de una superficie convexa, por ejemplo una gota de agua en la atmósfera o el menisco de un capilar con hidrofugante, el radio de curvatura es positivo. Las condiciones químico-físicas del equilibrio en una superficie plana, $r = \infty$, son bien conocidas (Camuffo, 1984 y 1998). El planteamiento en el apartado anterior del proceso de evaporación – condensación en salmueras está definido para una superficie plana.

La presión de saturación, $p_{eq}(r)$, y, por lo tanto, *HR(r)* en equilibrio con un menisco de agua cóncavo o convexo se describe con la ecuación de Kelvin como:

$$\ln HR(r) = \ln\left(\frac{p_{eq}(r)}{p_{eq}}\right) = -\frac{2\sigma_{SV}V_S}{RTr}\cos\theta, \qquad (2\text{-}47)$$

donde σ_{SV} es la tensión superficial de la interfase agua pura - vapor, V_S es el volumen molar de la disolución y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro. cos θ es positivo para superficies mojables, es decir, para radios de curvatura cóncavos. Por otro lado, cos θ es negativo para radios de curvatura convexos. Esta ecuación supone que la presión de vapor está en equilibrio con el agua pura.

A partir de la ecuación de Kelvin (2-47) se puede evaluar el proceso de evaporación - condensación si se compara *HR(r)* con la humedad relativa ambiental, HR_{amb}. Por ejemplo, si $HR(r) < HR_{amb}$ se producirá condensación en el poro de radio *r*. La humedad relativa de estos sistemas va a depender mucho del valor del radio y de la mojabilidad del agua sobre el sustrato. Este efecto sólo es importante para radios de poros pequeños, es decir, $|r|$ <0.1 μm. El proceso de evaporación está desfavorecido termodinámicamente en el caso una disolución que moje, como por ejemplo, una salmuera en rocas de construcción porosas.

Como se ha estudiado a lo largo de este apartado, la saturación de un mineral por evaporación y, por lo tanto, el deterioro producido por la presión de cristalización, depende fuertemente de ambas variables (concentración de la salmuera y tamaño del poro). Este hecho se abordará detalladamente en el Capitulo 5.

2.5. Presión de Cristalización.

La presión que ejerce un cristal al crecer es uno de los mecanismos de degradación más importantes y agresivos que va a sufrir una roca de construcción porosa. Esta presión se denomina presión de cristalización, p_C.

Correns (1949) postuló que un cristal puede crecer contra la superficie de otro sólido bajo una presión de confinamiento si una película de disolución sobresaturada se mantiene en la interfase cristal-superficie del poro. La ecuación que permite los cálculos de la presión, p_C, ejercida por un cristal creciendo a partir de una disolución saturada viene dada por:

$$p_C = \frac{RT}{V_C} Ln \frac{C}{C_{eq}}, \tag{2-48}$$

donde V_C [cm^3/mol] es el volumen molar del cristal, C/C_{eq} es la relación entre la concentración, C, y la solubilidad, C_{eq}, de la sal.

Weyl (1959) abordó el problema de la presión de cristalización de minerales como el opuesto al proceso de presión-disolución. Así, Wely postuló que el crecimiento de una cara de un cristal bajo presión necesita la presencia de una disolución sobresaturada entre el cristal y el sólido que los confina. La película de disolución es necesaria para la difusión de los iones a la zona de precipitación, y fue estimada del orden de varios nanómetros (Weyl, 1959; Tada et al., 1987; Scherer, 1999; French, 2000).

Wellman y Wilson (1965) desarrollaron un modelo termodinámico para el cálculo de presiones de cristalización, considerando que la energía libre de un sólido incrementa con su área superficial. El trabajo mecánico, $(p_C - p_S)\, dV$, requerido para expandir la superficie del cristal debería ser igual a la variación de la energía superficial, $\sigma_{CS}\, dA$, es decir:

$$(p_C - p_S)\, dV = \sigma_{CS}\, dA. \tag{2-49}$$

donde p_C y p_S son respectivamente la presión del cristal y de la salmuera, dV y dA son respectivamente el incremento de volumen y el área del cristal, y σ_{CS} es la tensión superficial cristal-disolución.

De esta ecuación se concluye que los cristales crecen inicialmente en poros grandes, donde la energía requerida es menor que en poros de menor tamaño. Así, el cristal se desarrollará en poros grandes generando una presión contra la superficie del poro y produciendo un deterioro en el material si la presión generada es mayor que la cohesión del material (Rodríguez Navarro y Doehne, 1999).

Si se integra la ecuación anterior se obtiene:

$$p_C = 2\sigma_{CS}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right), \tag{2-50}$$

donde r y R son, respectivamente, los radios del poro y el poro de mayor tamaño de la roca. La deducción de esta ecuación supone que el poro tiene forma cilíndrica, que el cristal es esférico de radio r y que el radio del poro o cilindro coincide con el radio del cristal. Esto sugiere que rocas con poros grandes separados por áreas de microporos

son más susceptibles a la destrucción del material por presión de cristalización. Esta ecuación también fue obtenida por Fitzer y Snethlage (1982) y Gauri et al., (1988).

Debido a la importancia que tienen tanto la sobresaturación de la disolución como el sistema poroso en la presión de cristalización, Benavente et al., (1999) desarrollaron un modelo que incluía ambos parámetros, es decir,

$$p_C = \frac{\Omega}{\Delta V} + \frac{2\sigma_{CS}}{r} \ , \tag{2-51}$$

donde Ω es el grado de saturación y ΔV es el incremento de volumen molar de la reacción de disolución del cristal. Esta ecuación se basa en que la salmuera y el cristal tienen la misma presión como, por ejemplo, en sales que precipitan en lagunas saladas. Sin embargo, su aplicación al crecimiento de minerales en medios porosos es incompleta debido a la presión capilar existente por la presencia de una interfase salmuera-vapor y que no se tiene en cuenta en esta ecuación.

Recientemente, Scherer (1999, 2000) presentó una detallada revisión teórica de la cristalización en poros. En esta revisión se planteaban rigurosamente las ecuaciones termodinámicas de la presión de cristalización que desarrolla un cristal en una disolución a diferente presión. Así, la concentración requerida para que un cristal exista en equilibrio con los iones en disolución debe cumplir:

$$\sigma_{CS}\kappa_{CS} = \frac{\Omega}{V_C} , \tag{2-52}$$

donde κ_{CS} es radio de curvatura del cristal. Si existe una presión capilar debido a una interfase curvada, entonces la ecuación anterior se puede expresar como

$$\sigma_{CS}\kappa_{CS} + \frac{\Delta V}{V_C}\sigma_{SV}\kappa_{SV} = \frac{\Omega}{V_C} , \tag{2-53}$$

donde σ_{SV} es la tensión superficial salmuera-vapor, κ_{SV} es el radio de curvatura de la disolución.

Así, la presión en el interior del cristal está influenciada por la presión capilar y por la presencia de una interfase cristal-salmuera, es decir,

$$p_C = p_{atm} + \sigma_{SV}\,\kappa_{SV} + \sigma_{CS}\,\kappa_{CS}, \tag{2-54}$$

donde p_{atm} es la presión atmosférica (Scherer, 2000). Inicialmente, el cristal crece libremente en todas las direcciones. Sin embargo, cuando la superficie de éste se acerca a la superficie del poro, la tocará si la tensión superficial cristal-superficie del

poro, σ_{CP}, es mayor que la suma de la que tiene el cristal-salmuera, $\sigma_{CS,}$ y la salmuera-superficie del poro, σ_{CP}, generando una presión de cristalización muy baja. Por el contrario, si la tensión superficial cristal-superficie del poro es menor, el cristal no tocará la superficie del poro, formándose una película de salmuera entre ambos sólidos. Esta última tensión superficial está estrechamente relacionada con la estructura de las moléculas de agua alrededor del cristal (como ha sido observado en el crecimiento del hielo (Scherer, 1993)). La formación de esta película genera una interacción contra la superficie del poro produciendo la denominada *presión de decohesión* (Scherer, 1999 y 2000). Esta interacción se origina, por ejemplo, por enlace de hidrógeno, hidratación, fuerzas electrostáticas y/o vía dispersión (French, 2000)

Este problema se puede abordar por medio de la medida del ángulo de contacto entre el cristal y la superficie del poro, θ, y por el cálculo de la presión de decohesión. Así, la diferencia de presión entre el cristal y la salmuera viene dada por la ecuación de Laplace y, en particular para el caso de una interfase esférica se obtiene que:

$$p_C - p_S = \sigma_{CS}\kappa_{CS} = -\frac{2\sigma_{CS}\cos\theta}{r}, \qquad (2\text{-}55)$$

donde *r* es el radio de la interfase esférica (Scherer, 1999). Si el cristal toca la superficie del poro, se dice que el cristal moja la superficie (θ = 0º) y se atribuye a una buena afinidad entre ambos. Por el contrario, se dice que el cristal no moja (θ = 180º) cuando no toca la superficie del poro con lo que no existe afinidad entre ambos sólidos (Fig. 2-2). Por lo tanto, el valor de la presión de cristalización dependerá de la interacción mineral-superficie del poro, alcanzándose un valor máximo cuando la interacción cristal-superficie del poro es baja.

Si existe una baja interacción se formará una película, de espesor δ, entre el cristal y la superficie del poro, entonces la presión de decohesión, p_d, puede expresarse como (Scherer, 1999, 2000):

$$p_d = \frac{\sigma_{CS}}{r - \delta}. \qquad (2\text{-}56)$$

Para que el cristal toque la superficie del poro y, por lo tanto, produzca deterioro sobre la roca, la energía del sistema (sobresaturación) debe ser mayor que las fuerzas de decohesión. Por ello, si no sobrepasa dicha energía, no se producirá presión de cristalización del cristal sobre la roca. Para vencer esta "barrera energética" se requiere una fuerte sobresaturación provocando de esta forma una intensa presión de

cristalización y, por lo tanto, el consecuente deterioro de la roca (Benavente et al., 2001c).

La medida experimental en ambos casos es muy complicada de realizar. En el apartado 2.1 se evaluó la dificultad de medir la tensión superficial sólido-sólido debida a la gran rigidez que presentan los minerales que se están estudiando en la presente Tesis (Israelachvili, 1991).

Por otro lado, la medida de la interacción superficial y, en consecuencia, de la presión de decohesión, se puede abordar con medidas directas con *AFM* (Atomic Force Microscopy) o teóricas (interacción de Van der Waals).

Desde el punto de vista experimental, la medida de la interacción con *AFM* se basa en pegar en la punta del pescante el cristal de mirabilita (mineral que se está estudiando) o el cristal de calcita (mineral de la superficie del poro). En el siguiente paso se debe aproximar el cristal de la punta del pescante al otro cristal y registrar la curva de fuerza-distancia. La calidad de esta curva está fuertemente condicionada por la naturaleza del medio. Las mejores curvas se obtienen en vacío, siendo aceptables en agua pura. Sin embargo, en disoluciones concentradas se originan muchas interferencias, produciendo curvas de muy baja calidad. Existen otros inconvenientes experimentales, tales como rugosidad superficial de los cristales, cambios de pH, etc., (Capella y Dietler, 1999) que hacen que la medida de la presión de decohesión entre el cristal que crece (ej: mirabilita, thenardita, halita, etc.) y el cristal de la superficie del poro (ej: calcita) no sea viable con *AFM*.

Otra alternativa ampliamente utilizada en Ciencia de Materiales es el cálculo de las interacciones de van der Waals entre ambos cristales. Dicha interacción, $F_{vdW}(d)$, es inversamente proporcional a la distancia de la superficie de los cristales, d, es decir:

$$F_{vdW}(d) \propto \frac{A_{Hamaker}}{d^{-7}}, \qquad (2\text{-}57)$$

donde $A_{Hamaker}$ es la constante de Hamaker, que se puede calcular básicamente a partir del espectro ultravioleta y cumplimentándolo con el espectro de infrarrojos (French, 2000). El registro completo del espectro ultravioleta se realiza a alto vacío siendo éste un inconveniente fundamental para muestras hidratadas (ej: mirabilita).

En el Capítulo 7 se abordará el problema de la presión de cristalización en rocas porosas, evaluando la importancia de los diferentes parámetros que la definen a partir de los resultados experimentales obtenidos a lo largo de los Capítulos 6 y 7.

2.6. Sistema Poroso.

2.6.1. Porosidad.

La *porosidad* de un material pétreo es un parámetro de conjunto que se define como la relación entre el volumen de poros y el volumen total de la roca.

La porosidad de la roca se puede clasificar dependiendo del grado de interconexión con el exterior. Se define la *porosidad abierta, conectada o efectiva* de la roca, como el volumen de poros que presentan un cierto grado de interconexión con el exterior, de forma que un fluido puede ser transportado a través de él. Por el contrario, la *porosidad cerrada, aislada o no comunicada*, como su nombre indica, es aquel volumen de poros de una roca que no presenta, ningún tipo de comunicación con el exterior (Dullien, 1992; Fort, 1996a).

En particular, la porosidad abierta o conectada juega un papel determinante en el deterioro de los materiales pétreos debido a la conexión con el exterior de la roca. Por ello su caracterización es importante para evaluar la durabilidad de la roca frente a la acción de los agentes externos. La naturaleza de este tipo de porosidad hace que las técnicas de caracterización más importantes dependan de la movilidad de diferentes fluidos, como por ejemplo la porosimetría de mercurio, adsorción de gases (agua y nitrógeno), capilaridad, picnometría de He, etc.

La suma de la porosidad conectada y la no conectada se denomina *porosidad total de la roca*. La porosidad total es un parámetro de conjunto muy importante de las rocas debido a que controla sus propiedades mecánicas. Se puede evaluar por métodos directos, como el microscopio óptico y el electrónico; o por medio de métodos indirectos en los que una propiedad física depende del valor de la porosidad total de la roca, como por ejemplo ultrasonidos, difracción de Rayos X (o neutrones) de bajo ángulo, impulsos eléctricos, etc. También se puede obtener por la diferencia entre la densidad real y la densidad de conjunto.

Por lo tanto, la porosidad no conectada no se puede obtener de forma directa, sino por diferencia de la porosidad total y la conectada.

2.6.2. Tipos de Poros en Rocas Sedimentarias.

El estudio petrográfico de las rocas permite ver las relaciones existentes entre la porosidad y las texturas y estructuras de la rocas. Debido a las características

texturales y la tipología de los poros, las rocas sedimentarias son notablemente más complejas que las rocas plutónicas y los sólidos artificiales. Esta tipología es aun más compleja en las rocas carbonáticas cuyos poros pueden participar de la tipología de los correspondientes a las rocas detríticas y químicas (cristalinas). Por ello, los conceptos de la conocida y universalmente utilizada clasificación de la porosidad de rocas sedimentarias carbonáticas de Choquette y Pray (1970) pueden hacerse extensivos al estudio de los poros en las rocas sedimentarias detríticas tal y como se ha hecho en la presente Tesis Doctoral.

a. Rocas Carbonáticas. Clasificación Choquette y Pray.

La clasificación de Choquette y Pray (1970) está basada en el concepto de selectividad de fábrica, entendiendo los poros selectivos o ligados a la fábrica como los definidos por los elementos que constituyen el armazón de la roca. Se pueden definir tres categorías: poros selectivos de fábrica, no selectivos de fábrica, y un tercer grupo en el que pueden ser selectivos de fábrica o no selectivos de fábrica. En Fig. 2-4 se muestran los distintos tipos de porosidad basados en Choquette y Pray (Tucker y Wright, 1990).

En este apartado se van a presentar sólo los tipos de poros que presentan las rocas utilizadas en la presente Tesis, tanto originarios como por su neoformación inducida por la cristalización de las sales (una descripción detallada y ampliada de la clasificación de Choquette y Pray se puede encontrar Tucker y Wright, 1990).

Se pueden destacar los siguientes tipos de poros selectivos de fábrica:

- *Poros tipo interpartícula o intergranular:* son los que aparecen entre los clastos y aloquímicos, estando por tanto presentes en rocas detríticas s.s. (cuarzoarenita, biocalcarenitas, etc.) como en calizas aloquímicas (bioesparitas, ooesparitas, etc.).

- *Porosidad intrapartícula o intragranular:* son propios de fósiles aloquímicos y bioclastos que por su naturaleza presentan en su interior espacios vacíos que en algunos casos son accesibles, como ocurre con muchos foraminíferos de las rocas estudiadas en la presente Tesis Doctoral.

- *Porosidad intercristalina*: son los que están delimitados por cristales, tanto de cemento (rocas detríticas y calizas aloquímicas) como procedentes de recristalización (calizas y dolomías cristalinas).

Fig. 2-4. Clasificación de la porosidad según Choquette y Pray (1970).

Los poros no ligados a la fábrica son siempre secundarios y se deben, fundamentalmente, a procesos de diagénesis y de alteración. Se puede destacar, por su presencia en las rocas de la presente Tesis, tanto originarios como inducidos por la cristalización de sales:

- *Porosidad de fractura*: generalmente son el resultado de la deformación tectónica o del colapso de la disolución asociada a disoluciones de evaporitas y carbonatos.

De los poros ligados a la fábrica o no ligados a la fábrica se pueden destacar:

- *Poros tipo brecha*: son la continuación de los poros tipo fractura, en los que los fragmentos tienen su propia porosidad interpartícula.

2.6.3. Estructura del Sistema Poroso.

En la apartado anterior se ha expuesto la gran variedad de tipos de poros en función de su origen (Choquette y Pray, 1970). Sin embargo, para caracterizar el sistema poroso y modelizar las propiedades que dependen de él es necesario transformar la estructura heterogénea y compleja del sistema poroso en modelos simples. Se pueden destacar dos modelos: *empaquetamiento de esferas* y *tubos capilares* (Dullien, 1992).

Si se supone que una roca está compuesta de granos o partículas esféricas, se puede modelizar la porosidad, la morfología y el tamaño de los poros en función del tipo de empaquetamiento y del tamaño de las esferas. Este modelo se ha utilizado para simular permeabilidades en rocas y, en particular, en areniscas (Bourbié et al., 1987).

Sin embargo, el modelo más extendido para estudiar la estructura del sistema poroso se basa en suponer que éste está constituido por un conjunto de tubos capilares. Así, diferentes técnicas de caracterización del sistema poroso, como la porosimetría de mercurio o adsorción de gases, etc., están basadas en este modelo. También existen modelos de movimiento de fluidos, como la permeabilidad o la capilaridad que están basados en dicha suposición.

Este modelo puede ser reconstruido suponiendo la unión en serie de varios tubos capilares de diferentes tamaños, distinguiendo y definiendo dos tipos de poros: poros tipo *throat* o *cuello de botella*, y poros tipo los *chamber*. Esta visión simple del sistema poroso se basa en un conjunto de ambos tipos de poros, de forma que los *chamber* están situados entre los *throat* (Fig. 2-5). De esta forma las propiedades de flujo están controladas por los poros tipo *throat*, mientras que los *chamber* definen la porosidad (Doyen, 1988; Etris et al., 1988; Dullien, 1992). El modelo de tubos capilares permite explicar la porosidad atrapada en porosimetría de mercurio, o los procesos de histéresis observados en adsorción de nitrógeno o condensación capilar. Este hecho se expondrá detalladamente en la descripción de cada técnica (Capítulo 3).

Esta visión del sistema poroso se va a utilizar ampliamente en la presente Tesis porque permite entender diferentes procesos que ocurren en las rocas, como la evaporación, la presión capilar en los poros, la presión de cristalización de las sales, etc.

Los poros tipo *throat* se cuantifican con porosimetría de mercurio, mientras que los tipo *chamber* con el tratamiento de imágenes obtenidas con el microscopio petrográfico y con el microscopio electrónico (Fig. 2-6). Esto hace que ambas técnicas, que se describirán detalladamente en el Capitulo 3, sean complementarias e independientes.

Debido a que las rocas son materiales heterogéneos y complejos, es conveniente obtener un parámetro efectivo microscópico que defina una determinada propiedad macroscópica de la roca. Por ejemplo, el valor del radio medio del poro es

un parámetro microscópico que puede definir una propiedad macroscópica como la permeabilidad y el secado de la roca.

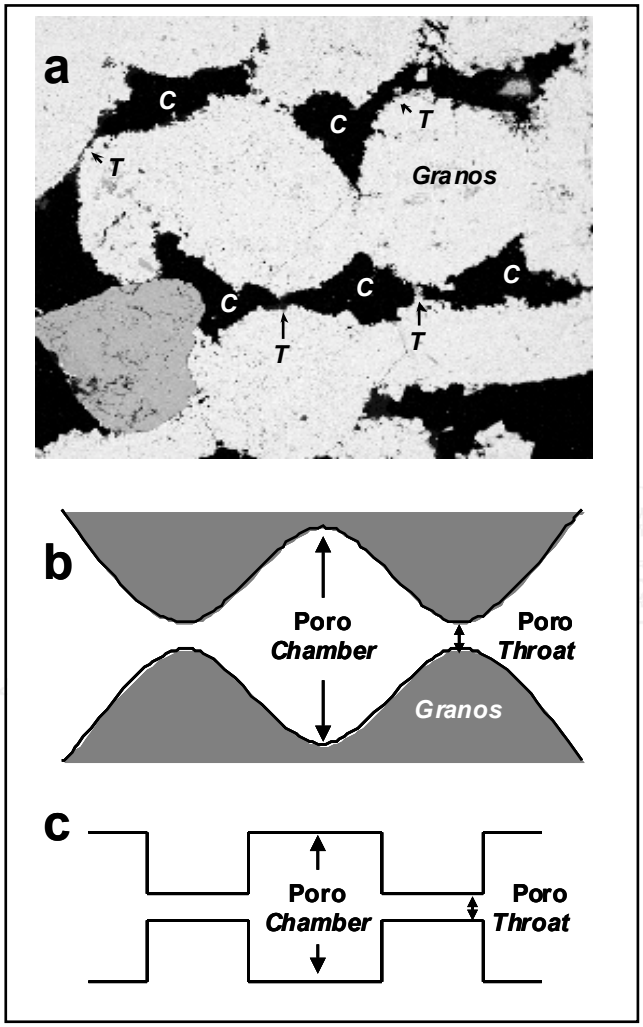


Fig. 2-5. Simplificación del sistema poroso de una roca utilizada en la presente Tesis (BR-4) (a) con el modelo de tubos capilares (b y c). *C*: poro tipo *chamber*; *T*: poro tipo *throat*.

Existen modelos matemáticos que permiten la obtención de parámetros efectivos más precisos. Por ejemplo, la aproximación del medio efectivo (EMA) (Kirkpatrick, 1973) ha sido aplicada para predecir la conductividad eléctrica e hidráulica, la permeabilidad en rocas (Doyen, 1988; Schlueter, 1995) y la capilaridad en rocas porosas (Benavente et al., 2002). Este modelo (EMA) obtiene un valor efectivo de conductividad hidráulica en función de la coordinación de los poros (topología) y la distribución de tamaños de poros.

En la bibliografía también se pueden encontrar otros modelos más complejos, como la teoría probabilística de percolación que se usa para predecir propiedades elásticas y de transporte de las rocas altamente heterogéneas (Guéguen y Palciauskas, 1994).

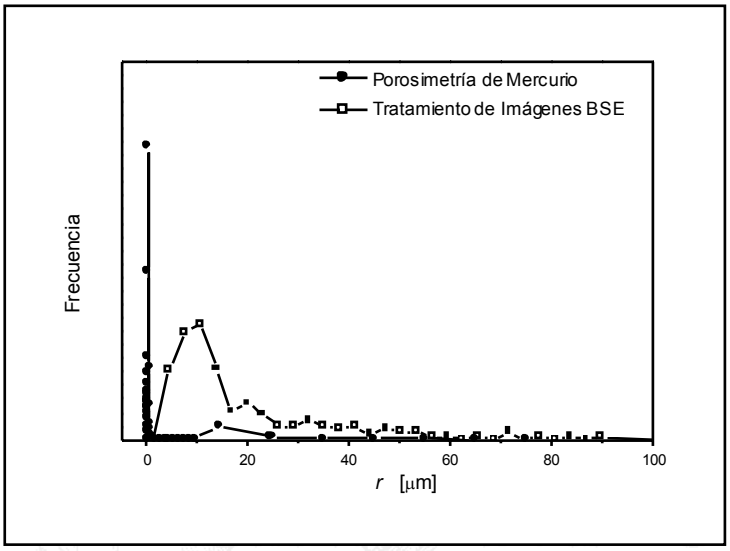


Fig. 2-6. Distribución de tamaños de poros tipo *throat*, obtenida con porosimetría de mercurio, y tipo *chamber*, obtenida con tratamiento de imágenes BSE, de una roca utilizada en la presente Tesis (BC-1).

2.6.4. Tamaño del Poro. Clasificación.

Otro parámetro importante que condiciona la durabilidad de los materiales pétreos es el tamaño del poro, el cual se puede cuantificar por su radio o diámetro. El tamaño de los poros es un factor terminante en el comportamiento hídrico de la roca debido a que va a condicionar la entrada y movilidad de los agentes contaminantes en su interior. Además, diferentes mecanismos relacionados con el deterioro de las rocas porosas de construcción dependen fuertemente del tamaño del poro, como la evaporación-condensación o presión de cristalización.

El tamaño de los poros generalmente se define conjuntamente con la distribución de tamaños de poros. Cada método de determinación de distribución de tamaños de poros define un tamaño de poro en función del modelo en que se basa. El procedimiento general usado para la obtención de la distribución de tamaños de poros consiste en la medida de algún parámetro físico que dependa del tamaño del poro. Por

ejemplo, la porosimetría de mercurio estudia la distribución volumétrica de los poros en función de la presión impuesta al mercurio. El tamaño del poro (radio o diámetro de poro) se calcula a partir de esta presión por la ecuación de Laplace y usando el modelo de estructura del sistema poroso de tubos capilares (apartado 2.6.3). En particular, mediante las técnicas que se basan en la medida de volumen acumulado, como la porosimetría de mercurio, condensación capilar o adsorción de nitrógeno, la distribución de tamaños de poros se puede calcular a partir de la derivada de la curva acumulada. En el Capítulo 3 se explicarán detalladamente las diferentes técnicas que permiten caracterizar el sistema poroso.

Diversos autores han realizado clasificaciones tratando de agrupar los tipos de poros según su tamaño. Generalmente los límites entre cada grupo, aunque parezcan arbitrarios, suelen deberse a límites específicos de una técnica o campo de estudio, o bien a propiedades químicas y físicas de la roca o de los fluidos que se mueven en su interior (Rodríguez Navarro y Sebastián, 1994; Rodríguez Navarro, 1998).

Choquette y Pray (1970) distinguen entre:

- *Macroporos (o megaporos):* poros que tienen un radio mayor de 4 mm.

- *Mesoporos:* poros que tienen un radio de poro que varía entre 4 mm y 60 μm.

- *Microporos:* poros que tienen un radio menor de 60 μm.

Por otro lado, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), basándose en las características de las isotermas de adsorción de gases, establece los siguientes límites (Gregg y Sing, 1982; Rouquerol et al., 1994):

- *Macroporos*: poros que tienen un diámetro mayor de 50 nm (0.05 μm).

- *Mesoporos*: poros que tienen un diámetro de poro que varía entre 50 nm y 2 nm.

- *Microporos*: poros que tienen un diámetro menor de 2 nm (0.002 μm).

Atendiendo a la movilidad del agua a través del sistema poroso se puede clasificar de la siguiente forma (Fort, 1996a):

- *Megaporos*: poros que tienen un diámetro mayor que 100 μm.

- *Macroporos*: poros que tienen un diámetro de poro que varía entre 1 y 100 μm.

- *Microporos*: poros que tienen un diámetro de poro que varía entre 0.01 y 1 μm.

- *Ultraporos*: poros que tienen un diámetro menor de 0.01 μm.

En los estudios de degradación de materiales pétreos está muy extendido el término macroporos para aquellos poros que tienen un radio superior a 7.5 μm y microporos para intervalos inferiores (Ordaz y Esbert, 1985).

También se puede clasificar el tipo de poros según el tipo de fuerza que controla la movilidad del agua en el interior de la roca (Fort, 1996b; Benavente et al., 1999). En el apartado 2.7 se estudiarán detalladamente los diferentes mecanismos de movimiento del agua. En general, en cualquier roca porosa, el movimiento del agua por capilaridad es el más importante produciéndose principalmente en el intervalo 0.1-100 μm (apartado 2.7). Debido a la importancia de la capilaridad en la presente Tesis, se va a utilizar el término de *porosidad capilar* al intervalo 0.1-100 μm.

Basándose en los límites establecidos por la microscopía óptica, se establece la siguiente clasificación (Russell, 1927):

- *Macroporos*: poros que tienen un radio mayor de 2.5 μm.
- *Microporos*: poros que tienen un radio menor de 2.5 μm.

Además en las rocas utilizadas en la presente Tesis, se han observado dos conjuntos de rocas que tienen un comportamiento diferente en sus propiedades hídricas. El límite entre estos conjuntos tiene un valor cercano de radio medio tipo *throat* de *2.5* μm. Por lo tanto, en la presente Tesis, se considerará el límite entre rocas *macroporosas* y *microporosas* para un valor de radio medio tipo *throat* de 2.5 μm

2.6.5. Superficie Específica.

La superficie específica juega un papel muy importante en una gran variedad de procesos que ocurren en la rocas porosas, como la disolución de los granos de la roca, adsorción de gases, intercambio iónico, carga superficial, etc. y, en general, en los procesos de transporte de fluidos en la roca (Dullien, 1992; Langmuir, 1997, Lasaga, 1998). La medida de la superficie específica de la roca proporciona información del área expuesta a los agentes degradantes externos y, por lo tanto, es un parámetro importante en el entendimiento de la durabilidad de las rocas porosas.

El área superficial se obtiene habitualmente por adsorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio. Los valores obtenidos en cada técnica dependen de su rango de aplicabilidad. Así por ejemplo, el cálculo del área superficial con adsorción de nitrógeno comprende un intervalo de tamaño de poros mayores de 0.00015 μm,

mientras que la porosimetría de mercurio abarca desde 0.002 a 100 μm. Debido a que los poros de menor tamaño contribuyen en mayor medida al área superficial, los valores obtenidos con adsorción de nitrógeno son mayores que los obtenidos con porosimetría de mercurio (Gregg y Sing, 1982).

En el Capítulo 3 se explicará detalladamente la obtención del área superficial con estas técnicas.

2.6.6. Morfología del Poro.

A lo largo de este apartado se ha mostrado la gran variedad de tipos de poros que presentan las rocas carbonáticas (Fig. 2-4). La medida de la morfología que presentan estos tipos de poros es muy compleja y, por lo tanto, es necesario definir modelos simples que permitan cuantificarla. Así, es posible cuantificar la morfología del poro mediante la *teoría de Fractales*. Esta teoría fue planteada por Mandelbrot (1982) y utilizada ampliamente en Ciencias de la Tierra, como en el estudio de la porosidad, topología, dinámica de terremotos, etc. (Barton y La Point, 1995).

Para que un fenómeno tenga un comportamiento fractal debe cumplirse que exista una relación potencial entre la propiedad y la escala, así como que se observe esta relación a diferentes escalas. El parámetro que cuantifica el comportamiento fractal es la dimensión fractal, *DF*, la cual oscila entre las dos dimensiones euclídeas, es decir, $3 \geq DF \geq 2$. La dimensión fractal puede ser obtenida con porosimetría de mercurio (ej: Tam et al., 1991; Verrecchia, 1995), con análisis de imágenes (ej: Schlueter et al., 1997; Mossotti y Eldeeb, 1992), y/o con absorción de gases (ej: Meng, 1994; Rouquerol, et al., 1994).

Aunque la información del sistema poroso con porosimetría de mercurio está basada en la ecuación de Washburn y, por lo tanto, en la suposición de que los poros tienen forma cilíndrica, el comportamiento fractal con porosimetría de mercurio se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$\frac{dV(r)}{dr} \propto r^{DE-DF}, \qquad (2\text{-}58)$$

donde *V* es el volumen acumulado, *r* el radio del poro, *DF* es la dimensión fractal y *DE* es la dimensión euclídea (*DE* = 2). Por lo tanto, para obtener la dimensión fractal es necesario representar el logaritmo del volumen acumulativo (propiedad) versus del logaritmo del radio (escala) (Fig. 2-7). Esta representación produce una línea recta en

la zona fractal (auto-similar) y otra no-lineal que corresponde a la zona euclídea (Meng, 1994).

El cálculo de la dimensión fractal con el análisis de imágenes se obtiene de la relación entre el área, *A*, y el perímetro, *L*:

$$L = \varepsilon^{DF} A^{DF/2}, \tag{2-59}$$

donde ε es una constante que depende de la longitud de medida del objeto y *DF* la dimensión fractal (Schlueter et al., 1997). Por lo tanto, representando log *A* versus log *L* se puede calcular la dimensión fractal de la pendiente de la recta.

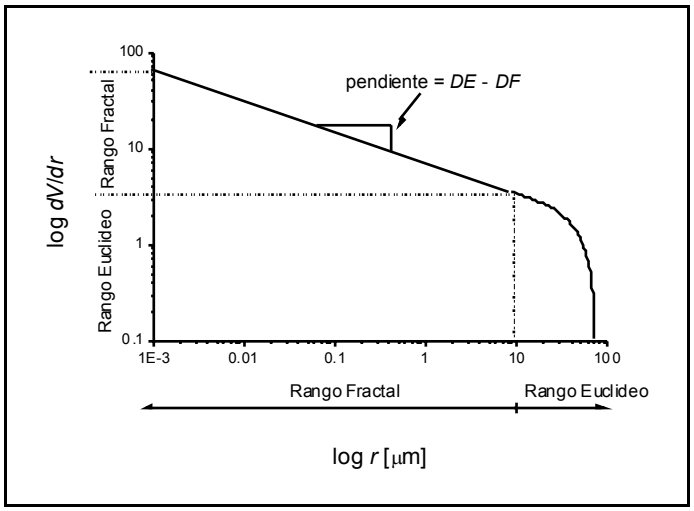


Fig. 2-7. Obtención de la dimensión fractal con porosimetría de mercurio.
DE: dimensión euclídea; DF: dimensión fractal.

Existen otros parámetros que cuantifican la morfología del poro que están basados en la relación entre el área, *A*, y el perímetro, *L*. Así, por ejemplo, se puede definir la *redondez*, δ, como:

$$\delta = \frac{L}{\sqrt{4\pi A}}, \tag{2-60}$$

donde δ es igual a 1 para el caso de una sección circular y tiende a infinito cuanto más irregular es (Anselmetti et al., 1998). También, este factor de forma se puede expresar como:

$$\delta = \frac{4\pi A}{L^2}, \tag{2-61}$$

donde δ toma el valor de la unidad para el caso de una sección circular y tiende a 0 cuanto más irregular es (Benavente et al., 2002).

2.7. Balance de Agua en Rocas Porosas. Comportamiento Hídrico.

El agua es uno de los agentes de deterioro más importantes de los materiales pétreos. Por un lado, la cantidad de agua en el interior de la roca va a condicionar fuertemente la degradación química (disolución, precipitación, hidrólisis, oxidación, etc.); física (presión de cristalización de sales y del hielo, hinchamiento de arcillas (esmectitas), etc.); y biológica, e incluso disminuye las propiedades mecánicas de la roca (apartado 2.8). Por otro lado, el movimiento del agua, tanto en estado líquido como vapor, define la cantidad de agua en la roca en equilibrio con el ambiente, y es uno de los mecanismos más importantes de movimiento de contaminantes (iones, aerosoles, etc.) en el interior de la roca. Por lo tanto, el conocimiento del balance de agua en el interior de la roca es básico para entender y predecir la durabilidad del material.

La cantidad máxima de agua en el interior de la roca está determinada por su porosidad conectada siempre que se desprecie el agua que puedan albergar fases hidratadas o algunas arcillas presentes en la roca. Esta porosidad es independiente del sistema poroso de la roca y del tipo de movimiento del fluido en su interior (Fort, 1996b).

Experimentalmente se observa que el grado de saturación de agua de la roca depende fundamentalmente de su sistema poroso, de la resistencia que opone ésta al movimiento del agua (en estado vapor y líquido), de la composición química de la disolución residual en la roca y de las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa (Vos, 1976; Alonso et al., 1987; Künzel, 1995; Fort, 1996b; Winkler, 1997).

2.7.1. Movimiento del Agua en Rocas Porosas: Capilaridad.

En estado líquido, el movimiento del agua está controlado por diferentes fuerzas según el tamaño de los poros por los que discurre (Fort, 1996b). Se pueden destacar como mecanismos de movimiento del agua la adsorción, la capilaridad y la gravedad.

El movimiento del agua por adsorción se produce a partir de la formación de una película de agua (adsorbida) sobre la superficie del poro. En estas condiciones, se

produce la difusión superficial de las moléculas de agua inducida por la humedad relativa. Este mecanismo se produce conjuntamente con el movimiento capilar y el de gravedad, siendo cuantitativamente importante en poros de menor tamaño donde el movimiento por capilaridad está restringido y el gravitacional se puede despreciar (Künzel, 1995).

El movimiento del agua por gravedad, a presión atmosférica estándar, se produce en todos los poros de la roca debido a su propia masa. Este mecanismo es más significativo cuanto mayor sea el tamaño del poro, ya que las fuerzas capilares se dan con menor intensidad y aumenta el peso de la columna de agua que está en dicho poro.

El transporte de agua por capilaridad es el mecanismo más importante de movimiento del agua en rocas porosas. Cuando un líquido está en contacto con un tubo capilar de radio *r*, tiende a ascender a través de él por la tensión interfacial liquido-vapor, σ_{SV}. Así debido a la presencia de esta interfase, existe una diferencia de presión dentro y fuera del líquido, ΔP, definida por la ecuación de Laplace como:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{SV}}{r} . \qquad (2\text{-}40)$$

Debido a que la presión dentro del líquido es menor que fuera, éste tiende a subir hasta que alcanza el equilibrio hidrostático, es decir, cuando el peso por unidad de área del capilar es igual a la presión capilar. De lo expuesto anteriormente se deduce que la altura, *h*, que alcanza el menisco de agua en un capilar de radio *r* es:

$$h = \frac{2\sigma_{SV}}{\rho g r} , \qquad (2\text{-}62)$$

donde *g* es la aceleración de la gravedad, ρ es la densidad del fluido (ej: Atkins, 1991). Esta conocida expresión se conoce como la ecuación de Jurin.

Experimentalmente, se ha comprobado que el movimiento capilar se produce principalmente en poros de un tamaño mayor de 0.1 μm (Winkler, 1997). El límite superior está condicionado por la masa de la columna de agua. Aplicando la ecuación de Jurin se obtiene que la altura capilar para un radio de poro de 100 μm es 1.5 mm. Por lo tanto, a partir de este tamaño, el movimiento por capilaridad se puede despreciar y el mecanismo más importante es el gravitacional.

La cinética de imbibición o movimiento capilar en medios porosos, fue abordada por primera vez por Washburn (1921). Así, el movimiento del menisco en el capilar, $y(t)$, con el tiempo, t, se rige con la siguiente ecuación:

$$y(t) = \sqrt{\frac{r\sigma_{SV}\cos\theta}{2\eta}t}\ , \tag{2-63}$$

donde θ es el ángulo de contacto entre la superficie del poro y el fluido (se considera que el fluido moja completamente, por lo que θ = 0º), η es su viscosidad y r es el tamaño del capilar.

En esta ecuación, el sistema poroso se representa con el modelo de tubos capilares paralelos (apartado 2.6.3), en el que todos ellos tienen el mismo tamaño. Sin embargo, cuando las predicciones de este modelo se comparan con datos experimentales, el radio de los capilares es de varios órdenes de magnitud menor que los tamaños de los radios que presenta la roca (Dullien et al., 1977; Hammecker et al., 1993). Para resolver el problema del movimiento por capilaridad se han desarrollado varios modelos teóricos basados en la ecuación de Washburn y utilizando diferentes geometrías de los poros (Dullien et al., 1977; Hammecker et al., 1993; Hammecker and Jeannette, 1994; Leventis et al., 2000). En todos estos modelos se ha supuesto que el movimiento del fluido se produce en una dimensión.

A partir de Ec. (2-63) se deduce que la variación de la altura del menisco, *y(t)*, y la de la masa de agua, *m(t)*, en un capilar son proporcionales a la raíz cuadrada del tiempo, es decir:

$$y(t) = \sqrt{\frac{r\sigma_{SV}\cos\theta}{2\eta}t} = B\sqrt{t}\ , \tag{2-64}$$

$$m(t) = \pi\rho r^2\sqrt{\frac{r\sigma_{SV}\cos\theta}{2\eta}t} = A\sqrt{t}\ , \tag{2-65}$$

donde B es el coeficiente cinético de altura y A el coeficiente cinético de masa. Estos coeficientes están definidos para un capilar cilíndrico de radio r (Hammecker et al., 1993; Benavente et al., 2002).

Para poder caracterizar el comportamiento hídrico de las rocas, estas relaciones se extrapolan a la variación de la altura del frente capilar y masa de la roca. Desde el punto de vista experimental, el coeficiente cinético de altura, B, en rocas porosas es relativamente fácil de medir. Sin embargo, para obtener el coeficiente cinético de

masa, *A*, sería necesario medir la masa de un poro dentro de la roca. Debido a la imposibilidad de la obtención experimental de esta medida, se sustituye por la medida de la cinética de absorción de masa del agua de la roca, *M(t)*, por unidad de superficie, *S*, como:

$$\frac{M(t)}{S} = C\sqrt{t}\,, \tag{2-66}$$

donde *C* se denomina coeficiente de absorción capilar. Este parámetro es esencialmente equivalente a la sortividad en física de suelos y es proporcional a la raíz cuadrada de la permeabilidad, *k*, es decir, $C \propto \sqrt{k}$ (Zimmerman y Bodvarsson, 1991).

Es necesario mencionar que la permeabilidad es un parámetro de gran importancia para la cuantificación de la movilidad de fluidos en medios porosos y, por lo tanto, el comportamiento hídrico de las rocas. Como se comentó anteriormente, el coeficiente de absorción capilar está relacionado con la permeabilidad por lo que ambos parámetros proporcionan una información paralela (nacen de la misma ecuación: Hagen - Poiseulle).

El coeficiente de absorción capilar, *C*, se puede relacionar con el sistema poroso y con las propiedades del fluido como:

$$C = P\rho\sqrt{\frac{\delta r \sigma_{SV}\cos\theta}{2\tau\eta}}\,, \tag{2-67}$$

donde *P* es la porosidad de la roca, τ es la tortuosidad, δ es el factor de forma del poro (se define como la relación entre el radio del poro no circular respecto al que tendría si fuera circular, Ec. (2-61)) y *r* es el radio efectivo de la roca (Benavente et al., 2002). El tamaño del poro efectivo de esta ecuación se puede obtener considerando los poros tipo *throat* y aplicando modelos efectivos. Debido al carácter mono-dimensional del movimiento del agua por capilaridad en rocas se puede aplicar la teoría del medio efectivo (*EMA*) y obtener el radio efectivo que define dicho proceso en la roca. Por lo tanto, el valor que se obtiene del radio efectivo tiene carácter estadístico y contiene información de la topología del transporte capilar.

La tortuosidad es un parámetro que corrige la orientación de los poros, por lo que ésta se puede derivar considerando que los tubos cilíndricos están orientados al azar en tres dimensiones. Si el eje del tubo capilar, *y*, forma un ángulo Θ con respecto a la vertical, entonces el valor medio de la componente *y* se puede expresar por $\langle\cos^2\Theta\rangle$. El valor medio del coseno de este ángulo está relacionado con la tortuosidad por

$\tau = \left\langle \cos^2 \Theta \right\rangle^{-1}$ y se puede considerar 3 debido al carácter aleatorio que presenta la orientación de los poros con respecto a la vertical (Doyen, 1988; Dulline,, 1992, Schlueter, 1995).

Generalmente la absorción de agua por la roca es más rápida en los primeros momentos de contacto del sólido poroso con el agua, en los que se produce una entrada del agua por capilaridad y una expulsión del aire desde los poros al exterior de la roca. Cuando la roca se satura por capilaridad se produce una absorción lenta que corresponde al llenado de los poros más pequeños. De la primera parte de la curva se obtiene el coeficiente de absorción capilar y de la segunda la porosidad capilar. El cálculo de ambos parámetros se estudiará en detalle en el apartado 3.3.1.

Por lo tanto, estudiando el comportamiento capilar de una roca se puede entender su durabilidad. Por un lado, la obtención de la porosidad proporciona el dato de la cantidad de agua que puede albergar la roca. Así, cuanto mayor sea la porosidad, menor será su durabilidad.

Por otro lado, el coeficiente de absorción capilar es un parámetro que contiene un gran contenido de información acerca del sistema poroso y, por lo tanto, de su susceptibilidad al deterioro. Según muestra Ec. (2-67), un valor bajo de C puede deberse a un radio efectivo tipo *throat* pequeño, una forma del poro muy irregular (no circular) y una tortuosidad alta. En particular, el tamaño del poro efectivo es el parámetro más importante e interesante para poder entender la durabilidad de la roca. Experimentalmente está ampliamente demostrado que cuanto menor es el tamaño del poro, más susceptible es la roca a la degradación por los diferentes mecanismos (presión de cristalización de sales, ciclos de humedad-sequedad, etc.).

Por otro lado, el valor de *C* es una medida indirecta de la resistencia del material al transporte del agua por capilaridad. Este hecho es fundamental porque dicho movimiento está estrechamente relacionado con el proceso de secado y, por lo tanto, con el grado de saturación de la roca.

2.7.2. Desorción Libre de Agua: Secado.

En el apartado 2.4 se abordó el problema de la evaporación-condensación en un poro mediante la ecuación de Kelvin. Sin embargo el proceso la evaporación-condensación en rocas no sólo depende de la presencia de una interfase aire-agua-superficie del poro (ecuación de Kelvin), sino también de los procesos de transporte que se dan en

la roca. Si la roca está completamente seca, el vapor de agua difunde hacia el interior del material, en función de la humedad relativa del aire (Fort, 1996b). La resistencia que opone el sistema poroso al movimiento del vapor de agua a través de la roca se puede cuantificar con el coeficiente de resistencia a la difusión del vapor (Vos, 1976; Künzel, 1995). Cuando se produce la condensación, el movimiento del agua en la roca se da simultáneamente en fase líquido y vapor.

En el proceso de secado de la roca es importante el movimiento del agua, tanto en fase líquida como vapor, desde el interior al exterior de la roca. En este proceso se pueden distinguir básicamente dos etapas.

En la primera etapa del secado se produce una pérdida de agua constante de forma lineal con el tiempo y corresponde al secado en la parte superficial de la roca. El aporte de agua se produce desde el interior de la roca a su superficie por el movimiento capilar de la disolución (Hammecker, 1995). Al final de esta etapa, el aporte de agua va disminuyendo hasta que se alcanza el *contenido de humedad crítica* en el interior del medio poroso. Por lo tanto, la segunda etapa del proceso de secado presenta una velocidad menor, debido a que sólo se produce la difusión del vapor del agua desde el interior de la roca hacia el exterior (Scherer, 1990). Así, la pérdida de agua no es completa debido a que existe un contenido permanente crítico de humedad en equilibrio con las condiciones ambientales. Las curvas de secado se representan como el contenido de agua, o pérdida de agua, por unidad de superficie frente al tiempo. En este tipo de representación se pueden distinguir claramente ambas etapas, separadas por el denominado *tiempo de inflexión* o *crítico*, t_i (Künzel, 1995; Hoffmann et al., 1996). En el apartado 3.3.2 se estudiará a partir de datos experimentales la forma de las curvas de secado.

El balance de agua en la roca puede ser considerado como un factor clave en el entendimiento de la durabilidad de las rocas de construcción. Éste depende de la fuerza iónica de la salmuera, las propiedades del sistema poroso de la roca y las condiciones de secado (velocidad del viento, temperatura y humedad relativa). Así, al final de la primera etapa de secado de la roca, el menisco se mueve desde la superficie hacia el interior de la roca hasta alcanzar la posición de equilibrio (o posición de contenido crítico de humedad). Durante el secado, la salmuera se concentrará y, por lo tanto, precipitarán minerales en la zona de mayor contenido en humedad.

Además de esta precipitación, se puede producir otro tipo de procesos de degradación como la disolución de los diferentes granos que constituyen la roca,

hidrólisis, oxidaciones, etc., que disminuyen la vida útil de la roca. Éstos, en general, producen un deterioro despreciable si la roca está siempre saturada en agua. Si existen variaciones de evaporación-condesación y/o un fuerte movimiento del agua en la roca, intensificándose el lixiviado, el deterioro de la roca por este tipo de procesos puede aumentar considerablemente (Fort, 1996b).

2.8. Fuerzas Cohesivas. Propiedades Mecánicas.

El comportamiento de los materiales pétreos a la acción de una carga, tanto de conjunto (ej: ensayos mecánicos) como de forma puntual (ej: presión de cristalización), está limitado por las fuerzas cohesivas entre las partículas y las discontinuidades (porosidad) que constituyen la roca.

La caracterización de las propiedades mecánicas se puede abordar desde el punto de vista estático y dinámico. Esta caracterización es una tarea básica para poder evaluar la durabilidad mecánica de la roca cuando se utilice como material de construcción. Además, debido a las presiones de cristalización de sales tan elevadas que puede sufrir una roca de construcción porosa, es de esperar que su resistencia mecánica sea un parámetro importante, no sólo para su durabilidad mecánica, sino para su durabilidad frente a la cristalización de las sales.

A lo largo de este apartado se van a exponer brevemente los principios de la resistencia mecánica de las rocas con diferentes técnicas y así poder evaluar su relación con la acción mecánica de cristalización.

2.8.1. Propiedades Elásticas de las Rocas.

El entendimiento de las propiedades mecánicas incluye el comportamiento elástico de las mismas, que puede ser abordado estática y dinámicamente.

La caracterización elástica estática se basa en aplicar simplemente la ley de Hooke a una roca bajo tracción o bajo compresión (ej: Callister, 1995; Pávlov y Jojlov 1992; Guégen y Palciauskas, 1994; Tiab y Donaldson, 1996; Bell, 2000). La conocida ley de Hooke se expresa como:

$$\sigma = E\,\varepsilon, \tag{2-68}$$

donde σ es la tensión a la que se somete a la roca, ε es la deformación referida a la longitud inicial *($\Delta L/L_0$)* y *E* es el módulo de Young, que es una medida de la resistencia a la deformación elástica de la roca. Por ejemplo, si una roca cilíndrica de longitud L_0 se somete bajo compresión paralela al eje *x*, entonces la roca disminuirá su longitud en el eje *x* un valor de ΔL, y su diámetro inicial d_0 de la roca, aumentará su valor Δd.

Se puede definir la relación entre la deformación axial (en este ejemplo *x*) y la lateral o transversal (en este ejemplo *y* y *z*) como

$$\nu = \frac{\varepsilon_{lat}}{\varepsilon_{ax}} = \frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{\Delta d / d_0}{\Delta L / L_0}. \tag{2-69}$$

Esta relación se conoce como coeficiente de Poisson, ν. Otra constante elástica importante es el módulo de conjunto, *K*, que se define como la relación entre la variación de presión hidrostática (tensión), Δp, y la deformación volumétrica que se produce en la roca por dicha variación de presión, es decir:

$$K = \frac{\Delta p}{\Delta v / v_0}, \tag{2-70}$$

donde Δv es el cambio del volumen y v_0 el volumen original de roca. El módulo de conjunto es la inversa a la compresibilidad de la roca, χ, es decir: $\chi = K^{-1}$.

La resistencia de la roca a un esfuerzo de cizalla se cuantifica con el módulo rigidez, *G*, como:

$$G = \frac{\sigma_{xy}}{2\varepsilon_{xy}}. \tag{2-71}$$

En la Tabla 2-1 se recoge la relación entre las constantes elásticas.

Es interesante resaltar que el coeficiente de Poisson varía entre 0 y 0.5. El límite superior 0.5 corresponde a un fluido donde *G* y *E* tienden a 0 (Guégen y Palciauskas, 1994).

Para la obtención de las medidas dinámicas se utiliza la técnica de propagación de ondas ultrasónicas. En el siguiente punto (2.8.2) se expondrá detalladamente la interacción de las ondas *P* y *S* con la roca. Así, para obtener la velocidad de propagación de una onda de compresión, v_p, que viaja a lo largo del eje *x*, se tienen que tener en cuenta:

- El vector desplazamiento de la onda es $u_x(x,t) = e^{i(kx-wt)}$.

- La deformación asociada a la compresión de la onda es $\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}$, y por lo tanto, cualquier otra deformación producida en el material, ε_{ij} será cero.
- La ecuación de equilibrio dinámico como (Landau y Lifshitz, 1969):

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = \rho_{bulk} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}, \tag{2-72}$$

donde ρ_{bulk} es la densidad de *bulk* o de conjunto de la roca. Ésta se define como la relación entre la masa de la roca y su volumen de la roca, incluyendo la parte sólida y los poros.

- La deformación total que puede sufrir la roca (no necesariamente sólo por la onda P) se puede expresar como:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} - \nu \frac{\sigma_{yy}}{E} - \nu \frac{\sigma_{zz}}{E} \quad \Rightarrow \quad E\varepsilon_{xx} = \sigma_{xx} - \nu\left(\sigma_{yy} + \sigma_{yy}\right). \tag{2-73}$$

De lo expuesto anteriormente se deduce que:

$$v_P = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho_{bulk}}}. \tag{2-74}$$

Tabla 2-1. Relaciones entre las constantes elásticas *K*, *G*, *E* y ν.

Constante elástica	*K, G*	*E,* ν
K	K	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$
G	G	$\frac{E}{2(1+\nu)}$
E	$\frac{9KG}{3K+G}$	E
ν	$\frac{3K-2G}{2(3K+G)}$	ν

Por otro lado, la propagación de las ondas transversales *S* se puede relacionar con las características elásticas de la roca considerando que:

- El vector desplazamiento de la onda es $u_y(x,t) = e^{i(kx-wt)}$.

- La deformación de la roca asociada a la onda es $\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2}\frac{\partial u_y}{\partial x}$.

- La ecuación de equilibrio dinámico como (Landau y Lifshitz, 1969):

$$\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} = \rho_{bulk}\frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2}. \tag{2-75}$$

De lo expuesto anteriormente, y recordando que $G = \sigma_{xy}/2\varepsilon_{xy}$, se deduce que:

$$v_S = \sqrt{\frac{G}{\rho_{bulk}}} = \sqrt{\frac{E}{\rho_{bulk}}\frac{1}{2(1+\nu)}}. \tag{2-76}$$

Las constantes elásticas en general, y el módulo de Young en particular, se pueden determinar experimentalmente usando ensayos de tracción y/o compresión (deformación estática); o por medio de la propagación de pulsos elásticos (deformación dinámica). El módulo de Young estático de las rocas es, en general, menor que el módulo dinámico debido a que las rocas presentan discontinuidades (poros). El módulo determinado por tracción difiere del determinado por compresión por la misma causa (Guégen y Palciauskas, 1994).

Para poder entender la relación entre las constantes elásticas obtenidas con diferentes técnicas y la resistencia mecánica a la presión de cristalización, se va a abordar en primer lugar la caracterización dinámica y posteriormente la estática.

2.8.2. Propiedades Elásticas Dinámicas de las Rocas. Propagación de Ondas Ultrasónicas.

La técnica de ultrasonidos ha sido ampliamente usada en ensayos de laboratorio, tanto para la caracterización de los materiales procedentes de la cantera, colocados en obra o monumentos, etc.; como para la evaluación de ensayos de durabilidad, estado de deterioro del material, penetración de productos de consolidación, etc. Además, debido al carácter no destructivo resulta extremadamente útil para estos usos y, en particular, para la evaluación in situ de los materiales empleados en el patrimonio arquitectónico.

En la presente Tesis, los ultrasonidos se han utilizado principalmente para caracterizar la resistencia mecánica de las rocas y, en particular, para evaluar la resistencia de los materiales a la cristalización de las sales.

Las ondas ultrasónicas se propagan desplazando las partículas de su posición de equilibrio por la aplicación de una fuerza externa. Este desplazamiento induce otros en partículas vecinas, lo que permite la propagación de la onda. Las ecuaciones que rigen dicho movimiento se plantearon brevemente en el apartado anterior. Así, para poder caracterizar y evaluar una roca se estudian básicamente las ondas longitudinales y las transversales.

Las ondas longitudinales son aquellas en las que la vibración de las partículas se realiza en la dirección paralela al avance de la onda. Se conocen también como primarias (*P*) ya que son las que se reciben en primer lugar al presentar una mayor velocidad de propagación. También se las denomina de compresión debido a que su avance provoca zonas de compresión (concentración de partículas) y zonas de descompresión. Esta característica implica que este tipo de ondas sólo se puedan propagar a través de sólidos y fluidos.

Las ondas transversales son aquellas en las que la vibración de las partículas se hace en la dirección perpendicular de la onda. También se las denomina secundarias (*S*) porque se reciben después de las longitudinales. Debido a que estas ondas están polarizadas en la dirección de propagación provocan esfuerzos de cizalla, lo que sólo les permite transmitirse en sólidos. Los líquidos y gases tienen un módulo de elasticidad transversal igual a cero, es decir, no poseen fuerzas internas capaces de restablecer a su posición de equilibrio las partículas desplazadas (Montoto, 1996).

Las velocidades sónicas en rocas utilizadas en la presente Tesis (sedimentarias) presentan valores menores y menos definidos que en rocas metamórficas o ígneas. Ambas características se deben principalmente a la alta porosidad y los bajos valores de los parámetros elásticos que presentan sus componentes. Esto hace que la caracterización petrográfica de este tipo de rocas sea un elemento necesario en la interpretación de los resultados, ya que la propagación de las ondas va a depender tanto de la composición mineralógica de la matriz de la roca, como de la consolidación y cementación, y de la porosidad, morfología y contenido de los poros o discontinuidades (Schön, 1996).

La velocidad de propagación no es igual para todos los minerales, por lo que la velocidad en la roca está controlada por las propiedades elásticas de los minerales

que la constituyen, la cantidad de estos compuestos, los contactos entre ellos, el grado de cementación, las orientaciones preferenciales, su anisotropía (bandeados), etc. Así por ejemplo, la velocidad longitudinal, v_P, para la calcita es 6.5 km/s; para el cuarzo es 6.05 km/s; para la dolomita 7.37 km/s; y para los feldespatos varían entre 5.5 y 6.5 km/s (Christensen,1990).

Por otro lado, la presencia de minerales de la arcilla reduce significativamente las velocidades de propagación y el módulo elástico. Esto se debe a que la velocidad de las ondas a través de las arcillas es menor que en el cuarzo o carbonatos (calcita, dolomita, etc.). Además, la compresibilidad de los minerales de la arcilla es mayor que la del cuarzo o carbonatos, lo que hace que la dependencia de la presión en la velocidad de propagación aumente. Debido a que las propiedades de las arcillas dependen fuertemente del contenido de agua, la respuesta de las señales de las ondas ultrasónicas varía en gran medida con el grado de saturación de agua (Schön, 1996).

Otro parámetro que influye fuertemente en la propagación de las ondas es la presencia de poros y fisuras. Existe una relación inversa entre la porosidad y la velocidad ya que la onda sufre una elevada atenuación al pasar de una fase sólida a aire o líquido (en función del grado de saturación de agua del material). Esta influencia es más importante sobre las ondas *P* que sobre *S* (Montoto, 1996).

Los factores extrínsecos más importantes en el comportamiento de la señal en la roca son la presión, la temperatura y el contenido en humedad. Debido a que las rocas de la presente Tesis son muy porosas y que son utilizadas como rocas de construcción, el contenido en humedad va a ser el parámetro extrínseco más importante en la caracterización mecánica de las rocas.

La influencia de la humedad es mucho más marcada para las ondas *P* debido a la diferencia entre la compresibilidad del aire y del agua. En general, la velocidad de las ondas *P* aumenta, principalmente, con la presencia de disoluciones en los poros debido que la compresibilidad del agua es mayor que la del aire. Por el contrario, las ondas *S* sólo se propagan a través del armazón mineral de la roca y, por ello, su velocidad permanece casi constante, independientemente del grado de saturación (Schön, 1996). También se ha observado que en algunas rocas altamente porosas, las velocidades sónicas pueden ser menores cuando están saturadas. Esto puede ser explicado con la teoría de propagación de ondas elásticas en medios saturados de Biot (Valdeon, et al., 1996).

Las diferentes características elásticas de los minerales, su orientación y tamaño, provocan reflexiones, "scattering", absorción y la disipación de la energía en los bordes entre granos y discontinuidades. Todas estas variables disminuyen la señal recibida por el transductor. Una correcta elección de la frecuencia del transductor puede solventar la atenuación de la señal (Krautkrämer y Krautkrämer, 1969). Así, si la señal llega muy atenuada se deben elegir transductores de menor frecuencia. La elección de la frecuencia del transductor depende de la longitud de la probeta, del tipo de estudio que se quiera realizar (detección de fisuras, etc., o medida de velocidades sónicas de bloques de cantería) y de la atenuación de la señal por la propia roca.

De lo expuesto anteriormente se deduce que las principales desventajas de los ultrasonidos con respecto a los ensayos mecánicos estáticos, son la influencia de la humedad en v_P, y la fuerte dependencia de los valores de v_P y v_S con la composición mineralógica.

Como se comentará en el siguiente punto (2.8.3), la presencia de humedad en las rocas afecta a sus propiedades mecánicas, disminuyendo su resistencia conforme aumenta el contenido de humedad (Tiab y Donaldson, 1996; Bell, 2000). Sin embargo, las v_P aumentan con la presencia de agua y, por lo tanto, se produce un aumento del módulo de Young dinámico. En otras palabras, un aumento de agua en la roca mejoraría sus propiedades mecánicas, hecho que es, en general, falso en este tipo de rocas. Es más, los ensayos de algunas normas de flexión y compresión (Capítulo 3) se realizan con las probetas saturadas porque las propiedades mecánicas disminuyen con el contenido del agua, dando de esta forma un valor por defecto y más real del estado de la roca colocada en el monumento.

Por otro lado, debido a la gran dependencia de las propiedades mineralógicas y petrológicas sobre las características elásticas del material y su repuesta a las ondas sónicas, cabe esperar que los ultrasonidos no sean buenos estimadores de la cohesión o resistencia del material cuando se comparan diferentes rocas entre sí.

Sin embargo, el uso de los ultrasonidos tiene infinidad de ventajas con respecto a los ensayos estáticos. La principal ventaja es su carácter no destructivo, lo que permite realizar infinitas medidas y experimentos sin destruir la roca. Además, permite realizar medidas in situ en los propios edificios, sin necesidad de extraer un testigo. En particular, son buenos estimadores para comparar una misma roca con diferentes grados de alteración. Este hecho ha sido ampliamente utilizado en el campo de

estudio de la degradación y conservación del patrimonio (ej: Zezza, 1990; Montoto et al., 1991; Rodríguez Navarro, 1998; Sebastián et al., 1999).

2.8.3. Propiedades Elásticas Estáticas de las Rocas. Fuerzas de Cohesión y Rotura del material.

En un material, la rotura simple es la separación de un cuerpo en dos o más piezas en respuesta a una tensión aplicada estática (es decir, constante o que cambia lentamente con el tiempo) y a temperaturas que son relativamente bajas en comparación con la temperatura de fusión del material. La resistencia a la rotura de un material sólido es función de las fuerzas cohesivas que existen entre los átomos que lo constituyen (Guéguen y Palciauskas, 1994; Callister, 1995).

Las fuerzas cohesivas de un monocristal dependen del tipo de enlace entre los átomos y su estructura atómica. Sobre esta base, la resistencia cohesiva teórica de un sólido elástico frágil ha sido estimada y es aproximadamente igual a $E/100$, donde E es el módulo de Young.

Sin embargo, la resistencia a la fractura experimental de la mayoría de los materiales normalmente es entre 10 y 1000 veces menor que el valor teórico (Pávlov y Jojlov, 1992). A. A. Griffith (1920) propuso que la diferencia entre la resistencia teórica y la resistencia a la rotura observada podía ser explicada por la presencia de grietas microscópicas, que siempre existen en condiciones normales en la superficie y en el interior de una pieza de material. Así, cualquier proceso de fractura está compuesto por dos etapas en respuesta a una tensión aplicada: la formación y la propagación de una grieta. Durante la propagación de una grieta se produce lo que se denomina liberación de energía de formación elástica, es decir, parte de la energía que es almacenada en el material cuando es deformado elásticamente. El modo de fractura depende en gran medida del mecanismo de propagación de la grieta (Guéguen y Palciauskas, 1994).

Estos defectos van en detrimento de la resistencia a la rotura debido a que la tensión aplicada puede ser amplificada o concentrada en la punta del defecto, en un grado que depende de la orientación de la grieta y de su geometría. Debido a la capacidad para amplificar una tensión aplicada, estos defectos se denominan, en ocasiones, concentradores de tensiones (Callister, 1995).

La porosidad, tanto la abierta como la cerrada, va a condicionar fuertemente las propiedades mecánicas del material pétreo. Cualquier porosidad tendrá un efecto negativo en las propiedades elásticas y en la resistencia del material. Por ejemplo, en materiales cerámicos, se ha observado que el módulo de elasticidad E disminuye con la fracción de volumen de porosidad, P, de acuerdo con:

$$E = E_0 (1 - 1.9P + 0.9P^2), \qquad (2\text{-}77)$$

donde E_0 es el módulo de elasticidad del material no poroso (Kendall, 1984; Callister, 1995). Para rocas la variación del módulo de elasticidad con la porosidad no se rige por esta ecuación, pero sí tiene una dependencia similar.

Por lo tanto, la porosidad es desfavorable para la resistencia a la rotura de un material por dos razones básicas: los poros reducen el área de la sección, mecánicamente útil, a través de la cual se aplica la carga; y porque actúan como concentradores de tensiones (modelo de tensiones alrededor de un poro).

La rotura en los materiales se puede producir mediante rotura dúctil y rotura frágil. La clasificación está basada en la capacidad del material para experimentar deformación plástica. Los materiales dúctiles exhiben normalmente deformación plástica sustancial con muy alta absorción de energía antes de la fractura. Por otro lado, en la rotura frágil existe normalmente poca o ninguna deformación plástica con poca absorción de energía en el proceso de rotura. La rotura de los materiales pétreos que se estudian en la presente Tesis va a ser frágil.

La resistencia a la rotura en rocas se puede abordar básicamente con ensayos de compresión y de tracción. Como se comentó anteriormente, la caracterización de las propiedades mecánicas con estas técnicas depende fuertemente de las discontinuidades, tanto en número como en forma y longitud. También se estudiará la resistencia a flexión como una medida indirecta de la resistencia a la tracción.

a. Resistencia a Compresión.

Para que se produzca una fractura bajo compresión tiene que haber una alta densidad de fracturas. Existen dos situaciones extremas en las que una roca se rompe por compresión: fragmentación y fractura.

La fragmentación ocurre cuando la nucleación de la fractura es homogénea y no hay interacción entre fracturas. Por otro lado, la interacción y anisotropía del material

producen una concentración local de fracturas microscópicas que se unen formando una fractura macroscópica. Este segundo caso es el más habitual debido a la anisotropía de las rocas. La fragmentación ocurre en circunstancias particulares, como en una explosión, debido a que produce una nucleación homogénea de fracturas o en rocas altamente porosas donde las concentraciones de tensiones existen en toda la roca, etc. (Guégen y Palciauskas, 1994).

b. Resistencia a Tracción Directa.

En materiales dúctiles, después de iniciarse la deformación plástica, la tensión necesaria para continuar la deformación aumenta hasta un máximo y después disminuye hasta que finalmente se produce la fractura. Este máximo se denomina *resistencia a la tracción*. Esto corresponde a la tensión máxima que puede soportar un material a tracción; si esta tensión es aplicada y mantenida, se producirá la rotura (Callister, 1995).

Sin embargo en el caso de materiales frágiles como son las rocas de esta Tesis, para las que no existe deformación plástica, la resistencia a la tracción y el módulo de rotura son iguales. Usualmente el comportamiento tensión-deformación de los materiales frágiles no se describe mediante el ensayo de tracción debido a dos razones. En primer lugar, es difícil preparar y ensayar probetas a tracción con la geometría requerida; en segundo lugar, existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y de compresión. Por consiguiente, con frecuencia se emplean diferentes ensayos que miden indirectamente la resistencia a tracción de las rocas, como el *ensayo de flexión*.

c. Resistencia a Flexión.

En el ensayo de *flexión o flexo-tracción* una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular, es flexionada por la acción de un momento flector. En el punto de aplicación de la carga la zona superior está sometida a compresión, mientras que la zona inferior está sometida a tracción (Fig. 2-8) (Coca y Rosique, 1992). Entre ambas, hay una capa que no experimenta compresión, tracción ni variación de longitud; ésta se denomina capa neutra (Pisarenko et al., 1979). La tensión se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento flector y el momento de inercia de la sección. En Fig. 2-8 también se puede observar cómo varían las tensiones internas a lo largo de

una sección vertical. En la parte superior la tensión es de compresión ($\sigma < 0$) y en la zona inferior es de tracción ($\sigma > 0$); en la zona neutra $\sigma = 0$.

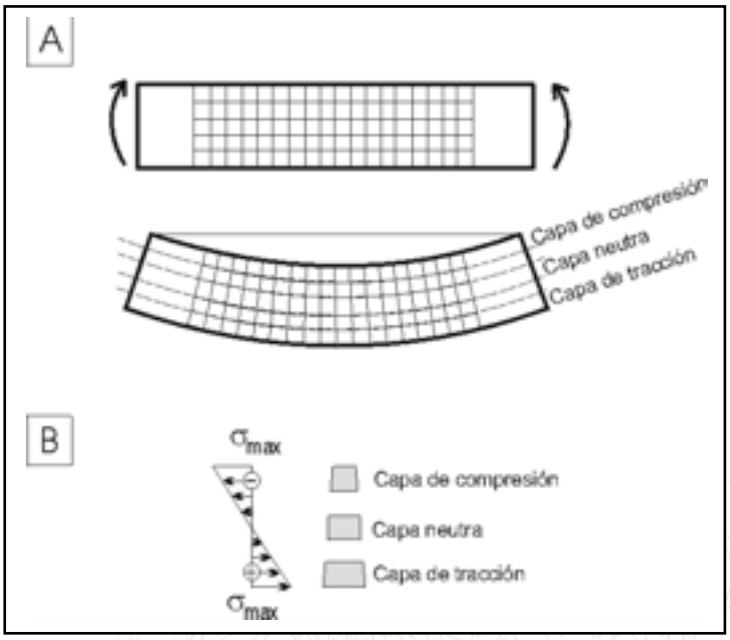


Fig. 2-8. Variación de esfuerzos de compresión y tracción a lo largo de la sección transversal de la probeta.

La tensión máxima, o tensión a la fractura en este ensayo de flexión, se denomina resistencia a la flexión o módulo de rotura, σ_F. Ésta es una propiedad mecánica importante para los materiales pétreos. Debido a que durante la flexión una probeta está sometida tanto a esfuerzos de tracción como de compresión, la magnitud de la resistencia a flexión es mayor que la resistencia a tracción (Callister, 1995).

La medida de la resistencia a la flexión se puede obtener a partir de dos tipos de ensayos: *ensayos de tres* (Fig. 2-9a) y *cuatro puntos* (Fig. 2-9b). Cuando se aplica una carga *p* a la probeta, los apoyos tienen una reacción de sentido opuesto denominada reacción de apoyo. Esta carga *p*, hace que a lo largo de la probeta se produzcan fuerzas verticales que causarán la rotura mecánica del material. A estas fuerzas verticales se las denomina esfuerzos cortantes *Q*. El movimiento de flexión debido a la acción de una carga genera un momento flector, *M*, a lo largo de la probeta definido por la carga y la distancia desde el origen (apoyo A). Estas tres variables que definen el sistema se comportan de distinta forma según el ensayo de flexión (Fig. 2-10).

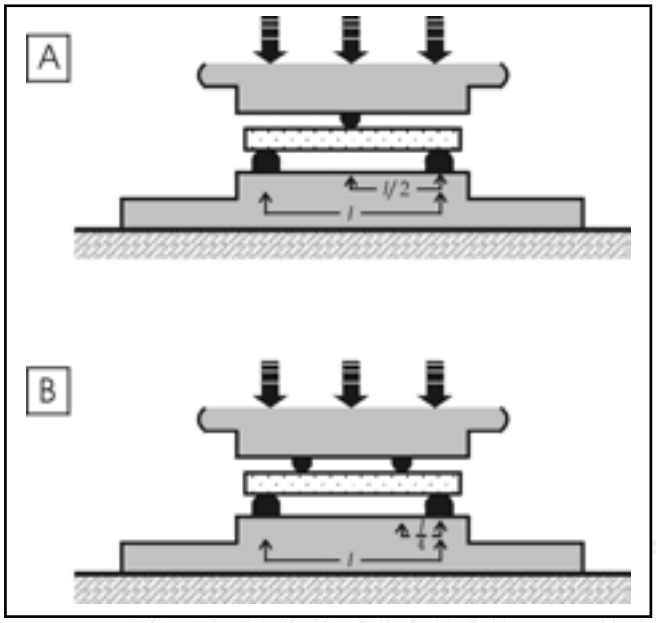


Fig. 2-9. Ensayo de tres puntos (a) y de cuatro puntos (b).

Se puede destacar la diferencia entre la distribución de los esfuerzos cortantes y la distribución del momento flector. Estas distribuciones hacen que, en el ensayo de tres puntos, la sección desfavorable para la rotura sea puntual (coincidiendo con el punto sobre el que se ejerce la carga *p*), mientras que en el ensayo de cuatro puntos, la sección desfavorable para la rotura es el intervalo $l/4 \leq z \leq 3l/4$.

Si se trabajara con materiales homogéneos, los resultados obtenidos serían reproducibles. El problema aparece cuando el material no es homogéneo, como es el caso de los materiales pétreos. Las rocas, debido a su naturaleza heterogénea intrínseca, al sistema poroso, a las pequeñas fracturas que se producen al trabajar el material (corte, pulido, etc.), hacen que la superficie sea muy heterogénea, y con una alta variedad y número de concentradores de tensiones. Por ejemplo, una porosidad del 10 % puede disminuir resistencia a la flexión en un 50 %. Experimentalmente, se ha demostrado, para materiales cerámicos, que la resistencia máxima a la flexión, σ_F, disminuye exponencialmente con la porosidad, *P*, como:

$$\sigma_F = \sigma_{0,F}\, e^{-nP}, \qquad (2\text{-}78)$$

donde $\sigma_{0,F}$ es la resistencia máxima a la flexión de un material sin porosidad y *n* es una constante experimental (Kendall, 1984; Callister, 1995).

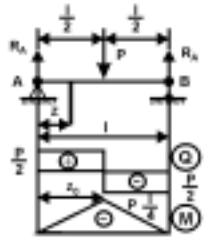
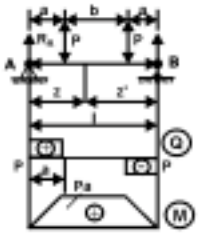
	ENSAYO DE 3 PUNTOS	ENSAYO DE 4 PUNTOS
Esquema		
Reacciones de apoyo	$R_A = R_B = \frac{P}{2}$	$R_A = R_B = P$
Fuerza cortante Q	$0 \le z \le \frac{l}{2}$ $Q = \frac{P}{2}$ $\frac{l}{2} \le z \le l$ $Q = -\frac{P}{2}$	$0 \le z \le a$ $Q = P$ $a \le z \le l-a$ $Q = 0$ $l-a \le z \le l$ $Q = -P$
Momento flector M	$0 \le z \le \frac{l}{2}$ $M = P\frac{z}{2}$ $\frac{l}{2} \le z \le l$ $M = \frac{P}{2}(l-z)$	$0 \le z \le a$ $M = Pz$ $a \le z \le l-a$ $M = Pa$ $l-a \le z \le l$ $M = P(l-z)$
Coordenadas sec. peligrosa z_p y momento máximo $M_{máx}$	$z_p = a$ $M_{máx} = \frac{Pl}{4}$	$a \le z_p \le l-a$ $M_{máx} = Pa$

Fig. 2-10. Resumen de las reacciones de apoyo, R, fuerzas cortantes, Q, momento flector, M, y de las coordenadas de peligrosidad para los ensayos de flexión de tres y cuatro puntos.

Debido a que el ensayo de tres puntos concentra la sección desfavorable en un punto y el ensayo de cuatro puntos la concentra en una sección lineal, los valores de la rotura a flexión con tres puntos son mayores y más dispersos que los obtenidos con el ensayo de cuatro puntos. Así, cuanto más lejos del punto de apoyo se produzca la fractura en el ensayo de tres puntos, mayor será la carga que se tendrá que aplicar al material para que se produzca dicha rotura. Además, la localización aleatoria (aunque siempre cercana al punto de apoyo) de la fractura produce una fuerte dispersión de los valores de rotura a flexión (esta dispersión se ha observado en diferentes trabajos: Blasi et al., 1998; Ordóñez y Bernabéu, 1998; etc. La medida de la rotura a flexión con

cuatro puntos es el ensayo más idóneo para obtener la resistencia a flexo-tracción en rocas. Por esta razón, en la presente Tesis se va a utilizar el ensayo de cuatro puntos para la obtención de los valores de rotura a flexión de los materiales pétreos.

En la presente Tesis, la rotura a compresión y la rotura flexión se han utilizado principalmente para caracterizar la resistencia mecánica de las rocas y, en particular, para evaluar la resistencia de los materiales a la cristalización de las sales. De lo expuesto anteriormente se deduce que las principales desventajas de estas técnicas son su fuerte dependencia de la porosidad, y su carácter destructivo, si se comparan con los ultrasonidos.

La resistencia mecánica de las rocas disminuye fuertemente con la presencia de agua (Tiab y Donaldson, 1996; Bell, 2000). Este hecho también se refleja en los valores obtenidos con técnicas estáticas siendo ésta la ventaja más importante que presentan con respecto a las dinámicas.

En el Capítulo 8 se evaluará la influencia que tiene la resistencia mecánica sobre la durabilidad frente a la cristalización de sales haciendo un estudio comparativo entre las diferentes técnicas.

2.9. Durabilidad de las Rocas Porosas de Construcción.

2.9.1. Definición.

La durabilidad de las rocas es la medida de su capacidad para resistir y mantener su tamaño original, forma, propiedades mecánicas y aspecto estético a lo largo del tiempo (Bell, 1993).

La durabilidad de una roca está afectada por *factores intrínsecos y factores extrínsecos*. Los factores intrínsecos se deben a la propia roca, como la mineralogía, la cohesión del material, la porosidad, tamaño y morfología de los poros, la naturaleza de las fases cementantes que rellenan los poros, etc. Por otro lado, los factores extrínsecos se deben a las condiciones climáticas y a los agentes contaminantes, tales como las aguas capilares concentradas en sales solubles, gases atmosféricos, “sprays” marinos y la acción macro y microbiológica.

La degradación de los materiales pétreos se producen de diversas formas, como la formación de pátinas, eflorescencias y subeflorescencias, costras, escamas,

deposiciones superficiales, ampollas, picaduras, desplacados, etc., o la disgregación granular, alveolización, fisuración, arenización, etc. (Esbert, et al., 1997)

La durabilidad de una roca está estrechamente relacionada con el balance del agua en su interior. Éste depende principalmente del sistema poroso del material, de la naturaleza de la salmuera y de las condiciones ambientales que llevan asociadas ciclos de temperatura y humedad relativa (apartado 2.7). La presencia de estas disoluciones salinas favorece diferentes procesos de alteración meteórica tales como la disolución del material, la adsorción de gases contaminantes, la presión de cristalización, etc. (Bell, 1993; Winkler, 1997; Rodríguez Navarro y Doehne, 1999; Benavente et al., 2001a). En particular, la cristalización de las sales es uno de los mecanismos de degradación más importantes y agresivos que una roca de construcción porosa puede sufrir.

La cristalización de las sales puede producir un cambio en el sistema poroso de la roca y una pérdida de coherencia entre los granos y la pasta y, por lo tanto, las propiedades petrofísicas de la roca pueden disminuir considerablemente. Además, los ciclos de disolución-cristalización de las sales producen un deterioro superficial visible y una pérdida de masa de la roca. Está pérdida de masa es un parámetro ampliamente utilizado para estimar la durabilidad de las rocas porosas frente a la cristalización de las sales.

2.9.2. Estimación de la Durabilidad.

La estimación de la durabilidad de las rocas es una tarea extremadamente importante para su buena utilización como material de construcción. La durabilidad de una roca depende de la ubicación del edificio y de su colocación en el mismo (propiedades extrínsecas) y de sus propias características (propiedades intrínsecas). Por ello, estimados los diferentes mecanismos de degradación que puede sufrir una roca, se puede valorar cual es la más adecuada para una ubicación determinada en un edificio.

La estimación de la durabilidad de las rocas se puede abordar, básicamente, con tres metodologías: *métodos directos, ensayos acelerados y teóricamente*.

a. Métodos directos. Observación a Tiempo Real.

Los *métodos directos* se basan en la observación a tiempo real de una roca expuesta a la intemperie, o bien, estudiando esas rocas colocadas en algún tipo de construcción (como iglesias, estatuas, etc.).

La estimación de la durabilidad con esta metodología es la más precisa y realista. Sin embargo, requiere un tiempo de estudio considerablemente largo. Por ello, este tipo de ensayos sólo se realiza puntualmente, sustituyéndose y/o compaginándose por los métodos acelerados de laboratorio.

b. Métodos Indirectos. Ensayos Acelerados.

Los ensayos *acelerados* simulan los procesos de alteración en condiciones extremas, como por ejemplo, los ciclos de humedad-sequedad, hielo-deshielo y cristalización de sales, y otros más específicos como atmósferas controladas y ciclos térmicos (Esbert et al., 1997).

Por ejemplo, en los ciclos de hielo-deshielo, las rocas se saturan en agua a temperatura ambiente, y se someten a ciclos de congelación (-15 ºC durante 8 horas) y descongelación (sumergidas en agua a temperatura ambiente durante 16 horas).

Por otro lado, los ensayos de cristalización de sales utilizan salmueras concentradas (sulfato sódico, 14 %) y se basan en ciclos de inmersión (temperatura ambiente, 4 horas), secado (60 ºC, 16 horas) y enfriamiento (temperatura ambiente, 4 horas) (Esbert et al., 1997). Estas condiciones corresponden a la norma UNE-EN (12370), la cual se utilizará en el Capítulo 8. Sin embargo, existe una gran cantidad de ensayos de durabilidad frente a las sales, tanto normalizados como no normalizados, los cuales se diferencian en el tamaño de la muestra, la salmuera, su concentración, temperatura de los ciclos, humedad relativa y número de ciclos (Sperling y Cooke, 1985; Richardson, 1991; Jefferson, 1993; Goudie, 1993; Goudie y Viles, 1995; Ordóñez et al., 1997, Goudie, 1999; Benavente et al., 2001a). En la mayoría de los ensayos, las rocas se introducen en la salmuera por inmersión.

Para cuantificar la durabilidad de las rocas después de estos ensayos se calcula *el tanto por ciento de pérdida de masa de la roca*, ΔM_R [%]. También se puede complementar la evaluación de estos ensayos con descripciones de las patologías

observadas, aparición de grietas y/o fisuras, variación de las propiedades petrofísicas (resistencia a la flexión, velocidades sónicas, color, etc.).

c. Estimadores Teóricos de Durabilidad.

Los estimadores teóricos de durabilidad se basan en ecuaciones sencillas que dependen de las propiedades de las rocas que condicionan su durabilidad. Estas ecuaciones pueden tener una forma sencilla, como por ejemplo la porosidad abierta, o menos inmediata, como el estimador dimensional de durabilidad que se obtienen a partir de la distribución de tamaños de poros. Básicamente se pueden destacar los estimadores que dependen de las propiedades mecánicas y del sistema poroso.

Los estimadores que dependen de las propiedades mecánicas no son propiamente estimadores teóricos. Por ejemplo, está extensamente establecido que cuanto mayor sea la resistencia a compresión o la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas, mayor será la durabilidad de la roca (ej: Zezza, 1990; Goudie, 1999).

Los estimadores que dependen del sistema poroso están más extendidos y desarrollados que los que dependen de las propiedades mecánicas. Son muchos los estimadores teóricos encontrados en la bibliografía que intentan predecir la durabilidad de las rocas porosas.

Así, Hirschavald (1908) define el *coeficiente de saturación, Cs*, como la relación entre el volumen de agua que absorbe un material, V_{abs} (o porosidad que contiene el agua absorbida, P_{abs}) y el volumen total, V_{tot} (o porosidad total, P), es decir,

$$C_S = \frac{V_{abs}}{V_{tot}} = \frac{P_{abs}}{P} . \qquad (2\text{-}79)$$

Es importante aclarar cómo se ha obtenido el volumen de agua absorbido. Así en algunos casos, por ejemplo en Richardson (1991) y Jefferson (1993), se obtiene el volumen de agua absorbido por capilaridad, mientras que en Moh'd et al., (1996) se considera el absorbido por inmersión. Dependiendo de la roca y, en particular, de la distribución de tamaños de poros, el valor del volumen de agua puede diferir de un ensayo a otro según el procedimiento utilizado. En la presente Tesis se ha utilizado la porosidad absorbida por capilaridad, $P(cap)$, para el cálculo del coeficiente de saturación (apartado 3.3.1).

Una roca que absorba una gran cantidad de agua es más susceptible al deterioro debido a que facilita diferentes procesos de degradación como la acción de las sales o del hielo-deshielo. Este hecho se ve reflejado en el coeficiente de saturación. Así cuanto mayor es el coeficiente de saturación menor será la durabilidad de la roca.

Richarson (1991) define el *factor de durabilidad, D*, como el producto del coeficiente de saturación al cuadrado y la porosidad total (conectada), es decir:

$$D = C_S^2 \cdot P. \tag{2-80}$$

Este estimador da mayor peso específico al fenómeno capilar que el coeficiente de saturación. Tanto Richarson (1991) como Bell (1993) han estudiado la relación entre la pérdida de peso de una roca por los ensayos de sales en seco (ΔM_R) con el coeficiente de saturación, obteniendo los siguientes resultados:

$$\Delta M_R\,[\%] = 3.19\,D - 9.60, \quad \text{(Richarson, 1991)} \tag{2-81}$$

$$\Delta M_R\,[\%] = 2.61\,D - 7.60. \quad \text{(Bell, 1993)} \tag{2-82}$$

Moh'd et al., (1996) definen un conjunto de estimadores teóricos obtenidos por la correlación de la pérdida de masa después de los ensayos de sales (ΔM_R) de 221 calizas porosas de Gran Bretaña con parámetros que dependen del sistema poroso.

Se puede destacar:

- Microporosidad, P_{micro} *[%]*: porcentaje de poros con un tamaño menor de 1 μm de radio.
- Microporosidad ajustada, P_{adj}: producto de la porosidad total por la microporosidad, es decir, $P_{adj} = P \cdot P_{micro}$.
- Otros estimadores: P^{Pmicro}, $P \cdot P_{micro} \cdot C_S$, $(P \cdot P_{micro})^{CS}$, $((P \cdot P_{micro})^{CS})^{0.5}$.

La mejor correlación encontrada entre el ΔM_R [%] y estos estimadores se obtienen con $((P \cdot P_{micro})^{CS})^{0.5}$, siendo el coeficiente de regresión lineal de 0.840.

Ordóñez et al., (1997), basándose en la relación entre la presión de cristalización y la distribución de tamaños de poros y la porosidad, definen el *estimador dimensional de durabilidad (DDE)* como

$$DDE\left(\mu m^{-1}\right) = \sum \frac{D_v(r_i)}{r_i} P_a\,, \tag{2-83}$$

donde D_v es la distribución para cada poro, r_i (cantidad de cada poro en tanto por uno) y P_a la porosidad abierta (en tanto por uno). La caracterización con porosimetría de

mercurio permite calcular la distribución de tamaños de poros tipo *throat* y la porosidad conectada. Además el uso en esta ecuación de la curva de distribución de la *porosidad abierta* y *porosidad atrapada* definen, respectivamente, los estimadores *DDE* y *DDEt*. Por lo tanto, este estimador teórico de durabilidad contiene una información completa del sistema poroso.

Para el cálculo de estos estimadores se utiliza el método de Rossi-Manaresi y Tucci (1989). Este método se basa en definir intervalos de tamaño de porosidad. Los intervalos propuestos son, en μm: <0.01; 0.01–0.1; 0.1–1; 1–10 y 10–100. Los valores centrales de estos intervalos obtenidos de la curva de distribución son, respectivamente, 0.00316, 0.0316, 0.316, 3.16 y 31.6 μm (Ordóñez et al., 1997).

En resumen, los métodos directos tienen la ventaja de reproducir mejor los fenómenos de alteración que sufren las rocas. Sin embargo, estos métodos son muy lentos.

Por otro lado, los ensayos acelerados de laboratorio permiten simular de forma rápida la respuesta de un material a un proceso de alteración. Sin embargo, estos ensayos pueden ser tan agresivos que no reproduzcan el proceso de alteración real. Además, este tipo de ensayos son laboriosos, aunque este inconveniente se puede minimizar utilizando cámaras climáticas que facilitan el trabajo al automatizar el ensayo.

Los estimadores teóricos son mucho más rápidos que los anteriores debido a que los parámetros que se requieren para su cálculo se obtienen habitualmente para la caracterización inicial del material. Sin embargo, no son muy precisos y reproducen peor la alteración del material. Esta discrepancia se debe a la propia definición del estimador teórico. Éstos se pueden definir por el ajuste matemático con valores de durabilidad obtenidos en diferentes ensayos (ej: Moh'd et al., 1996), por lo que puede llevar asociado un fuerte error al extrapolarse a otros materiales; también están en pocos procesos de deterioro sin tener en cuenta los restantes procesos que producen el deterioro global de la roca de construcción porosa (Ordóñez et al., 1998).

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 3

Técnicas y Métodos de Trabajo

Capítulo 3

Técnicas y Métodos de Trabajo

3.1. Petrografía y Mineralogía de las Rocas.

Dado el tipo de rocas utilizadas en la presente Tesis, el estudio de la petrografía y la mineralogía de las rocas se ha llevado a cavo principalmente con el microscopio óptico de polarización y con el microscopio electrónico de barrido. Además, esta caracterización ha sido contrastada con datos de DRX de la muestra total.

3.1.1. Microscopio Óptico de Polarización.

El microscopio óptico de polarización, también denominado microscopio petrográfico, permite, a partir de una lámina delgada, obtener información mineralógica, textural y del sistema poroso de la roca de forma sencilla y rápida.

El microscopio utilizado en la presente Tesis es un Axioscop Zeiss, del Laboratorio de Petrología Aplicada, el cual está equipado con una cámara digital Pixera que permite obtener imágenes con una resolución máxima de 1260 $\times$ 960 píxeles.

La función del microscopio petrográfico es suministrar la imagen aumentada por la combinación de dos tipos de lentes: el objetivo y el ocular. El Axioscop Zeiss lleva incorporados 4 objetivos (2.5$\times$, 5$\times$, 10$\times$ y 20$\times$).

La caracterización petrográfica se realiza sobre secciones o láminas delgadas, cuyo espesor es de 30 μm, se observa una sección bidimensional de los componentes de la roca. Para obtener la lámina delgada, se parte de un taco de la roca de un tamaño aproximado de 40 $\times$ 25 $\times$ 15 mm (pastilla), ésta se embute con una resina coloreada (anilina azul) en una cámara de vacío (Struers PdM). Una de las caras de la pastilla se pule y se pega a un porta de vidrio. Posteriormente, se corta parte de esta pastilla para proceder, mediante sucesivos abrasivos o mediante máquinas pulidoras, a obtener una lámina de 30 μm.

Una vez rebajada hasta este espesor se suele cubrir con un vidrio muy fino para que tenga una mayor durabilidad. Sin embargo, las láminas utilizadas en la presente Tesis no se han cubierto debido a que se van estudiar con el microscopio electrónico de barrido en modo retrodispersados (*BSE*).

Una herramienta fundamental del microscopio es el polarizador. Un polarizador es una placa polarizante o prisma Nícol que transmite la luz que vibra sólo en una dirección. Cuando los dos polares, analizador y polarizador, están en posición se dice que están cruzados, en esta posición si hay cristales isótopos o materiales amorfos no se ve luz.

Para identificar mejor distintos componentes con propiedades ópticas similares se pueden utilizar distintas tinciones, como por ejemplo el rojo de alizarina para diferenciar calcita y dolomita.

El estudio mineralógico y composicional de la roca pasa por reconocer los distintos minerales y partículas que forman la roca. Esto se hace teniendo en cuenta las propiedades ópticas de los distintos minerales y las características de los distintos componentes que pueden estar presentes (bioclastos, terrígenos, matriz, cementos, etc.). Las propiedades de mayor utilidad para la identificación de los distintos constituyentes son: color, relieve, exfoliación, birrefringencia, pleocroismo, presencia de maclas, tipo de extinción, etc.

La textura de la roca define el aspecto físico general de la misma, incluyendo los aspectos geométricos y las relaciones mutuas entre sus componentes. Propiedades texturales son el tamaño de los granos o cristales, su forma, ordenación, el tipo de contacto entre las distintas partículas, etc. La caracterización de la textura de la roca es fundamental en el entendimiento de la durabilidad de la roca porque va a incidir directamente en el tipo de porosidad, el tamaño y morfología de los poros, su grado de conexión, etc.; y por otro lado, en el grado de cementación de las rocas, que está estrechamente relacionado con sus propiedades mecánicas.

El límite de detección para el estudio del sistema poroso depende del tipo de microscopio utilizado (y cámara digital). Con el microscopio que se ha utilizado, los poros con un radio menor de 2.5 μm tienen una resolución insuficiente.

A partir de las imágenes obtenidas con el microscopio petrográfico se pueden cuantificar, con un software de tratamiento de imágenes, el sistema poroso y los diferentes minerales que constituyen la roca. Sin embargo, las imágenes tienen una resolución baja, en comparación con las imágenes de lámina delgada obtenidas en

modo *BSE*. Por ello, sólo se va a aplicarle tratamiento de imágenes a las obtenidas por el modo BSE.

En la presente Tesis, se va a utilizar el microscopio óptico de polarización para caracterizar petrográficamente las rocas y realizar un análisis semicuantitativo del número y tipo de porosidad de las muestras. Es interesante el estudio conjunto de la misma lámina delgada bajo microscopio petrográfico y bajo el microscopio electrónico de barrido en modo *BSE* para caracterizar de forma más completa la roca. Además de la caracterización de las rocas, el microscópico petrográfico ha sido utilizado para estudiar la evolución de la porosidad por la acción de la presión de cristalización de sales (Capítulo 7).

3.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido, *SEM* (scanning electron microscope) es una técnica ampliamente utilizada, fácil de utilizar e interpretar, de gran utilidad y casi indispensable para el estudio de las características texturales de las rocas, y en particular, de su sistema poroso. La gran profundidad de foco de este microscopio hace que se puedan observar rasgos muy pequeños e irregulares, los cuales no se pueden analizar bajo el microscopio óptico.

El microscopio electrónico utilizado en la presente Tesis es un JEOL modelo JSM-840, de los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante, y cuya amplificación máxima es de 300.000 aumentos. Consta de un dispositivo (pistola) que emite un haz de electrones a los que se aplica un voltaje que varía entre 2 y 30 KV. Cuando el haz choca con la superficie de la muestra algunos electrones son reflejados como retrodispersados, *BSE* (backscattered electrons) y otros se liberan como electrones secundarios de baja energía, *SE* (secundary electrons).

Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos por un contador de centelleo (colector) que emite un pulso de luz a la llegada del electrón. La luz emitida es reconvertida a una señal eléctrica y ampliada por el fotoamplificador, que pasa a un vídeo amplificador y posteriormente a la pantalla. Por lo tanto, se puede obtener dos tipos de imágenes: de electrones secundarios y de electrones retrodispersados.

Además de los dos tipos de imágenes que se pueden obtener (*SE* y *BSE*), el impacto del haz de electrones con la muestra genera rayos X que se pueden utilizar

para realizar microanálisis de los componentes de la roca. Cuando los electrones colisionan con los electrones de las capas más internas átomos de la muestra, los saltos electrónicos de los electrones de las capas más externas a las internas provoca una radiación de rayos *X* característica de los átomos irradiados. La radiación pasa por un detector y la señal resultante es dividida por un analizador multicanal. Este sistema que se conoce como *EDS* (energy dispersive system) compara las longitudes de onda o la energía de los rayos X con las que emiten los patrones de los distintos elementos. El elemento más ligero que se puede detectar con el JEOL-JSM-840 es el sodio (*Z*= 11). Por ello, el equipo dispone de un microanalizador con el que se puede evaluar (semicuantitativamente) la composición mineralógica y química de los componentes de la roca y de fases neoformadas.

El estudio microscopía con electrones secundarios (*SE*) permite caracterizar tridimensionalmente la textura de la roca, el tamaño de grano, la ordenación de los cristales, la forma de los distintos granos o cristales, el aspecto externo e interno que presentan, el tipo de porosidad, la morfología de los poros, etc. Además, permite evaluar la alteración de la roca mostrando, por ejemplo, procesos de disolución, alteración a otros minerales, y caracterización del hábito cristalino de fases neoformadas en los poros. Las muestras analizadas o estudiadas con este modo de trabajo se deben recubrir con un elemento conductor: oro o carbono. Para recubrir la muestra con estos elementos se usa un evaporarizador de alto vacío SDC 004 Balzers Union Liechtenstein.

Para obtener imágenes de electrones retrodispersados (*BSE*) de buena calidad y resolución, las superficies deben estar pulidas y recubiertas de carbono. Esto permite diferenciar la presencia de distintos elementos en función de su número atómico y, por tanto, permiten el reconocimiento de distintos minerales y los poros (aire o resina de impregnación) (Trewin, 1988; Krinsely et al., 1998). Estas características hacen que las imágenes BSE sean idóneas para su tratamiento y por consiguiente caracterización cuantitativa de las propiedades mineralógicas y texturales de la roca.

3.2. Caracterización del Sistema Poroso.

3.2.1. Porosimetría de mercurio.

La porosimetría de mercurio es una técnica sencilla y rápida, que se basa en el hecho de que el mercurio es un metal líquido que no moja, y por lo tanto, necesita que se

someta bajo presión para que penetre en el sistema poroso. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en poros cada vez más pequeños. La relación entre la presión ejercida sobre el mercurio, *p*, y el tamaño de los poros (radio, *r*) está regulada por la ecuación de Washburn (1921):

$$p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}, \qquad (3\text{-}1)$$

donde σ(480 erg·cm^{-2}) es la tensión superficial del mercurio y θ(130º) es el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie del poro. Esta ecuación supone que el poro tiene una geometría cilíndrica.

La caracterización del sistema poroso con esta técnica se basa en aumentar la presión de inyección y medir el volumen de mercurio que entra en la roca, de esta forma se obtiene la *curva de intrusión*. Por otro lado, llegado al punto máximo de presión y volumen de mercurio intruido en la roca, se decrece gradualmente la presión (para forzar la salida del mercurio), registrando la *curva de extrusión* (Fig. 3-1). La diferencia de volumen de los poros durante la curva de intrusión (entrada de mercurio en el material) y el ocupado durante la extrusión (salida de mercurio), para una misma presión, se debe a la dificultad que tiene el mercurio en abandonar los poros tipo *cuello de botella* o *throat*, y a la variación del ángulo de contacto del mercurio (Rodríguez García y García Ruiz, 1995). Este fenómeno, denominado *histéresis*, da una idea de la porosidad atrapada, la cual es muy importante en la retención de fluidos y, por lo tanto, en la alteración de la roca.

De esta técnica se puede obtener información del volumen de mercurio intruido y, por lo tanto, la porosidad conectada. Además, se puede calcular la distribución de tamaños de poros derivando la curva acumulada de intrusión con respecto al radio. Si se considera que el sistema poroso está formado por poros tipo *chamber* situados entre los poros tipos *throat* (apartado 2.6), la porosimetría de intrusión de mercurio proporciona principalmente información acerca de los poros tipo *throat*.

Debido a la relevancia de este tipo de poros en los fenómenos de transporte de fluidos en la roca y en su durabilidad, en la presente Tesis se va a utilizar la caracterización del sistema poroso principalmente con porosimetría de mercurio. El intervalo de radios de poros que se puede determinar a partir de esta técnica comprende desde 0.002 a 100 μm.

El área superficial, *S* [m^2/g], de todos los poros se puede obtener aplicando la siguiente ecuación:

$$S = \frac{1}{\sigma|\cos\theta|}\int_0^{V_{tot}} pdV\,, \qquad (3\text{-}2)$$

donde p es la presión a la que se intruye un incremento de volumen de mercurio dV, y V_{tot} es el volumen total intruido (Dullien, 1992).

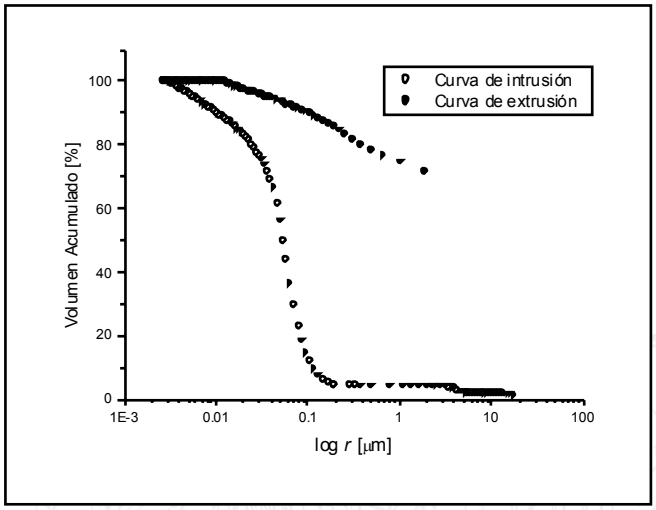


Fig. 3-1. Curvas de intrusión-extrusión de la roca BC-2.

En la apartado 2.6, se estudió que la porosimetría de mercurio también podía cuantificar la morfología del poro mediante la teoría de Fractales (Mandelbrot, 1982). Fig. 3-2 muestra dos ejemplos típicos de las rocas utilizadas en la presente Tesis: BC-3 y BR-5. De esta representación se puede concluir que los datos obtenidos de la dimensión fractal no son muy precisos para las rocas estudiadas y el equipo utilizado. Por ello, aunque la Teoría de Fractales es una teoría que se aplica ampliamente en el estudio del sistema poroso de las rocas, la obtención experimental de la dimensión fractal es muy compilada y difícil de interpretar, dando en ocasiones veces resultados incoherentes. Por lo tanto, en la presente Tesis no se ha caracterizado la morfología de los poros con esta metodología.

La mayor limitación de la porosimetría de mercurio se debe a la propia complejidad del sistema poroso de la gran mayoría de los sólidos naturales. En primer lugar, la técnica está basada en el modelo de tubos capilares (apartado 2.6), hecho que no se cumple en este tipo de rocas. En segundo lugar, la geometría de las conexiones entre poros de diferente dimensión (*throat* y *chamber*) provoca que los poros tipo *chamber* se caractericen incompletamente y, que los poros tipo *throat* (menor sección) se sobreestimen. Además, las presiones empleadas en el desarrollo

de un ensayo de porosimetría son tan elevadas que puede surgir la cuestión de si la estructura porosa natural puede ser dañada y modificada durante el mismo. Sin embargo, no hay que olvidar que el daño producido por la presión dependerá de la calidad del material.

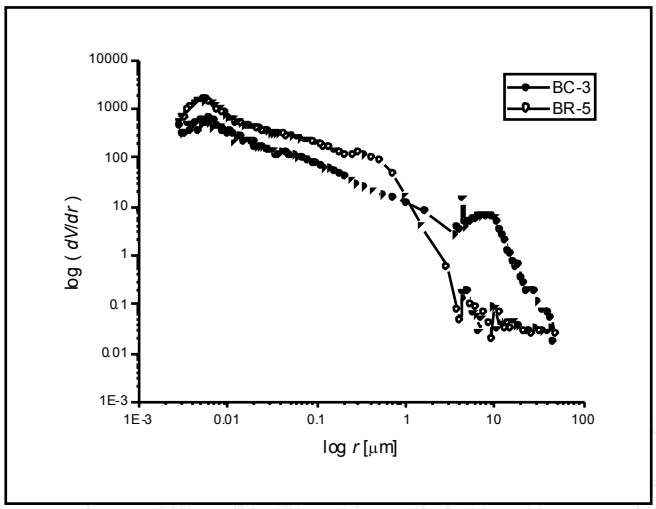


Fig. 3-2. Obtención de la dimensión fractal para las rocas BC-3 y BR-5.

Todas estas limitaciones, no significan que la utilización de esta técnica no sea adecuada para el estudio del sistema poroso. Por el contrario, es una técnica muy resolutiva siempre que se lleve a cabo combinada con otras técnicas adicionales que permitan obviar las limitaciones anteriormente señaladas.

El porosímetro que se ha utilizado para caracterizar el sistema poroso es un Autoscan-33, del Instituto de Geología Económica, CSIC-UCM. Los rangos de presión del equipo varían entre 0.003-414 MPa. Las probetas utilizadas tienen una geometría cilíndrica, con un tamaño de 8 mm de diámetro por 5 cm de longitud. Éstas deben estar limpias y secas antes de introducirse al portamuestras (penetrómetro).

Es necesario comentar que los datos obtenidos en la presente Tesis se han realizado trabajando en modo de intrusión; sin embrago, se usará el término de porosimetría de mercurio sin especificar que es de intrusión.

3.2.2. Tratamiento de imágenes BSE.

Las imágenes recogidas por el detector de *BSE* vienen dadas en escala de grises. El histograma de escala de grises está comprendido desde el 0, que corresponde al

negro, hasta el 255, que corresponde al blanco. Cada fase de la roca tiene asociado un valor de escala de grises en función de su peso atómico. Así, para pesos atómicos bajos, como el aire o las resinas, tiende un valor de cero (negro); mientras que para minerales con pesos atómicos altos, como por ejemplo óxidos de Fe, el valor de escala de grises tiende a 255 (blanco) (Krinsely et al., 1998). Por lo tanto, las imágenes de *BSE* proporcionan información del sistema poroso y de la mineralogía de la roca. Con respecto al sistema poroso, esta técnica caracteriza los poros tipo *chamber* (apartado 2.6). Esto hace que esta técnica sea complementaria a la porosimetría de mercurio, la cual resuelve los poros tipo *throat*. Por lo tanto ambas técnicas deberían ser independientes y complementarias.

De la caracterización del sistema poroso con esta técnica se puede obtener información de la porosidad (de imagen), calculada como el sumatorio del área de todos los poros dividido por el área de la imagen; la distribución de tamaños de poros (tipo *chamber*); y la forma del poro.

En el apartado 2.6, se ha estudiado la obtención de la forma del poro con imágenes *BSE* bajo diferentes modelos o ecuaciones. Así, se ha resaltado la aplicación de la Teoría de Fractales, como en el caso de la porosimetría de mercurio, para caracterizar la forma del poro. Sin embargo, los resultados son poco reproducibles cuando se cambia de una imagen a otra en las rocas utilizadas en esta Tesis y cuando se compara la dimensión fractal obtenida con porosimetría de mercurio.

En la presente Tesis se ha calculado la porosidad con esta metodología para compararla con otras técnicas, mientras que la distribución de tamaños de poro y el factor de forma se han evaluado para complementar la caracterización petrográfica de las rocas. El software utilizado en el tratamiento de imágenes es el UTHESCA ImageTool®(1995).

El sistema poroso se determina binarizando la imagen en espacio poroso (resina y aire) y en matriz de la roca. Para realizar esta conversión es necesario establecer un límite, en el histograma, que pueda resolver o definir tanto el poro como los granos. Debido a que los elementos de las resinas tienen un peso atómico bajo, el valor de escala de grises puede asignarse a 39 (Hatfied, 1999), por lo que el intervalo correspondiente a la porosidad se le puede atribuir 0-50 (Fig. 3-3). La dispersión de la escala de grises tanto en la resina como en cualquier mineral de la roca se debe a la interacción entre el electrón y la forma irregular de la superficie de los granos (Fig. 3-

4). Por ejemplo, la interacción entre el electrón en el centro de la resina (zona alejada de grano) es muy diferente a la que se produce cerca de la superficie irregular del grano.

Se pueden destacar dos opciones de medida importantes que van a condicionar los resultados del tratamiento de imágenes: la selección de los objetos que están en el borde de la imagen y el tamaño mínimo de un objeto (*TMO*). De esta manera, la selección de todos los poros, incluidos los del borde de la imagen, proporciona un resultado más realista para el cálculo de la porosidad y la distribución de tamaños de poro. Sin embargo, en el estudio del factor de forma sólo se deben elegir los poros que no tocan el borde de la imagen (Benavente et al., 2001b).

a. Elección de la amplificación de la imagen.

El usuario debe decidir, previo a la digitalización de la imagen, la amplificación de trabajo y el número de imágenes que han de obtenerse por lámina. En la presente Tesis, se han utilizado las amplificaciones de 22× y 50× para las rocas macroporosas (radio medio tipo *throat* mayor de 2.5 μm, apartado 2.6.4); y de 22×, 50×, 100×, 150× y 200× para las microporosas. Estos rangos son adecuados porque resuelven tanto los poros como los granos. El centro de cada imagen está localizado en el mismo punto bajo las diferentes amplificaciones, realizado este procedimiento en 20 puntos diferentes de la imagen.

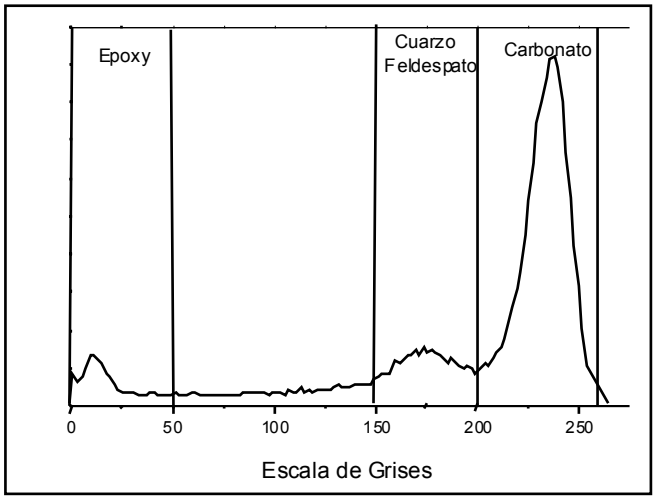


Fig. 3-3. Histograma de escala de grises típico de las rocas estudiadas.

El límite inferior del área de un poro depende de la amplificación y del *TMO*. El área medida en cada imagen varía desde 28.61 mm^2 (22×) a 0.29 mm^2 (200×) (Tabla 4-1).

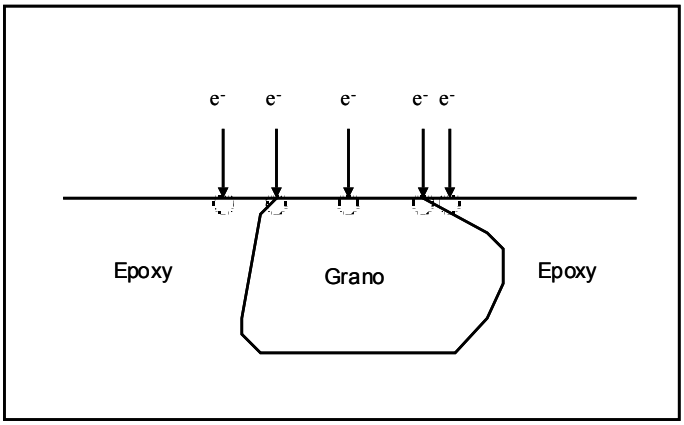


Fig. 3-4. Esquema del problema de la interacción entre los electrones con la resina y los granos (modificado Hatfied (1999)).

Tabla 4-1. Relación entre la amplificación de la imagen, tamaño mínimo de un objeto, *TMO*, límite inferior del área de un poro (μm^2) y el área medida (mm^2) en cada imagen.

Amplificación	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*	*Area medida*
22×	10.84	15.33	18.78	21.68	24.24	28.61
50×	4.36	6.17	7.56	8.76	9.76	4.65
100×	2.19	3.09	3.79	4.37	4.89	1.17
150×	1.46	2.06	2.26	2.92	3.26	0.52
200×	1.09	1.55	1.90	2.19	2.42	0.29

De la caracterización de las rocas de la presente Tesis con esta técnica se deduce que la amplificación utilizada y el *TMO* dependen del tipo de roca. En rocas macroporosas, la porosidad y distribución de tamaños de poro óptima se puede obtener con una amplificación baja (22×) y con un valor bajo de *TMO* (10). Por otro lado, en rocas microporosas, la mejor amplificación para estudiar la porosidad y la distribución de tamaños de poros se obtiene para amplificaciones medias (50×) y *TMO* bajo (10). La forma del poro se calculó para una amplificación de 100× y un valor de

TMO de 30 en ambos tipos de rocas. Con estos parámetros se pueden solucionar tanto la resolución como el campo de visión (Benavente et al., 2001b).

El análisis de imágenes del *BSE* es una técnica muy rápida y valiosa en la caracterización del sistema poroso de las rocas porosas, especialmente en muestras macroporosas, donde la caracterización con porosimetría de mercurio es incompleta. La importancia de esta medida en las rocas macroporosas, hace que la amplificación para caracterizar tanto las rocas macroporosas como las microporosas sea de 22×.

Además, el estudio de la misma muestra (lámina) con esta técnica complementa la descripción petrográfica convencional (microscopía óptica).

La exactitud en la caracterización del sistema poroso con esta técnica puede estar influenciada por diferentes errores. Se pueden destacar los errores producidos por la muestra, a causa de la impregnación, pulido o presencia de burbujas de aire en la resina, etc. La imagen y el software también pueden producir errores, tales como el error de escala, brillo, poros en el borde de la imagen o la elección de los límites para resolver los poros de los granos. Por último, se ha considerado que las rocas son homogéneas por lo que las imágenes se consideran representativas de la roca. En el caso de rocas muy heterogéneas este problema se puede evitar realizando más imágenes por muestra.

La desventaja más importante que presenta esta técnica es su dependencia con el usuario y con el tipo de roca estudiada. El usuario debe elegir la amplificación óptima para caracterizar el sistema poroso y situarlo en el marco petrográfico. Es habitual encontrar en bibliografía, por ejemplo Berryman y Blair (1986) y Lebro et al., (1999), que la mejor amplificación es la que produce los resultados más cercanos a los obtenidos con otras técnicas. Esto implicaría que el tratamiento de imágenes *BSE* no es una técnica independiente de caracterización del sistema poroso. Por último, la elección de los parámetros en el tratamiento de imágenes depende fuertemente del tipo de roca porosa estudiada (Benavente et al., 2001b).

3.2.3. Adsorción de Nitrógeno.

La adsorción de nitrógeno es una técnica muy extendida para caracterizar materiales porosos, principalmente para obtener el área superficial de la roca y la distribución de tamaños (diámetros) de poros entre 0.3 nm y 300 nm.

En términos generales la adsorción ocurre porque el gas y la superficie de sólido no están en equilibrio. El equilibrio se alcanza por la acumulación de moléculas del gas en la superficie del sólido. Como resultado de la adsorción, se forma una capa de gas adsorbido sobre el sólido. Este proceso continúa hasta que la capa está en equilibrio termodinámico con el gas en contacto con dicha capa. Todos los gases por debajo de sus temperaturas críticas tienden a adsorberse por fuerzas de van der Waals entre las moléculas de gas y la superficie del sólido. Este proceso se denomina *adsorción física*, a diferencia de la *quimisorción* en la que se produce un enlace químico entre el gas y la superficie del sólido (Dullien, 1992).

Las isotermas de adsorción (física) se obtienen variando la presión relativa (p/p_0) del gas a una temperatura constante y registrando la cantidad (volumen) de gas adsorbido en el sólido. A presiones relativas bajas se forma la primera capa, o monocapa, de gas adsorbido sobre la superficie de la roca. A medida que aumenta la presión relativa, se van formando otras capas sobre la existente (multicapas), y la posterior condensación capilar. La condensación capilar del nitrógeno se produce en los mesoporos (según clasificación de la IUPAC, apartado 2.6) cuando cumple la ecuación de Kelvin (apartado 2.4):

$$\ln\left(\frac{p_{eq}(r)}{p_{eq}}\right) = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\sigma_{SV}V_S}{RTr}\cos\theta \qquad (2\text{-}47)$$

donde $p_{eq}\ (r)$ es la presión de vapor del líquido en equilibrio con la superficie curvada del nitrógeno líquido en un poro de radio r, p_{eq} es la presión en equilibrio del mismo líquido en una superficie plana, σ_{SV} es la tensión superficial de la interfase líquido-gas, V_S el volumen molar de nitrógeno líquido y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro. En la bibliografía especializada de esta técnica, el uso del término p/p_0 está más extendido que el término $p_{eq}(r)/p_{eq}$.

El aumento de la presión relativa provoca el colapso de las dos multicapas de la superficie, produciéndose de esta forma la condensación capilar (Fig. 3-5). La representación de p/p_0 versus volumen de gas adsorbido por unidad de masa se denomina *curva de adsorción*, la cual finaliza cuando se alcanza la saturación (p/p_0 = 1). A partir de este punto se disminuye la presión relativa registrándose la *curva de desorción* (Fig. 3-6). Al aplicar la ecuación de Kelvin a este proceso se observa que el radio de curvatura en el proceso de desorción, r_{des}, es diferente al que corresponde, a igual presión relativa, al proceso de adsorción, r_{ad} (fig). Este hecho produce la

denomina histéresis y se observa, en general, en materiales con mesoporosidad (según IUPAC) y donde ocurre la condensación capilar.

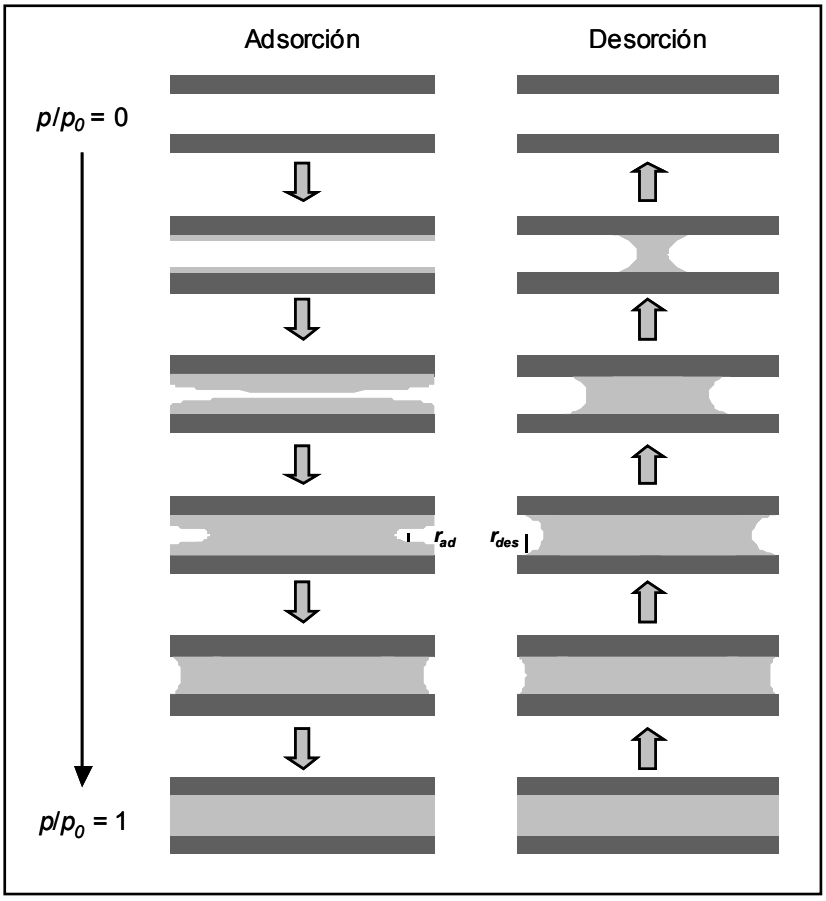


Fig. 3-5. Esquema del proceso de adsorción-desorción en un poro cilíndrico.

Todas las rocas estudiadas en la presente Tesis tienen este comportamiento. Sin embargo, aunque queda fuera del objetivo de la presente Tesis analizar los tipos de isotermas es importante asignar la isoterma de la roca estudiada a los tipos de isoterma de Langmiur establecidos por la IUPAC (las isotermas de las rocas de la presente Tesis son tipo IV). De esta forma se puede obtener una información adecuada de la microestructura de la roca y de los modelos a utilizar para la obtención de la distribución de tamaños de poros (ver recomendaciones de la IUPAC, en Rouquerol et al., 1994; y para interpretar isotermas: Gregg y Sing, 1982; Dullien, 1992; Martín, 1990; etc.).

La distribución de tamaños de poros se determina con el modelo BJH (Barrett et al. 1951), el cual se aplica para materiales mesoporosos donde tiene lugar la condensación capilar del nitrógeno (77.35 K). Para ello se aplica la ecuación de Kelvin

(Ec. (2-47)) a un rango de diámetros de poros entre 2 nm y 300 nm (intervalo de radios entre 0.001 y 0.15 μm).

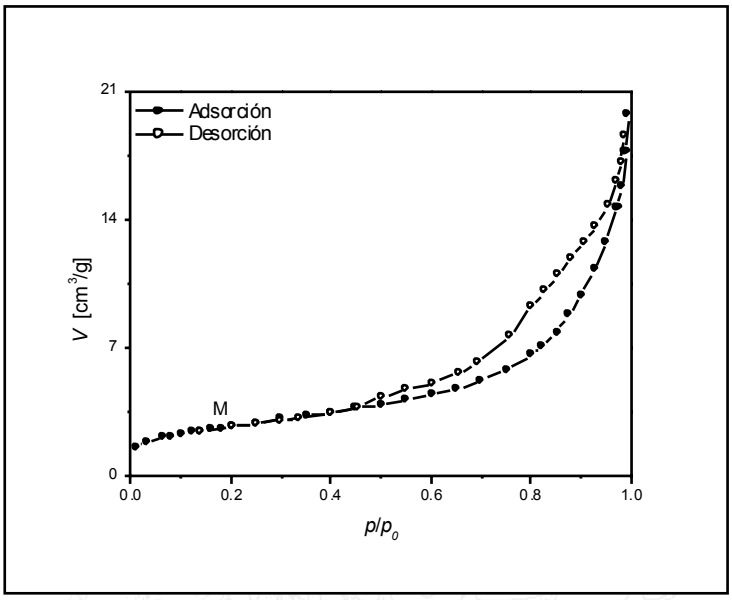


Fig. 3-6. Isotermas de adsorción – desorción de la roca BC-1, mostrando la zona de formación de la monocapa (M).

El área superficial se puede calcular con la ecuación de BET (Brunauer et al, 1938) como:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c}\frac{p}{p_0} \tag{3-3}$$

donde V es el volumen de nitrógeno adsorbido, V_m [cm^3/g] es el volumen de la monocapa, p es la presión de trabajo, p_0 es la presión de saturación y c es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (constante BET). Los parámetros c y V_m se obtienen representando $1/(V(p_0/p - 1))$ versus p/p_0. El área superficial, S_{BET} [m^2/g], se calcula con la siguiente ecuación

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{22414} \cdot 10^{-20} \tag{3-4}$$

donde N_A es el número de Abogadro y a_m [Å^2] es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.2 Å^2). Por lo tanto, el valor del área superficial incluye todos los poros desde un radio de 0.00015 μm.

Las isotermas que presentan las rocas estudiadas en la presente Tesis muestran claramente la formación de multicapas, típicas de las tipo IV, lo que se puede aplicar la

ecuación de BET a la primera monocapa. El punto en la isoterma correspondiente a la formación completa de la monocapa, M, se muestra en Fig. 3-6. Por lo tanto, para obtener el área superficial del material (que correspondería a la que cubre una monocapa de N_2 adsorbido) con la ecuación BET (Ec. (3-3)) se ajusta hasta este punto. En las rocas estudiadas, el intervalo de presión relativa donde se aplica Ec. (3-3) es 0.06 - 0.2 (Fig. 3-6).

Es interesante resaltar que el análisis del sistema poroso con porosimetría de mercurio (apartado 3.2.1) y con adsorción de nitrógeno conlleva diferentes procesos físicos. Aunque ambos métodos están basados en la tensión superficial, las fuerzas capilares y en la variación de la presión del fluido, la porosimetría de mercurio se basa en la introducción del mercurio bajo presión en la roca, mientras que la adsorción de nitrógeno se basa en un proceso de adsorción física, seguido de una condenación capilar del nitrógeno por variación de la presión relativa del gas. Además, con porosimetría de mercurio, los poros de mayor tamaño (en la etapa de intrusión) se determinan primero, mientras que con la adsorción de nitrógeno los poros más pequeños son los que se miden primero (en la etapa de adsorción). Sin embargo los parámetros de volumen total, la distribución de tamaños de poros y el área específica son comparables (dependiendo del sistema poroso del material) y se usa ampliamente para completar el rango de tamaños (Gregg y Sing, 1982).

Ambas técnicas se pueden unir para coger un rango de tamaños de poros mayor. Con la porosimetría de mercurio se puede obtener un rango de radios de poros entre 0.002 y 100 μm, y con adsorción de N_2 entre 0.001 a 0.15 μm. La existencia de un intervalo común para tamaños de poro muy pequeños permite evaluar la posible modificación del sistema poroso por parte de la porosimetría de mercurio.

El equipo utilizado para la adsorción de nitrógeno es un ASAP 2010 Micromeritics, del Princeton Materials Institute en Princeton University. Las rocas limpias se trituran y se secan a 120 °C durante 48 horas. Se mide la masa con una balanza analítica (alrededor de un gramo) y se introduce en el picnómetro. Antes de registrar las isotermas de adsorción, se realiza una desgasificación a vació a 240 °C durante 5 horas eliminando el agua y gases adsorbidos en el sistema poroso de la roca.

Es importante resaltar que las rocas: BC-4, BF y BR-5 se caracterizaron con el equipo Autosorb-6B Quantachrome, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante. Los resultados obtenidos con ambos equipos se compararon y contrastaron con otras rocas, dando resultados muy reproducibles.

3.2.4. Picnometría de Helio. Densidad Real.

El helio es un gas que tiene un tamaño muy pequeño y una gran capacidad de penetración en la gran mayoría de los poros de la roca. Por ello, este gas permite evaluar de forma precisa el volumen total del sólido (excluyendo la porosidad) y, por lo tanto, la densidad real de la roca (Lowell y Shields, 1984).

Las probetas utilizadas poseen unas dimisiones aproximadas de 0.5×0.5×3 cm. Se utilizan tres probetas en cada ensayo. Éstas se lavan y se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su masa sea constante (48 horas). Transcurrido este tiempo, se pesan, en una balanza analítica, para conocer su peso y, posteriormente, obtener la densidad real.

El picnómetro utilizado es el AccuPyc 1330 Micromeritics, del Princeton Materials Institute en Princeton University. La muestra se sitúa en una cámara del picnómetro de volumen conocido. La cámara está conectada a otra que tiene igual volumen y contiene el helio a una presión inicial conocida. Cuando se comunican las cámaras la presión inicial disminuye. Cuando se alcanza el equilibrio, se mide la presión final de la cámara. De esta forma, el volumen del sólido se puede obtener por la diferencia de presiones (Lowell y Shields, 1984; Tiab y Donaldson, 1996).

El AccuPyc 1330 repite de forma automática este procedimiento un mínimo de 5 veces. A partir del valor medio de estas medidas, el picnómetro AccuPyc 1330 calcula el valor de la densidad real usando el valor de la masa inicial previamente introducida como dato.

3.3. Comportamiento Hídrico.

3.3.1. Capilaridad.

Las probetas utilizadas poseen unas dimisiones 2.5×2.5×4 cm. Se utilizan tres probetas en cada ensayo. Éstas se lavan y se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su masa sea constante (48 horas). Transcurrido este tiempo, se pesan para conocer su peso seco, M_0 [Kg].

Las muestras se introducen verticalmente en un recipiente que contiene agua desionizada. Éstas se apoyan con la base menor de la probeta (2.5×2.5) sobre cuatro soportes que tienen un área despreciable. De esta forma el agua accede por la parte

inferior de la probeta. El recipiente se llena de agua hasta cubrir un 10 % de la longitud de la probeta (0.4 cm). Este nivel de agua en el recipiente se mantiene constante a lo largo del test y se cubre para evitar la evaporación. La temperatura durante el experimento es constante (20 ± 2 ºC).

Para registrar la curva capilar se usaron intervalos de medida cortos en la etapa inicial (0, 3, 6, 12, 20, 30, 60 min.), y más prolongados en la segunda etapa (2, 5, 8, 24 y 48 horas). En cada medida, la muestra se escurre (con un papel húmedo), se pesa y se devuelve a recipiente lo antes posible. Así, el agua absorbida, *M(t)* [kg], se calcula como una función del tiempo como:

$$M(t) = M_P(t) - M_0, \qquad (3\text{-}5)$$

donde $M_P(t)$ [kg] es la masa de la probeta con agua y M_0 [kg] es la masa de la muestra sin agua en el instante inicial (seca). Los resultados se representan como el agua absorbida por unidad de área frente a la raíz cuadrada del tiempo, i.e., $M(t)/S$ vs. $\sqrt{t}$ (Fig. 3-7). De esta representación se pueden observar claramente las dos etapas que se producen en la cinética de imbibición capilar (apartado 2.7). En la primera etapa se produce la entrada del agua al sistema poroso de la roca por capilaridad hasta que la roca se satura de agua (segunda parte de la curva).

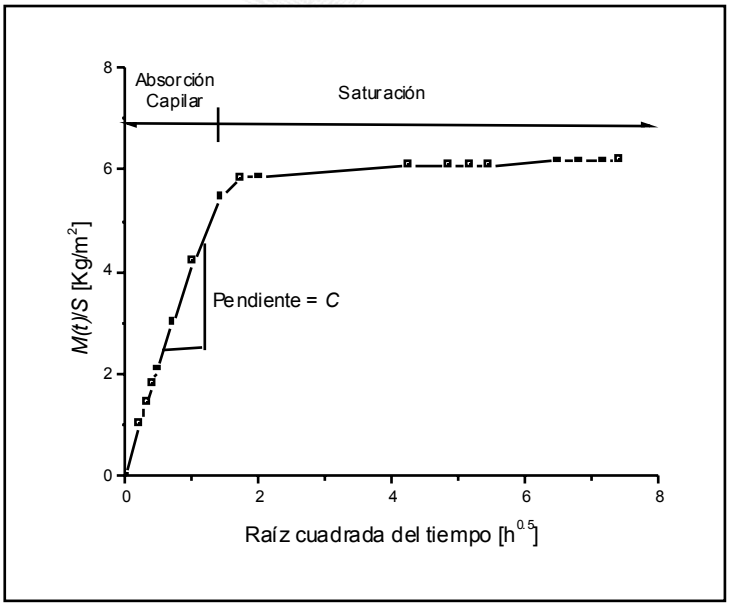


Fig. 3-7. Comportamiento capilar de la roca BCA-4.

La pendiente de la etapa capilar se denomina coeficiente de absorción capilar, *C* [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]. A partir de la zona de saturación se obtiene la masa de agua en la roca saturada ($t = \infty$), M_S [Kg], por lo que la porosidad capilar, *P(Cap)* [%], se puede calcular como:

$$P(Cap) = \frac{M_S \cdot \rho}{V_{prob}} \cdot 100 \qquad (3\text{-}6)$$

donde V_{prob} [m^3] es el volumen de la probeta y ρ es la densidad del agua (se ha considerado 1000 Kg/m^3).

3.3.2. Balanza de Humedad. Secado de Rocas.

Las curvas de secado se realizaron con la balanza de humedad AMB-300, del Laboratorio de Petrología Aplicada. Esta balanza seca la muestra húmeda con dos lámparas halógenas y registra la evolución de su masa con el tiempo. El proceso de secado y registro de datos en la balanza de humedad finaliza automáticamente cuando la pérdida de masa de tres medidas consecutivas es igual. Es decir, esta balanza calcula el punto de inflexión y la humedad residual o crítica a una temperatura de trabajo dada (apartado 2.7). Por lo tanto, de los datos obtenidos con la balanza de humedad sólo se podrá estudiar la primera parte de la curva de secado, donde se produce una pérdida de agua constante de forma lineal con el tiempo.

Los parámetros que se pueden controlar durante el experimento son la temperatura de secado (en 50-140 ºC) y la frecuencia de registro (5, 10, 15 o 20 segundos). La balanza de humedad mantiene la temperatura preseleccionada con un margen de ± 1 ºC. La capacidad máxima es de 300 gr y el diámetro del plato que soporta la muestra es de 8 cm.

3.3.3. Coeficiente de Absorción y Densidad Real.

Para la obtención del coeficiente de absorción se utilizó el procedimiento de la norma de ensayos de mármoles y calizas ornamentales UNE 22–182– 85.

Se denomina coeficiente de absorción de agua, C_{abs}, al tanto por ciento en peso de agua absorbida expresado con respecto al peso de la probeta en seco.

El coeficiente de absorción se obtiene a partir de 6 probetas de 7×7×7 cm. Éstas se han desecado, previamente, hasta peso constante a 110 ºC. Se considera peso constante cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas no difiera en más del 0.2 %. Después del secado se determina el peso de la muestra en seco, M_0 [Kg].

Las probetas se enfrían en el desecador hasta que alcanza la temperatura de trabajo de 20 ± 5 ºC. Seguidamente, las probetas se sumergen completamente en agua filtrada durante 48 horas. Transcurrido este tiempo se extraen del recipiente, se secan con un paño húmedo y se pesan para conocer el peso en húmedo o de saturación, M_S [Kg].

La cantidad de agua absorbida es la diferencia entre la masa de la muestra saturada, M_S [Kg], y la masa de la muestra seca, M_0 [Kg]. Por lo tanto, el coeficiente de saturación se obtiene mediante la ecuación:

$$C_{abs} = \frac{M_S - M_0}{M_0} \cdot 100 \qquad (3\text{-}7)$$

Se tomarán como resultado definitivo la media aritmética de los resultados de las seis probetas.

La densidad real o de *bulk* se obtiene a partir de la relación entre la masa de la muestra seca, M_0 [Kg], y el volumen de la probeta, V_{prob} [m^3], es decir:

$$\rho_b = \frac{M_0}{V_{prob}} \qquad (3\text{-}8)$$

Es importante mencionar que esta densidad también se le conoce como densidad aparente.

3.4. Propiedades Mecánicas de la Rocas.

3.4.1. Ultrasonidos.

En el apartado 2.8. se presentaron las bases teóricas de esta técnica no-destructiva comúnmente empleada para caracterizar las propiedades mecánicas de las rocas.

Para obtener las propiedades mecánicas elásticas dinámicas de las rocas se emplean 3 probetas. Éstas se lavan y se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su

temperatura es constante (48 horas). Posteriormente, las probetas se miden para obtener la velocidad sónica.

El equipo utilizado para la medida de las ondas *P* y *S* es el Sonic Viewer170, del Laboratorio de Petrología Aplicada. Éste tiene un ancho de banda de 500 Hz-1MHz, y permite la visualización de las señales en la pantalla del equipo y grabar la señal digitalizada en un disquete. Además, tiene la posibilidad de utilizar un martillo externo, y calcular las velocidades y constantes elásticas desde el mismo equipo. La digitalización de la señal tiene una ventaja importante porque permite su manipulación, y permite así mismo obtener mas información como su atenuación y su frecuencia propia (mediante la transformada de Fourier).

Para la medida de la v_P se utiliza un transductor polarizado cuyo cristal piezoeléctrico sólo vibra longitudinalmente. La frecuencia de vibración de este transductor es de 200 kHz. Por otro lado, el transductor utilizado para la medida de la v_S sólo vibra en el plano perpendicular a la dirección de propagación. La frecuencia de vibración es de 33 kHz.

Antes de registrar la señal, es necesario corregir el tipo de retardo de las ondas (tiempo que tarda en llegar la señal sin que exista material alguno). Para ello, se enfrentan ambos transductores y se mide dicho tiempo. El equipo permite corregir este tiempo automáticamente. El tiempo de retardo para la señal de la onda *P* es del orden de 1.2 μs, mientras que el de la onda *S* es 2.4 μs.

La metodología utilizada para la obtención de las señales es la denominada transmisión-recepción. Así, los transductores se acoplan en la roca con vaselina para obtener una buena señal, y posteriormente ésta se registra. Este procedimiento se realiza tanto para la onda *P* como para la onda *S*. Se mide el tiempo de propagación de la onda a través de la roca y se calcula la velocidad de propagación como el cociente entre la distancia entre transductores (que será igual a la dimensión de la probeta) y el tiempo de propagación. Se realizan 3 medidas por cada probeta.

En algunas rocas, la señal de la onda S no es del todo satisfactoria en las probetas utilizadas (7x7x7 cm) debido a la mala transmisión de la onda entre el transductor y la roca y, a que las frecuencias del transductor tienen una longitud de onda del mismo orden que la dimensión transversal de la probeta. Este problema se ha solucionado acumulando la señal y utilizando probetas de diferente tamaño y geometría.

3.4.1. Resistencia a Flexión.

La determinación de la resistencia a flexión se ha realizado por medio de un procedimiento de ensayo normalizado. La norma utilizada para el ensayo a flexión es la UNE 22-186-85.

La resistencia a flexión se puede obtener mediante dos tipos de ensayos: *ensayos de tres y cuatro puntos*. En el apartado 2.8 se ha estudiado que el ensayo de cuatro puntos proporcionaba resultados mas reproducibles para materiales no homogéneos, que el ensayo de tres puntos. Por ello, en la presente Tesis se va a utilizar este ensayo de cuatro puntos para la obtención de los valores de rotura a flexión, σ_F, de los materiales pétreos.

Así, para realizar el ensayo las muestras se saturan en agua durante 48 horas. Se utilizan 6 probetas de base cuadrada de 30×2.5×4 cm. Sobre las probetas se aplican cargas crecientes y uniformes a una velocidad de 10 N/s, hasta que se produzca la rotura. La carga se produce a través de dos puntos situados a una distancia de *l*/4 de las cuñas del soporte, siendo *l* la distancia entre apoyos (*l* = 20 cm).

Los resultados se expresan como el módulo de rotura, σ_F, definido para el ensayo de cuatro puntos como:

$$\sigma_F = \frac{3pl}{4bh^2}\left[\mathrm{N/cm^2}\right] = \frac{1}{100}\frac{3pl}{4bh^2}\left[\mathrm{MPa}\right] \qquad (3\text{-}9)$$

donde p [N] es la carga de rotura, l [cm] es la distancia entre apoyos, b [cm] es la anchura de la cara sometida al esfuerzo y h [cm] es la altura de la probeta.

3.4.2. Resistencia a Compresión.

La determinación de la resistencia a compresión se ha realizado por medio de un procedimiento de ensayo normalizado. La norma utilizada para el ensayo de compresión es la UNE 22-185-85.

Se define la resistencia a compresión, σ_C, como la carga máxima por unidad de superficie que es capaz de soportar hasta que se produzca la rotura.

Para obtener la resistencia a compresión se utilizan 6 probetas de forma cúbica de 7×7×7 cm y saturadas en agua durante 48 horas. Las probetas se someten a cargas crecientes y centradas en las superficie de aplicación hasta que rompen, procediendo

a hacer lectura de la carga creciente en el momento de la rotura. La velocidad de carga estará comprendida entre 0.49 y 0.98 MPa/s. En la presente Tesis se ha utilizado el valor medio 0.735 MPa/s (3.60 kN/s).

La resistencia a compresión, σ_C, se obtiene aplicando la ecuación:

$$\sigma_C = \frac{p}{A}\left[\mathrm{N/cm^2}\right] = \frac{1}{100}\frac{p}{A}\left[\mathrm{MPa}\right] \qquad (3\text{-}10)$$

donde p [N] es la carga máxima que admite la probeta, y A [cm^2] es el promedio de las áreas de las bases superiores e inferiores donde se aplica la carga.

La prensa utilizada para estudiar las propiedades mecánicas de los materiales pétreos, del Laboratorio de Petrología Aplicada, tiene dos zonas: la zona de compresión y la de flexión. En la zona de compresión, modelo MEH-2000-H Ibertest, tiene una capacidad máxima de 2000 kN; mientras que la zona de flexión, modelo FIB-50 Ibertest, tiene una capacidad de flexión de 50 kN. Sobre la mesa soporte se sitúa el ordenador que controla los parámetros mecánicos del sistema y en la parte interior de la mesa soporte el sistema electrónico e hidráulico.

3.5. Identificación de Minerales Neoformadas.

La caracterización y estudio de los diferentes minerales neoformados en el interior del sistema poroso de las rocas se ha realizado con el microscopio electrónico de barrido, *SEM*, el microscopio electrónico de barrido ambiental, *ESEM*, y con difracción de rayos X, *DRX*. La primera técnica se ha presentado en el apartado 3.1.2, y una breve introducción de las restantes se expone a continuación:

3.5.1. Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental.

La utilización del microscopio electrónico de barrido ambiental *ESEM* (environmental scanning electron microscope) posee dos ventajas fundamentales con respecto al *SEM*: la muestra no se recubre y, se puede trabajar con presiones altas. Estas ventajas lo hacen idóneo para el estudio del crecimiento de la mirabilita en medios porosos, la cual no es estable a presiones bajas.

El equipo utilizado es el microscopio electrónico de barrido ambiental PHILIPS modelo XL 30 *ESEM* con microanálisis *EDS*, modelo PV 9760, del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental de la Universidad de Valencia.

Un *ESEM* opera basándose en tres fenómenos fundamentales (Doehne, 1996; Rodríguez Navarro, 1996):

En primer lugar, el haz de electrones que atraviesa la columna el gas de densidad moderada produce un número de electrones dispersados mientras que el centro de haz permanece con su diámetro original.

En segundo lugar, los electrones secundarios que se emiten desde la superficie de la muestra ionizan una fracción del gas creando electrones secundarios de ambiente y cationes. Estos últimos son atraídos por la superficie de la muestra (cargada negativamente) formando una capa conductora sobre la misma y neutralizando la carga superficial. Los electrones secundarios, o ambientales, pueden chocar con otras moléculas de gas produciendo un efecto de cascada y, por tanto, ampliando la señal.

Por último, los electrones secundarios originales y los ambientales son detectados por un disco de metal sobre la muestra y cargados positivamente. El ruido creado por estos electrones se pueden detectar y separarse electrónicamente, lo que permite mejorar la relación señal/ruidos.

En la cámara en la que se sitúa la muestra se puede modificar presión y temperatura. Este hecho, junto al hecho de que las muestras no necesitan cubrirse, permite realizar experimentos in situ y a tiempo real, lo que permite estudiar el cambio dinámico del proceso.

Las desventajas con respecto al *SEM* son su coste elevado, complejo mantenimiento y la baja calidad de imagen cuando se trabaja con humedades relativas elevadas.

3.5.2. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (*DRX*) es la técnica por excelencia de identificación de minerales. Ésta técnica se ha utilizado en la presente Tesis para el estudio petrológico y mineralógico de las rocas, y para identificar la mirabilita y la thenardita en el interior del sistema poroso de las rocas.

El equipo utilizado para estudio petrológico y mineralógico fue Philips PW1810, del Instituto de Geología Económica, CSIC-UCM.

Para identificar la mirabilita-thenardita con *DRX* se ha utilizado un difractómetro Philips PW1710/00, del Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC. Éste está previsto de un circuito interno que permite enfriar, refrigerando con agua fría, o calentar con una resistencia interna, la muestra colocada en el soporte. La temperatura se registra con un termopar situado en el soporte (García Guinea et al., 2000). En Fig. 3-8 se muestra un esquema del difractómetro y la ubicación de la roca su interior.

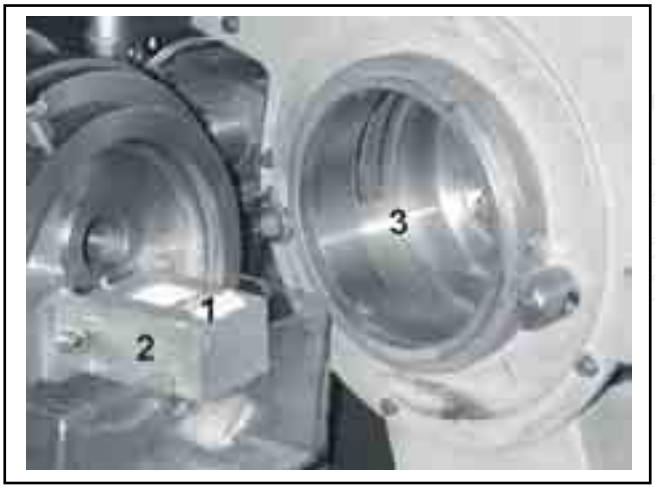


Fig. 3-8. El dispositivo experimental consta de la roca (1), soporte (2) y cámara del difractómetro (3).

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 4

Caracterización de los Materiales

Capítulo 4

Caracterización de los Materiales

4.1. Descripción de los Materiales Pétreos.

Las características texturales de las rocas que se han estudiado en la presente Tesis Doctoral tienen un predominio de fósiles y/o fragmentos retrabajados (bioclastos). Por ello, se ha decido clasificar las rocas estudiadas siguiendo pautas de clasificación de rocas detríticas, teniendo en cuenta algunos de los conceptos enunciados por Folk para el estudio de las calizas deposicionales.

El carácter sindeposicional o retrabajado de los fósiles es un factor que no afecta el desarrollo de la Tesis debido a que éstos, junto a los terrígenos, tienen interés en cuanto elementos que definen la fábrica de la roca y, por tanto, sus propiedades petrofísicas. Para eludir la problemática de diferenciar entre fósiles deposicionales o retrabajados, se ha optado por no aplicar, en forma estricta, la clasificación de Folk (1962) para calizas deposicionales.

Las diferencia de tamaños entre los elementos que constituyen la fábrica de las rocas carbonáticas (principalmente bioclastos) es uno de los factores que más influye en las características petrofísicas de las rocas. Por ello, se ha considerado como el carácter básico en el establecimiento de la taxonomía de las rocas en el presente trabajo. De esta forma, se han definido dos categorías principales de rocas bioclásticas: *biocalcarenitas* (BC), presentan un predominio de bioclastos menores de 2 mm; y *biocalcirrudita* (BR), presentan un tamaño de bioclastos mayor de 2 mm.

También se ha añadido el término de *arenosa* (A) cuando la cantidad de terrígenos es superior al 15%.

Para ampliar la aplicabilidad a otras rocas sedimentarias de los estudios que se van a llevar a cabo en la presente Tesis, se han incluido dos rocas que están fuera de las categorías consideradas anteriormente, debido a sus características petrológicas y, por tanto, petrofísicas: una *cuarzoarenita* , (QA) y una *biomicrita fosilífera* (BF).

Las técnicas utilizadas para la cuantificación del sistema poroso son (Capítulo 3): adsorción de nitrógeno (N_2), porosimetría de mercurio (Hg), capilaridad (*Cap*) y

tratamiento de imágenes *BSE* (*BSEI*). Los parámetros cuantificados del sistema poroso son: porosidad (*P*), distribución de tamaños de poros (*DTP*) y superficie específica (*S*). Los rangos de aplicabilidad de diferentes técnicas y parámetros obtenidos se muestran en Fig. 4-1.

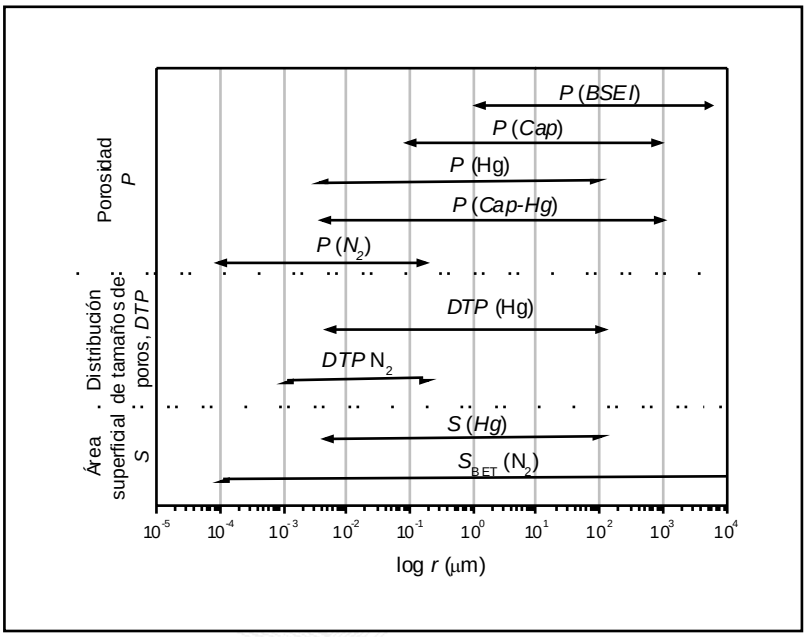


Fig. 4-1. Rangos de aplicabilidad de diferentes técnicas y parámetros obtenidos.

En la presente Tesis se ha propuesto una metodología de cálculo de la porosidad conectada total, *P*(*Cap,Hg*) [%], combinando la porosimetría de mercurio y la capilaridad. Si se considera que en el ensayo de capilaridad el agua rellena los poros comprendidos en un rango de 0.1-1000 μm (Winkler, 1997), se puede completar el rango de la porosidad conectada total añadiendo el intervalo 0.002-0.1 μm obtenido con porosimetría de mercurio.

4.1.1. Biocalcarenitas.

a. Biocalcarenita BC-1.

La biocalcarenita de grano fino BC-1 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-1 y Fig. 4-2. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-2 y Fig. 4-3, las propiedades hídricas en la Tabla 4-3, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-4.

Tabla 4-1. Características petrográficas de la roca BC-1.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos Calciesferas	75-90	0.16-0.24	
		Acces.	Radiolas			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo	5-10	0.08-0.24	
		Acces.	Feldespatos Biotita Moscovita Dolomita Fragmentos de rocas Opacos			Interior foramin.
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. Blocky	5-10		
		Acces.	Silíceo			
	Matriz		Cal. Micrítico	0-5		
Autigénicos			Glauconita			Rellenando foramin.
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(+++) (++)		

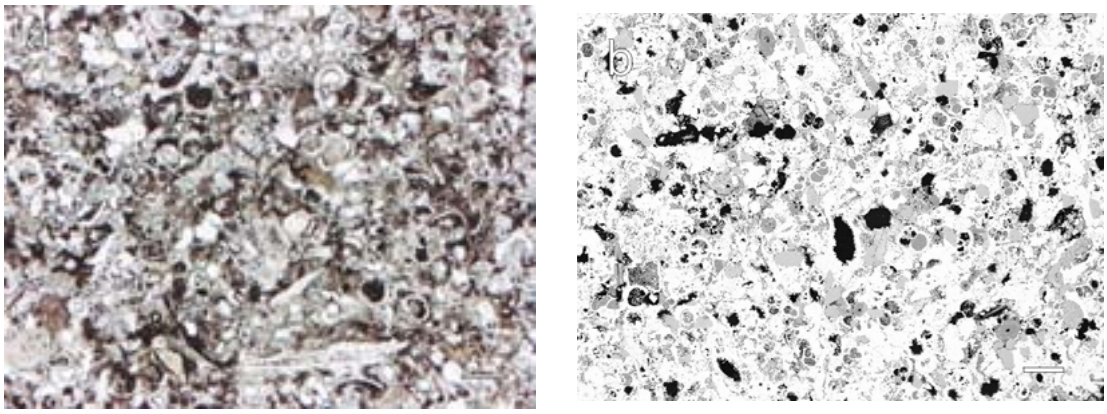


Fig. 4-2. Fotomicrografías de la biocalcarenita BC-1: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE.* Escala gráfica 0.2 mm.

Tabla 4-2. Parámetros del sistema poroso de la roca BC-1.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	6.34 ± 0.79
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	6.12
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	15.54
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	15.03 ± 0.71
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	22.57
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	0.13
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	6.96
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	9.64

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

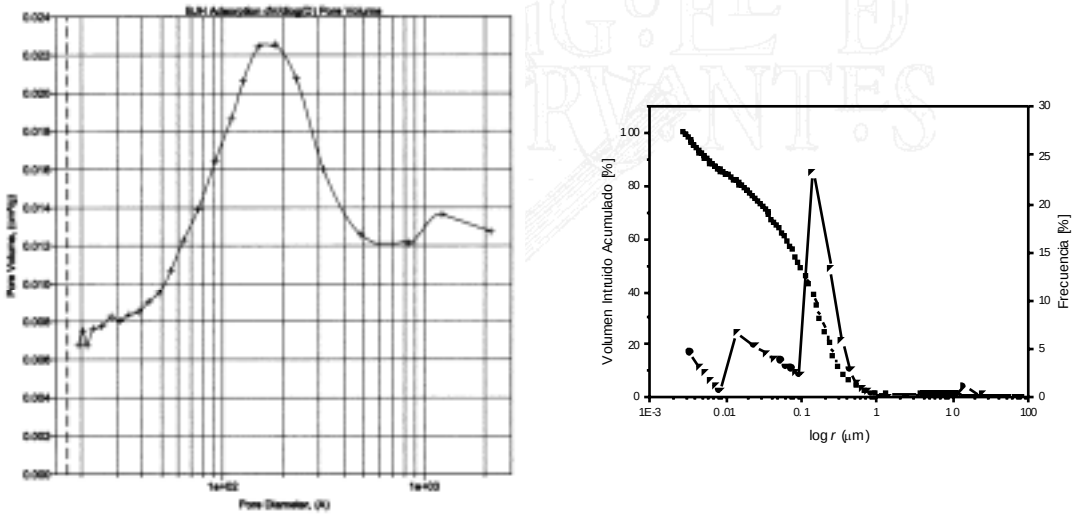


Fig. 4-3. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BC-1.

Tabla 4-3. Propiedades hídricas de la roca BC-1.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	0.14 ± 0.02
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.00 ± 0.08
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.68 ± 0.00
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	0.91 ± 0.10

Tabla 4-4. Propiedades mecánicas de la roca BC-1.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	17.91 ± 3.85
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	-
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	-
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	-
Módulo de Poisson dinámico, ν	-
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	-
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	-
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	-

BIBLIOTECA VIRTUAL

b. Biocalcarenita BC-2.

La biocalcarenita de grano fino BC-2 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-5 y Fig. 4-4. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-6 y Fig. 4-5, las propiedades hídricas en la Tabla 4-7, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-8.

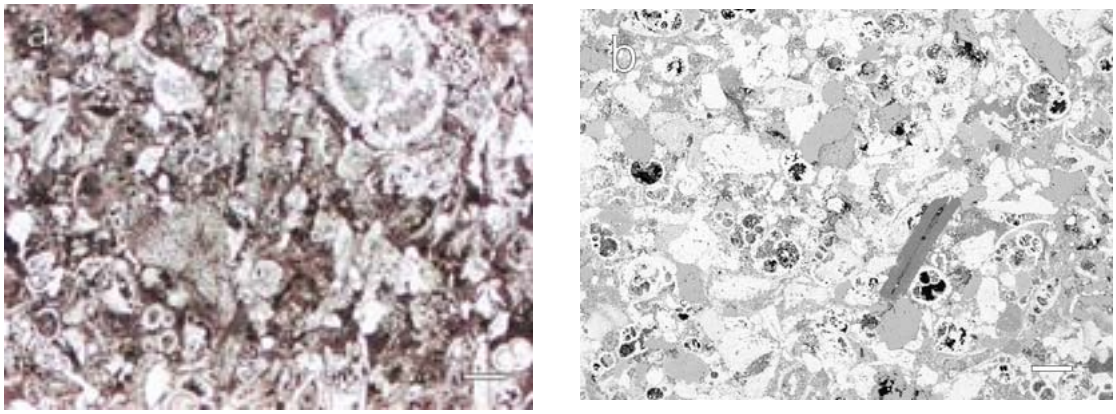


Fig. 4-4. Fotomicrografías de la Biocalcarenita BC-2: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 0.2 mm.

Tabla 4-5. Características petrográficas de la roca BC-2.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos Briozoos Bivalvos	65-75	0.2-0.3	
		Acces.	Equinodermos Algas Rojas			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo	10-15	0.1-0.3	Algunos presentan inclusiones de anhidrita
		Acces.	Feldespatos Frag. de rocas (cherts, dolomías, samitas y rocas metamórficas)			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. blocky Sil. criptocristalina	10-15		
		Acces.	Cal. drusy			
	Matriz		Cal. micrítica	2-5		
Autigénicos			Glauconita Fosfatos Turmalina			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula Channel	(++) (+) (-)		

Tabla 4-6. Parámetros del sistema poroso de la roca BC-2.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	0.49 ± 0.12
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	6.48
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	12.70
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	11.59 ± 0.12
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	22.36
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	0.51
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	4.63
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	9.88

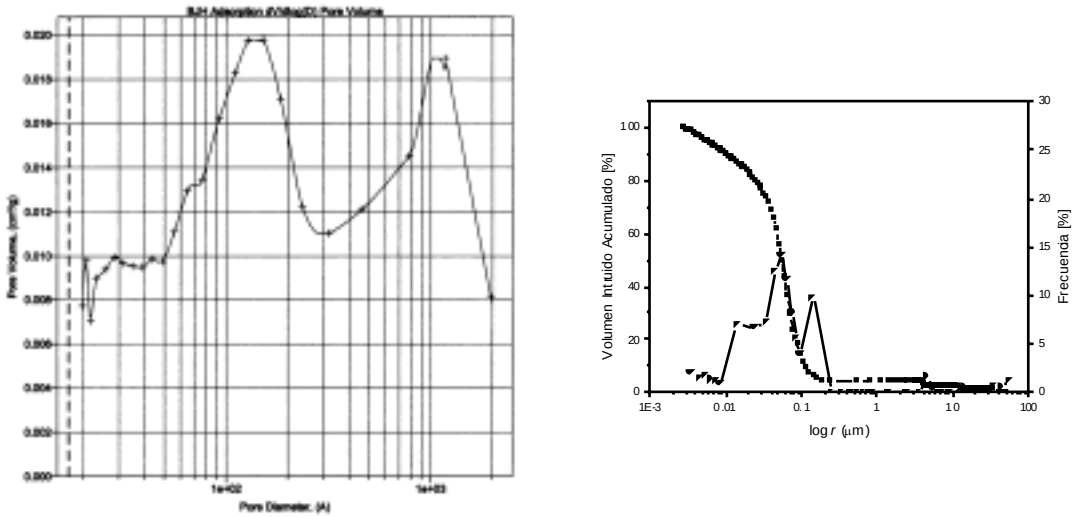


Fig. 4-5. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BC-2.

Tabla 4-7. Propiedades hídricas de la roca BC-2.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	5.18 ± 0.02
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.25 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.72 ± 0.00
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	1.00 ± 0.08

Tabla 4-8. Propiedades mecánicas de la roca BC-2.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	5.90 ± 0.30
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	35.50 ± 2.80
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.75 ± 0.17
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.70 ± 0.10
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.37
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	17.83
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	6.50
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	9.44

c. Biocalcarenita BC-3.

La biocalcarenita BC-3 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-9 y Fig. 4-6. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-10 y Fig. 4-7, las propiedades hídricas en la Tabla 4-11, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-12.

Tabla 4-9. Características petrográficas de la roca BC-3.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos Briozoos Equinodermos	70-90	0.3-0.5	
		Acces.	Algas Rojas			Micritizadas
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Frag. de rocas (dolomía)	5-15	0.1-0.3	
		Acces.	Feldespatos			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. blocky Sil. criptocristalina Cal. rim	0-5		
		Acces.	Calcedonia			
	Matriz		Cal. Micrítico + microesparita	5-10		
Autigénicos			Fosfatos Glauconita Cuarzo			Algunos fósiles se han fosfatizado
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula Channel	(+++) (++) (+)		

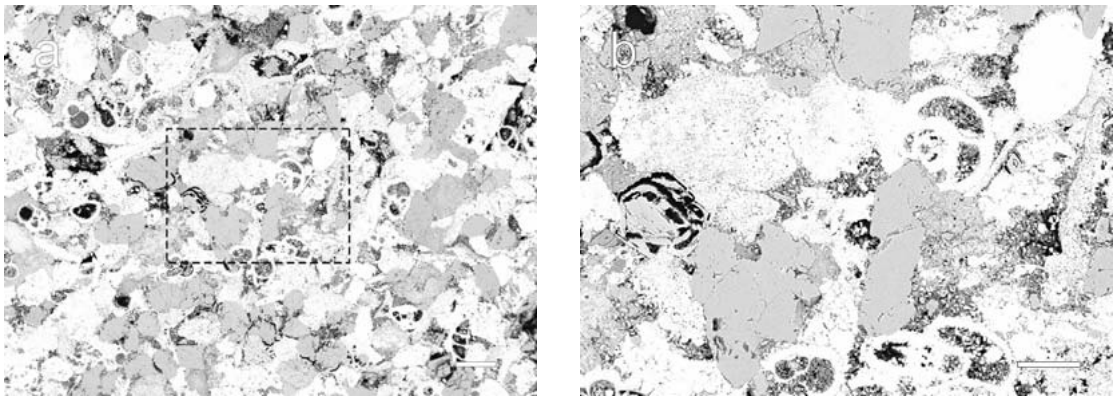


Fig. 4-6. Fotomicrografías de la Biocalcarenita BC-3 de microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. (a) Escala gráfica 0.2 mm. (b) Detalle de la zona central de (a) ampliada. Escala gráfica 0.1 mm.

Tabla 4-10. Parámetros del sistema poroso de la roca BC-3.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	1.84 ± 0.59
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	4.03
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	14.40
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	13.60 ± 0.39
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	18.33
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	0.30
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	4.71
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	6.34

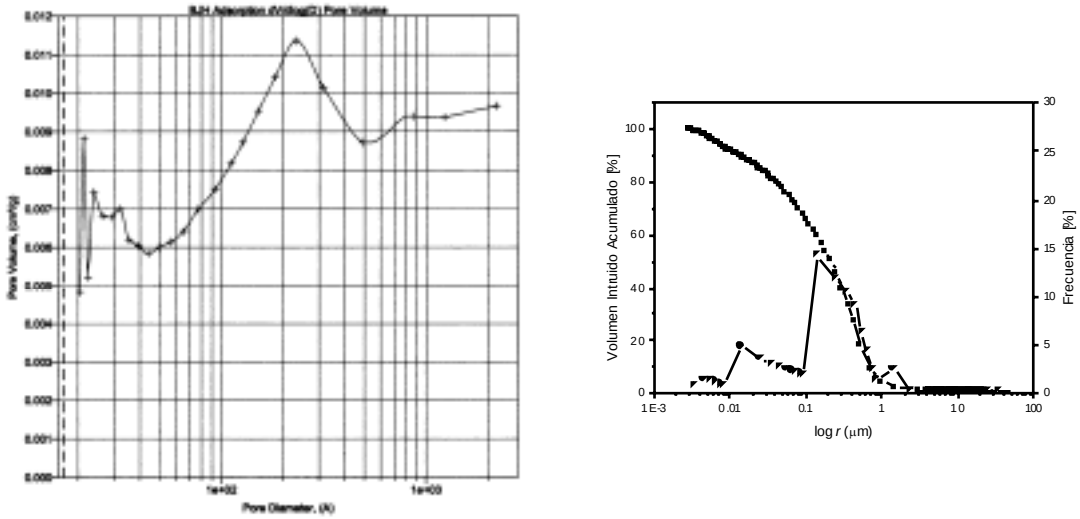


Fig. 4-7. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BC-3.

Tabla 4-11. Propiedades hídricas de la roca BC-3.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	6.40 ± 0.02
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.15 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.73 ± 0.02
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	0.97 ± 0.06

Tabla 4-12. Propiedades mecánicas de la roca BC-3.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	5.10 ± 0.60
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	27.90 ± 3.10
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.83 ± 0.14
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.80 ± 0.08
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.36
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	18.92
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	6.97
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	9.83

d. Biocalcarenita BCA-4.

La biocalcarenita arenosa BCA-4 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-13 y Fig. 4-8. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-14 y Fig. 4-9, las propiedades hídricas en la Tabla 4-15, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-16.

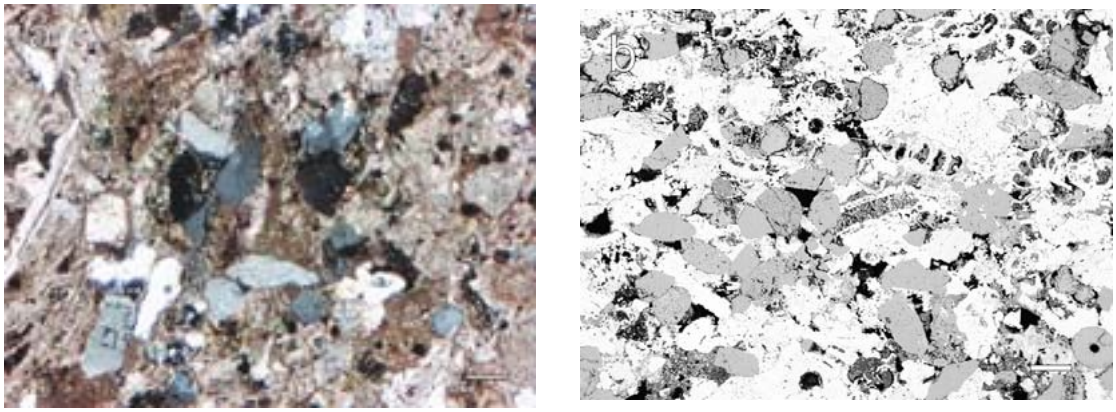


Fig. 4-8. Fotomicrografías de la biocalcarenita BCA-4: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles cruzados. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 0.2 mm.

Tabla 4-13. Características petrográficas de la roca BCA-4.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos Briozoos Equinodermos	55-70	0.4-1	
		Acces.	Algas Rojas			Micritizadas
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Frag. de rocas (dolomías) Feldespato	20-25	0.2-0.6	
		Acces.	Moscovita Turmalina Opacos			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. blocky Cal. rim	8-12		
		Acces.	Sil. criptocritalino			
	Matriz		Cal. Micrítico	0-5		
Autigénicos			Cuarzo Glauconita			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(+++) (+)		

Tabla 4-14. Parámetros del sistema poroso de la roca BCA-4.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	2.65 ± 0.96
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	2.85
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	16.00
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	15.69 ± 0.16
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	19.73
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	1.29
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	2.58
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	7.80

Tabla 4-15. Propiedades hídricas de la roca BCA-4.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	6.70 ± 0.01
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.12 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	-
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	3.17 ± 0.12

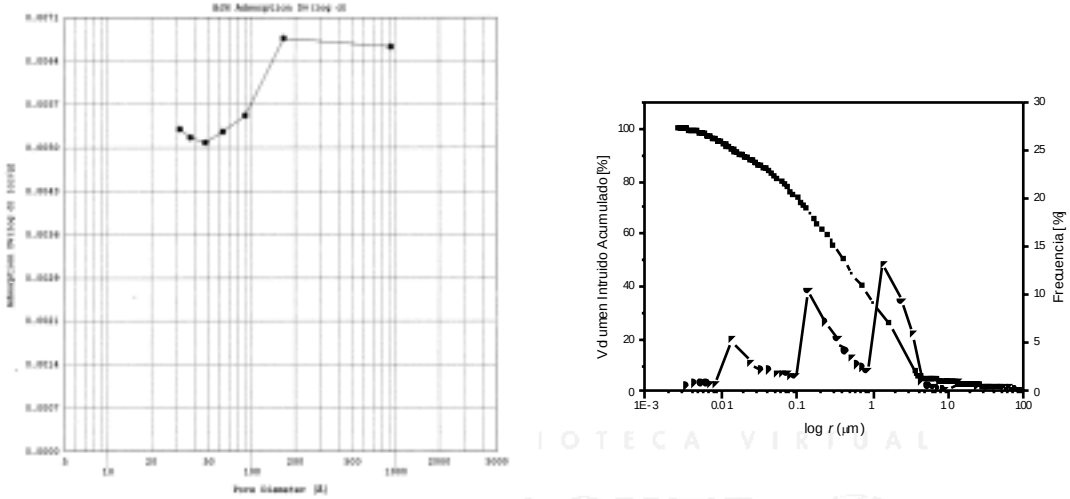


Fig. 4-9. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BCA-4.

Tabla 4-16. Propiedades mecánicas de la roca BCA-4.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	6.30 ± 0.40
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	23.50 ± 2.10
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.34 ± 0.18
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.58 ± 0.06
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.36
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	14.35
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	5.29
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	7.43

e. Biocalcarenita BC-5.

La biocalcarenita BC-5 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-17 y Fig. 4-10. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-18 y Fig. 4-11, las propiedades hídricas en la Tabla 4-19, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-20.

Tabla 4-17. Características petrográficas de la roca BC-5.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos Briozoos Moluscos Equinodermos	55-70	0.2-0.5	
		Acces.	Algas Rojas			Micritizadas
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Frag. de rocas (dolomía) Feldespato	10-15	0.1-0.3	
		Acces.	Moscovita Opacos			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. blocky Cal. rim Cal. drusy	5-10		Rellenado algunos foraminíferos
		Acces.	Sil. criptocristalina Megacuarzo			
	Matriz		Cal. micrítica	15-20		
Autigénicos			Glauconita Cuarzo			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula Channel	(++) (++) (-)		

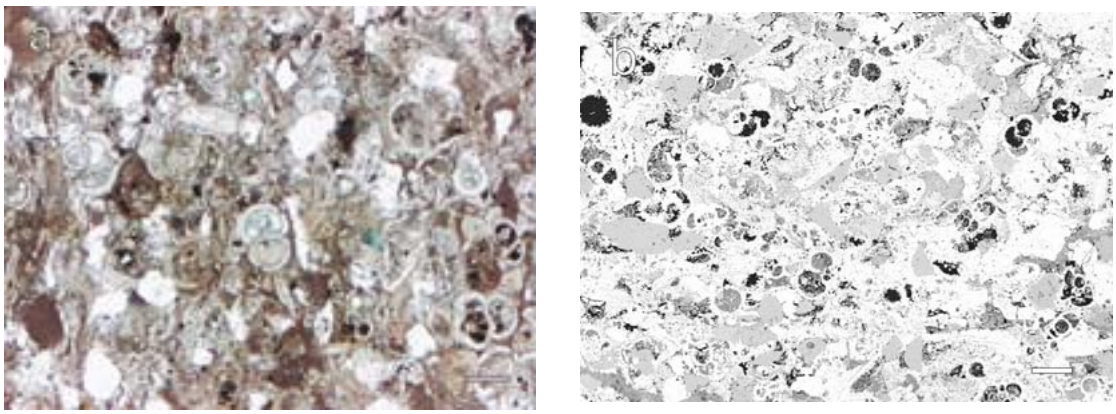


Fig. 4-10. Fotomicrografías de la biocalcarenita BC-5: (a) Microscopio óptico de polarización. Se observa porosidad rellena con resina teñida de azul. Nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 0.2 mm.

Tabla 4-18. Parámetros del sistema poroso de la roca BC-5.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	1.04 ± 0.25
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	5.53
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	15.35
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	15.08 ± 0.19
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	28.74
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	0.05
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	3.42
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	7.82

BIBLIOTECA VIRTUAL

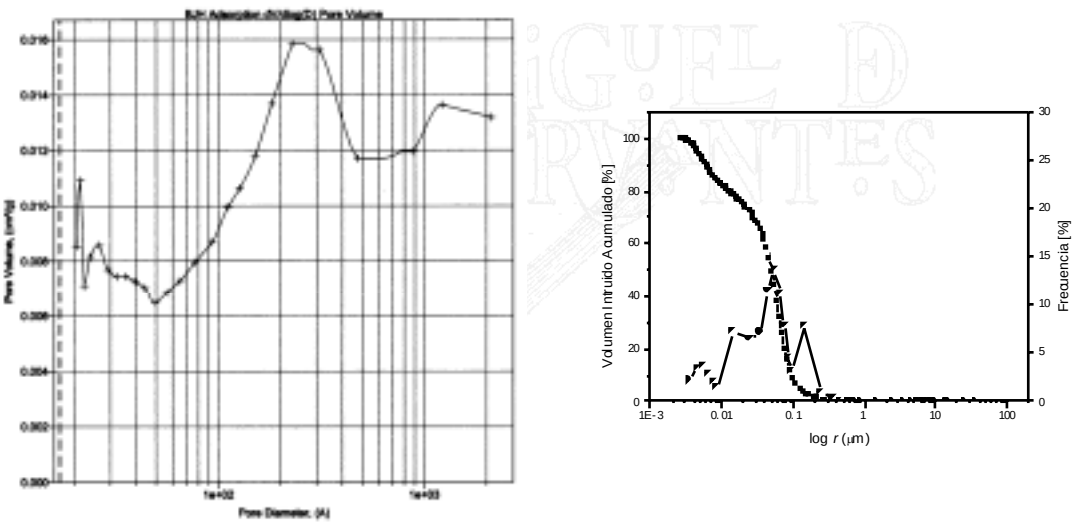


Fig. 4-11. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BC-5.

Tabla 4-19. Propiedades hídricas de la roca BC-5.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	5.70 ± 0.02
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.22 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.71 ± 0.01
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	1.12 ± 0.01

Tabla 4-20. Propiedades mecánicas de la roca BC-5.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	8.70 ± 1.20
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	34.30 ± 3.20
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.77 ± 0.02
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.79 ± 0.07
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.35
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	19.27
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	7.11
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	9.95

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

e. Biocalcarenita BCA-6.

La biocalcarenita arenosa BCA-6 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-21 y Fig. 4-12. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-22 y Fig. 4-13, las propiedades hídricas en la Tabla 4-23, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-24.

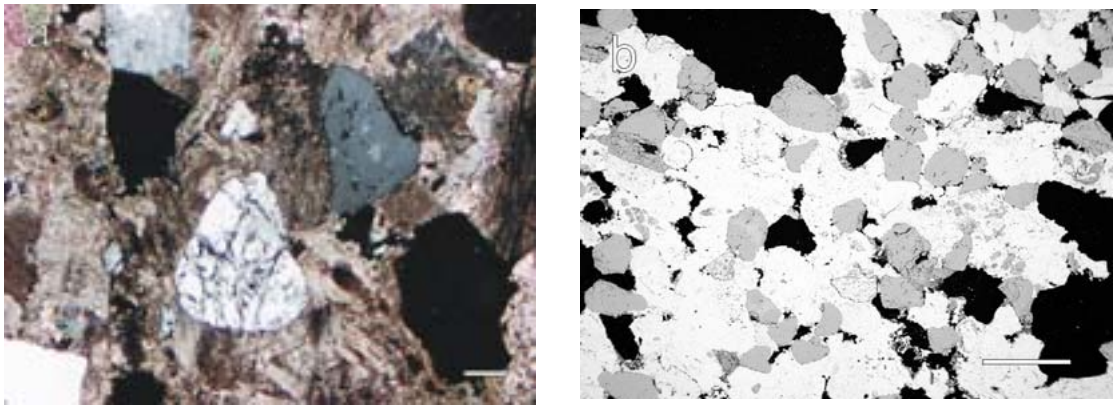


Fig. 4-12. Fotomicrografías de la biocalcarenita BCA-6: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles cruzados. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-21. Características petrográficas de la roca BCA-6.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Algas Rojas Equinodermos Foraminíferos Moluscos	70-85	1.5-2	Predominio de nummulitidos
		Acces.	Algas Rojas			Micritizadas
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Frag. de rocas (cherts, metamórficas y dolomías) Feldespato	15-20*	0.5-1	* El % depende del bandeado
		Acces.	Moscovita Opacos			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. drusy	5-10		Rellenado algunos foraminíferos
		Acces.	Silíceo			Recrecimiento de cuarzo
	Matriz		Cal. micrítica Arcillosa	0-5		
	Autigénicos					
	Tipos de Poros		Interpartícula Intrapartícula	(+++) (+)		

La roca presenta un bandeado debido a la concentración diferencial de los terrígenos. Para la caracterización de la roca y para los diferentes ensayos utilizados a lo largo de la presente Tesis se han seleccionado los más homogéneos.

Tabla 4-22. Parámetros del sistema poroso de la roca BCA-6.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	36.08 ± 13.96
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	1.11
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	17.78
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	12.51 ± 2.07
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	15.78
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	11.76
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	1.63
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	1.37

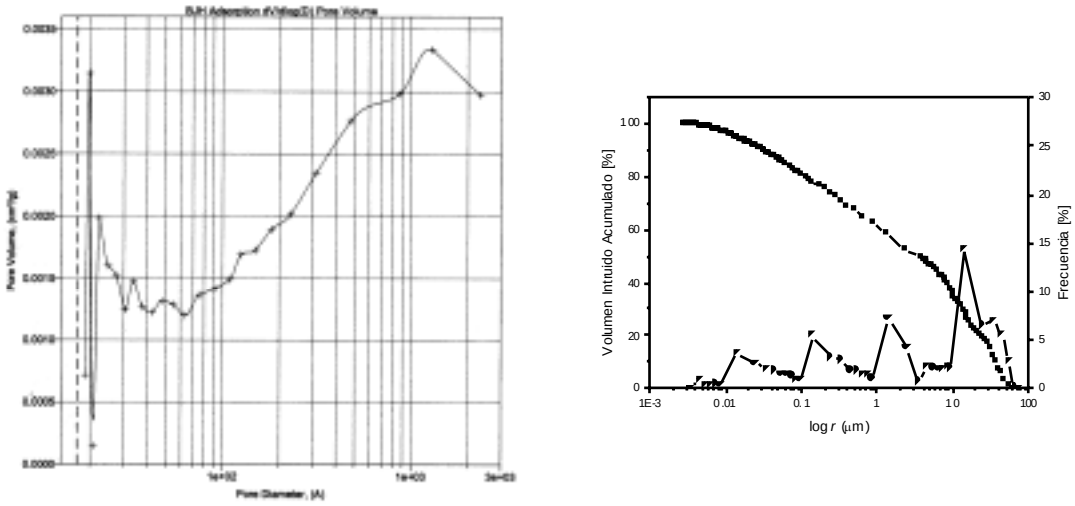


Fig. 4-13. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BCA-6.

Tabla 4-23. Propiedades hídricas de la roca BCA-6.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	5.61 ± 0.27
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.12 ± 0.02
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.70 ± 0.01
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	3.66 ± 0.15

Tabla 4-24. Propiedades mecánicas de la roca BCA-6.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	3.70 ± 0.70
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	21.30 ± 4.90
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	-
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	-
Módulo de Poisson dinámico, ν	-
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	-
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	-
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	-

f. Biocalcarenita BCA-7.

La biocalcarenita arenosa BCA-7 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-25 y Fig. 4-14. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-26 y Fig. 4-15, las propiedades hídricas en la Tabla 4-27, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-28.

Tabla 4-25. Características petrográficas de la roca BCA-7.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos Algas rojas Equinodermos	25-40	0.25-0.5	
		Acces.	Frag. briozoos Espículas de esponjas			Micritizadas
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespato	40-45	0.2-0.25	
		Acces.	Moscovita Biotita alterada Frag. de rocas (dolomías, chert y metamórficas) Turmalina			
Pasta	Cemento	Princp. Acces.	Cal. blocky	10-15		Microcristalino
	Matriz		Cal. micrítica	10-15		
Autigénicos			Glauconita Opacos			
Tipos de Poros			Interpartícula Intercristalina Intrapartícula	(+) (+) (+)		

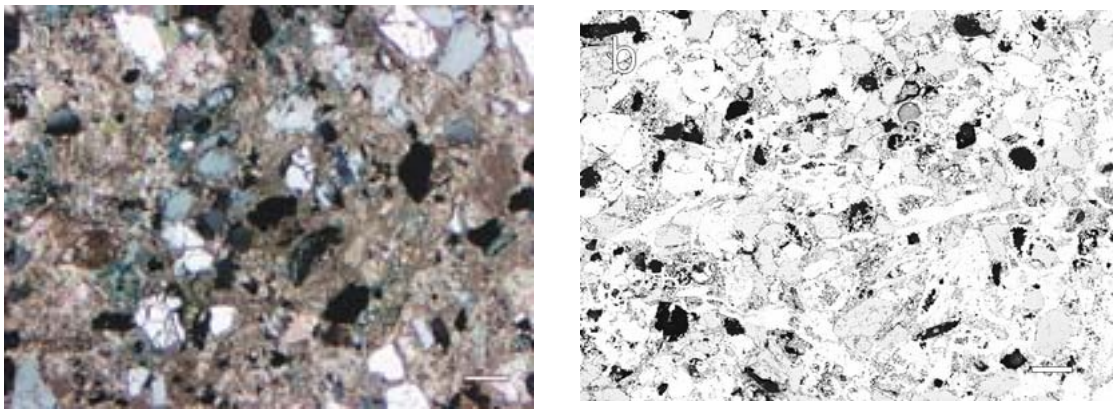


Fig. 4-14. Fotomicrografías de la biocalcarenita BCA-7: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles cruzados. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 0.2 mm.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Tabla 4-26. Parámetros del sistema poroso de la roca BCA-7.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	5.36 ± 1.67
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	2.37
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	17.75
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	16.32 ± 0.15
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	18.50
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	0.54
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	1.45
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	3.35

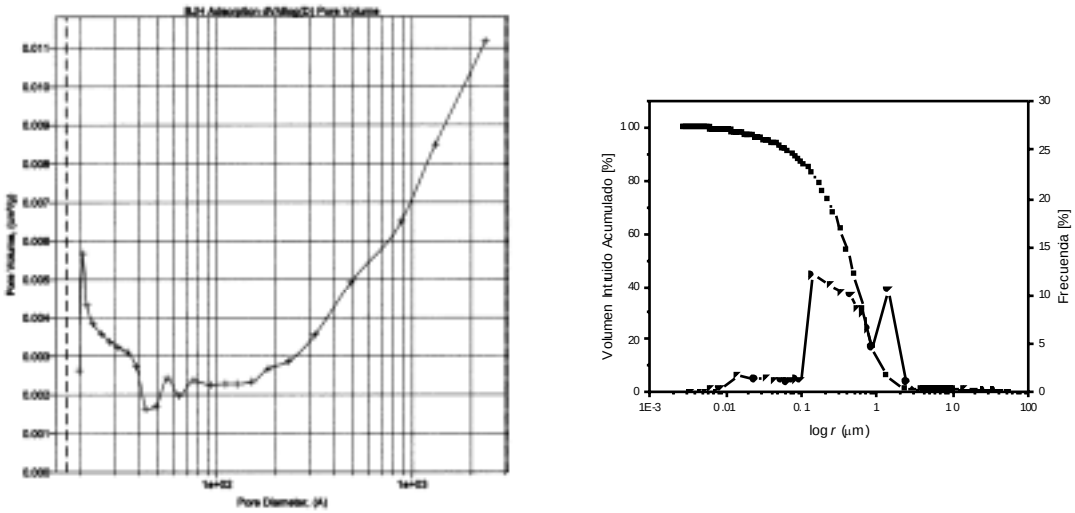


Fig. 4-15. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BCA-7.

Tabla 4-27. Propiedades hídricas de la roca BCA-7.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	7.24 ± 0.18
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.06 ± 0.02
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.73 ± 0.03
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	2.61 ± 0.19

Tabla 4-28. Propiedades mecánicas de la roca BCA-7.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	1.20 ± 0.30
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	13.70 ± 3.20
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	-
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	-
Módulo de Poisson dinámico, ν	-
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	-
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	-
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	-

g. Biocalcarenita BC-8.

La biocalcarenita BC-8 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-29 y Fig. 4-16. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-30 y Fig. 4-17, las propiedades hídricas en la Tabla 4-31, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-32.

Tabla 4-29. Características petrográficas de la roca BC-8.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos		0.12-0.25	Globigerínidos
		Acces.	Equinodermos Algas rojas Moluscos Espículas de esponjas Radiolarios	80-85		Micritizadas
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespato	3-5	0.08-0.12	
		Acces.	Moscovita Frag. de rocas (dolomías, cherts y argilomicaceas)			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. blocky	10-15		Micro-mesocristalino
		Acces.	Silíceo Cal. drusy			
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos			Glauconita Calcedonia			Princip. rellenando foraminíferos
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(+) (+)		

En la pasta se observan procesos de recristalización con presencia de pseudoesparita lo que podría contribuir considerablemente a las excelentes propiedades mecánicas que tiene esta roca.

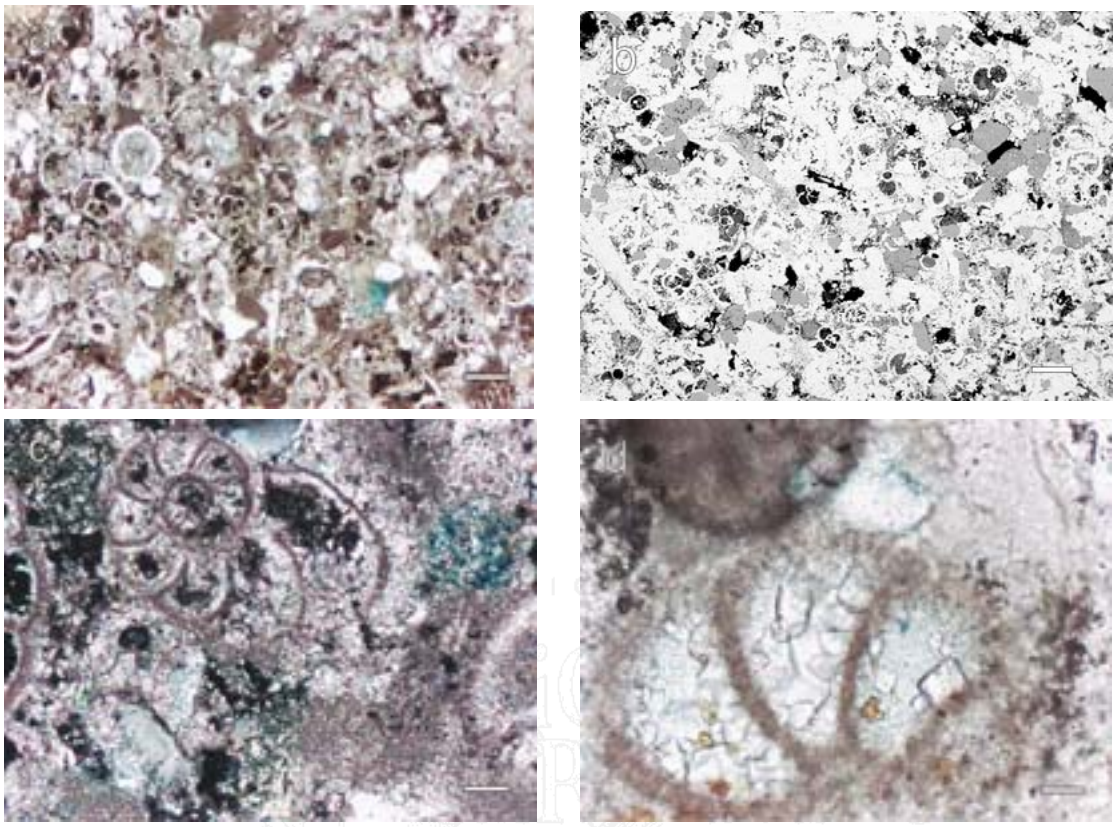


Fig. 4-16. Fotomicrografías de la biocalcarenita BC-8: (a) Microscopio óptico de polarización. Se observa porosidad rellena de resina teñida de azul. Nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE.* Escala gráfica 0.2 mm.
(c y d) Detalles mostrando cemento drusy (o drusiforme) asociado a poros intrapartícula de foraminíferos. (c) Nícoles cruzados y (d) Nícoles paralelos. Escala gráfica 0.1 mm.

Tabla 4-30. Parámetros del sistema poroso de la roca BC-8.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	3.36 ± 0.65
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	4.73
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	15.31
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	13.74 ± 0.07
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	19.31
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	1.62
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	8.96
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	6.76

Tabla 4-31. Propiedades hídricas de la roca BC-8.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	5.06 ± 0.15
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.25 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.70 ± 0.01
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	0.73 ± 0.03

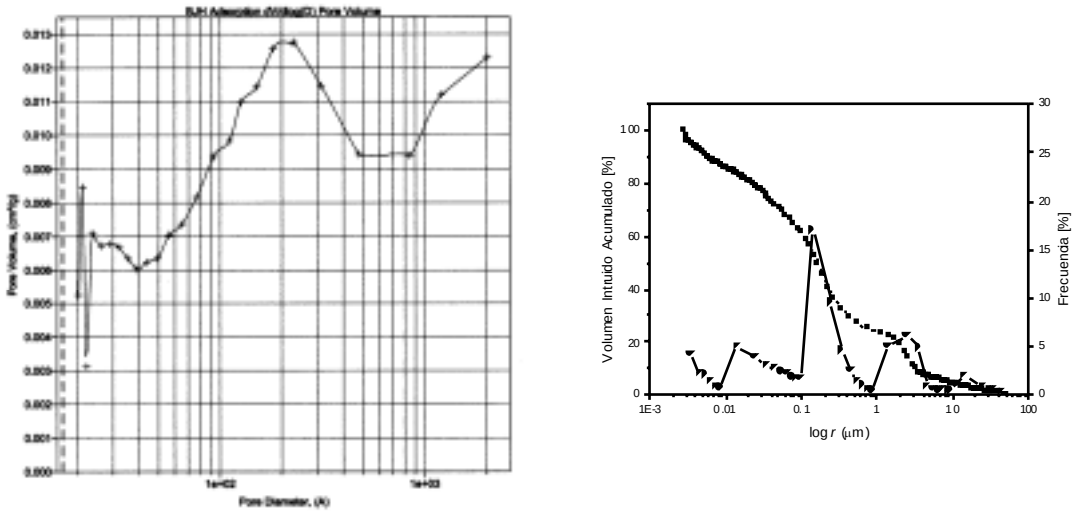


Fig. 4-17. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcarenita BC-8.

Tabla 4-32. Propiedades mecánicas de la roca BC-8.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	8.70 ± 1.10
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	33.50 ± 5.60
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.43 ± 0.08
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.97 ± 0.07
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.25
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	21.90
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	8.73
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	9.78

4.1.2. Biocalcirruditas.

a. Biocalcirrudita BR-1.

La biocalcirrudita BR-1 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-33 y Fig. 4-18. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-34 y Fig. 4-19, las propiedades hídricas en la Tabla 4-35, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-36.

Tabla 4-33. Características petrográficas de la roca BR-1.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Algas rojas Equinodermos Bivalvos	85-90	2-8	
		Acces.				
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespatos Fragmentos de rocas	2-5	0.3-1	
		Acces.				
Pasta	Cemento	Princp. Acces.	Cal. drusy	5-10		
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos			Glauconita			
Tipos de Poros			Interpartícula	(++++)		
			Intrapartícula	(++)		En briozoos

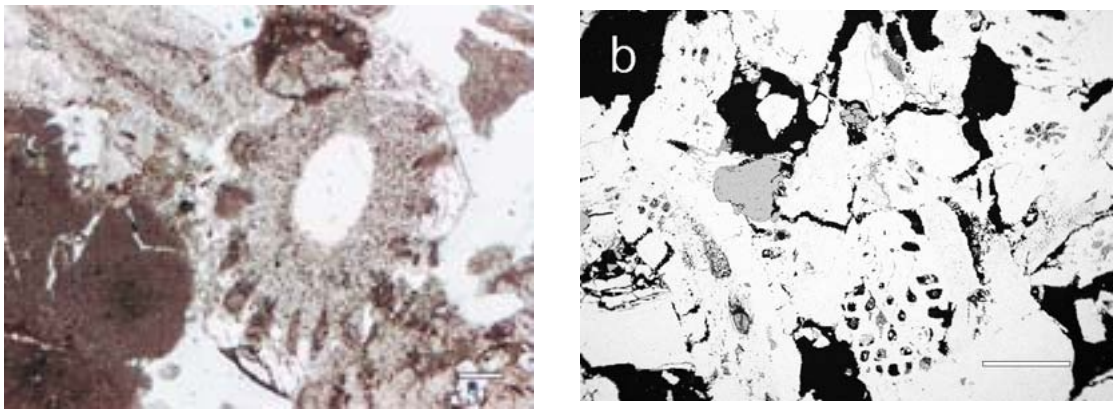


Fig. 4-18. Fotomicrografías de la biocalcirrudita BR-1: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-34. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-1.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	20.91 ± 8.97
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	0.95
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	11.86
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	11.71 ± 0.43
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	12.45
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	18.08
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.23
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	1.06

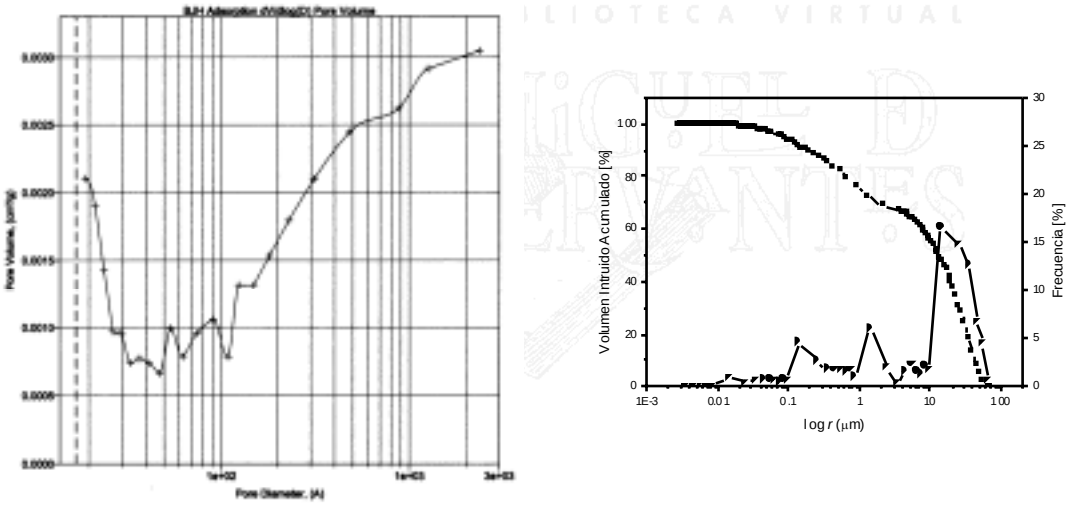


Fig. 4-19. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-1.

Tabla 4-35. Propiedades hídricas de la roca BR-1.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	3.57 ± 0.28
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.14 ± 0.03
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.71 ± 0.00
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	3.81 ± 0.16

Tabla 4-36. Propiedades mecánicas de la roca BR-1.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	6.03 ± 1.94
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	25.73 ± 2.81
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.60 ± 0.40
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.17 ± 0.31
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.36
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	27.35
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	10.08
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	14.17

b. Biocalcirrudita BR-2.

La biocalcirrudita BR-2 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-37 y Fig. 4-20. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-38 y Fig. 4-21, las propiedades hídricas en la Tabla 4-39, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-40.

Tabla 4-37. Características petrográficas de la roca BR-2.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Foraminíferos Algas rojas Equinodermos Bivalvos	75-85	2-4	
		Acces.				
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespatos Cherts	5-10	0.2-0.4	
		Acces.				
Pasta	Cemento	Princp. Acces.	Cal. drusy Cal. blocky Cal. rim Silíceo microcristal.	10-15		
	Matriz					
Autigénicos			Glauconita Fosfatos			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(++++) (++)		 En los briozoos

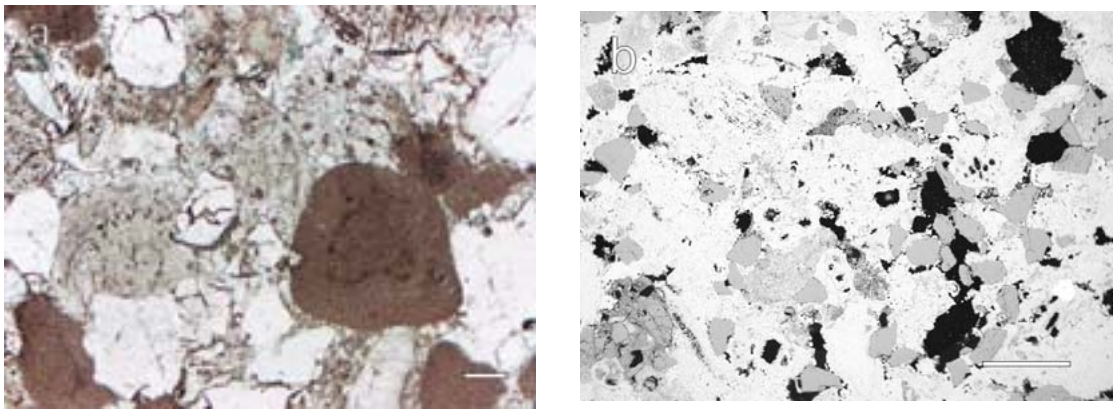


Fig. 4-20. Fotomicrografías de la biocalcirrudita BR-2: (a) Microscopio óptico de polarización, nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-38. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-2.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	14.59 ± 5.23
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	1.27
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	17.30
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	15.70 ± 0.83
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	18.37
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	7.85
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	1.14
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	1.18

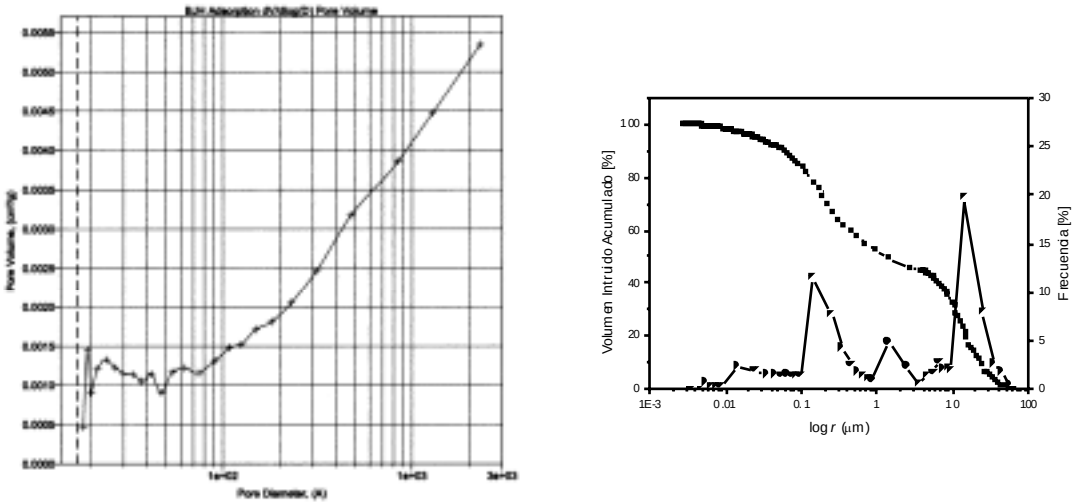


Fig. 4-21. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-2.

Tabla 4-39. Propiedades hídricas de la roca BR-2.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	5.49 ± 0.73
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.09 ± 0.04
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.71 ± 0.01
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	5.04 ± 0.67

Tabla 4-40. Propiedades mecánicas de la roca BR-2.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	3.85 ± 0.50
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	16.69 ± 2.61
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.82 ± 0.48
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.87 ± 0.35
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.34
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	19.62
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	7.31
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	9.95

c. Biocalcirrudita BR-3.

La biocalcirrudita BR-3 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-41 y Fig. 4-22. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-42 y Fig. 4-23, las propiedades hídricas en la Tabla 4-43, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-44.

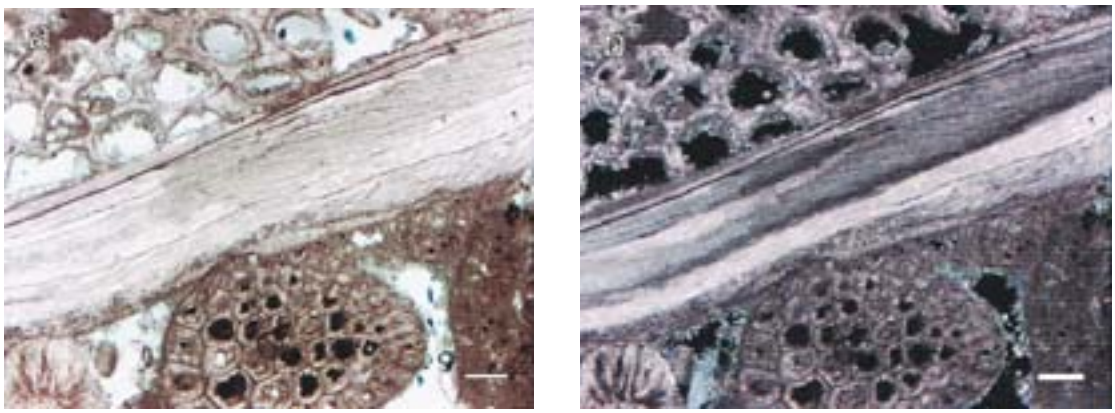


Fig. 4-22. Fotomicrografías de microscopio óptico de polarización de la biocalcirrudita BR-3 mostrando el cemento drusiforme rellenando poros inter e intrapartícula. (a) Tambien se observa porosidad rellena de resina teñida de azul. Nícoles paralelos. (b) Nícoles cruzados. Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-41. Características petrográficas de la roca BR-3.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Equinodermos Bivalvos Algas rojas	80-90	2-10	
		Acces.	Foraminíferos			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespatos	5-10	0.2-0.5	
		Acces.				
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. drusy	5-10		
		Acces.	Cal. rim Cal. blocky			Rellenando briozoos
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos						
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(+++) (++)		 Princp. en briozoos

Tabla 4-42. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-3.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	12.82 ± 5.23
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	0.84
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	14.01
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	12.69 ± 0.83
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	13.37
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	13.74
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.36
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	0.98

Tabla 4-43. Propiedades hídricas de la roca BR-3.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	6.36 ± 0.69
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.03 ± 0.04
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.71 ± 0.00
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	7.29 ± 0.16

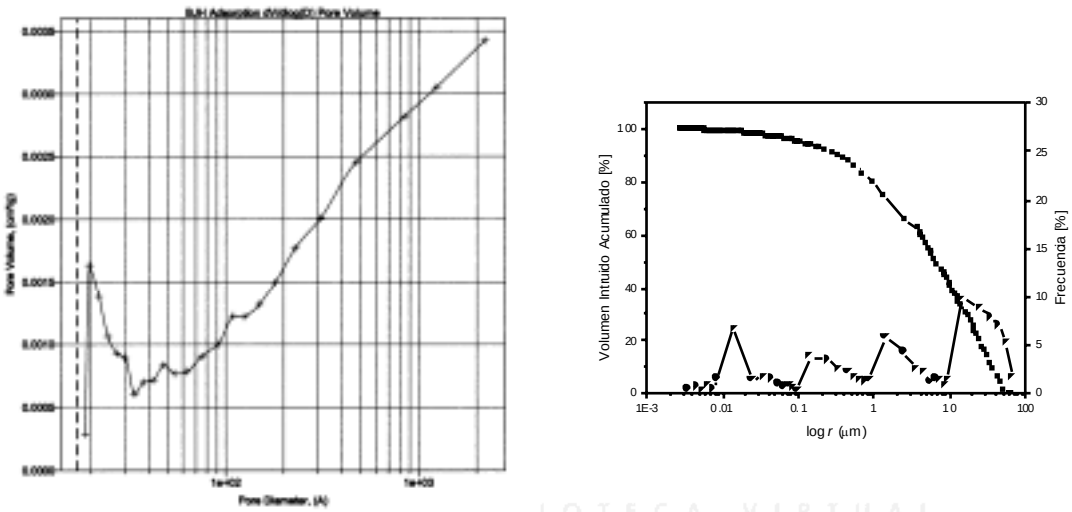


Fig. 4-23. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-3.

Tabla 4-44. Propiedades mecánicas de la roca BR-3.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	4.58 ± 0.49
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	19.89 ± 3.51
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.45 ± 0.38
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.18 ± 0.19
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.34
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	25.90
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	9.65
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	13.12

d. Biocalcirrudita BR-4.

La biocalcirrudita BR-4 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-45 y Fig. 4-24. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-46 y Fig. 4-25, las propiedades hídricas en la Tabla 4-47, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-48.

Tabla 4-45. Características petrográficas de la roca BR-4.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Algas rojas Equinodermos Bivalvos	80-85	0.3-2	
		Acces.	Foraminíferos			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespatos	2-5	0.02-0.5	
		Acces.	Frag. de rocas			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. drusy	10-15		
		Acces.	Cal. rim Cal. blocky			Rellenando briozoos
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos			Minerales de arcilla			Algunos poros intrapart. de briozoos
			Fosfatos			Sustituyendo algunos fósiles.
Tipos de Poros			Interpartícula	(+++)		
			Intrapartícula	(++)		Princp. en briozoos

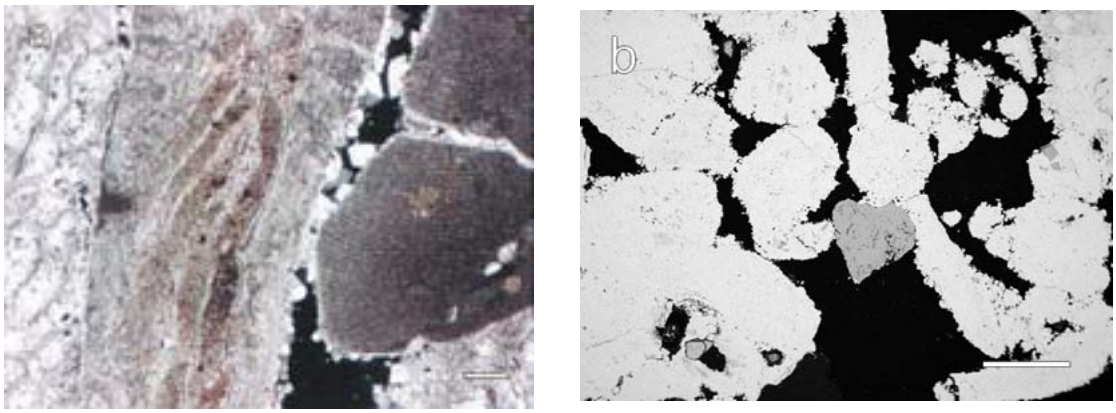


Fig. 4-24. Fotomicrografías de la biocalcirrudita BR-4: (a) Microscopio óptico de polarización, mostrando fragmentos de briozoos y algas rojas con cemento mostrando texturas que pueden afectar diferencialmente a la cohesión de las rocas. Nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-46. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-4.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	22.33 ± 3.83
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	1.10
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	4.51
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	14.16 ± 1.32
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	15.03
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	14.54
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.51
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	1.22

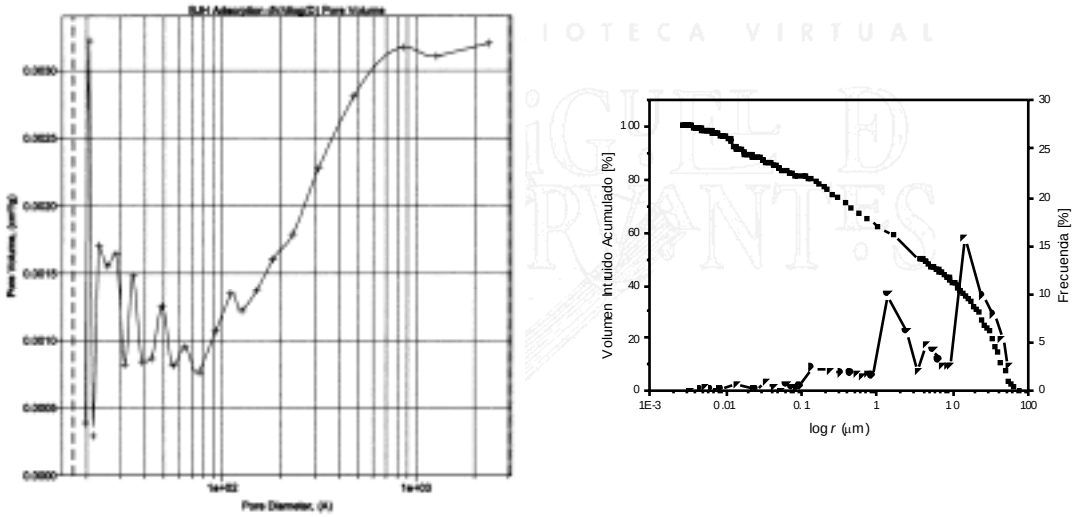


Fig. 4-25. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-4.

Tabla 4-47. Propiedades hídricas de la roca BR-4.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	2.56 ± 0.29
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.32 ± 0.03
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.72 ± 0.01
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	4.28 ± 0.68

Tabla 4-48. Propiedades mecánicas de la roca BR-4.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	5.07 ± 0.58
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	36.98 ± 5.82
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.96 ± 0.09
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.02 ± 0.34
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.40
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	26.52
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	9.47
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	14.75

e. Biocalcirrudita BR-5.

La biocalcirrudita BR-5 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-49 y Fig. 4-26. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-50 y Fig. 4-27, las propiedades hídricas en la Tabla 4-51, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-52.

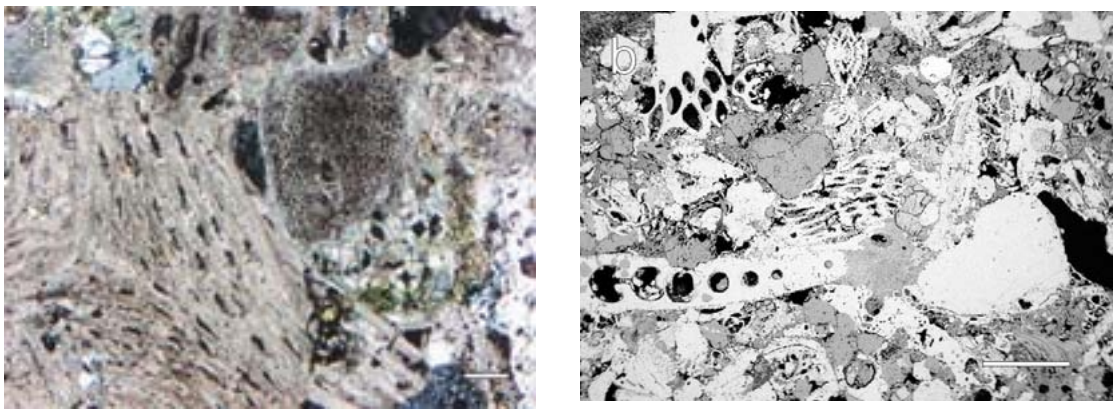


Fig. 4-26. Fotomicrografías de la biocalcirrudita BR-5 mostrando un empaquetamiento denso. (a) Microscopio óptico de polarización, se puede observar la presencia de sílice y glauconita autigénicas. Nícoles cruzados. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE.* Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-49. Características petrográficas de la roca BR-5.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Moluscos Equinodermos Foraminíferos Algas rojas	80-90	0.2-10	
		Acces.	Frag. dientes de seláceos			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Frag. de rocas (cherts, dolomias, samitas) Feldespatos	5-10	0.1-0.4	
		Acces.	Moscovita			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. rim Cal. blocky	5-10		Microcristalino
		Acces.	Cal. drusy Silicio			
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos			Glauconita Fosfatos Calcedonia Cuarzo idiomorfo			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(++) (++)		

Tabla 4-50. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-5.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	7.61 ± 1.11
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	2.76
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	27.55
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	17.32 ± 0.62
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	21.06
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	6.51
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	2.45
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	9.57

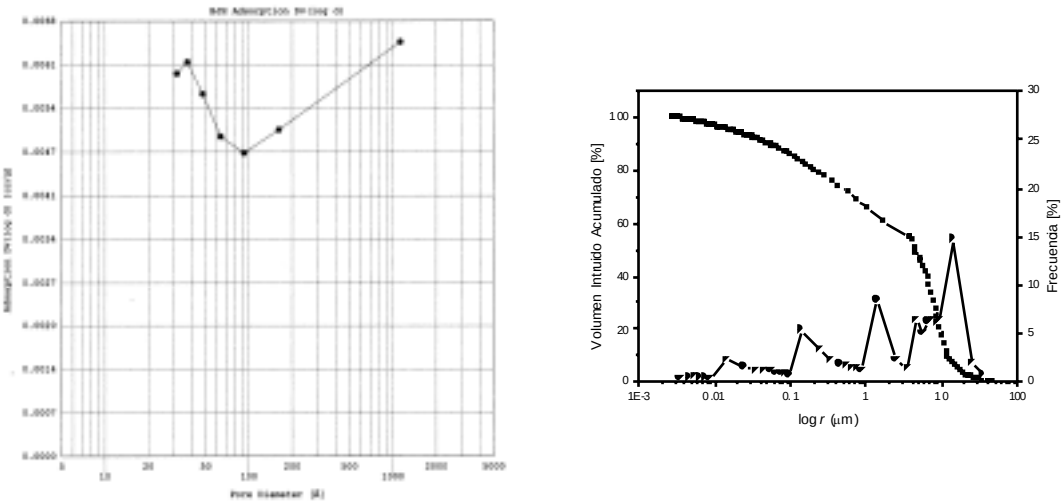


Fig. 4-27. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-5.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Tabla 4-51. Propiedades hídricas de la roca BR-5.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	9.80 ± 0.04
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	1.94 ± 0.02
Densidad real (He) [g/cm^3]	-
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	6.11 ± 0.15

Tabla 4-52. Propiedades mecánicas de la roca BR-5.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	4.08 ± 0.41
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	14.31 ± 3.31
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.07 ± 0.16
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.83 ± 0.09
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.22
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	15.91
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	6.50
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	6.84

f. Biocalcirrudita BRA-6.

La biocalcirrudita arenosa BRA-6 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-53 y Fig. 4-28. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-54 y Fig. 4-29, las propiedades hídricas en la Tabla 4-55, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-56.

Tabla 4-53. Características petrográficas de la roca BRA-6.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Algas rojas Moluscos Equinodermos	70-85	2-4	
		Acces.	Foraminíferos			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Frag. de rocas (cherts) Feldespatos	10-20*	0.1-0.2	* % depende del bandeado
		Acces.				
Pasta	Cemento	Princp. Acces.	Cal. drusy Cal. blocky Cal. rim	5-10		Microcristalino
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos			Glauconita			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(+++) (+)		

La roca presenta un bandeado debido a la concentración diferencial de los terrígenos. Para la caracterización de la roca y para los diferentes ensayos utilizados a lo largo de la presente Tesis se han seleccionado los más homogéneos.

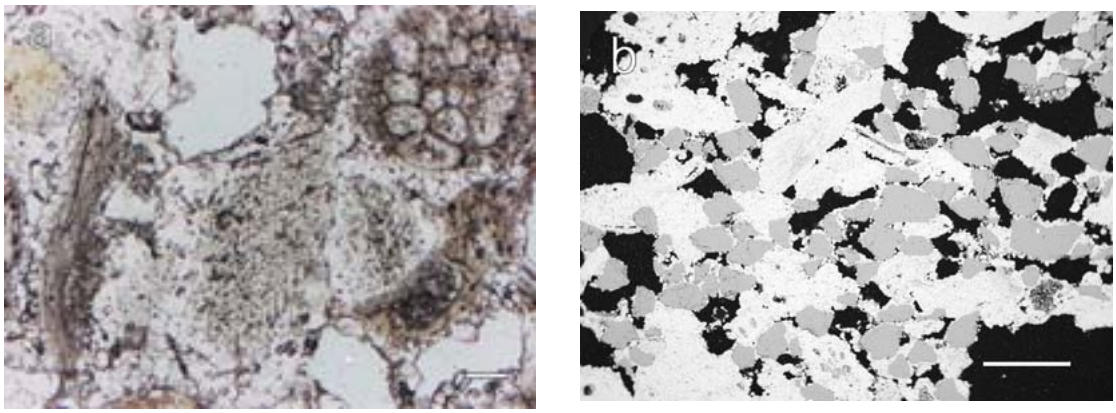


Fig. 4-28. Fotomicrografías de la biocalcirrudita BRA-6: (a) Microscopio óptico de polarización, en el que se observa porosidad rellena de resina teñida de azul. Nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE*. Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-54. Parámetros del sistema poroso de la roca BRA-6.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	19.61 ± 4.02
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	0.56
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	6.46
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	14.24 ± 0.23
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	15.75
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	13.95
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.55
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	0.67

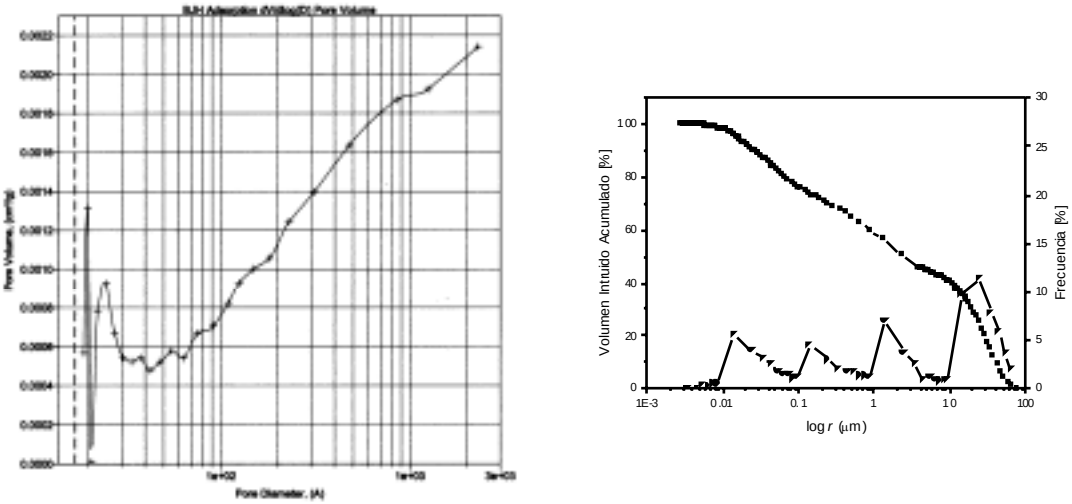


Fig. 4-29. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BRA-6.

Tabla 4-55. Propiedades hídricas de la roca BRA-6.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	8.07 ± 1.29
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	1.95 ± 0.15
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.70 ± 0.01
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	11.12 ± 1.64

Tabla 4-56. Propiedades mecánicas de la roca BRA-6.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	3.10 ± 0.80
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	8.09 ± 3.70
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.51 ± 0.20
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.14 ± 0.07
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.35
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	24.20
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	8.93
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	12.50

g. Biocalcirrudita BR-7.

La biocalcirrudita BR-7 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-57 y Fig. 4-30. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-58 y Fig. 4-31, las propiedades hídricas en la Tabla 4-59, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-59.

Tabla 4-57. Características petrográficas de la roca BR-7.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Moluscos Equinodermos Algas rojas	85-95	5-10	
		Acces.	Foraminíferos			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo	0-5	0.1-0.5	
		Acces.	Feldespatos			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. drusy Cal. blocky	5-10		
		Acces.	Cal. rim			
	Matriz					
Autigénicos						
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(++++) (++)		

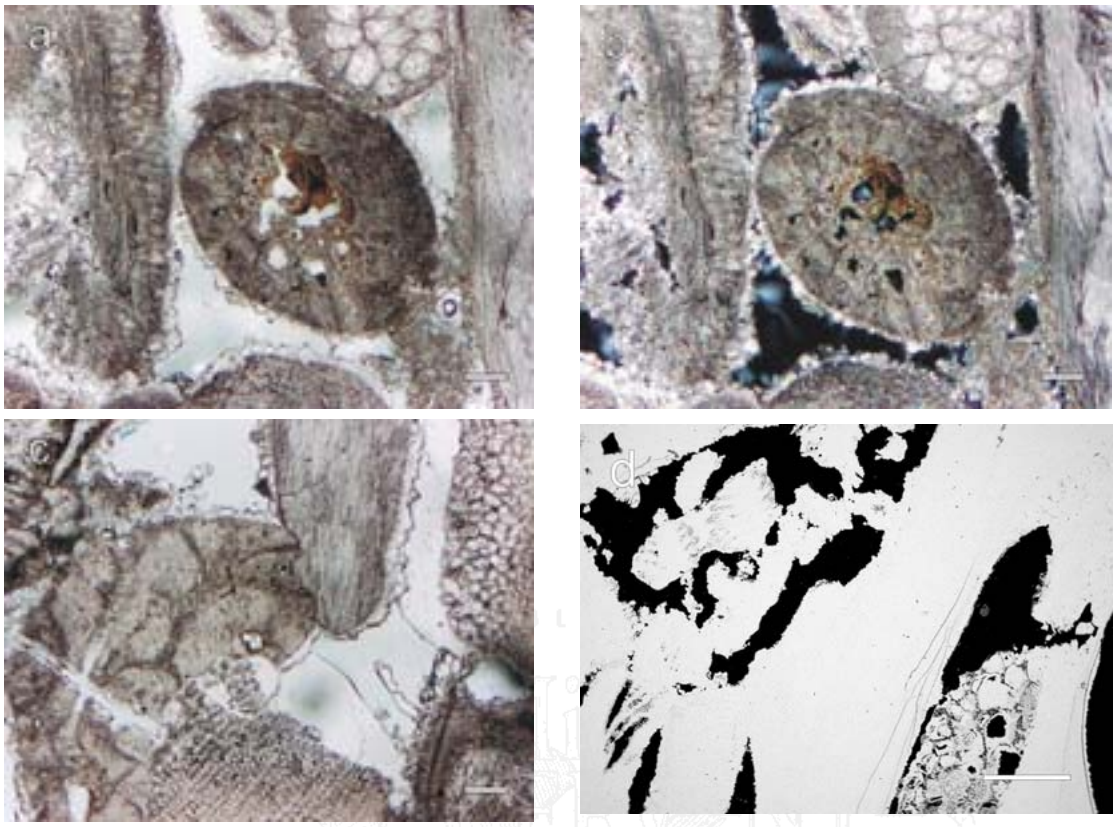


Fig. 4-30. (a, b y c) Fotomicrografías de microscopio óptico de polarización de la biocalcirrudita BR-7 en la que se observa porosidad interpartícula tapizada por cristales de calcita subeuhedrales (cemento drusy o drusiforme), y (c) por cemento rim posterior. También se observa poros rellenos con resina coloreada azul. Escala gráfica 0.2 mm. (a y c) nícoles paralelos, (b) nícoles paralelos. (d) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE.* Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-58. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-7.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	18.94 ± 5.04
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	0.71
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	11.81
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	12.88 ± 0.53
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	14.14
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	20.02
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.51
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	0.58

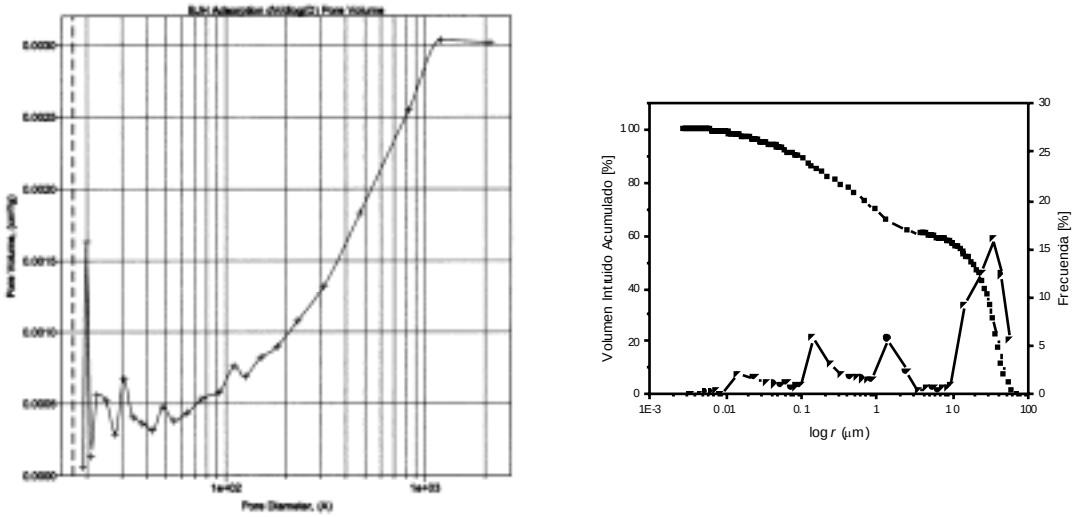


Fig. 4-31. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-7.

Tabla 4-59. Propiedades hídricas de la roca BR-7.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	5.54 ± 0.42
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.11 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.71 ± 0.00
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	3.55 ± 0.62

Tabla 4-60. Propiedades mecánicas de la roca BR-7.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	4.90 ± 0.30
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	24.20 ± 1.90
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.17 ± 0.26
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.11 ± 0.01
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.33
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	24.95
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	9.39
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	12.37

g. Biocalcirrudita BR-8.

La biocalcirrudita BR-8 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-61 y Fig. 4-32. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-62 y Fig. 4-33, las propiedades hídricas en la Tabla 4-63, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-64.

Tabla 4-61. Características petrográficas de la roca BR-8.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Moluscos Algas rojas Foraminíferos Equinodermos	80-90	2-4	
		Acces.				
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Limedasts	5-10	1-2	Politexturales
		Acces.	Feldespatos Frag. rocas (dolomías)			
Pasta	Cemento	Princp.	Cal. blocky Cal. drusy	5-10		Rellenando algunos briozoos
		Acces.				
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos						
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(++++) (+)		

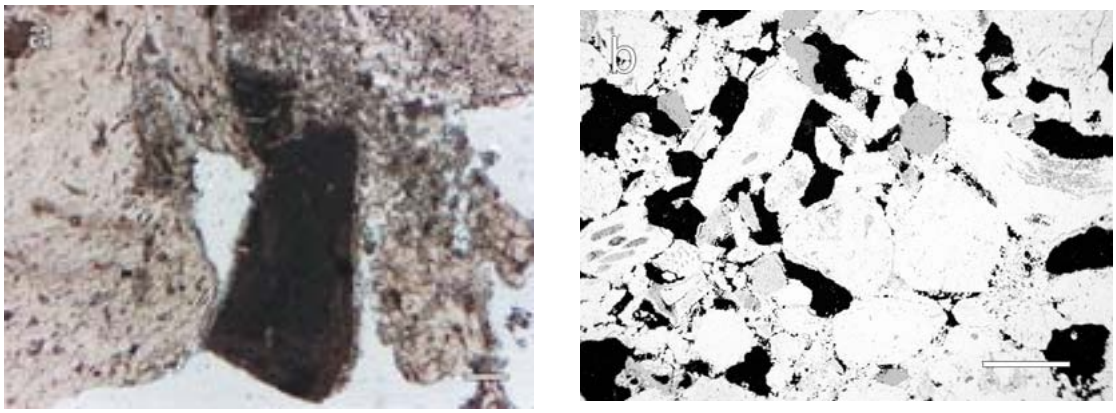


Fig. 4-32. Fotomicrografías de la biocalcirrudita BR-8: (a) Microscopio óptico de polarización, se observa Poros interpartícula tapizada con cemento microcristalino. Nícoles paralelos. Escala gráfica 0.2 mm. (b) Microscopio electrónico de barrido modo *BSE.* Escala gráfica 1 mm.

Tabla 4-62. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-8.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	20.41 ± 5.90
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	0.74
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	18.58
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	17.49 ± 1.38
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	18.37
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	22.41
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.55
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	0.52

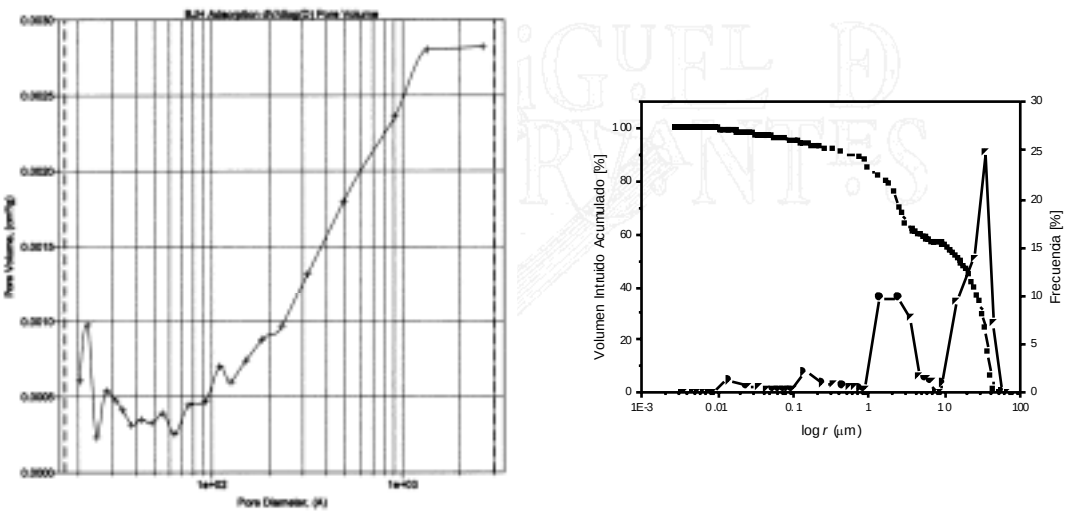


Fig. 4-33. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-8.

Tabla 4-63. Propiedades hídricas de la roca BR-8.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	6.82 ± 0.60
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.08 ± 0.04
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.72 ± 0.00
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	8.20 ± 0.67

Tabla 4-64. Propiedades mecánicas de la roca BR-9.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	3.00 ± 0.40
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	20.90 ± 2.80
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.36 ± 0.17
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.47 ± 0.09
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.26
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	32.07
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	12.69
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	14.52

h. Biocalcirrudita BR-9.

La biocalcirrudita BR-9 presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-65 y Fig. 4-34. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-66 y Fig. 4-35, las propiedades hídricas en la Tabla 4-67, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-68.

Tabla 4-65. Características petrográficas de la roca BR-9.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Briozoos Algas rojas Moluscos Equinodermos	85-95	2-4	
		Acces.	Foraminíferos			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Limedasts Feldespatos	0-5	0.5-1	politexturales
		Acces.	Moscovita			
Pasta	Cemento	Princp. Acces.	Cal. drusy Cal. blocky	5-10		
	Matriz		Cal. micrítica	-		
Autigénicos			Fosfatos			
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(++++) (+)		

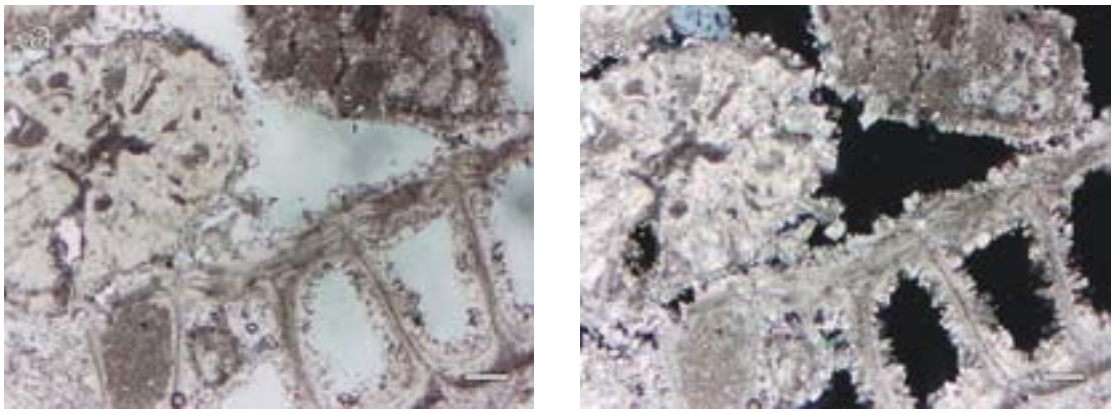


Fig. 4-34. Fotomicrografías de microscopio óptico de polarización de la biocalcirrudita BR-9 en las que se observa poros inter e intrapartícula rellenos de resina teñida de azul y tapizadas por calcita subeuhedral. Escala gráfica 0.2 mm. (a) Nícoles paralelos y (b) cruzados.

Tabla 4-66. Parámetros del sistema poroso de la roca BR-9.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	19.49 ± 5.11
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	0.55
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	9.23
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	13.52 ± 0.63
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	14.29
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	21.09
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.29
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	0.55

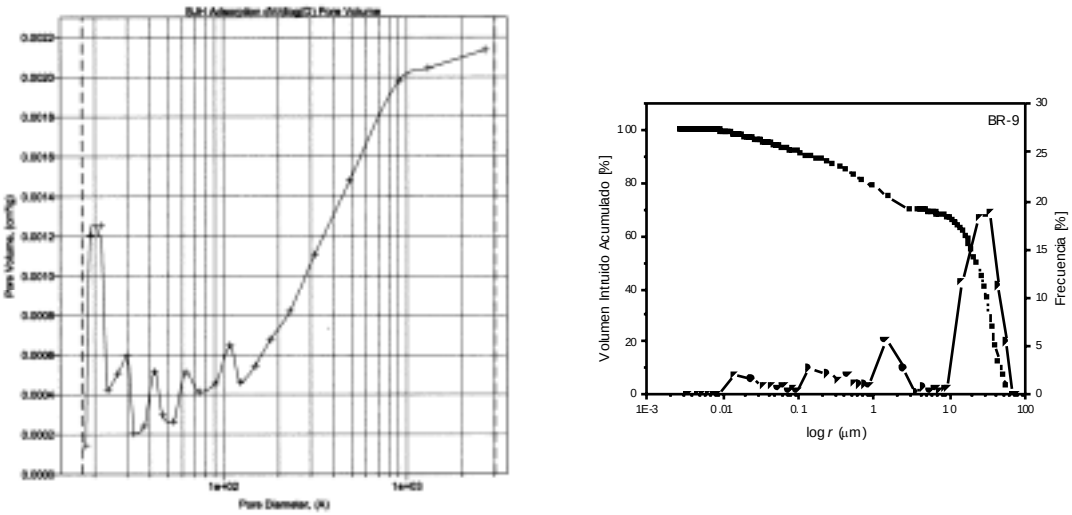


Fig. 4-35. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biocalcirrudita BR-9.

Tabla 4-67. Propiedades hídricas de la roca BR-9.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	9.35 ± 0.42
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	1.92 ± 0.02
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.73 ± 0.02
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	9.75 ± 0.53

Tabla 4-68. Propiedades mecánicas de la roca BR-9.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	5.00 ± 0.20
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	15.70 ± 3.60
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	3.83 ± 0.32
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	1.95 ± 0.23
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.33
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	19.35
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	7.30
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	9.55

4.1.3. Cuarzoarenita.

La cuarzoarenita, QA, presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-69 y Fig. 4-36. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-70 y Fig. 4-37, las propiedades hídricas en la Tabla 4-71, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-72.

Tabla 4-69. Características petrográficas de la cuarzoarenita.

	Componente Petrográfico		*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Clastos	Princp.			
		Acces.			
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo	95-100	0.15-0.3
		Acces.	Frag. rocas (cherts) Moscovita Feldespatos		
Pasta	Cemento	Princp.	Sil. criptocristalina Sil. microcristalino Sil. recrecimiento Q	0-5	
		Acces.			
	Matriz		Argilomicácea	-	
Autigénicos			Illitas		
Tipos de Poros			Interpartícula	(+)	

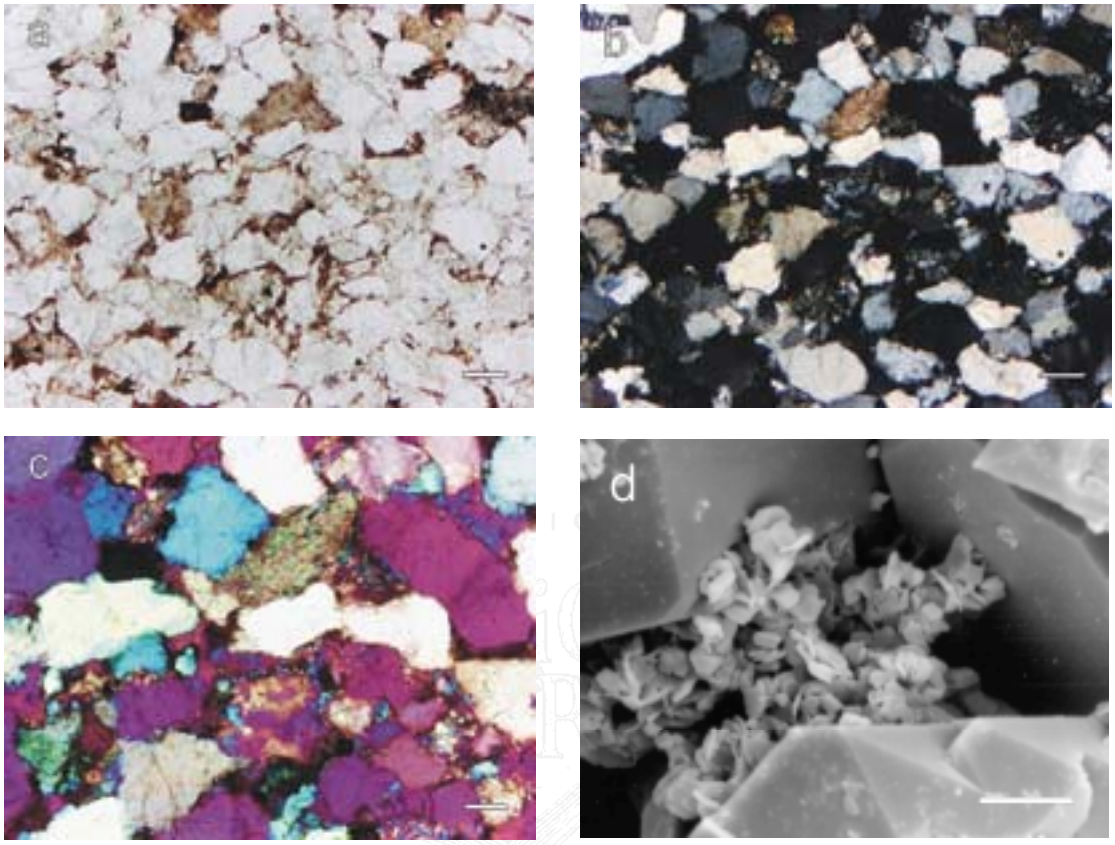


Fig. 4-36. (a, b y c) Fotomicrografías de microscopio óptico de polarización de la cuarzoaretina: (a) Escala gráfica 0.2 mm. Nícoles paralelos. (b) Nícoles cruzado. (a y b) Detalle mostrando la presencia de abundantes fragmentos de cherts, junto con granos de cuarzo, filosilicatos y cemento silíceo micro y criptocristalino. Escala gráfica 0.1 mm. (c) Nícoles cruzados con lámina de yeso. (d) Microscopio electrónico de barrido modo *SE* mostrando poros tipo interpartícula, definidos por granos de cuarzo recrecidos, y matriz argilomicácea. Escala gráfica 10 μm.

Tabla 4-70. Parámetros del sistema poroso de la cuarzoarenita.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	11.33 ± 3.29
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	2.31
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	6.40
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	7.66 ± 0.64
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	8.57
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	7.92
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	0.45
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	1.75

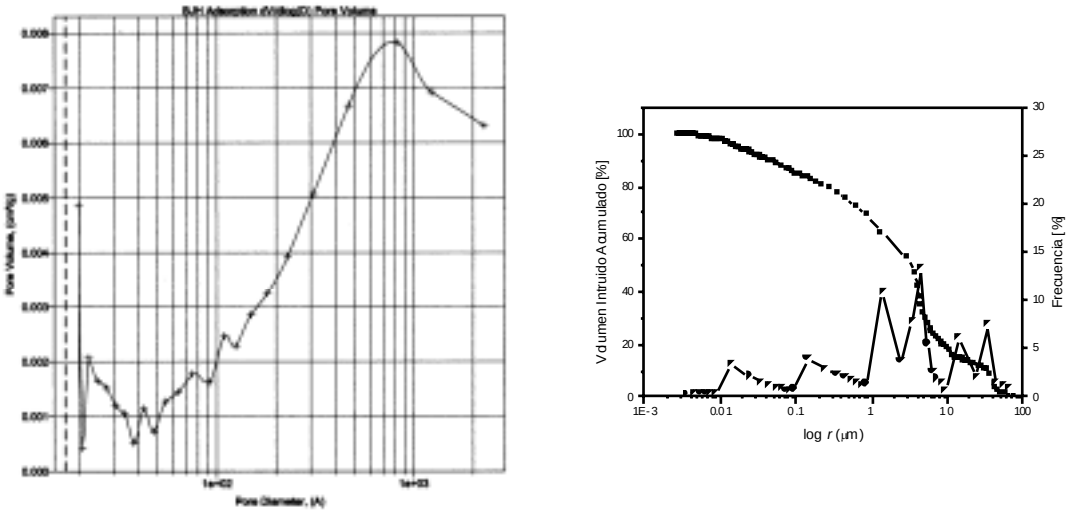


Fig. 4-37. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la cuarzoarenita.

Tabla 4-71. Propiedades hídricas de la cuarzoarenita.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	3.65 ± 0.08
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.42 ± 0.01
Densidad real (He) [g/cm^3]	2.69 ± 0.03
Coeficiente de absorción capilar, C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	1.18 ± 0.18

Tabla 4-72. Propiedades mecánicas de la cuarzoarenita.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	11.30 ± 0.50
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	67.8 ± 0.90
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	4.04 ± 0.06
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	2.21 ± 0.09
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.29
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	30.29
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	11.77
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	14.15

4.1.4. Biomicrita Fosilífera.

La biomicrita fosilífera, BF, presenta las características texturales que se exponen en la Tabla 4-73 y Fig. 4-38. Los parámetros que definen el sistema poroso se muestran en la Tabla 4-74 y Fig. 4-39, las propiedades hídricas en la Tabla 4-75, y las propiedades mecánicas en la Tabla 4-76.

Tabla 4-73. Características petrográficas de la biomicrita fosilífera.

	Componente Petrográfico			*Cantidad [%]*	*Moda [mm]*	*Comentarios*
Esqueleto	Bioclastos	Princp.	Foraminíferos	25-30	0.1-0.2	
		Acces.				
	Terrígenos	Princp.	Cuarzo Feldespatos Moscovita	5-10	0.06-0.12	
		Acces.	Biotita Opacos Turmalina			Alteradas
Pasta	Cemento	Princp. Acces.	Calcítico	-		
	Matriz		Cal. micrítico Arcillas*	60-70		Calcita>>arcillas
Autigénicos						
Tipos de Poros			Interpartícula Intrapartícula	(+) (-)		

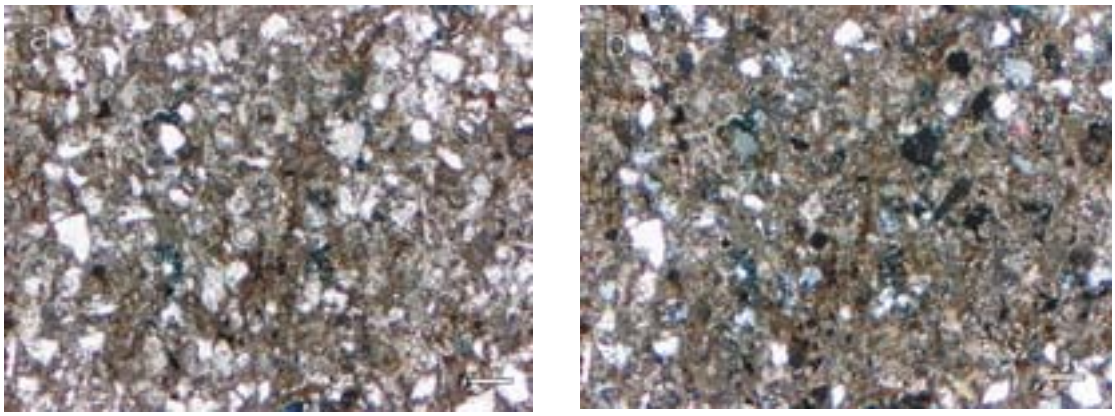


Fig. 4-38. Fotomicrografías de microscopio óptico de polarización de la biomicrita Fosilífera. (a) Nícoles paralelos y (b) cruzados. Escala gráfica 0.2 mm.

Tabla 4-74. Parámetros del sistema poroso de la biomicrita fosilífera.

Porosidad total, P(BSEI) [%]	-
Porosidad conectada, P(N_2) [%]	3.11
Porosidad conectada, P(Hg) [%]	22.79
Porosidad conectada, P(Cap) [%]	20.56 ± 0.12
Porosidad conectada, P(Cap, Hg) [%]	25.14
Radio medio, r_m (Hg) [μm]	0.95
Área superficial, S(Hg) [m^2/g]	3.79
Área superficial, S_{BET} [m^2/g]	12.11

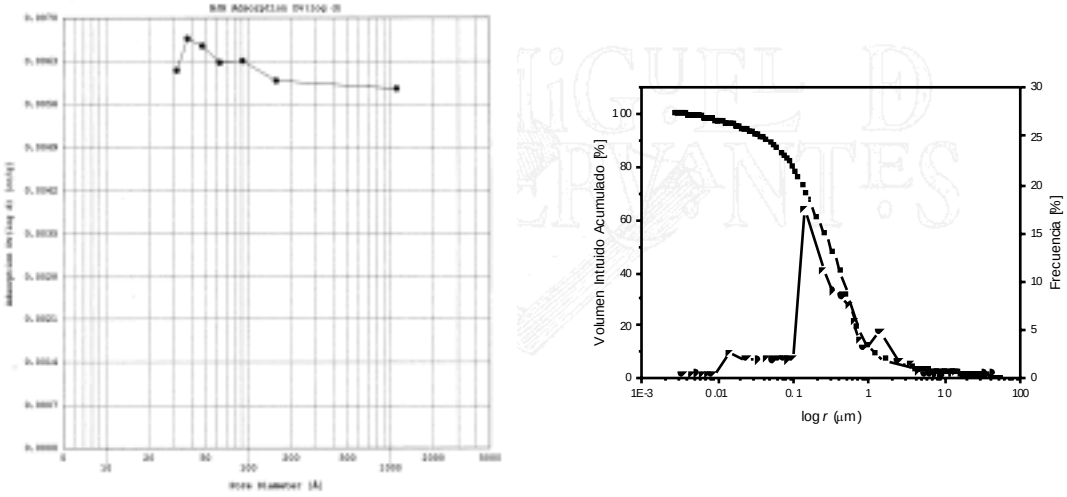


Fig. 4-39. (a) Distribución de diámetros de poros obtenida con adsorción de nitrógeno. (b) Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio de la biomicrita fosilífera.

Tabla 4-75. Propiedades hídricas de la biomicrita fosilífera.

Coeficiente de absorción de agua, C_{abs} [%]	10.27 ± 0.35
Densidad de conjunto (bulk) [g/cm^3]	2.00 ± 0.02
Densidad real (He) [g/cm^3]	-
Coeficiente de absorción capilar, C [$kg/(m^2 \cdot h^{0.5})$]	2.44 ± 0.12

Tabla 4-76. Propiedades mecánicas de la biomicrita fosilífera.

Resistencia a flexión, σ_F [Mpa]	0.95 ± 0.30
Resistencia a compresión, σ_C [Mpa]	4.27 ± 1.33
Velocidad de propagación de las ondas P, v_P [km/s]	2.52 ± 0.26
Velocidad de propagación de las ondas S, v_S [km/s]	0.94 ± 0.13
Módulo de Poisson dinámico, ν	0.42
Módulo de Young dinámico, E [Gpa]	5.02
Módulo de rigidez dinámico, G [Gpa]	1.77
Módulo de conjunto dinámico, K [Gpa]	2.88

4.2. Salmueras.

Las salmueras que se van a utilizar en la presente Tesis son de sulfato sódico y cloruro sódico. Los minerales formados en estas salmueras son comunes en los procesos de deterioro por la cristalización de sales y se usan frecuentemente en ensayos acelerados de laboratorio (Sperling y Cooke, 1985; Goudie, 1993; Grossi y Esbert, 1994; Moh'd et al., 1996; Grossi et al., 1997; Ordóñez et al., 1997; Benavente et al., 2001a).

Diferentes estudios realizados acerca del poder degradante de las sales muestran que la sal más agresiva es la mirabilita. El ranking de agresividad de las sales se puede mostrar como: mirabilita ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) > epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) > natrón ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) > halita ($NaCl$) > yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (Goudie, 1974, 1993).

En la presente Tesis se ha elegido salmueras de sulfato sódico por su abundancia y gran agresividad sobre las rocas de construcción, además de su amplia utilización en ensayos acelerados de cristalización de sales. Por otro lado, las salmueras de cloruro sódico tienen importancia por su gran abundancia y, en particular, en edificios en zonas cercanas a la costa.

4.2.1. Sulfato sódico.

El sistema Na_2SO_4-H_2O incluye dos fases estables: una fase anhidra denominada *thenardita* (Na_2SO_4), y otra fase hidratada denominada *mirabilita* ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Además, existe una fase metaestable heptahidratada ($Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$) que no ha sido

identificada claramente en la Naturaleza (Gmelin, 1966; Sperling y Cooke, 1985; Rodríguez Navarro et al., 2000).

La estabilidad de estas fases y, por lo tanto, su precipitación, depende de la fuerza iónica de la salmuera, temperatura y humedad relativa. Se puede destacar la precipitación en la salmuera siendo los parámetros básicos que controlan dicha precipitación la fuerza iónica y la temperatura (apartado 2.1). La humedad relativa influye en esta precipitación si el mecanismo de sobresaturación se produce por evaporación (apartado 2.4). En Fig. 4-40 se muestra la dependencia del grado de saturación, Ω [kJ/mol] (Ec. 2-10) con la temperatura y la concentración para la mirabilita y la thenardita. Estas isolíneas de grado de saturación se han calculado para una salmuera que sólo contiene Na_2SO_4 usando el código *PHRQPITZ* (Plummer et al., 1988). En la Tabla 4-77 se recogen diferentes parámetros químico-físicos de la salmuera de sulfato sódico que se utilizarán a lo largo de la presente Tesis.

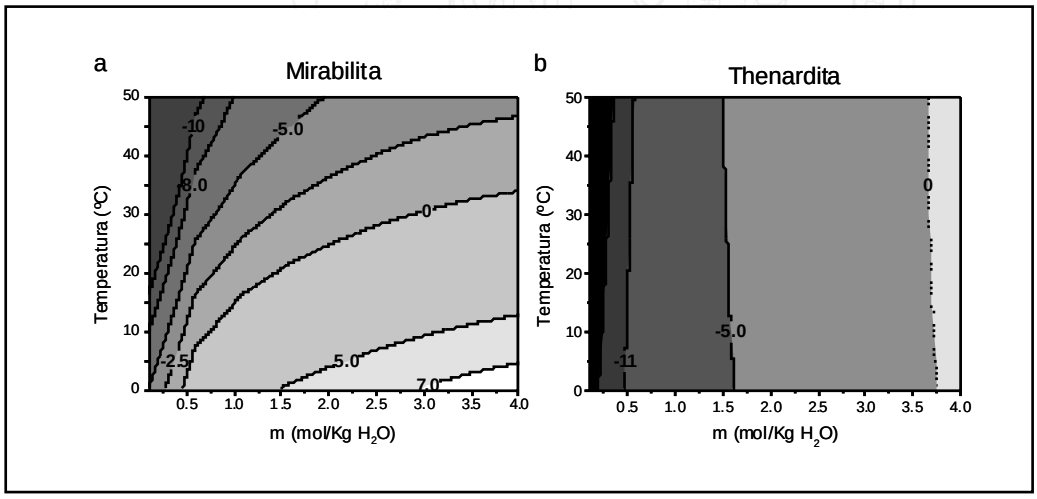


Fig. 4-40. Variación del grado de saturación con la concentración, *m*, y la temperatura de la mirabilita (a) y la thenardita (b).

Es importante resaltar la fuerte influencia de la temperatura en la variación del grado de saturación de la mirabilita. Este hecho es muy importante para entender el deterioro producido por este mineral en las rocas de construcción debido a cambios cíclicos de temperatura. Por otro lado, la thenardita pasa a ser estable en disolución a una temperatura superior de 32.4 ºC, destacándose su menor dependencia con la temperatura (Gmelin, 1966).

En general, la precipitación de fases hidratadas (mirabilita) en una salmuera está condiciona por la actividad del agua (apartado 2.3). Así, el aumento de la

concentración de los iones en la salmuera disminuye fuertemente la actividad del agua y, por lo tanto, la fase más estable pasa a ser la anhidra (thenardita).

Por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico, la precipitación de la mirabilita y la thenardita en una salmuera depende tanto de la temperatura como de la fuerza iónica del medio.

Tabla 4-77. Parámetros químico-físicos de la salmuera de sulfato sódico.

Parámetro químico-físico.	*Valor*	*Referencias*
Variación de la tensión superficial, σ_{SV} [mN/m], con respecto al agua pura a 25 ºC, (72.7 mN/m):		
con la temperatura, T [K].	$-0.164\ \Delta T$	Matubayasi et al., (1999)
con la concentración, m [mol/kg H_2O].	$+2.7\ m$	(Horvath, 1985)
Volumen molar:		
Na^+, V^0_{Na+} [cm^3/mol].	-1.5	Berner (1971)
SO_4^{-2}, V^0_{Cl-} [cm^3/mol].	14.5	Berner (1971)
H_2O, V^0_{H2O} [cm^3/mol].	18.0	Berner (1971)
Compresibilidad molar:		
Na^+, $k^0_{Na+} \cdot 10^4$ [cm^3/atm].	-39.4	Millero (1982)
$SO4^{-2}$, $k^0_{Cl-} \cdot 10^4$ [cm^3/atm].	-67.4	Millero (1982)
Coeficientes de la variación del volumen molar parcial del electrolito, $V_\pm - V^0_\pm$:	$1.5 \cdot A_V \sqrt{m} + 2 \cdot B_V \cdot m$	
A_V.	6.75	Millero (1979)
B_V.	0.087	Millero (1979)
Coeficientes de la variación de la compresibilidad molar parcial del electrolito, $k_\pm - k^0_\pm$:	$1.5 \cdot A_K \sqrt{m} + 2 \cdot B_K \cdot m$	
$A_K \cdot 10^4$.	27.47	Millero (1979)
$B_K \cdot 10^4$.	1.46	Millero (1979)

En la Tabla 4-78 se recogen diferentes parámetros químico-físicos de la mirabilita y la thenardita que se utilizarán a lo largo de la presente Tesis.

Tabla 4-78. Parámetros químico-físicos de la mirabilita y thenardita.

Parámetro químico-físico.	*Valor*	*Referencias*
Volumen molar:		
V_C (mirabilita) [cm^3/mol].	220	Berner (1971)
V_C (thenardita) [cm^3/mol].	53	Berner (1971)
Compresibilidad molar:		
k_C^0 (mirabilita) [cm^3/atm].	0*	Millero (1982)
k_C^0 (thenardita) [cm^3/atm].	0*	Millero (1982)
Humedad relativa de delicuescencia:		
HR_{eq} (mirabilita) [%], a 25 ºC.	91	(Mullin, 1993)
HR_{eq} (thenardita) [%], a 32.4 ºC.	87**	
Constante de equilibrio, *K*, a 25 ºC, usada por *PHRQPITZ* (expresada como log *K*):		
Mirabilita.	1.57	Harvie et al., (1984)
Thenardita.	-0.29	Harvie et al., (1984)
Variación de la constante de equilibrio, *K*, de la mirabilita con la temperatura, T [K], usada por *PHRQPITZ* (expresada como log *K*):	$A_1 + A_2 \cdot T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2}$	
A_1.	-3862.234	Linke (1965)
A_2.	-1.19856	Linke (1965)
A_3.	93713.54	Linke (1965)
A_4.	1577.756	Linke (1965)
A_5.	-	Linke (1965)
Variación de la constante de equilibrio, *K*, de la thenardita con la temperatura, *T* [K], usada por *PHRQPITZ* (expresada como log *K*):	Ecuación de Van't Hoff Ec. (2-3).	
Entalpía estándar de la reacción, ΔH^0 [kJ/mol].	0.34	Berner (1971)
Picos más intensos del difractograma:		
Mirabilita (d_{hkl} [Å]).	$5.49_x\ 3.21_8\ 3.26_6\ 3.11_6$	*PDF* 11-647
Thenardita (d_{hkl} [Å]).	$2.78_x\ 4.66_7\ 3.08_6\ 3.18_5$	*PDF* 37-1465

* Se puede despreciar para valores menores de 100 MPa (Millero, 1982).

** Se ha obtenido calculando la actividad del agua con *PHRQPITZ* (Plummer et al., 1988)

La estabilidad de la mirabilita-thenardita en contacto con el vapor de agua depende fuertemente de la temperatura y humedad relativa ambiental (Fig. 2-41). El

proceso de deshidratación se produce con facilidad si las condiciones ambientales corresponden a la zona de estabilidad de la thenardita. Sin embargo, el mecanismo de hidratación (formación de la mirabilita por la reacción sólido-vapor de agua) está cuestionado, siendo experimentalmente observado el mecanismo de condensación de vapor de agua sobre la thenardita → disolución de la thenardita → precipitación de la mirabilita (Rodríguez Navarro et al., 2000). En el Capítulo 6 se estudiará detalladamente este mecanismo.

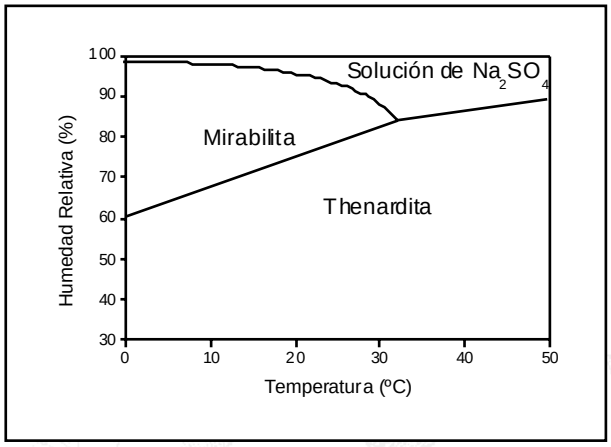


Fig. 4-41. Diagrama de estabilidades temperatura-humedad relativa de la mirabilita y la thenardita.

Estas transformaciones en estado sólido tienen una considerable relevancia en los mecanismos de deterioro de las rocas de construcción por cristalización de sales. Además, la identificación de estas sales depende fuertemente de las condiciones experimentales con las que trabajan las diferentes técnicas de identificación (*DRX*, *SEM*, *ESEM*, etc). Este problema es un punto muy importante abordado en el Capítulo 6.

4.2.2. Cloruro Sódico.

El sistema NaCl-H_2O tiene una fase estable anhidra denominada halita (NaCl). Su precipitación depende básicamente de la temperatura. En particular, la variación de la constante de equilibrio con la temperatura es muy pequeña, por lo que el mecanismo de saturación se produce principalmente por evaporación. La estabilidad de la halita no depende de la humedad relativa debido a su naturaleza anhidra.

En la Tabla 4-79 Se recogen diferentes parámetros químico-físicos de la salmuera de cloruro sódico que se utilizarán a lo largo de la presente Tesis.

Tabla 4-79. Parámetros químico-físicos de la salmuera de cloruro sódico.

Parámetro químico – físico.	*Valor*	*Refernecias*
Variación de la tensión superficial, σ_{SV} [mN/m], con respecto al agua pura a 25 ºC, (72.7 mN/m):		
con la temperatura, T [K].	$-0.164\ \Delta T$	Matubayasi et al., (1999)
con la concentración, m [mol/kg H_2O].	$+1.7\ m$	Horvath (1995)
Volumen molar:		
Na^+, V^0_{Na+} [cm^3/mol].	-1.5	Berner (1971)
Cl^-, V^0_{Cl-} [cm^3/mol].	18.1	Berner (1971)
H_2O, V^0_{H2O} [cm^3/mol].	18.0	Berner (1971)
Compresibilidad molar:		
Na^+, $k^0_{Na+} \cdot 10^4$ [cm^3/atm].	-39.4	Millero (1982)
Cl^-, $k^0_{Cl-} \cdot 10^4$ [cm^3/atm].	-7.4	Millero (1982)
Coeficientes de la variación del volumen molar parcial del electrolito, $V_{\pm} - V^0_{\pm}$:	$1.5 \cdot A_V \sqrt{m} + 2 \cdot B_V \cdot m$	
A_V.	1.811	Millero (1979)
B_V.	0.094	Millero (1979)
Coeficientes de la variación de la compresibilidad molar parcial del electrolito, $k_{\pm} - k^0_{\pm}$:	$1.5 \cdot A_K \sqrt{m} + 2 \cdot B_K \cdot m$	
$A_K \cdot 10^4$.	5.74	Millero (1979)
$B_K \cdot 10^4$.	2.34	Millero (1979)

En la Tabla 4-80 se recogen diferentes parámetros químico-físicos de la halita que se utilizarán a lo largo de la presente Tesis.

Tabla 4-80. Parámetros químico-físicos de la halita.

Parámetro químico-físico.	*Valor*	*Referencias*
Volumen molar de la halita, V_C^0 (halita) [cm^3/mol].	28	Berner (1971)
Humedad relativa de delicuescencia, HR_{eq} (halita) [%], a 25 ºC.	75	Mullin (1993)
Compresibilidad molar de la halita, k_C^0 (halita) [cm^3/atm].	0*	Millero (1982)
Constante de equilibrio, K, a 25 ºC, usada por *PHRQPITZ* (expresada como log *K*).	1.57	Linke (1965)
Variación de la constante de equilibrio, *K* con la temperatura, *T* [K], usada por *PHRQPITZ* (expresada como log *K*):	$A_1 + A_2 \cdot T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2}$	
A_1.	-713.4616	Linke (1965)
A_2.	-0.1201241	Linke (1965)
A_3.	37302.21	Linke (1965)
A_4.	262.4583	Linke (1965)
A_5.	-2106915.	Linke (1965)

* Se puede despreciar para valores menores de 100 MPa (Millero, 1982).

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 5

Evaporación de Salmueras como Mecanismo de Saturación de Minerales en Rocas Porosas

Capítulo 5

Evaporación de Salmueras como Mecanismo de Saturación de Minerales en Rocas Porosas

5.1. Introducción.

El conocimiento de las características químico-físicas de la salmuera residual durante el proceso de evaporación es un parámetro fundamental en el entendimiento de la durabilidad de una roca porosa debido a que en esta salmuera es donde se produce la cristalización de las sales. Además, la presencia de esta disolución condiciona otros mecanismos de deterioro como reacciones de disolución, adsorción de gases y actividad biológica, e incluso la cohesión del material depende de la cantidad de agua en su interior. En rocas que contienen determinados minerales de la arcilla, el agua puede alterar su estructura causando procesos de hinchamiento, tensiones internas y fracturas (Camuffo, 1998).

En el Capitulo 2 se ha estudiado la forma de las curvas de secado y la información que se podía obtener de ellas. Así, en la primera etapa del secado se produce una pérdida fuerte de agua hasta que se alcanza una cantidad de humedad residual en equilibrio con las condiciones ambientales (segunda etapa). Para evaluar la influencia conjunta de la presencia de las sales y del sistema poroso de la roca en la salmuera residual se plantean dos experimentos de secado a distintas temperaturas: temperatura ambiente y a 90 ºC.

Conocida la influencia que tienen estos parámetros se propone un modelo termodinámico para el proceso de evaporación-condensación de una salmuera en un poro cilíndrico. Posteriormente, este modelo se extrapola a una roca mediante el concepto de tamaño medio de los poros tipo *throat* por su influencia en el proceso de evaporación. Por lo tanto, este modelo incluirá los parámetros que definen el proceso de evaporación de salmueras en rocas porosas: humedad relativa ambiental, actividad del agua de la salmuera y sistema poroso de las rocas.

El objetivo de este Capítulo es evaluar la evaporación como mecanismo de saturación de los minerales que van a precipitar en el seno de la roca porosa.

5.2. Procedimiento Experimental.

5.2.1. Secado a Temperatura Ambiente.

a. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en Agua.

En este estudio se han utilizado 6 rocas porosas: 3 macroporosas (BR-2, BR-3 y BR-9) y 3 microporosas (BC-1, BC-2 y BC-8). En el apartado 2.6.4 se han clasificado las rocas según el radio de poro medio tipo *throat* en macroporosas, cuando este radio es mayor de 2.5 μm, y en microporosas, cuando el radio es menor.

Las probetas utilizadas poseen unas dimensiones 2.5×2.5×4 cm. Se utilizan tres probetas en cada ensayo. Éstas se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su masa es constante (48 horas). Transcurrido este tiempo, se pesan para conocer su peso en seco, M_0.

Para llevar a cabo el ensayo de secado, las probetas se saturan de agua desionizada por la acción capilar. El procedimiento de saturación por capilaridad se expone detalladamente en el apartado 3.3.1. Debido a que el comportamiento capilar de estas rocas es conocido (apartado 4.1), 48 h es tiempo suficiente para que la probeta se sature completamente. Las muestras se pesan para conocer el peso saturado, M_S.

Las muestras saturadas se sitúan sobre la balanza que se encuentra en el desecador (Fig. 5-1). En la parte inferior del desecador se colocan 800 gr de gel de sílice en una superficie de 476 cm^2. Cuando el desecador se cierra herméticamente, la humedad en su interior está definida por el gel de sílice (5 %). Para controlar perfectamente la temperatura y humedad relativa dentro del desecador se introduce un medidor de temperatura y humedad relativa (HOBO H8 Pro) que registra ambas variables a lo largo de todo el experimento (Fig. 5-2). Se observa que la humedad relativa, *HR* [%], varía a lo largo del experimento. Así, en la etapa inicial del proceso de secado se produce una fuerte pérdida de agua de la roca, por lo que el gel de sílice no tiene capacidad instantánea para adsorber el agua procedente del secado de la roca. A medida que finaliza esta etapa, y por lo tanto la pérdida de agua es menor, la humedad en el desecador es la que define el gel de sílice (5 %). El gel se regenera en cada experimento secándose a 130º C durante 6 horas.

Fig. 5-1. El dispositivo experimental consta de la roca (1), la balanza (2), el medidor de temperatura y humedad relativa (3), el gel de sílice (4). El dispositivo está herméticamente cerrado (5).

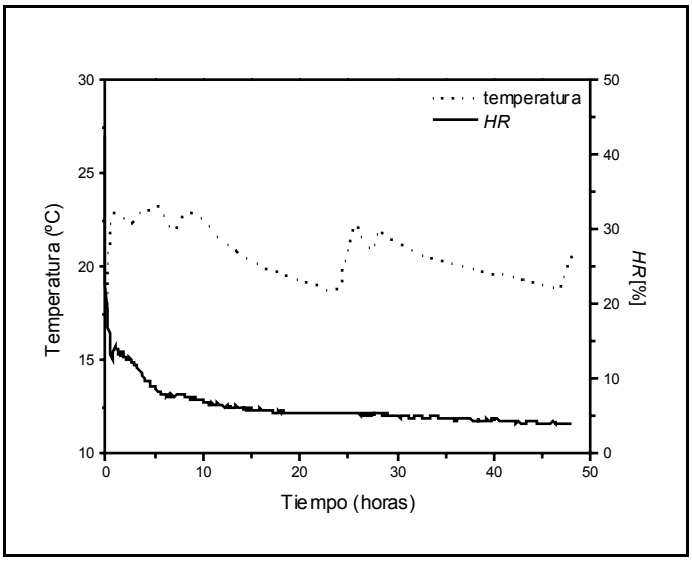


Fig. 5-2. Variación de la temperatura y humedad relativa, *HR* [%], en el desecador durante el proceso de secado.

La variación de la masa de la roca saturada se registra a lo largo del tiempo, $M(t)$, y se calcula el porcentaje de masa de agua evaporada por unidad de área expuesta al secado, S, como $\Delta M/S$, es decir:

$$\Delta M / S = \frac{(M_S - M(t))/S}{(M_S - M_0)/S} \cdot 100 = \frac{M_S - M(t)}{M_S - M_0} \cdot 100 \qquad (5\text{-}1)$$

b. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en NaCl.

La disolución utilizada en este estudio es NaCl y las concentraciones usadas fueron 1.5*m* y 3*m*. Una concentración 3*m* NaCl es la mitad de la concentración en la que el sistema estaría saturado en halita (a 25ºC). Por lo tanto, en todos los experimentos la disolución está subsaturada en halita.

Estas concentraciones son adecuadas para cuantificar la influencia de las sales en el proceso de evaporación. Las disoluciones que acceden a la roca procedentes del suelo, lluvia o por simple condensación son más diluidas que las utilizadas en este estudio; sin embargo, éstas tienden a concentrarse por evaporación. Además, la utilización de disoluciones diluidas en este estudio puede hacer despreciable la influencia de la fuerza iónica en el proceso de evaporación. Con estas concentraciones (1.5*m* y 3*m*) se pueden sopesar ambos efectos.

Al igual que en el ensayo anterior, las probetas se secan y se saturan en la disolución de cloruro sódico. Las rocas saturadas se introducen en el desecador donde se registra la pérdida de masa durante el proceso de secado. La variación de la masa de la roca saturada se registra a lo largo del tiempo y se calcula el porcentaje de masa de agua evaporada por área, $\Delta M/S$.

5.2.2. Ensayo Acelerado de Secado.

Debido a la fuerte influencia de la temperatura en la presión de vapor y, por lo tanto en la humedad relativa, se plantea un experimento acelerado de secado a temperaturas relativamente elevadas en comparación con las condiciones ambientales habituales. Este experimento fue realizado con la balanza de humedad y descrito en la apartado 3.3.2. Con este experimento se evaluará una mayor cantidad de rocas y en diferentes condiciones.

Así, en este estudio se ha trabajado con 12 rocas porosas que son utilizadas habitualmente se usan como materiales de construcción. Todas ellas tienen diferentes propiedades petrofísicas y petrológicas (Capitulo 4). Al igual que en el experimento del desecador, se compara el proceso de secado entre el agua pura y una disolución utilizada es 3*m* NaCl.

a. Optimización de la Temperatura de Secado.

La elección de temperatura de trabajo es un parámetro importante en este estudio ya que se pretende cuantificar el proceso de secado para una gran variedad de rocas y disoluciones. Para optimizar las condiciones de temperatura en la balanza de humedad se analizan varias temperaturas utilizando diferentes rocas saturadas en agua desionizada. Las temperaturas estudiadas son: 60, 70, 80, 90 y 100 ºC.

Al igual que en el ensayo de secado en el desecador, las probetas se secan y se saturan en agua desionizada. Las muestras saturadas se introducen en la balanza de humedad, se programa la temperatura de trabajo y se deja que se registre la curva de secado. Este procedimiento se repite con la misma roca (secada previamente) para cada temperatura.

La variación de la masa de la roca saturada se registra a lo largo del tiempo y se calcula el porcentaje de masa de agua evaporada por área, $\Delta M/S$, de la roca BR-4 (macroporosa) a diferentes temperaturas se muestra en Fig. 5-3.

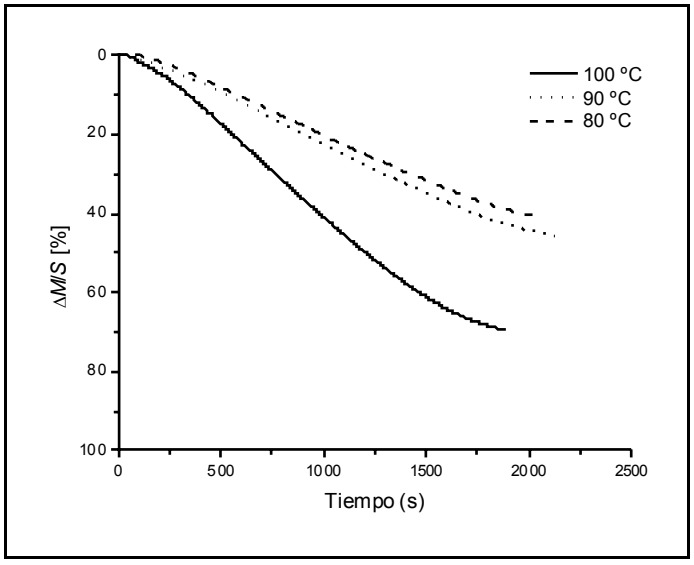


Fig. 5-3. Porcentaje de masa de agua evaporada por unidad de área, $\Delta M/S$, de la roca BR-4 a diferentes temperaturas: 80, 90 y 100 ºC.

En Fig. 5-3 se observa la influencia de la temperatura en la curva de secado. Las curvas de 60 y 70 ºC no se registran debido al bajo número de datos obtenidos. Este hecho se debe a que el proceso de secado se produce de forma poco intensa ya que sólo se evapora alrededor del 2% de agua. De esta forma la balanza de humedad finaliza la medida invalidándola para este estudio.

Las curvas registradas a 80, 90 y 100 °C tienen una cantidad de datos suficiente para poder caracterizar la primera parte de la curva de secado. La curva obtenida a 100 °C produce una pérdida de masa muy fuerte. Este hecho puede enmascarar la influencia del efecto Kelvin (apartado 2.4) en la evaporación. Es necesario recordar que el objetivo del presente Capítulo es estudiar la evaporación como mecanismo de saturación de una salmuera y, evaluar la influencia conjunta del sistema poroso (efecto Kelvin) y la fuerza iónica en dicho proceso. Por lo tanto, la temperatura idónea se puede encontrar entre 80-90 °C. La temperatura que se utilizará en los experimentos de este Capítulo será 90 °C, debido a que conduce a resultados más reproducibles para rocas microporosas, las cuales tienen una fuerte influencia de tamaño del poro (efecto Kelvin).

BIBLIOTECA VIRTUAL

La obtención del tiempo de inflexión y la humedad crítica o residual (apartado 2.7) lo resuelve automáticamente la propia balanza. Además, la automatización del equipo, facilidad de trabajo y velocidad de registro, permite hacer un gran número de medidas. Este conjunto de ventajas hace que el experimento con la balanza de humedad sea idóneo para evaluar la influencia conjunta de la presencia de sales y el sistema poroso de la roca en el proceso de evaporación. Sin embargo, este ensayo acelerado trabaja a una temperatura elevada (90 °C) si se compara con las temperaturas climáticas naturales.

b. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en Agua.

Las muestras saturadas se introducen en la balanza de humedad, se programa una temperatura de 90°C y se deja que se registre la curva de secado. La variación de la masa de la roca saturada se registra a lo largo del tiempo, se calcula el porcentaje de masa de agua evaporada por área, $\Delta M/S$, y se recoge el tiempo de inflexión, t_i [s].

c. Curvas de Secado de Rocas Saturadas en NaCl.

Para llevar a cabo el ensayo de secado con muestras saturadas en una disolución salina se utilizan las mismas probetas que en el ensayo con agua destilada. El hecho de que la curva de secado en la roca saturada de NaCl se realice en la misma roca que en el ensayo con agua destilada, hace más comparable el estudio de la influencia de las sales en el proceso de secado.

Las probetas utilizadas en el ensayo anterior se secan 60 ºC en la estufa hasta que su masa sea constante (48 horas). Las probetas se saturan de una disolución 3*m* NaCl. Como en los experimentos anteriores, el mecanismo de saturación de la roca es por capilaridad. Las rocas saturadas se introducen en la balanza de humedad donde se programaron las condiciones de secado. Para poder comparar las curvas registradas en ambos experimentos (saturada en agua y en NaCl) se utiliza la misma temperatura (90 ºC). Se registra la variación de la masa de la roca saturada a lo largo del tiempo, se calcula el porcentaje de masa de agua evaporada por área, $\Delta M/S$, y se recoge el tiempo de inflexión, t_i [s].

5.3 Resultados y Discusión.

5.3.1. Comparación entre los Ensayos de Secado.

Las curvas de secado de los dos ensayos se recogen en Fig. 5-4. En esta figura se muestran dos ejemplos representativos de dos tipos de rocas estudiadas: una macroporosa (BR-2) y otra microporosa (BC-2).

En las curvas obtenidas en el ensayo del desecador se observan las dos partes de la curva de secado: la parte lineal y la de saturación; mientras que en el ensayo en la balanza de humedad sólo se recoge la primera parte. En todas las curvas se ha marcado con una flecha el punto de inflexión o crítico que divide ambas partes de la curva. Como se expuso en el apartado 2.7, en la primera parte se produce una pérdida de agua constante de forma lineal con el tiempo. El movimiento de la disolución se produce desde el interior de la roca a la superficie por capilaridad hasta que alcanza el contendido crítico de humedad en equilibrio con las condiciones ambientales. Esta cantidad permanente de disolución en la roca es un parámetro fundamental en el objetivo de la presente Tesis, porque permite conocer la salmuera residual en función del sistema poroso de cada roca en equilibrio con las condiciones ambientales.

En general, en ambos experimentos, se muestra que la forma y la tendencia de las curvas son las mismas. Además se puede observar claramente la influencia de la concentración (interacción iónica) y del sistema poroso de la roca en el proceso de evaporación. Esto se debe a que en ambos experimentos el proceso de secado se produce por la disminución de la humedad relativa. En el desecador se ha utilizado gel de sílice, que tiene unas características desecadoras muy fuertes, mientras que el proceso de secado a 90 ºC hace que la presión de vapor de saturación aumente y, por

lo tanto, disminuye fuertemente la humedad relativa (ej: Aguilar, 1989) en la balanza de humedad.

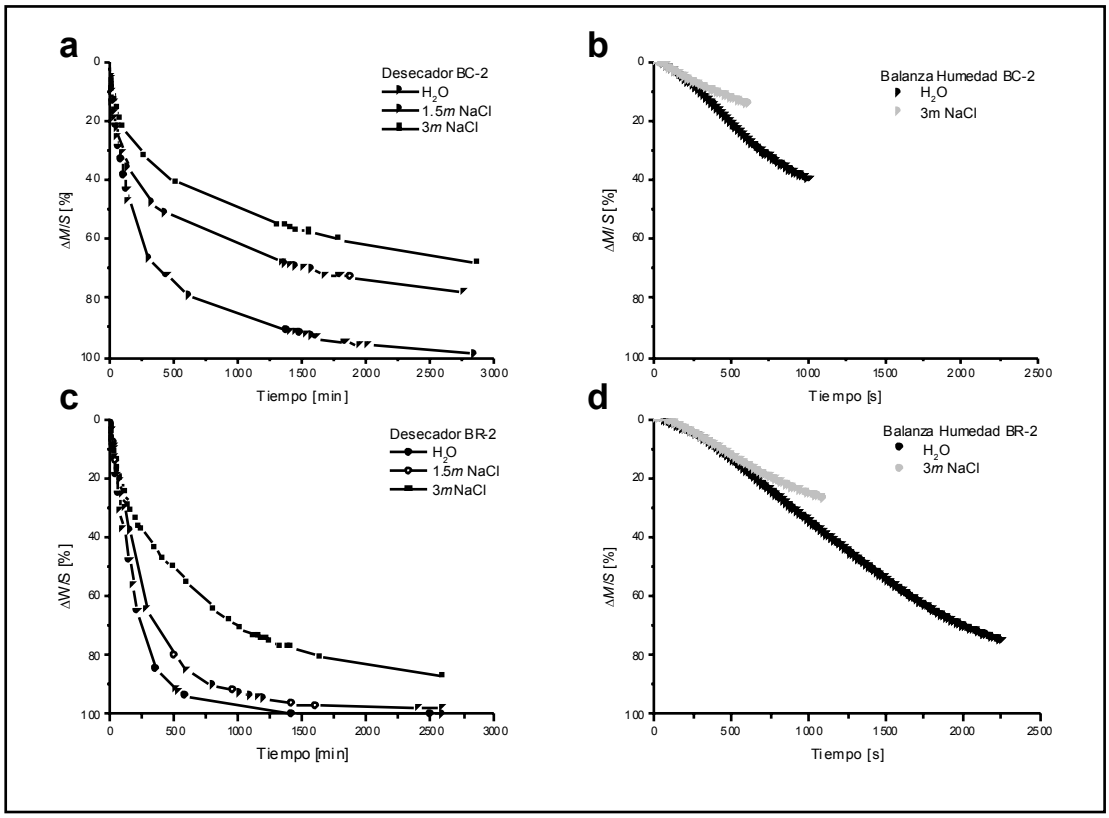


Fig. 5-4. Curvas de secado de la roca BC-2 en el ensayo en el desecador (a) y en la balanza de humedad (b); y BR-2 en el ensayo en el desecador (c) y en la balanza de humedad (d).

Otro parámetro importante en este estudio es la concentración de la disolución. En Fig. 5-4c se muestra que la curva de secado de la roca saturada en la disolución 1.5*m* se diferencia muy poco de la curva de H_2O. Esto hace que la evaluación de la influencia de la fuerza iónica en el proceso de evaporación con esta concentración no sea determinante. Sin embargo, la curva de secado de la salmuera 3*m* NaCl se diferencia claramente de la curva de H_2O, lo que la hace idónea para el presente estudio.

En el ensayo realizado en el desecador se observa que, en las muestras macroporosas (BR-2), el límite entre la primera y la segunda parte de la curva de secado (punto de inflexión o crítico) está claramente definido. Por el contrario, para rocas microporosas (BC-2) el punto de inflexión no está tan marcado. Este hecho puede interpretarse por el mecanismo de movimiento capilar de la disolución desde el interior de la roca hacia la superficie. Así, cuanto menor es el tamaño del poro, y en

particular en los tipo *throat*, el movimiento de la disolución en el interior de la roca está desfavorecido por el control que ejercen los poros de menor sección (tipo *throat*) sobre el movimiento capilar (Benavente et al., 2002). Por lo tanto, existe un cambio gradual del mecanismo de capilaridad al de difusión.

La obtención de la humedad crítica y del punto de inflexión en el ensayo del desecador no es inmediata. Sin embargo, en el experimento de la balanza de humedad, estos parámetros se consiguen automáticamente. Además, la automatización del equipo, la facilidad del trabajo y la velocidad de registro de datos, permite hacer un gran número de medidas. Este conjunto de ventajas hace que el experimento con la balanza de humedad sea idóneo para evaluar la influencia conjunta de la presencia de sales y el sistema poroso de la roca en el proceso de evaporación. Una desventaja que presenta este ensayo acelerado es que trabaja a una temperatura elevada (90 ºC) si se compara con las temperaturas ambientales habituales.

5.3.2. Concentración de las Salmueras y la Evaporación.

La influencia de la concentración de la salmuera en la evaporación se puede observar comparando las curvas de secado de la roca saturada en H_2O y en NaCl (Fig. 5-4).

Si se estudia la influencia de la presencia de sales con los resultados obtenidos en el ensayo de la balanza de humedad, hay que tener en cuenta que sólo se va estudiar la primera parte de la curva de secado. Como se observa en Fig. 5-4c,d, la presencia de iones en la disolución modifica el tiempo de inflexión, ti, y la cantidad de agua evaporada después del proceso de secado, $\Delta M/S$ (%). En la Tabla 5-1 se recogen estos parámetros para diferentes rocas porosas y disoluciones (H_2O y NaCl). Además, se ha calculado la concentración de la salmuera residual, *m'*, mediante la siguiente ecuación:

$$m' = \frac{m}{1 - \frac{\Delta M / S}{100}}, \qquad (5\text{-}2)$$

donde *m* es la concentración inicial de la salmuera (3*m* NaCl).

En todas las rocas se cumple que el tiempo de inflexión y la pérdida de masa en el proceso de evaporación disminuyen en el caso de la disolución de NaCl (Fig. 5-5). Este hecho también se observa en el experimento del desecador.

Tabla 5-1. Cantidad de agua evaporada después del proceso de secado, $\Delta M/S$ [%], tiempo de inflexión, t_i [s], y concentración de la salmuera residual, *m'*.

Muestra	*ΔM/S [%]* *(H_2O)*	*ΔM/S [%]* *(NaCl)*	*m'* *(NaCl)*	*t_i [s]* *(H_2O)*	*t_i [s]* *(NaCl)*
BC-1	51.75 ± 2.32	16.08 ± 1.22	3.57	1775.00 ± 165.76	641.67 ± 10.41
BC-2	42.04 ± 2.79	16.09 ± 1.20	3.58	1080.00 ± 91.92	620.00 ± 10.02
BC-3	58.48 ± 2.17	12.02 ± 2.74	3.41	1743.33 ± 33.29	551.67 ± 10.28
BCA-4	60.84 ± 2.57	18.93 ± 2.29	3.70	1887.50 ± 201.53	825.00 ± 14.14
BC-5	48.31 ± 3.54	19.51 ± 5.10	3.73	1450.00 ± 190.92	700.00 ± 35.36
BC-8	39.99 ± 3.12	12.44 ± 1.88	3.43	1211.67 ± 108.90	480.00 ± 113.58
BR-1	78.24 ± 0.37	43.74 ± 1.14	5.33	1921.67 ± 201.89	1240.00 ± 45.83
BR-2	73.67 ± 1.32	31.93 ± 0.77	4.41	2191.67 ± 79.11	1148.33 ± 130.51
BR-3	75.90 ± 0.61	34.60 ± 2.14	4.59	1782.50 ± 102.53	997.50 ± 109.60
BR-4	86.00 ± 3.72	46.05 ± 6.41	5.56	2091.67 ± 160.65	1428.33 ± 138.95
BR-8	85.18 ± 0.71	37.84 ± 1.00	4.83	2675.00 ± 190.92	1520.00 ± 117.20
QA	59.36 ± 3.05	26.27 ± 1.73	4.07	1167.50 ± 31.82	657.50 ± 60.10

La pérdida de masa después del proceso de secado de las rocas saturadas en la disolución de NaCl es menor debido a la interacción iónica. Además, durante el proceso de evaporación la salmuera se va concentrando, lo que aumenta su fuerza iónica y desfavorece termodinámicamente el proceso de evaporación.

5.3.3. Radio Medio de los Poros de la Roca y la Evaporación.

Para estudiar la influencia del tamaño de poro en el proceso de evaporación, se compara la pérdida de masa de agua en el proceso de evaporación con el radio medio, r_m (Fig. 5-6). Éste es el valor medio del tamaño del poro obtenido con

porosimetría de mercurio, porque contiene información del sistema poroso, es decir, es el radio medio de los poros tipo *throat*.

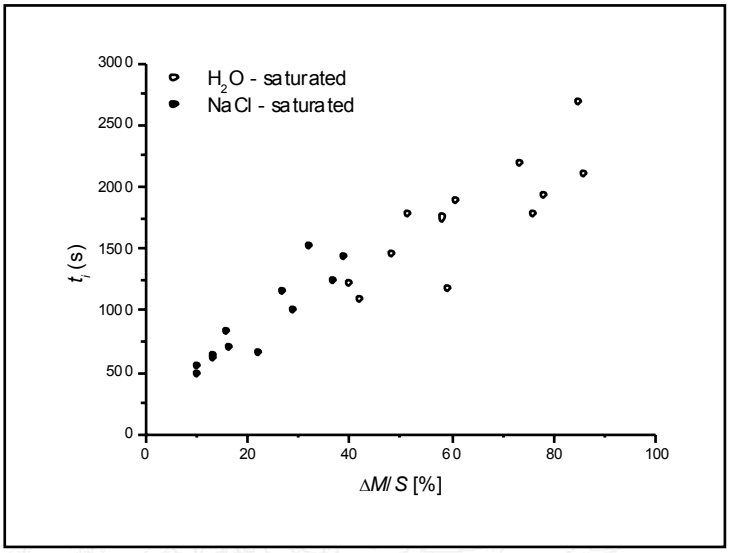


Fig. 5-5. Tiempo de inflexión, t_i [s], y masa de agua evaporada por unidad de masa después del proceso de secado, $\Delta M/S$ [%], en las rocas saturadas en H_2O y en una disolución 3m NaCl en el ensayo de la balanza de humedad.

Fig. 5-6 muestra claramente el comportamiento de la secado en función del tipo de roca. Por un lado, las rocas macroporosas estudiadas (r_m > 2.5 μm) tienen un comportamiento muy diferente a las microporosas, siendo menor la cantidad de salmuera residual en las primeras. Por otro lado, las biocalcirruditas (BR), dado que tienen un tamaño de poro mayor que las biocalcarenitas (BC), pierden más cantidad de agua en el proceso de secado.

Esta relación entre los valores del radio medio y el agua evaporada en el ensayo saturado en agua también se observa para la disolución de NaCl. Para ambas disoluciones, el proceso de evaporación está desfavorecido para tamaños de poro pequeños, es decir, el valor de pérdida de masa es menor para tamaño de poros menores. Esto muestra que en rocas con microporos la cantidad de disolución residual que permanece en la roca o humedad crítica es mayor que en rocas macroporosas. Este comportamiento también se observa para los tiempos de inflexión, t_i. En rocas con mayor tamaño de poros se evapora más cantidad de agua hasta que se alcanza el punto crítico por lo que tarda más tiempo en llegar a dicho punto.

En la primera etapa de secado, ésta se produce en la parte superficial de la roca. El aporte del agua tiene lugar desde el interior de la roca hasta su superficie por el

movimiento capilar de la disolución. En rocas con un tamaño de poro tipo *throat* pequeño este proceso está mas impedido que en rocas macroporosas. Al final de esta etapa, el aporte de agua va disminuyendo hasta que se alcanza el contenido de humedad crítica en el interior del medio poroso, formándose una interfase aire-disolución-superficie del poro en el interior de la roca. Además, este efecto capilar, denominado efecto Kelvin (apartado 2.4) hace que el proceso de secado en este estado esté desfavorecido con respecto a una roca macroporosa con un tamaño de poro mayor para unas condiciones ambientales constantes.

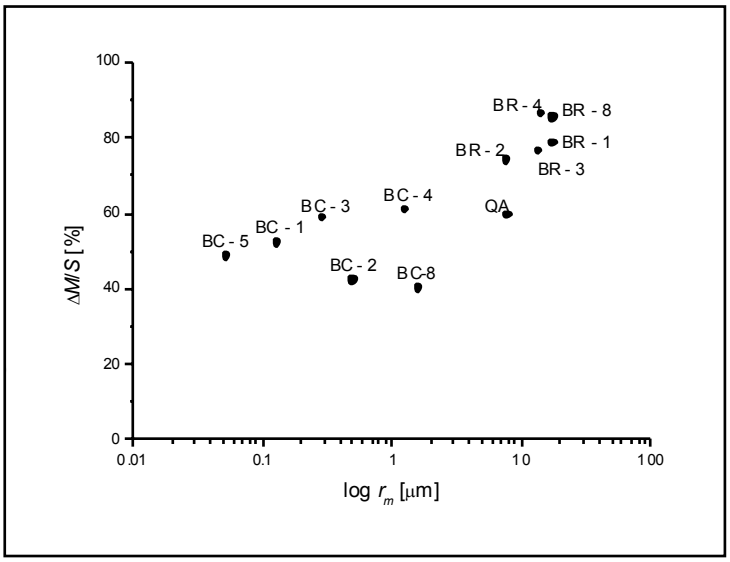


Fig. 5-6. Relación entre el tamaño medio de poro, r_m, y la masa de agua evaporada por unidad de superficie después del proceso de secado, $\Delta M/S$ [%].

5.3.4. Modelización Termodinámica de la Evaporación-Condensación de una Salmuera en un Poro Cilíndrico.

Los experimentos anteriores mostraron que en la evaporación influye tanto la presencia de iones en disolución como el sistema poroso. En ellos se observó que para tamaños de poros medios pequeños, la cantidad de agua evaporada era menor que para tamaños mayores. Este mismo comportamiento también se observaba cuando se comparaba la pérdida de masa (o el tiempo de inflexión) entre el H_2O y la disolución de NaCl. Así, para soluciones salinas y tamaños de poro pequeños el proceso de evaporación está desfavorecido.

Para explicar la influencia del sistema poroso y la presencia de iones en la evaporación, en este apartado se plantea un modelo termodinámico. En primer lugar

se define la variación de la energía libre de la reacción evaporación-condensación en una salmuera y, posteriormente, se introduce la influencia de la interfase en la presión de vapor de saturación en la energía libre. Por lo tanto, el objetivo de las siguientes ecuaciones es calcular la energía libre del proceso de evaporación de la salmuera residual en el interior de la roca en equilibrio con las condiciones ambientales. El conocimiento de las propiedades químico-físicas de esta salmuera es muy importante porque es lo que va a contener la precipitación mineral y, por lo tanto, generar el deterioro de la roca.

La aproximación conceptual a este problema ha partido de las bases químico-físicas de la salmuera corrigiendo dicho sistema con el efecto capilar de la presión de vapor (efecto Kelvin). Se ha elegido esta vía por la influencia de las propiedades de la salmuera en el proceso de durabilidad de la roca frente a la cristalización de las sales y, por la relación entre la capilaridad y el proceso de evaporación-condensación en medios porosos. Por otro lado, en la bibliografía se pueden encontrar modelos que explican y proporcionan resultados numéricos del proceso de evaporación en medios porosos desde el punto de vista de la difusión del vapor de agua (Künzel, 1995). Sin embargo, estos modelos sólo trabajan con agua pura y no proporcionan información acerca del estado de saturación de la salmuera residual.

Para ello supongamos el siguiente equilibrio entre el agua (líquida) y el vapor:

$$H_2O \text{ (vapor)} \leftrightarrow H_2O \text{ (líquido)}. \tag{5-3}$$

La variación de la energía libre de esta reacción en una salmuera se puede expresar en función de la actividad del agua, a_{H2O}, la presión de saturación en un instante determinado, p_V, y la presión de vapor de agua en equilibrio con la salmuera, $p_{eq,}$ mediante la ecuación:

$$\Delta G_{v\to l} = RTLn\frac{a_{H2O}}{p_V/p_{eq}} = RTLn\frac{a_{H2O}}{HR_{amb}}, \tag{5-4}$$

donde HR_{amb} es la humedad relativa ambiental (Ec. (2-45)).

Sin embargo, en un poro la diferencia energética que tiene este sistema con respecto a la salmuera plana ($r = \infty$) se encuentra en la presencia de la interfase. Este hecho se refleja en la presión de vapor que está en equilibrio con la superficie curvada (cóncava o convexa). La presión de vapor de agua en equilibrio con la superficie de la salmuera curvada, $p_{eq(r)}$, se relaciona con la presión en equilibrio para una disolución de radio infinito, p_{eq}, mediante la ecuación de Kelvin (apartado 2.4):

$$\ln\left(\frac{p_{eq}(r)}{p_{eq}}\right) = -\frac{2\sigma_{SV}V_S}{RTr}\cos\theta \qquad (2\text{-}47)$$

donde σ_{SV} es la tensión superficial de la interfase agua pura - vapor, V_S el volumen molar de la disolución y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro. cos θ es positivo para superficies mojables, es decir, para radios de curvatura cóncavos. Por otro lado, cos θ es negativo para radio de curvatura convexo.

Debido a la presencia de la interfase es necesario añadir este término a la variación de la energía libre de la reacción evaporación-condensación en una salmuera. Si se inserta Ec. (2-47) en Ec. (5-4), la variación de la energía libre de la evaporación-condensación de una salmuera en un poro cilíndrico de radio *r* tiene la siguiente expresión:

$$\Delta G_{v\to l}(r) = RTLn\frac{a_{H2O}}{HR_{amb}} - \frac{2\sigma_{SV}V_S}{r}\cos\theta\,. \qquad (5\text{-}5)$$

El segundo término de la derecha es la corrección a la energía de Gibbs por la presencia de una interfase aire-salmuera. Extrapolando esta ecuación para una salmuera de $r = \infty$, se obtiene:

$$\lim_{r\to\infty}\Delta G_{v\to l}(r) = RTLn\frac{a_{H2O}}{HR_{amb}} = \Delta G_{v\to l}\,. \qquad (5\text{-}4)$$

Ec. (5-5) muestra el papel de la mojabilidad en la evaporación-condensación. Una disolución moja cuando el radio de curvatura es negativo (cóncava). Esto se dará, por ejemplo, en una disolución acuosa en contacto con medios porosos de suelos y rocas estando desfavorecido termodinámicamente el proceso de evaporación. Por el contrario, la evaporación un poro con hidrofugante en su superficie está favorecido con respecto al que no lo tiene.

Si suponemos que el agua y las disoluciones salinas mojan completamente la superficie del poro, entonces $\theta = 0º$, con lo que Ec. (5-5) puede escribirse como:

$$\Delta G_{v\to l}(\mathrm{r}) = RTLn\frac{a_{H2O}}{HR_{amb}} - \frac{2\sigma_{SV}V_S}{r}\,. \qquad (5\text{-}6)$$

Este modelo explica, al igual que el modelo de Kelvin, que para tamaños de radios pequeños se favorece la condensación (debido al sentido de la reacción) y se hace energéticamente más difícil la evaporación. Este efecto se acentúa más si la concentración de la salmuera es alta, ya que la actividad del agua disminuye por la

interacción iónica. Por lo tanto, el modelo planteado de la energía libre de evaporación-condensación explica y predice la influencia conjunta del tamaño del poro y de la presencia de sales en el proceso de evaporación.

A partir del valor de la energía libre de este proceso, se puede estudiar, termodinámicamente, cuándo está favorecida la condensación o la evaporación. Así, cuando el sistema está en equilibrio, $\Delta G_{v\to l}$ será igual a 0. Por lo que Ec. (5-6) se puede reescribir como:

$$HR(r) = a_{H2O} \cdot e^{-\frac{2\sigma_{SV} V_S}{r}} . \qquad (5\text{-}7)$$

HR(r) es la humedad relativa que está en equilibrio con una salmuera en un poro cilíndrico de radio *r*. Si se compara esta humedad relativa, *HR(r)*, con la ambiental, HR_{amb}, se podría predecir cuándo se producirá la evaporación o la condensación. Así, cuando $HR_{amb} < HR(r)$ se producirá la evaporación, mientras que si $HR_{amb} > HR(r)$ se producirá la condensación.

5.3.5. Conexión entre el Poro Cilíndrico y el Sistema Poroso de la Roca.

El modelo plantado para el proceso de evaporación-condensación ha sido definido para un poro cilíndrico de radio *r*. La conexión entre este modelo y el sistema poroso real de la roca se puede establecer con el modelo de tubos capilares (apartado 2.6.3.). Este modelo puede ser reconstruido suponiendo la unión en serie de poros *tipo throat* y poros tipo *chamber.* Partiendo de esta definición, los poros tipo *throat* son más pequeños que los poros tipo *chamber.*

Si se tienen en cuenta los datos experimentales (Tabla 5-1 y Fig. 5-6), los modelos precedentes de evaporación-condensación en medios porosos (apartado 2.4) y el modelo planteado en el apartado anterior, el proceso de evaporación en una roca porosa está desfavorecido para rocas con tamaños de poros pequeños. Por ello, la evaporación en los poros tipo *throat* está más desfavorecida que en el caso de los poros tipo *chamber*.

Por lo tanto, se va a suponer que el proceso de evaporación-condensación va a estar regulado por el tamaño de poros tipo *throat*. Así, se puede relacionar el modelo simple planteado con el sistema poroso de la roca por medio de la distribución de tamaños de poros tipo *throat*, es decir, el valor medio obtenido de la distribución de

tamaños de poros por porosimetría de mercurio. Este tipo de porosidad es la que va a influir en la humedad crítica o cantidad de agua residual.

Künzel (1995) demostró numéricamente desde el punto de vista de la difusión del vapor del agua que la distribución de esta humedad y su distancia hacia la superficie de la roca dependen de los parámetros de conjunto (porosidad, humedad relativa, cantidad de humedad residual, etc.). Este hecho ha sido tratado, en este apartado, desde el movimiento capilar, mostrando que cuanto menor es el tamaño del poro más alejada se sitúa de la superficie la humedad crítica, debido tanto a la baja capacidad de movimiento de la disolución como al efecto Kelvin. Además, la influencia de la fuerza iónica en el proceso de evaporación no se tiene en cuenta cuando este problema se aborda desde la difusión del vapor de agua. Esto hace que sea más adecuado estudiar el efecto de la saturación de la salmuera por evaporación desde la capilaridad en lugar de hacerlo desde el movimiento por difusión, proceso que se desarrollará más detalladamente en el siguiente Capítulo.

El proceso de evaporación de una disolución salina en la roca porosa se relaciona con el modelo termodinámico planteado por el radio medio, r_m. Así, el radio medio obtenido como el valor medio de la porosidad tipo *throat*, contiene información de todo el rango de porosidades (distribución de tamaños de poros) y del tipo de poros que más influyen el proceso de evaporación-condensación: la porosidad tipo *throat*.

Debido a la relación entre las características petrográficas de la roca y el tipo de porosidad, se puede explicar que las biocalcirruditas (BR), por su tamaño de poro mayor que las biocalcarenitas (BC), pierden más cantidad de agua en el proceso de evaporación.

5.3.6. Velocidad de Secado de Rocas Porosas.

En los apartados precedentes se ha estudiado la influencia del tamaño del poro y la presencia de iones en disolución en el proceso de evaporación. Esta dependencia también se observa en su velocidad (Fig. 5-7). Esta influencia se muestra al comparar dos rocas porosas con diferente r_m en Fig. 5-7a (BR-2) y b (BC-1). La influencia de los iones en disolución se ha estudiado comparando el comportamiento del H_2O y del NaCl. Esta diferencia se observa al comparar una misma roca con diferentes disoluciones, como por ejemplo la BR-2 al comparar Fig. 5-7a (H_2O) y c (NaCl); o la BC-1 al comparar Fig. 5-7b (H_2O) y 4d (NaCl).

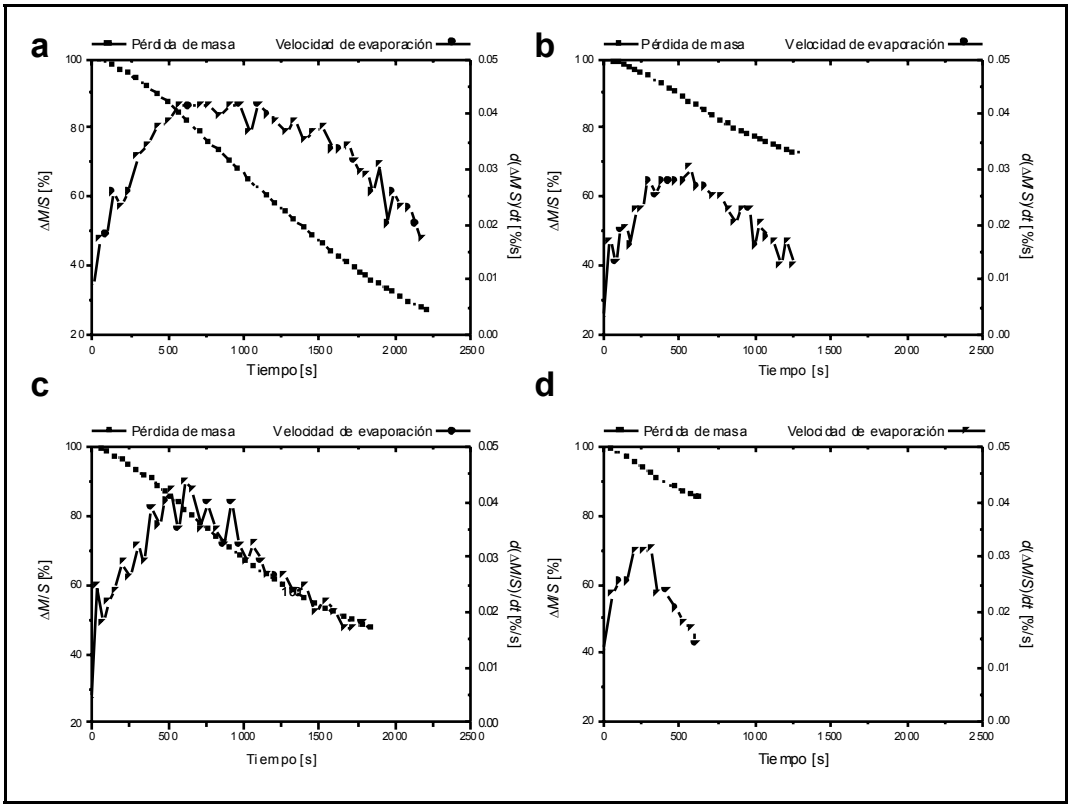


Fig. 5-7. Influencia del tamaño del poro y la fuerza iónica en la velocidad de secado para las rocas (BR-2 (a) y BC-1 (b)) saturadas en H_2O; y las rocas (BR-2 (c) y BC-1 (d)) saturadas en NaCl.

Para estudiar la influencia del sistema poroso y la presencia de sales en la velocidad de secado, se compara la forma de la función de velocidad de secado, $d(\Delta M/S)/dt$ con una función tipo gaussiana. Por ello, se va a caracterizar la velocidad de secado con los tres parámetros que definen una gaussiana: la altura del máximo, posición de dicho máximo y la anchura de la campana o anchura de banda.

La influencia del tamaño del poro en la velocidad de secado se observa en Fig. 5-7a (BR-2) y b (BC-1). Como se ha concluido en el apartado 5.3.2, el tiempo de inflexión y la cantidad de agua evaporada es mayor en la roca macroporosa (BR-2), para la que el proceso de secado está más favorecido que en la roca microporosa (BC-1). Este hecho puede interpretarse por el efecto capilar que los poros de menor tamaño provocan en la secado. La primera etapa del secado se produce en la parte superficial de la roca y el aporte de agua se produce por el movimiento capilar de la disolución. Este movimiento está impedido en rocas con un tamaño de poro tipo *throat* pequeño, lo que produce que la velocidad de secado sea menor en las rocas con

poros menores (BC-1). A medida que avanza el proceso de secado el aporte de agua va disminuyendo por la presencia de una interfase (efecto Kelvin). Este efecto explica que la posición de la anchura de banda sea muy baja. Por el contrario, la roca BR-2 tiene una velocidad de secado alta y un rango de tiempo (y un punto de inflexión) mayor, por lo que la anchura de banda es más amplia.

La influencia de la concentración de la disolución en la velocidad de secado se muestra al comparar Fig. 5-7a y c (o Fig. 5-7b y d). Al igual que ocurre en la roca de poros de menor tamaño (BC-1), la anchura de banda es menor en el caso de la roca con disolución salina. Esto corrobora que ambas variables contribuyen desfavorablemente al proceso de secado. Además, se observa que en el caso del agua pura (Fig. 5-7a) la velocidad de secado es mayor, para todo rango de tiempos, que en el caso de la disolución salina (Fig. 5-7c).

Así, la anchura de banda y las velocidades de secado son menores en el caso de la disolución salina. Esto podría interpretarse por la variación de la actividad del agua producida por la interacción iónica. En el caso del agua, la actividad del agua es igual a 1, mientras que en el caso de la disolución salina la a_{H2O} es, en el instante inicial, 0.898 (obtenido con PHRQPITZ). Esto hace que en el caso de la disolución salina el proceso de evaporación esté desfavorecido (Ec. (5-6)). Además, durante la evaporación la disolución se va concentrado, por lo que la actividad del agua va disminuyendo con el tiempo de secado. Por lo tanto, la actividad del agua, en el caso de la disolución salina, es una función del tiempo. Esta evolución temporal de la actividad del agua hace que, termodinámicamente, el proceso de secado se vea desfavorecido a lo largo del tiempo.

5.3.7. Evaporación como Mecanismo de Saturación.

Este estudio detallado de la evaporación en medios porosos es el punto inicial para el entendimiento de la precipitación de sales a partir de disoluciones salinas. Uno de los mecanismos por los que un mineral se satura es la evaporación. Este mecanismo, combinado con la variación de la temperatura, produce el crecimiento de fases cristalinas en el interior del sistema poroso de las rocas y, por lo tanto, su deterioro.

Como se ha estudiado en los apartados precedentes, el proceso de evaporación depende de la humedad relativa ambiental, de la actividad del agua y del sistema poroso de la roca. La combinación de estas tres variables define termodinámicamente

el proceso de evaporación. Ec. (5-7) muestra la relación entre la humedad relativa ambiental HR_{amb} y la humedad que existe en equilibrio con la salmuera que está en un poro de radio *r*, *HR (r)*. De esta ecuación se deduce que sólo se produce evaporación cuando la $HR_{amb} < HR\ (r)$.

Por otro lado, se ha de tener en cuenta que para que se produzca la formación de un mineral a partir de la evaporación de una salmuera, la humedad relativa de delicuescencia de dicho mineral *i*, HR_{eq}, tiene que ser mayor o igual que HR_{amb}. Por lo tanto, para que se produzca la formación de un mineral en el interior del sistema poroso de una roca (caracterizada por r_m) se ha de cumplir, desde el punto de vista termodinámico, que:

$$HR_{eq} \geq a_{H2O} \cdot e^{-\frac{2\sigma_{SV} V_S}{r_m}} \geq HR_{amb}. \qquad (5\text{-}8)$$

El caso de la disolución de cloruro sódico se puede estudiar representando Ec. (5-8) (Fig. 5-8). En primer lugar tenemos que calcular la actividad del agua para la solución 3*m* NaCl (a_{H2O} = 0.898) y la humedad relativa de delicuescencia de la fase que va a crecer: halita ($HR_{eq,NaCl}$ = 0.793).

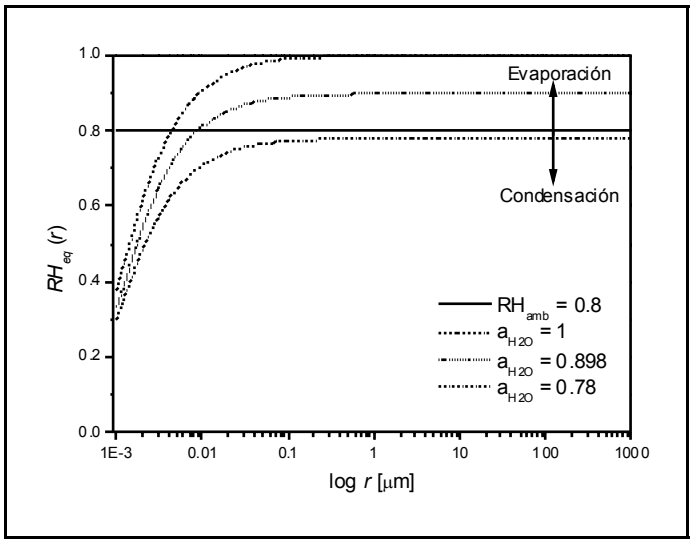


Fig. 5-8. Proceso de evaporación-condensación en función del tamaño medio del poro y la composición de la salmuera en el caso de una humedad relativa ambiental, HR_{amb} , de 0.8.

A 25 ºC el volumen molar para H_2O es 18.0 cm^3/mol, para Na^+ es -1.5 cm^3/mol y del Cl^- es 18.1 cm^3/mol (Berner, 1971). Puesto que el volumen molar de la disolución se puede escribir como la suma de los volúmenes parciales de cada componente en el

sistema (Adamson y Gast, 1997), entonces el volumen molar de la disolución 3*m* NaCl es 17.05 cm^3/mol. Para una disolución 6.08*m* NaCl (disolución saturada en halita) el volumen molar a 25 ºC es 16.26 cm^3/mol.

La variación de la tensión superficial de la salmuera, σ_{SV}, debida a la temperatura, *T*, es -0.164 ΔT (Matubayasi et al., 1999), y con la concentración es +1.7*m* (Horvath, 1985). Tomando como referencia la tensión superficial a 25 ºC, ΔT = 55 ºC, entonces $\Delta\sigma_{SV}$ = -9.02 mN/m. Por otro lado, la concentración de la salmuera evoluciona de 3*m* hasta un máximo de 6*m*, donde se produce la precipitación mineral (desde el punto de vista termodinámico). Considerando el caso más desfavorable (6*m*), la variación de la tensión superficial con la concentración es +10.2 mN/m. Por lo tanto, en este caso particular en que ambos efectos aditivos se anulan, se tomará como tensión superficial la del agua pura 72.7 mN/m.

En la disolución 3*m* NaCl, con una humedad relativa ambiental dada de 0.80, la evaporación sólo se produce en el rango de poros 0.008 μm - ∞. Mientras que, en la fracción de la roca que contiene un tamaño de poro medio de 0.008 μm sólo ocurrirá la condensación. Sin embargo, durante la evaporación la salmuera se está concentrado, por lo que la actividad del agua decaerá hasta que $HR_{eq(r)}$ sea igual a HR_{amb}. Con estas condiciones ambientales no se alcanza la saturación de la halita, por lo que no precipitará. Es más, se producirá condensación diluyendo la salmuera.

La humedad relativa en equilibrio con un mineral en el sistema poroso de una roca y, por lo tanto, su cristalización, no sólo depende de la temperatura y la concentración de las sales sino también de la distribución de tamaños de los poros de la roca. Así, en rocas con poros pequeños, la precipitación de un mineral por evaporación pura es más difícil de alcanzar que en poros grandes o fuera de la roca.

Sin embargo, si este proceso está enmarcado en cambios ambientales cíclicos, el deterioro de la roca se ve fuertemente incrementado. En primer lugar, la disminución de la temperatura varía en general el grado de saturación y, por lo tanto, la precipitación de los minerales. Por el contrario el aumento de la temperatura provoca la disolución mineral. El proceso cíclico de precipitación-disolución juega un papel considerable en la durabilidad de la roca debido al gran número de ciclos que ocurren durante la vida de la roca.

Por otro lado, otros mecanismos de deterioro que se producen en la roca dependen del balance de agua en su interior, y que se explican claramente con el modelo planteado en este apartado. Por ejemplo, en una roca con tamaños de poros pequeños y que contenga una salmuera concentrada, ésta permanecerá más tiempo

en su interior. Esto es importante porque otros mecanismos de deterioro como las reacciones de disolución, la adsorción de gases y la actividad biológica, e incluso la cohesión del material, dependen de la cantidad de agua en su interior. Por lo tanto, este modelo se puede utilizar para un mejor entendimiento del proceso de deterioro de las rocas porosas.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 6

Influencia del Sistema Poroso en la Secuencia de Precipitación Salina

Capítulo 6
Influencia del Sistema Poroso en la Secuencia de Precipitación Salina.

6.1. Introducción.

En el apartado anterior se desarrolló un modelo conceptual del proceso de evaporación como un mecanismo de saturación de minerales en rocas porosas. El siguiente objetivo del presente Capítulo es estudiar la secuencia de precipitación de dichos minerales y su relación con el deterioro que sufren las rocas porosas por la presión de cristalización.

Para ello se van a estudiar dos salmueras: NaCl y Na_2SO_4. La primera disolución es muy común en zonas costeras o en zonas frías donde el NaCl se utiliza para descongelar el hielo. Sin embargo, la sal que más deterioro produce en una roca porosa es la mirabilita (Goudie, 1974, 1993). Debido a la fuerte la presión de cristalización que genera dicha sal, su uso está ampliamente extendido para evaluar la durabilidad de los materiales tanto a la resistencia de la cristalización de las sales como del hielo. Sin embargo, el sistema Na_2SO_4-H_2O es muy complejo en comparación con el sistema NaCl-H_2O (apartado 4.2). La salmuera sulfatada tiene dos fases estables (mirabilita y thenardita) cuya estabilidad depende fuertemente de la temperatura, la humedad relativa, la fuerza iónica del medio y la presión capilar que se produce en el interior de la roca por la presencia de una interfase aire-salmuera-superficie del poro.

Debido a la complejidad el sistema Na_2SO_4-H_2O y a la influencia de la presión capilar en dicho sistema, se van a estudiar teóricamente los diferentes parámetros termodinámicos que definen el grado de saturación de los minerales: actividad del agua, coeficientes de actividad y constante de equilibrio.

Por lo tanto, el objetivo de este Capítulo es evaluar la relación entre la secuencia de precipitación en estas salmueras, el tipo de nucleación de los minerales que se desarrollan y su localización en la roca, con la durabilidad de la roca porosa frente a la cristalización de sales.

6.2. Procedimiento experimental.

6.2.1. Cristalización de Sales en Tubos Capilares.

La precipitación mineral se llevó a cabo en tubos capilares de cristal, cuyo diámetro es 50 μm. Su transparencia y tamaño, mismo orden de magnitud que los poros, hace a los tubos capilares idóneos para la determinación del tipo de nucleación de los diferentes minerales. Este seguimiento se realizó con la lupa binocular. Esta metodología fue la utilizada por Rodríguez Navarro et al., (1996) y Rodríguez Navarro y Doehne (1999) para estudiar la distancia de los minerales a la interfase aire-salmuera.

La concentración de la disolución de sulfato sódico es 2*m*. Con esta concentración la mirabilita está saturada a 25 ºC (Ω_m = 0 kJ/mol), la thenardita está subsaturada (Ω_{th} = -3.58 kJ/mol), y la actividad del agua es 0.93. Por otro lado la concentración de la disolución de NaCl es 6.08*m*. Con esta concentración la disolución esta saturada en halita a 25 ºC (Ω_h = 0 kJ/mol) y la actividad del agua es 0.79. Estos cálculos han sido realizados con el modelo de Pitzer usando el código geoquímico PHRQPITZ (Plummer et al., 1988).

6.2.2. Cristalización de Sales en Rocas Porosas.

En este estudio se han escogido tres rocas porosas por las diferencias de su sistema poroso. La roca BC-2 se caracteriza por tener un valor de radio medio de poro pequeño; BC-4 presenta un valor intermedio de radio medio; y BR-8 tiene un valor mayor de tamaño medio grande (Capítulo 4).

La concentración de la solución de sulfato sódico es 1.15*m* (14 % *w*/*w*), mientras que para el cloruro sódico es 3.26*m* (16 % *w*/*w*). Estas concentraciones se utilizan comúnmente en ensayos de cristalización de sales y ambas disoluciones están subsaturadas a 25 ºC.

Al igual que en el experimento de evaporación (Capítulo 5), las probetas utilizadas en este apartado tienen forma rectangular y poseen unas dimensiones de 2.5×2.5×4 cm. Éstas se lavan con agua desionizada y se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su masa es constante (48 horas).

Para llevar a cabo el ensayo las probetas se saturan de salmuera por la acción capilar. El procedimiento de saturación por capilaridad se expone detalladamente en el apartado 3.3.1. Debido a que el comportamiento capilar de estas rocas es conocido, 48 h es tiempo suficiente para que la probeta se sature.

Las muestras se introducen en el interior de la cámara climática donde se programan las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa. La elección de las condiciones de temperatura y humedad relativa se debe a que la precipitación de mirabilita y thenardita dependen de la temperatura y la humedad relativa (apartado 4.2.1). Sin embargo, a pesar de que el sistema NaCl-H_2O estas condiciones no son determinantes en la precipitación de la halita, se han utilizado las mismas condiciones para que los resultados puedan ser comparados entre sí.

Así, para inducir la precipitación mineral por evaporación se fija una *HR* del 40 % y se disminuye la temperatura a 10 ºC para que aumente la saturación (en el caso particular de la mirabilita). Por lo tanto, el mecanismo de saturación de estas salmueras es la evaporación y la disminución de la temperatura. La duración de la etapa es de 48 horas, en la cual se produce la precipitación del mineral y, como consecuencia, las rocas se deterioran por la presión de cristalización de los minerales que se desarrollan.

La distribución espacial de los minerales en el interior de rocas fue descrita e interpretada usando el microscopio electrónico de barrido (*SEM*) JEOL JSM-840 equipado con *EDS* (apartado 3.1.2). Además se estudió la apariencia visual de la roca antes y después de la cristalización de las sales.

6.2.3. Identificación de Minerales en el Sistema Poroso.

La identificación de los diferentes minerales se llevó a cabo mediante el estudio del por el hábito cristalino que presentan con *SEM*. Además cada mineral fue analizada por *EDS*. Sin embargo, para trabajar con JEOL JSM-840 se requiere que la muestra esté completamente seca. Este secado va a producir la deshidratación parcial o total de la mirabilita modificando su hábito cristalino. Además, debido a que el *EDS* analiza los elementos de las fases, la identificación de la mirabilita y la thenardita en el sistema poroso no se puede determinar con esta técnica.

Por lo tanto, para corroborar los datos obtenidos con *SEM* se han realizado dos experimentos paralelos que ayudan a identificar los minerales que crecen el sistema

poroso durante la secuencia de precipitación: difracción de rayos X (*DRX*) y microscopio electrónico de barrido ambiental (*ESEM*). Debido al tamaño reducido de las cámaras de irradiación en ambos equipos se ha utilizado una muestra cilíndrica, de 0.8 cm de diámetro y 4 cm de altura. Las muestras se lavan con agua desionizada y se secan durante 48 horas. Para llevar a cabo este estudio las probetas se saturan de la disolución 2*m* Na_2SO_4 por la acción capilar, con el mismo procedimiento que el utilizado en los ensayos de capilaridad (apartado 3.3.1) y en el apartado anterior. Las rocas se dejan evaporar lentamente a temperatura y humedad relativa de laboratorio (20 $\pm$ 3 ºC y 40 $\pm$ 5 %), produciéndose de esta forma la precipitación mineral en el interior de la roca porosa.

Se extrae una sección transversal de la parte central de la muestra. Para ello se realiza un corte en seco con unas tenazas evitando la hidratación o disolución de los minerales presentes. Posteriormente, se introduce en la cámara de *DRX* (apartado 3.5.2), donde se mantiene a una temperatura constante de 17 ºC. Con estas condiciones la fase más estable es la mirabilita. El intervalo del ángulo de difracción escogido comprende de 12º a 35º. Éste es el intervalo mínimo en el que se puede identificar la mirabilita y la thenardita (apartado 4.2.1). De esta forma, para la optimización del rango de barrido se aumenta su número, y por lo tanto, se puede estudiar la evolución de los diferentes minerales con el tiempo y a diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa. Cada barrido dura 15 minutos y se recogen 13 difractogramas. Transcurridas 2h 30min de experimento (11º difractograma) se aumenta la temperatura a 25 ºC recogiéndose 2 barridos. Aunque la humedad relativa no ha sido medida en el interior de la cámara, el aumento de la temperatura va acompañado de la disminución de la humedad relativa. En estas condiciones la fase más estable es la thenardita. Finalizados estos barridos se disminuye la temperatura para evaluar la reversibilidad del proceso recogiéndose 2 barridos. Este experimento se repitió tres veces dando resultados muy reproducibles.

Para identificar la mirabilita-thenardita con *ESEM* (apartado 3.5.1), se extrae una sección transversal de la parte central de la muestra y se introduce en el *ESEM*. La cámara se mantiene a 10 ºC de temperatura y a una humedad relativa alta evitando la deshidratación de la mirabilita que se haya formado en el seno de la roca. Bajo estas condiciones se estudian los diferentes hábitos cristalinos de los diferentes minerales. Posteriormente, se aumenta la temperatura de la cámara hasta 20.8 ºC y se disminuye la humedad relativa. En este punto se estima el proceso de deshidratación y aparición

de otros hábitos cristalinos. Por último, se vuelve a las condiciones iniciales de temperatura y humedad relativa y se evalúa la reversibilidad del proceso.

6.3. Resultados y discusión.

6.3.1. Crecimiento Cristalino en Tubos Capilares.

El experimento de crecimiento en tubos capilares muestra que los sistemas $NaCl-H_2O$ y $Na_2SO_4-H_2O$ tienen comportamientos diferentes. Así, el crecimiento de halita, en el caso del sistema $NaCl-H_2O$ se produce siempre en la interfase aire-solución-tubo capilar (Rodríguez Navarro et al., (1996) y Rodríguez Navarro y Doehne (1999)) (Fig. 6-1a). Otro resultado interesante de este estudio es la evaluación del tipo de nucleación en función de la interacción superficie del tubo capilar y el mineral. Se observa que la halita crece heterogéneamente sobre la superficie del tubo capilar. Aunque el sistema esté saturado en halita, la evaporación produce un aumento diferencial de la concentración en la interfase con respecto al interior de la salmuera. Este pequeño incremento de la concentración es suficiente para que la halita se nuclee en la interfase, donde se produce su formación.

Sin embargo, el crecimiento de la mirabilita en el sistema $Na_2SO_4-H_2O$ no se produce en la interfase sino en el interior de la disolución (Fig. 6-1b). Además, se observa claramente que el cristal no toca la superficie del capilar, lo que muestra la nucleación homogénea de la mirabilita en este sistema.

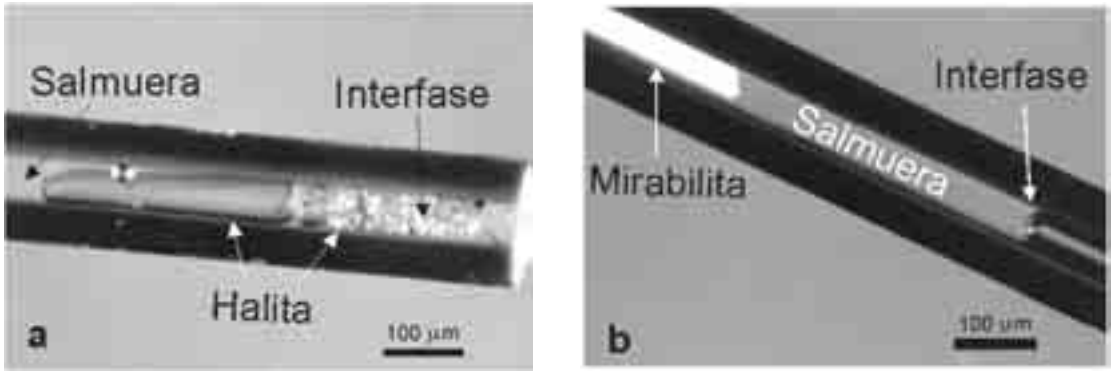


Fig. 6-1. Crecimiento de halita (a) y mirabilita (b) en tubos capilares.

Por lo tanto, del estudio del crecimiento de halita y mirabilita en tubos capilares se ha obtenido información de la distancia del cristal a la interfase y del tipo de nucleación. El primer resultado fue observado por Rodríguez Navarro et al., (1996) y Rodríguez Navarro y Doehne (1999) que permitió entender la formación de eflorescencias y subeflorescencias. El estudio del tipo de nucleación en tubos capilares da una información complementaria muy interesante acerca del tipo de nucleación que ambas minerales van a tener en la roca y, por lo tanto, puede interpretar el mecanismo de la interacción mineral-salmuera-roca.

6.3.2. Crecimiento Cristalino en Rocas Porosas.

BIBLIOTECA VIRTUAL

a. Localización de la Precipitación Mineral en la Roca.

El crecimiento de minerales a partir de las disoluciones de NaCl y Na_2SO_4 en el interior de las rocas presenta, al igual que el experimento de los tubos capilares, un comportamiento diferente. Se observa que los cristales de NaCl crecen en la parte más superficial de la roca produciendo eflorescencias (Fig. 6-2a). Por el contrario, el crecimiento de las fases sulfatadas se produce en interior de la roca, lo que produce subeflorescencias (Fig. 6-2b). Este comportamiento fue también observado por Rodríguez Navarro et al., (1996) y Rodríguez Navarro y Doehne (1999).

El estudio de la distribución de los minerales en el interior de las rocas se realizó con microscopía electrónica de barrido (*SEM*). La distribución de la halita en el interior de la roca es similar en todas las muestras. El máximo de concentración se sitúa en la superficie de la roca (Fig. 6-2a). Por otro lado, la distribución de la mirabilita-thenardita en la muestra y su distancia a la superficie dependen de la distribución de tamaños de poros de las diferentes rocas (apartado 4.1). Así, para la biocalcarenita BC-2, que tienen un radio medio pequeño, la máxima concentración de mirabilita está a 3 mm de su superficie. Para la biocalcarenita BC-4, que presenta un valor intermedio de radio medio, el máximo de la distribución se centra a 1.8 mm. En la biocalcirrudita BR-8, que tiene un valor grande de tamaño medio, el máximo de concentración se encuentra a 1.2 mm de la superficie. La forma de la distribución de cantidad relativa de la mirabilita/thenardita en el interior de la roca se muestra en Fig. 6-2b.

La formación de subeflorescencias influye fuertemente en el deterioro por cristalización de sales (Wikler, 1997; Rodríguez y Doehne (1999)). Este hecho se debe a que la presión de cristalización sobre la roca es más efectiva al crecer en su interior.

La apariencia visual producida por la acción de cristalización después del ensayo se muestra en Fig. 6-3. El deterioro producido por la cristalización del NaCl es similar en todas las muestras. Las eflorescencias aparecen en las tres rocas porosas (BC-2, BC-4 y BR-8). Por el contrario, el deterioro producido por la cristalización de la mirabilita es diferente según el tipo de rocas. Se observa que el crecimiento del sulfato sódico en estas condiciones experimentales produce subeflorescencias. Al comparar el efecto producido en todas las muestras, se deduce que la distribución de tamaños de poros juega un papel importante en su deterioro; ya que en la muestra BC-2 el deterioro es mayor que en la muestra BC-4 y BR-8.

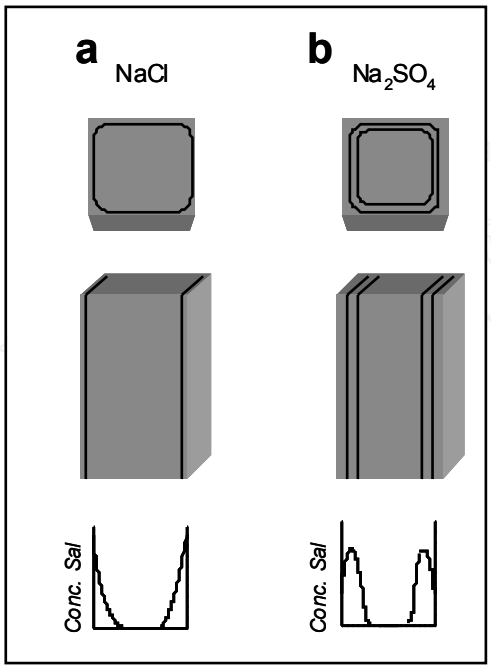


Fig. 6-2. Distribución de minerales en las rocas: halita (a) y mirabilita-thenardita (b).

Si se comprara la apariencia visual, se deduce que el deterioro producido por la mirabilita es mucho mayor que el producido por la halita. Para el entendimiento de la relación entre la formación de eflorescencias-subeflorescencias y la efectividad de la presión de cristalización como mecanismo de deterioro de las rocas, es necesario saber si las sales crecen dentro de la roca y relacionar la distribución de tamaños de poros de la roca y la distancia de sales a la superficie de la roca.

El papel que juega la distribución de tamaños de poros en el proceso de cristalización y, por lo tanto en la durabilidad de la roca, queda reflejado claramente en dos fenómenos que se dan en la cristalización de las sales: presión de cristalización y

distribución espacial de los minerales en el interior de la roca. Así, cuanto más pequeño sea el tamaño de los poros de las rocas, mayor será la presión de cristalización producida y más al interior estará la posición de mirabilita en la roca (formación de subeflorescencias). Por lo tanto, ambos fenómenos contribuyen a un mayor deterioro y, con ello, a una menor durabilidad de la roca ornamental porosa.

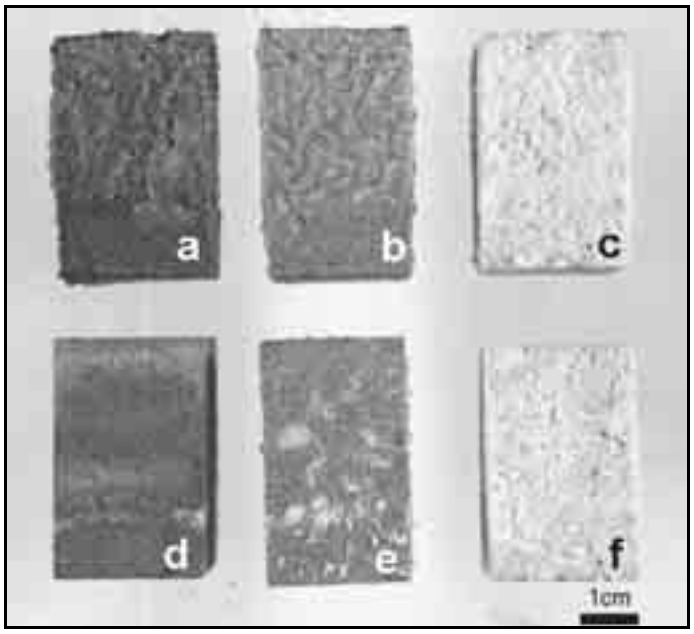


Fig. 6-3. Apariencia visual producida por la acción de cristalización de la mirabilita en las rocas BC-2 (a), BC-4 (b) y BR-8 (c); y de la halita en las rocas BC-2 (d), BC-4 (e) y BR-8 (f).

Si se produce una precipitación mineral intensa en la superficie de la roca se puede formar una costra, taponando la comunicación con el exterior de la roca. Este hecho produce una fuerte acumulación de sales cerca de esta costra, deteriorando la roca por la alveolización y/o desplacados (Fitzner et al., 1996; Esbert et al., 1997).

b. Precipitación Salina en la Roca.

Con *SEM* se observan dos hábitos cristalinos de las sales formadas en diferentes zonas de la roca. Para un estudio detallado se escogen tres zonas de la roca: A, B y C. La zona A está dentro de la roca pero en la esquina, por lo que está cerca de dos superficies; la zona B está más alejada del superficie; y la zona C está en el máximo de precipitación mineral (Fig. 6-4).

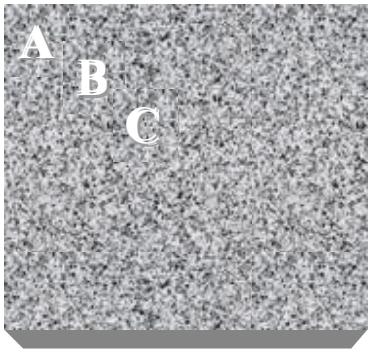


Fig. 6-4. Zonas de precipitación estudiadas en la roca.

En las rocas estudiadas, el crecimiento de la halita se produce en la parte más superficial (zona A). Además se observa que la halita crece heterogéneamente sobre la superficie de la roca, reflejándose su fuerte interacción con la superficie del poro de la roca (Fig. 6-5).

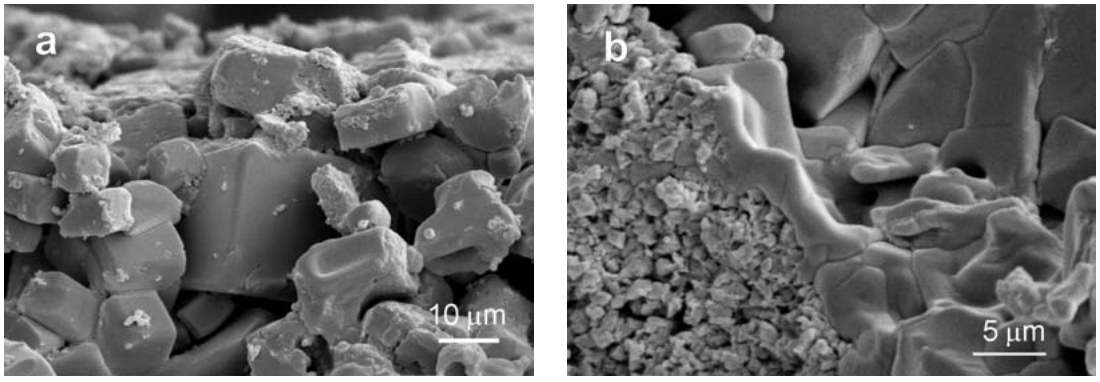


Fig. 6-5. Fotomicrografías de *SEM* mostrando el habito cristalino de la halita en la zona A (a); detalle de la interfase halita-superficie del poro (b).

En todas las zonas se observan sales que presentan un hábito cristalino que no es característico ni de la mirabilita ni de la thenardita, aunque se podría atribuir a la mirabilita cuando ésta se ha deshidratado por el proceso de secado (Fig. 6-6a y b). Hay que mencionar en este punto que el estudio con *SEM* requiere que la muestra esté completamente seca. Sin embargo, en la zona B y especialmente en la zona C se encuentra un mineral con el hábito característico de la thenardita (Fig. 6-6d).

Por otro lado, se puede observar la nucleación heterogénea de la thenardita en todos los minerales formados. Sin embargo, la pseudo-mirabilita (mirabilita deshidratada) no tiene una interacción clara con la superficie de la roca. Es más, la forma apilada que tiene en el interior del poro podría atribuirse a una nucleación homogénea.

La aparición de los diferentes minerales observados en el interior de la roca puede atribuirse al proceso de precipitación por evaporación y, a la influencia de la distribución de tamaños de poros de la roca en este proceso. Así, a medida que se va produciendo la evaporación, la salmuera se va concentrando y se va moviendo hacia el interior de la roca (Capitulo 5). Llega un momento en que la disolución está sobresaturada en mirabilita (fase más estable en estas condiciones) y, por lo tanto, precipita. Este hecho explica que la zona A se caracterice por tener sólo mirabilita (Fig. 6-7).

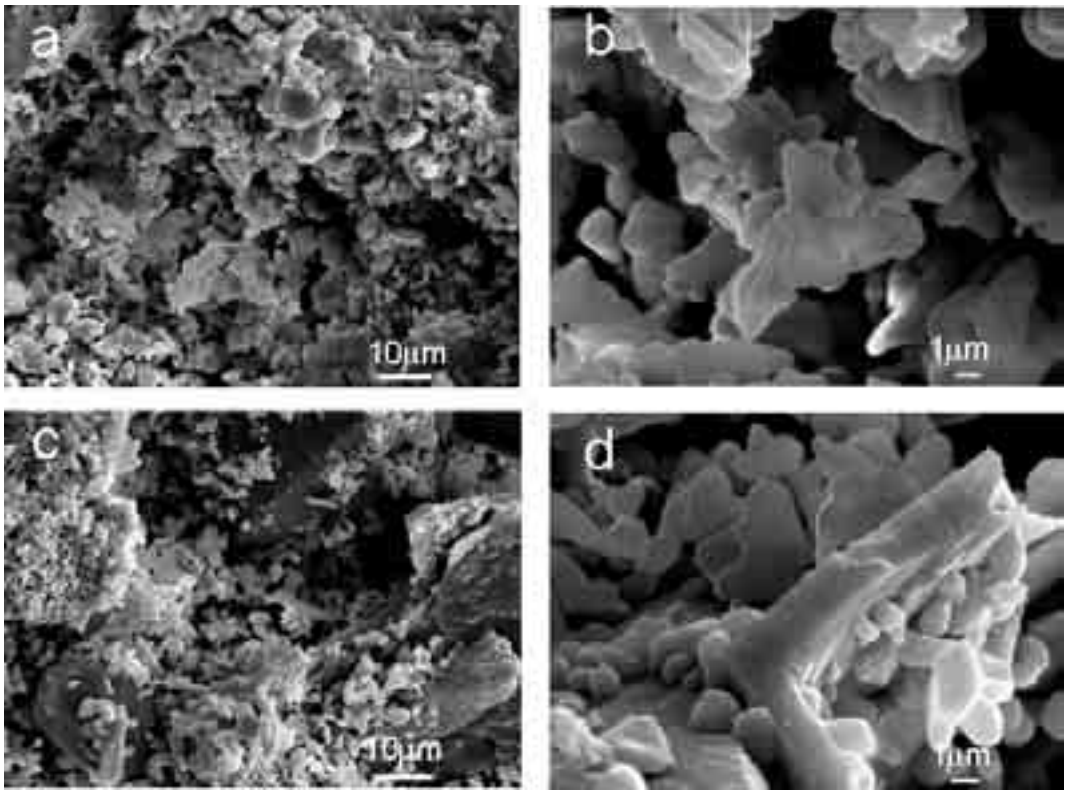


Fig. 6-6. Fotomicrografías de *ESEM* mostrando el hábito cristalino de la mirabilita deshidratada (pseudo-mirabilita) en la zona A (a); detalle de la mirabilita deshidratada (b); el hábito cristalino de la mirabilita deshidratada y la thenardita en la zona A y B; detalle de la mirabilita deshidratada y la thenardita. Mir: mirabilita; Th: thenardita.

En el Capítulo 5 se concluyó que la salmuera residual permanece en equilibrio con las condiciones ambientales y con el sistema poroso de la roca. Dicha salmuera residual estará sujeta a una presión capilar (Ec.(5-8)), definida por la interacción iónica y por el efecto Kelvin que considera los tamaños de poros tipo *throat*. Esta presión puede modificar la actividad del agua (Tardy y Nahon, 1985) y, por lo tanto, modificar fuertemente el grado de saturación de la mirabilita.

Por otro lado, si la disolución se va concentrando por evaporación se puede alcanzar una concentración de 3.68*m* Na_2SO_4. Con esta concentración el índice de saturación de la mirabilita, a 25 °C, es 0.3123, mientras que el de la thenardita es 0.0000 (cálculos realizados con el PHRQPITZ, Plummer et al., 1988). Como la thenardita se nuclea heterogéneamente cabe esperar que se forme con facilidad y con un grado de saturación menor que la mirabilita (apartado 2.1.2.).

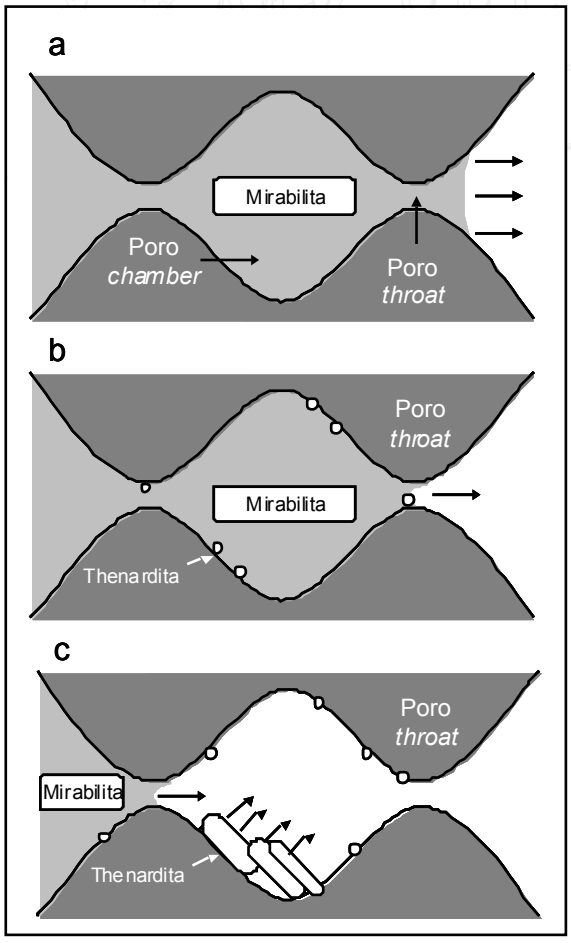


Fig. 6-7. Esquema de la secuencia de precipitación en el sistema poroso. Precipitación de la mirabilita (a); precipitación de mirabilita y thenardita (b); deshidratación de la mirabilita a thenardita (c).

Ambos factores pueden explicar la formación de thenardita a partir de una disolución en la que la fase más estable es la mirabilita. En el siguiente punto de este apartado se estudiarán detalladamente estos factores evaluando teóricamente la secuencia de precipitación mineral observado en el experimento.

Los resultados obtenidos en *ESEM* muestran el hábito cristalino de la mirabilita (Fig. 6-8a y b). También se puede observar la poca interacción mirabilita-superficie de la roca, lo que puede atribuirse a su nucleación homogénea. Además se observan cristales característicos de thenardita (Fig. 6-8c) iguales a los observados en *SEM*. Finalizado este estudio se cambiaron las condiciones a 20.8 °C y humedad relativa baja, lo que favoreció la deshidratación de la mirabilita a thenardita. El resultado de dicha transformación es la formación de la thenardita en la que conserva la forma original de la mirabilita (Fig. 6-8d). Este pseudo-hábito es similar al observado en *SEM*, lo que corrobora la hipótesis inicial de que el mineral observado era mirabilita, aunque en el momento de su estudio (con *SEM*) estaba deshidratada por el secado a thenardita.

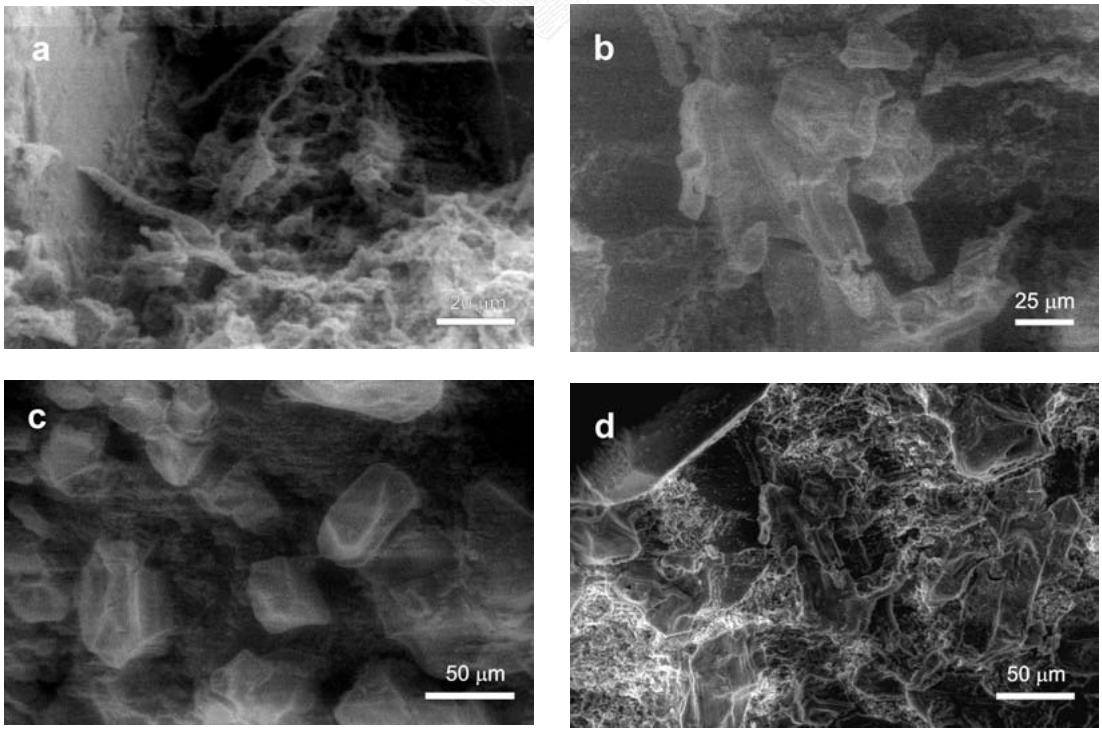


Fig. 6-8. Fotomicrografías de *ESEM* mostrando el hábito cristalino de la mirabilita (a y b), y thenardita (c) a 10 °C y humedad relativa alta; y el hábito de la mirabilita deshidratada (pseudo-mirabilita) a 20.8 °C y humedad relativa baja.

Los resultados con *SEM* mostraron que la fase más abundante era la mirabilita y que en el momento de su caracterización (después del secado) la roca contenía la pseudo-mirabilita. La hipótesis de que la pseudo-mirabilita era mirabilita antes del secado también está respalda por los resultados obtenidos en *DRX*-in situ de la roca con las sales precipitadas, las cuales muestran que el mineral mas abundante es la mirabilita (Fig. 6-9) y, en menor proporción la thenardita.

La reversibilidad del proceso de hidratación – deshidratación también fue evaluado con los experimentos de *ESEM* y *DRX*. Rodríguez Navarro et al., (2000) observaron en un estudio con *ESEM* que el proceso de hidratación no ocurría, sino que se producía la disolución de la thenardita y precipitación de la mirabilita. Este proceso se ha comprobado también con el *ESEM* y se ha corroborado con *DRX*. Esto demuestra que el mecanismo de hidratación que se ha utilizado ampliamente en la bibliografía (ej: Winkler, 1997) para explicar el deterioro producido por la mirabilita no es correcto en este sistema. Para que ocurra la hidratación debe producirse una reacción sólido-gas, por lo que las moléculas de dicho gas deben entrar a formar parte de esta celdilla del sólido. Por lo tanto, desde el punto de vista energético es menos costoso la disolución – precipitación que la reacción sólido – gas.

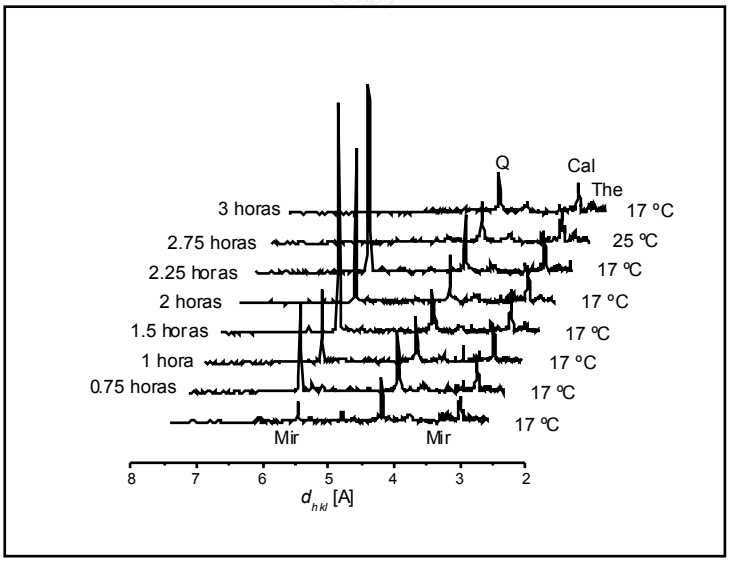


Fig. 6-9. Difractogramas de la roca con las sales a diferentes temperaturas de la cámara del difractómetro. Mir: mirabilita; Th: thenardita; Q: cuarzo; Cal: calcita.

Al aumentar la humedad relativa y bajar la temperatura entorno a uno o varios cristales de thenardita, se condensará agua debido a la diferencia térmica de dichos cristales con respecto al medio. Además en medios porosos está favorecida la

condensación (Capitulo 5). Si esta agua disuelve toda la thenardita, para toda temperatura por debajo de 32.4 °C, la salmuera resultante estará sobresaturada en mirabilita. Así, por ejemplo a 25 °C, el índice saturación, ϕ, de la mirabilita es 0.312 mientras que para la thenardita es 0.000 (se ha supuesto que se disuelve la thenardita hasta el equilibrio). Si la temperatura baja a 10 °C, el índice de saturación de la mirabilita aumenta fuertemente a 1.009 (ϕ_{th} = 0.000).

Se han observado diferentes cantidades de thenardita en las rocas estudiadas. Así BC-2, que tiene el tamaño de poro tipo *throat* menor, es la roca que contiene mayor cantidad de cristales de thenardita. Por otro lado, en la BR-8, con un tamaño de poro tipo *throat* mayor, la cantidad observada es menor, encontrándose sólo en la zona C de la roca. Este resultado muestra la influencia que tiene el tamaño de poro en el crecimiento de la mirabilita - thenardita en medios porosos.

Un ejemplo que reafirma la influencia del tamaño del poro en la formación de estos minerales son los cristales de thenardita observados en un poro interpartícula (circungranular), el cual se encuentra en la zona B de la roca BC-4 (Fig. 6-10). La presión capilar en este poro está determinada por su tamaño y no obedece al modelo genérico del sistema poroso planteado en esta Tesis, constituido por poros tipo *throat-chamber*.

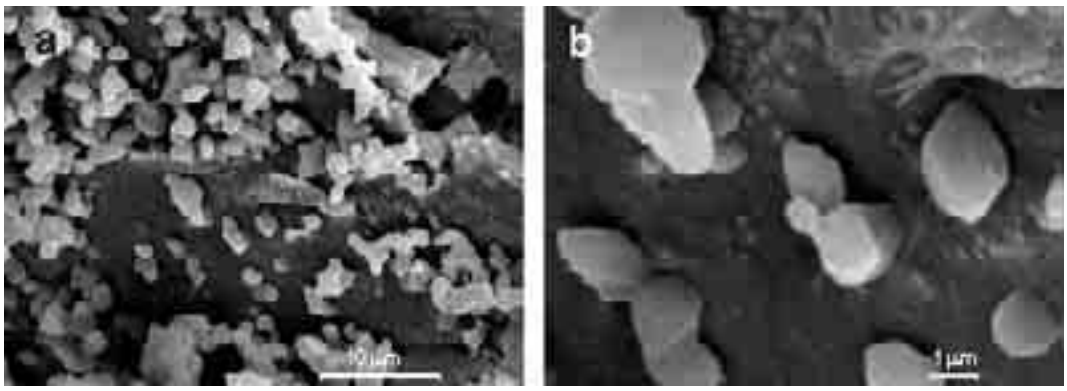


Fig. 6-10. Fotomicrografías de *SEM* mostrando el hábito cristalino de la thenardita en un poro circungranular (a); detalle de la thenardita que pone de manifiesto su interacción con la superficie del poro (b).

La presencia de fases anhidras en vez de fases hidratadas en medios porosos ha sido explicada por diferentes modelos. Por un lado, se puede atribuir a la variación de la actividad del agua (pura) por el tamaño del poro (Tardy y Nahon, 1985; La Iglesia et

al., 1994; Rodríguez Navarro et al., 2000), o por la variación de la constante de equilibrio con la presión capilar (Zilberbrand, 1999). Ambos modelos parten de la premisa de que la interfase aire-agua en la roca porosa (o zona in-saturada) va a generar una presión capilar que va a modificar las variables termodinámicas: actividad de agua y constante de equilibrio de disolución-precipitación.

Sin embargo, la variación de la actividad del agua por el tamaño del poro está basada en la ecuación de Laplace y desarrollada para el agua pura. Esta suposición hace que este modelo no se pueda aplicar en el presente estudio que utiliza disoluciones muy concentradas.

Por lo tanto, la aproximación al crecimiento de la mirabilita-thenardita en medios porosos, bien desde la ecuación de Laplace o desde la geoquímica de salmueras, es incompleta. Por ello, es necesario plantear un modelo termodinámico en el que estén presentes todas las variables: tamaño de poro, fuerza iónica de la disolución, y su influencia conjunta en la actividad del agua y el grado de saturación de la mirabilita-thenardita.

6.3.3. Aproximación Termodinámica a la Secuencia de Precipitación en Medios Porosos.

a. Actividad del Agua de una Salmuera en un Poro Cilíndrico.

En el apartado 2.2. se ha estudiado la variación de la actividad del agua con la fuerza iónica de una salmuera para un radio de curvatura infinito. Esta variación se puede expresar en términos de energía libre, $\Delta G(\infty)$, por la diferencia de los potenciales químicos del agua pura (pura) a una presión p_0 (estado de referencia) y de la salmuera (sal) a la misma presión p_0, es decir:

$$\Delta G(\infty) = \mu_{H2O}(p_0,sal) - \mu_{H2O}(p_0,pura) = RT \ln a_{H2O}(\infty). \quad (6\text{-}1)$$

Sin embargo, la actividad del agua en una gota o en un poro depende de la diferencia de presión entre la disolución y el aire. Por lo tanto, la variación de la energía libre, $\Delta G(r)$, se debe a la diferencia de los potenciales químicos del agua pura a una presión p_0 (estado de referencia) y de la salmuera a una presión p, es decir:

$$\Delta G(r) = \mu_{H2O}(p,sal) - \mu_{H2O}(p_0,pura) = RT \ln a_{H2O}(r). \quad (6\text{-}2)$$

Por definición, y despreciando el término de la compresibilidad de la salmuera con la presión, se tiene que:

$$d\mu_{H2O}(p,sal) = V_S\, dp, \tag{6-3}$$

donde V_S es el volumen molar de la salmuera. Integrando la ecuación anterior, se obtiene:

$$\mu_{H2O}(p,sal) = \mu_{H2O}(p_0,sal) + V_S\, \Delta p. \tag{6-4}$$

Insertando Ec. (6-4) en Ec. (6-2) se obtiene que:

$$\Delta G(r) = RT \ln a_{H2O}(r) = \mu_{H2O}(p,sal) - \mu_{H2O}(p_0,pura) = RT \ln a_{H2O}(\infty) + V_S\, \Delta p. \tag{6-5}$$

En forma logarítmica:

$$\ln \frac{a_{H2O}(r)}{a_{H2O}(\infty)} = \frac{V_S}{RT} \Delta p\ . \tag{6-6}$$

Insertando la ecuación de Laplace, Ec. (2-40) en Ec. (6-6) se puede expresar en función del radio del poro cilíndrico, r, como

$$\ln a_{H2O}(r) = \ln a_{H2O}(\infty) - \frac{2\sigma_{SV} V_S}{RT} \frac{1}{r}. \tag{6-7}$$

Esta expresión de la actividad del agua engloba los términos fuerza iónica y tamaño de poro, que se trataban separadamente en los modelos precedentes de cálculo de la actividad del agua (interacción iónica y ecuación de Laplace). El segundo término de Ec. (6-7) es la corrección a la actividad del agua debido a la presencia del menisco cóncavo. Para el agua pura, $a_{H2O}(\infty)$ es igual a 1, por lo que se obtiene la ecuación de Laplace (Tardy y Nahon, 1985). Por otro lado, si la salmuera tiene un radio infinito, el segundo término es igual a cero lo que permite que se obtenga el valor de la actividad del agua definida por la interacción iónica. El modelo planteado permite tener en cuenta ambos parámetros conjuntamente y, por lo tanto, poder modelizar el crecimiento de la mirabilita-thenardita en medios porosos.

La variación de la actividad del agua en medios porosos para una salmuera saturada en mirabilita (2*m* Na_2SO_4), y para otra saturada en thenardita y mirabilita (3.68m Na_2SO_4), se muestra en Fig. 6-11a y b respectivamente.

Para la concentración 2*m* Na_2SO_4, la actividad del agua es 0.9350 (calculada con PHRQPITZ, Plummer et al., 1988). El volumen molar parcial del agua es 18.0 cm^3/mol, Na^+ es -1.5 cm^3/mol y SO_4^{-2} es 14.5 cm^3/mol (Berner, 1971). El volumen molar de la disolución se puede obtener con la ecuación:

$$V_S = \sum n_i \overline{V}_i \text{ , donde } n_i = \frac{n_i}{\sum n_j} = \frac{m_i}{\sum m_j}, \qquad (6\text{-}8)$$

donde $\overline{V}_i$ es el volumen molar parcial, n_i es el número de moles y m_i la molalidad de la especie *i*. Por lo tanto, el volumen molar de esta salmuera es 16.6 cm^3/mol.

La variación de la tensión superficial con la temperatura de una disolución de Na_2SO_4 es – 0.164 ΔT (Matubayasi et al., 1999), y con la concentración es + 2.7*m* (Horvath, 1985). Cogiendo como referencia la tensión superficial a 25 ºC, entonces ΔT = 15 ºC, con lo que $\Delta \sigma_{SV}$ = - 2.46 mN/m. Por otro lado, la concentración de la salmuera es 2*m* por lo que la variación de la tensión superficial con la concentración es + 5.4 mN/m. Por lo tanto, ambos efectos aditivos modifican la tensión superficial con respecto al agua pura en 2.94 mN/m, por lo que la tensión superficial de la salmuera es 75.64 mN/m.

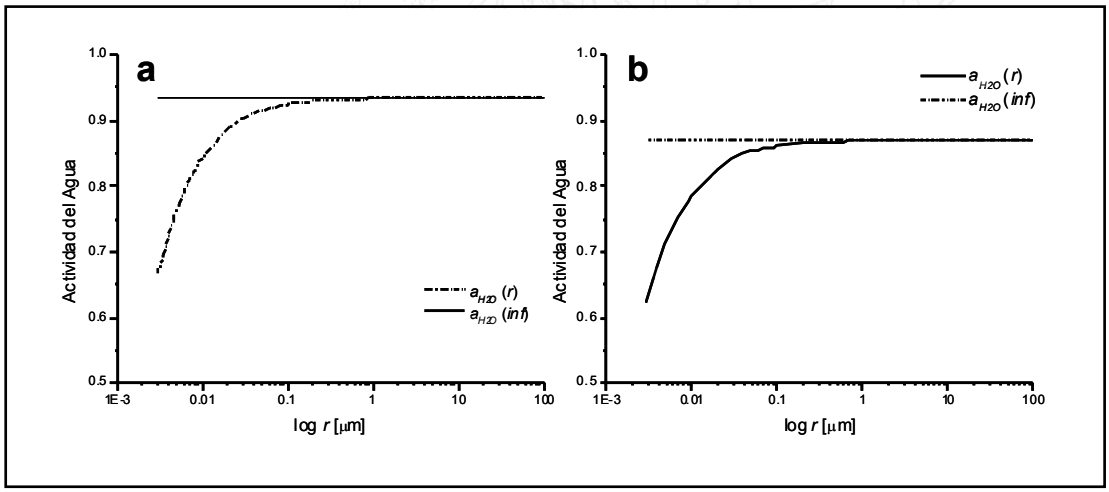


Fig. 6-11. Relación entre la actividad del agua en medios porosos, a_{H2O} (*r*), y una salmuera de radio infinito, a_{H2O} (*inf*), 2*m* Na_2SO_4 (a) y 3.68*m* Na_2SO_4 (b).

Si la salmuera se concentra por evaporación a 25 ºC y se alcanza el estado de saturación con respecto a la thenardita, entonces su concentración es 3.68*m* Na_2SO_4. Para esta salmuera, la actividad del agua es 0.8687; el índice de saturación con respecto a la mirabilita es 0.3123; la tensión superficial es de 80.176 mN/m; y el volumen molar es de 15.65 cm^3/mol.

b. Grado de Saturación de los Minerales de una Salmuera en un Poro Cilíndrico.

Dada una reacción genérica de disolución:

$$A_aB_b{\cdot}nH_2O \leftrightarrow aA_{aq}^{+b} + bB_{aq}^{-a} + nH_2O, \tag{6-9}$$

donde *n* es el número de moléculas de agua que forman parte de la estructura del mineral (n = 0 para una fase anhidra), se define el grado de saturación de dicha reacción como

$$\Omega(\infty) = RTLn\frac{PAI}{K(p_0)} = RTLn\frac{\left(a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_{H2O}(\infty)^n\right)}{K(p_0)} \tag{6-10}$$

Sin embargo, en la salmuera residual en la roca, donde existe una interfase aire-salmuera-poro, se genera una presión capilar negativa que modifica la actividad del agua, la constante de equilibrio y los coeficientes de actividad iónicos.

Para evaluar la variación de estos parámetros se parte de una disolución 2*m* Na_2SO_4. En el apartado 2.2. se estudió la variación de los coeficientes de actividad medios, $\gamma_{\pm}$, con la presión, ΔP, a partir de Ec. (2-27),

$$\ln\frac{\gamma_{\pm}(p)}{\gamma_{\pm}(p_0)} = \frac{V_{\pm} - V_{\pm}^0}{\nu RT}\Delta p - 0.5\frac{k_{\pm} - k_{\pm}^0}{\nu RT}\Delta p^2 \tag{2-27}$$

donde $V_{\pm}$ y $V_{\pm}^0$ son el volumen molar parcial medio a la concentración de la disolución y a dilución infinita, ν es el número de iones que forma una molécula de electrolito, $k_{\pm}$ y $k_{\pm}^0$ son la compresibilidad parcial molar media a la concentración de la salmuera y a dilución infinita. La segunda parte de esta ecuación es la corrección a la compresibilidad de la salmuera.

La variación de los coeficientes de actividad para diferentes tamaños de poros, r, (o presiones capilares) se recogen en la Tabla 6-1. Se ha elegido 0.003 μm como el límite inferior de tamaño de poro porque el tipo de rocas estudiadas tiene poca porosidad por debajo de éste, y es límite de detección de la porosimetría de mercurio. Además, se evalúa la corrección de la compresibilidad de la salmuera.

Así, por ejemplo, en esta disolución $\gamma_{\pm}$ (p_0) es 0.1557. Para el caso más desfavorable (0.003 μm), $\gamma_{\pm}$ (p) sería 0.1404. Por lo tanto, se puede suponer que no hay variación de los coeficientes de actividad de los iones de la salmuera con la presión en este tipo de rocas. Además, se observa que la corrección a la compresibilidad se puede despreciar.

Tabla 6-1. Variación del coeficiente de actividad medio con la presión (o radio) añadiendo el término debido a la compresibilidad de la salmuera (compres.) y sin corregirla (no compres.).

r (μm)	*0.003*	*0.007*	*0.01*	*0.03*	*0.1*	*0.32*	*1*	*3.32*	*10*
ΔP (Mpa)	-51.43	-21.61	-15.13	-5.04	-1.51	-0.47	-0.15	-0.05	-0.02
$\gamma_{\pm}(p)/\gamma_{\pm}(p_0)$ (compres.)	0.9019	0.9570	0.9697	0.9898	0.9969	0.9990	0.9999	0.9999	1.0000
$\gamma_{\pm}(p)/\gamma_{\pm}(p_0)$ (no compres.)	0.9030	0.9570	0.9697	0.9898	0.9969	0.9990	0.9999	0.9999	1.0000

Por otro lado, la variación de la constante de equilibrio ha sido usada por Zilberbrand (1999) para explicar la formación de los diferentes minerales en función de la presión capilar. Sin embargo, el caso particular de la mirabilita-thenardita no ha sido evaluada en dicho trabajo. En el apartado 2.1. se estudió la variación de la constante de equilibrio, *K*, con la presión a partir de Ec. (2-6) como:

$$\ln\frac{K(p)}{K(p_0)} = -\frac{\Delta V}{RT}\Delta p + 0.5\frac{\Delta k^0}{RT}\Delta p^2, \qquad (2\text{-}6)$$

donde Δp es el incremento de presión entre p y p_0, y Δk^0 es la variación de la compresibilidad molar parcial de la reacción. La segunda parte de esta ecuación es la corrección a la compresibilidad (Millero, 1982). Los resultados de aplicar la ecuación anterior se muestran en la Tabla 6-2. Al igual que el estudio de la variación de los coeficientes de actividad, también en éste se va a evaluar esta corrección. Además, se ha evaluado la variación relativa de las variaciones de la constante de equilibro de los dos minerales como:

$$Mir/The = \frac{(K(p)/K(p_0))_{Mirabilita}}{(K(p)/K(p_0))_{Thenardita}}. \qquad (6\text{-}11)$$

A partir de estos datos se deduce que la constante de equilibrio varía fuertemente con la presión, siendo más intensa para radios menores de 0.1 μm. Sin embargo, la variación de la mirabilita es del mismo orden de magnitud que la thenardita aunque la thenardita se hace más insoluble para bajas presiones capilares.

Por lo tanto, la variación del grado de saturación con la presión se puede definir como:

$$\Omega(r) = RT\ln\frac{\left(a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_{H2O}(r)^n\right)}{K(p)} = RT\left[\ln\left(a_A^a \cdot a_B^b\right) - \ln K(p) + n\ln a_{H2O}(r)\right]. \qquad (6\text{-}12)$$

Insertando la actividad del agua (Ec. (6-7)) y la constante de equilibrio para una presión P (o en el interior del poro), la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\Omega(r) = RTLn\left(a_A^a \cdot a_B^b\right) - RTLnK(p_0) + 2\sigma_{SV}\Delta V\frac{1}{r} + nRTLna_{H2O}(\infty) - n2\sigma_{SV}V_S\frac{1}{r},$$

o bien,

$$\Omega(r) = \Omega(\infty) + \left(\Delta V - nV_S\right)\frac{2\sigma_{SV}}{r}. \qquad (6\text{-}13)$$

El último término de Ec. (6-13) es la corrección del grado de saturación debido a la presencia de una interfase aire-salmuera-superficie del poro. Así, para una salmuera de radio de curvatura infinito, este término se puede despreciar obteniendo el valor de grado de saturación definido por la interacción iónica.

Tabla 6-2. Variación de la constante de equilibrio de la mirabilita y la thenardita con la presión (o radio) añadiendo el término de la compresibilidad de la salmuera (compres.) y sin corregirla (no compres.), y la variación relativa de las variaciones de la constantes de equilibro Ec. (6-11).

r (μm)	*0.003*	*0.007*	*0.01*	*0.03*	*0.1*	*0.32*	*1*	*3.32*	*10*
Mirabilita (compres.)	0.5662	0.7852	0.8445	0.9454	0.9833	0.9948	0.9983	0.9995	0.9998
Mirabilita (no compres.)	0.5707	0.7863	0.8451	0.9455	0.9833	0.9948	0.9983	0.9995	0.9998
Thenardita (compres.)	0.4142	0.6868	0.7689	0.9163	0.9741	0.9918	0.9974	0.9992	0.9997
Thenardita (no compres.)	0.4175	0.6878	0.7695	0.9164	0.9741	0.9918	0.9974	0.9992	0.9997
Mir/The	1.37	1.14	1.10	1.03	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00

El término de la actividad del agua en el grado de saturación de la thenardita es 0 ya que es una fase anhidra (n = 0), por lo que el grado de saturación varía debido a la variación de la constante de equilibrio con presión según la ecuación:

$$\Omega_{The}(r) = \Omega_{The}(\infty) + 2\sigma_{SV}\Delta V\frac{1}{r}. \qquad (6\text{-}14)$$

Para una salmuera 2m Na_2SO_4, a 25 °C y r = ∞, la mirabilita esta saturada mientras que la thenardita está subsaturada. Sin embargo, la mirabilita tiende a subsaturarse a medida que disminuye el tamaño del poro (o la presión capilar). Incluso

para radios menores de 0.01 μm, la mirabilita está más subsaturada que la thenardita. La variación del grado de saturación con el tamaño del radio se muestra en Fig. 6-12a.

Si se alcanza una concentración 3.68*m* Na_2SO_4 por evaporación, la thenardita está saturada para $r = \infty$, mientras que la mirabilita está sobresaturada (a 25 °C). Debido a la variación de la constante de equilibrio con la presión, el grado de saturación de la thenardita aumenta a medida que disminuye el tamaño del poro. Por el contrario, la sobresaturación de la mirabilita disminuye fuertemente debido a la influencia de la actividad del agua en el grado de saturación, llegando incluso a subsaturarse para tamaños de poros inferiores a 0.01 μm (Fig. 6-12b).

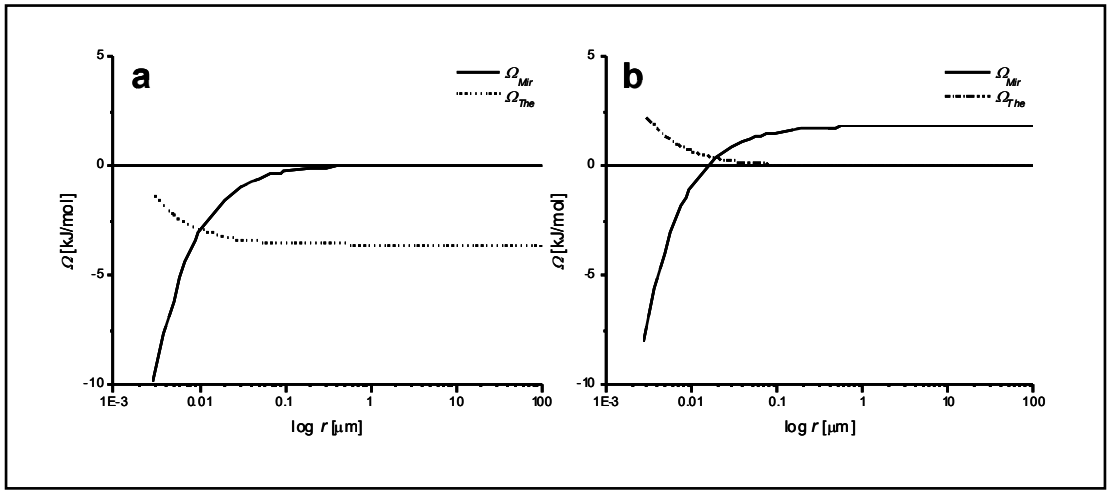


Fig. 6-12. Variación del grado de saturación de la mirabilita, Ω_{Mir}, y la thenardita, Ω_{The}, en medios porosos de una salmuera 2*m* Na_2SO_4 (a) y 3.68*m* Na_2SO_4 (b).

Los cálculos anteriores se han realizado a 25 °C. Hay que tener en cuenta que la variación de la temperatura va a modificar fuertemente las variables termodinámicas del sistema obtenidas a esta temperatura. La variación a diferentes temperaturas del índice de saturación, ϕ, de la mirabilita y la thenardita, junto a la actividad del agua se recogen en la Tabla 6-3.

Otra variable fundamental que influye es estos parámetros termodinámicos es la fuerza iónica del medio. La Tabla 6-3 muestra un ejemplo de la importancia de la fuerza iónica en este sistema. En el apartado 2.2., se ha mencionado que la actividad del agua varía fuertemente con la presencia de los iones en disolución. Esta disminución de la actividad del agua puede cambiar la estabilidad relativa de la fase hidratada y anhidra. A 25 °C y en una salmuera de radio infinito, cuando la actividad

del agua es menor de 0.8085, la fase más estable es la thenardita. Para obtener dicha disminución de la actividad del agua, se ha cogido como ejemplo una salmuera de concentración 2.66*m* Na_2SO_4 y 1.03*m* $MgCl_2$. Con esta concentración, las dos fases están saturadas a 25 ºC (Tabla 6-3). Además, se puede observar que la estabilidad de estos minerales depende de la temperatura, favoreciéndose la precipitación de la mirabilita a temperaturas bajas y salmueras poco concentradas, mientras que la precipitación de la thenardita se produce a temperaturas más altas y salmueras más concentradas.

Tabla 6-3. Influencia de la concentración y la temperatura sobre el índice de saturación de la mirabilita, ϕ_{Mir}, y la thenardita, ϕ_{The}, y la actividad del agua, a_{H2O}.

T (ºC)	*Salmuera*	ϕ_{Mir}	ϕ_{The}	a_{H2O}
10	2*m* Na_2SO_4	0.6672	-0.7049	0.9377
	3.68*m* Na_2SO_4	1.0040	-0.0138	0.8643
	2.66*m* Na_2SO_4 +1.03*m* $MgCl_2$	0.6841	-0.0295	0.8050
25	2*m* Na_2SO_4	0.0023	-0.6283	0.9348
	3.68*m* Na_2SO_4	0.3125	0.0007	0.8686
	2.66*m* Na_2SO_4 +1.03*m* $MgCl_2$	-0.0001	-0.0007	0.8085
40	2*m* Na_2SO_4	-0.5248	-0.5538	0.9319
	3.68*m* Na_2SO_4	-0.2409	0.0126	0.8731
	2.66*m* Na_2SO_4 +1.03*m* $MgCl_2$	-0.5493	0.0210	0.8117

Este ejemplo muestra de forma concluyente que no es correcta la aplicación del modelo de Laplace en este tipo de salmueras.

c. Secuencia de Precipitación en Medios Porosos.

El modelo planteado en este apartado explica la secuencia de precitación salina observada en la roca. Así, en la parte más cercana de la superficie, Zona A (Fig. 6-4) se observa la presencia de mirabilita debido a la baja presión capilar existente en la primera etapa de secado. A medida que el proceso de secado continúa, la posición de equilibrio de la salmuera se va moviendo hacia el interior de la roca definiendo la zona de máxima concentración (Zonas B y C). Esta zona se caracteriza por una mayor presión capilar de la salmuera que está mucho más concentrada por la evaporación.

La fuerza iónica de la salmuera concentrada por la evaporación, junto a la disminución de la presión capilar, disminuye la actividad del agua y aumenta la constante de equilibrio de la thenardita, lo que explica la presencia tanto de mirabilita como de thenardita.

Además, en el apartado anterior se observó que la thenardita nuclea heterogéneamente mientras que la mirabilita se nuclea homogéneamente. Debido que la nucleación heterogénea necesita menor grado de saturación para la formación del mineral (apartado 2.1), cabe esperar que la thenardita se forme con un grado de saturación menor que la mirabilita. Por lo tanto, este factor cinético, junto al modelo termodinámico expuesto en este apartado, explican la presencia de thenardita en las rocas a partir de una salmuera que no está saturada en thenardita.

Debido al hecho de que este modelo se ha construido separando las variables en términos independientes del sistema poroso y de las propiedades químico-físicas de las salmueras, para la modelización de la secuencia de precipitación es necesaria la caracterización del sistema poroso de la roca y la aplicación de un modelo geoquímico de interacción iónica a la salmuera (apartado 2.2). Por un lado, conocida la composición química y la temperatura del sistema multicomponente (o salmuera), sólo se ha de calcular el actividad del agua y el grado de saturación con los códigos anteriormente comentados. Por otro lado, dada una roca porosa se ha de caracterizar el sistema poroso con las diferentes técnicas estudiadas en el Capitulo 3.

En particular, la obtención de la porosidad tipo *throat* a partir de la porosimetría de mercurio permite definir el proceso de evaporación (Capítulo 5) y la presión capilar que va a influir en las variables químico-físicas del sistema. También es fundamental evaluar la cantidad de poros tipo *throat* menor de 0.1 μm debido a que es el rango en el que estas variables cambian con mayor intensidad. Por último, la rectificación de la tensión superficial y el volumen molar con la temperatura producirán resultados más precisos en la secuencia de precipitación en medios porosos.

Otra variable que diferencia el modelo propuesto de secuencia de precipitación en medios porosos con respecto a la que se produce en una salmuera de $r = \infty$ es el número de moléculas de agua en la fase hidratada, n. Ec. (6-13) muestra la influencia del número de moléculas de agua que contiene la fase hidratada en la variación con la presión de la actividad del agua y del grado de saturación. Así por ejemplo, en el caso del yeso (n = 2) esta variación es menos pronunciada que en el caso de la epsomita (n = 7) o en el de la mirabilita (n = 10).

Las ecuaciones anteriores establecen las bases de la modelización de la secuencia de precipitación en medios porosos realizada en la presente Tesis. Este estudio muestra que la secuencia de precipitación en medios porosos no se puede abordar ni desde la geoquímica "clásica" de salmueras, ni desde la ecuación de Laplace, sino que se deben tener en cuenta conjuntamente el sistema poroso y las propiedades químico-físicas de la salmuera.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 7

Presión de Cristalización en Rocas Porosas

Capítulo 7

Presión de Cristalización en Rocas Porosas

7.1. Introducción.

La presión de cristalización que genera una fase mineral sobre la roca se puede considerar como uno de los mecanismos de deterioro más importantes que una roca de construcción puede sufrir. Conociendo como se sobresatura una salmuera por evaporación (Capítulo 5) y la secuencia de precipitación dentro del sistema de la roca (Capítulo 6), en este apartado se va a estudiar cómo la presión de cristalización modifica la estructura de la roca.

Para ello se va a inducir el crecimiento de la mirabilita en el interior de la roca. Se ha elegido esta fase mineral porque es la sal la que mayor deterioro produce en este tipo de materiales, lo que permite la evaluación mediante ensayos de laboratorio del mecanismo de la presión de cristalización. El seguimiento de la cristalización de sales en el material poroso se va a realizar mediante técnicas de microscopía petrográfica, microscopio electrónico de barrido, *SEM,* y porosimetría de mercurio.

Basándose en las ecuaciones teóricas planteadas por Scherer (1999), se va a evaluar la influencia de los parámetros más importantes que definen la presión de cristalización: el volumen molar, la tensión superficial cristal-salmuera y la interacción cristal-superficie de la roca.

La evaluación de estos parámetros puede ser muy importante no sólo para conocer el mecanismo de deterioro por cristalización de sales, sino también para poder evitarlo, actuar adecuadamente en la restauración y/o sustitución de los materiales, e incluso en el desarrollo de nuevas líneas de investigación para la conservación de las rocas porosas de construcción.

7.2. Procedimiento Experimental.

Para conocer las variables que influyen en la presión de cristalización que genera una fase mineral sobre una roca de construcción, y cómo modifica dicho proceso las rocas

se han realizado ensayos de cristalización de sales con sulfato sódico sobre las biocalcarenitas BC-2, BCA-4 y BC-5, y la cuarzoarenita QA (apartado 4.1).

Las probetas utilizadas son cilíndricas, de 0.8 cm de diámetro y 5 cm de longitud. Éstas son las dimensiones que, después de los ensayos de sales, son las adecuadas para el estudio de la variación del sistema poroso mediante porosimetría de mercurio. Además, su tamaño las hace idóneas para estudiarlas bajo el microscopio petrográfico (realizando una lámina delgada) y bajo el microscopio electrónico (sección transversal).

Para llevar a cabo el ensayo se emplea una disolución de sulfato sódico 2m. Esta concentración se usó en el Capítulo 6 y se caracteriza por estar saturada en mirabilita por debajo de 25 ºC y sobresaturada en thenardita en todo el rango de temperaturas utilizado en el experimento. El pH de la disolución es 8.8.

Las probetas y la salmuera (tapada) se introducen en la estufa a 40 ºC para conseguir una temperatura homogénea. Después de 2 horas, se considera que la temperatura de ambos es homogénea. Las muestras con la disolución subsaturada en su interior se introducen en los tubos de ensayo. Se colocan en el interior del tubo de ensayo y se tapan para que no se produzca evaporación del disolvente, es decir, para mantener la concentración de salmuera constante. Se observa que las probetas burbujean aire al ser introducidas en el tubo de ensayo, con lo que se puede deducir que la disolución se está moviendo en el interior de la roca.

El dispositivo experimental se introduce en la cámara climática y se somete a 3 ciclos de variación de temperatura. La cámara climática utilizada es la VC 4033 (Vötsch), donde las condiciones de temperatura y humedad relativa del aire son prácticamente constantes, con oscilaciones que no superan los 0.75 ºC y el 4 %, respectivamente.

Los ciclos de variación de temperatura climática constan de 12 horas a 40 ºC y 12 horas a 10 ºC, pasando de una temperatura a otra en 30 minutos. Con esta variación de temperatura se está modificando el grado de saturación de la mirabilita, es decir, se induce su precipitación disminuyendo la temperatura a 10 ºC, y su disolución aumentándola a 40 ºC.

Al finalizar los ciclos, las probetas se lavan sucesivas veces por inmersión en agua desionizada, hasta que la conductividad del agua de los lavados es constante y cercana a la del agua desionizada. Una vez llegado a este punto se considera que la

roca no tiene restos de sulfato sódico en su interior. Posteriormente se seca hasta peso constante.

Para evaluar la variación del sistema poroso de las rocas se realizan láminas delgadas de las muestras alteradas por la cristalización de sales para estudiarlas con el microscopio óptico; con el microscopio electrónico se observan las rocas en fractura, tanto con sales como después de los lavados; y con porosimetría de mercurio.

7.3. Resultados y discusión.

7.3.1. Patología Observada con Microscopio Óptico de Polarización.

En este apartado, se evalúa cualitativamente la evolución del sistema poroso de la roca como resultado de la cristalización de sales bajo el microscopio petrográfico.

En general se observa que las biocalcarenitas estudiadas presentan un aumento del número y tamaño de la porosidad tipo interpartícula y tipo vénula con respecto a la muestra fresca (Fig. 7-1 y 7-2). Sin embargo, no se observa la formación de otro tipo de porosidad como fracturas.

Además, se pone de manifiesto que el deterioro se produce con mayor intensidad cerca de la superficie de la probeta. La localización de la zona de deterioro coincide con la observada en las rocas estudiadas en el Capítulo 6. La patología observada se basa en el movimiento y pérdida de granos (Fig. 7-1).

La porosidad intrapartícula no presenta una variación apreciable ni en su número ni en su tamaño. Este hecho se debe a que este tipo de porosidad no está conectada, y, por lo tanto, la salmuera no puede acceder a ella.

En Fig. 7-2 se puede ver la heterogeneidad de este tipo de materiales, observándose la textura primaria de la roca y su porosidad asociada. También se pone de manifiesto que la porosidad varía según la dirección del corte de la roca, lo que va a influir de diferente forma en su alterabilidad como respuesta a la acción de la presión de cristalización. La variabilidad de la textura y, por lo tanto de la porosidad, puede ser responsable de la variación encontrada en los numerosos datos experimentales obtenidos para un mismo tipo de roca.

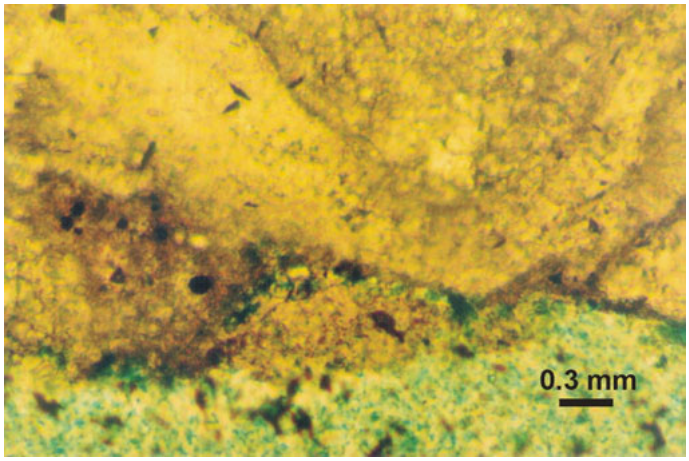


Fig. 7-1. Fotomicrografía de porosidad próxima a la superficie favoreciendo el desprendimiento de un grano de la BC-2. Nícoles paralelos.

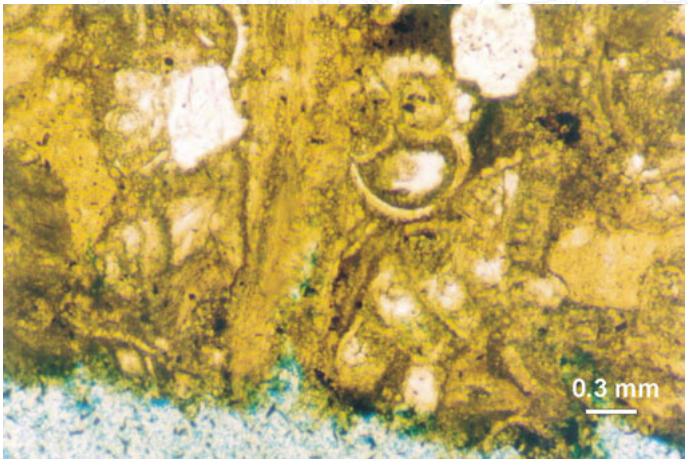


Fig. 7-2. Fotomicrografía de porosidad asociada a la superficie de discontinuidad de un fragmento de fósil de la BC-2. Nícoles paralelos.

La cuarzoarenita presenta un aumento en el número y tamaño de los poros tipo interpartícula en comparación con la muestra fresca, siendo mucho menor que en el caso de las biocalcarenitas. Este hecho puede explicarse por la gran cohesión de este material que proporciona el cemento silícico.

De la observación bajo el microscopio petrográfico se puede concluir que el crecimiento de minerales produce una variación del sistema poroso de la roca por el movimiento de los granos que constituyen el esqueleto de la roca. Además, la heterogeneidad de este tipo de materiales también se ve reflejada en los cementos que dan coherencia a los granos. Dependiendo de la situación textural se encontrarán

granos con diferente grado de cementación. Así, cuanto más cementados estén los granos, mayor será su resistencia a la presión de cristalización que generan los minerales al crecer. Por lo tanto, el deterioro producido dependerá fuertemente de la heterogeneidad del las características texturales de la roca. Esta conclusión confirma la importancia de la caracterización petrográfica de la roca y, en particular, de los cementos, en la estimación de su durabilidad y en su uso como material de construcción.

7.3.2. Patología Observada con Microscopía Electrónica de Barrido.

Al igual que en estudio con el microscopio petrográfico, se observa que las biocalcarenitas estudiadas presentan un aumento del número y tamaño de la porosidad tipo interpartícula y tipo vénula con respecto a la muestra fresca (Fig. 7-3). Con esta técnica se ha observado la aparición de fracturas. Aunque su número es bajo, la génesis de este tipo de porosidad se ha de tener presente en la interpretación cuantitativa de la evolución del sistema poroso.

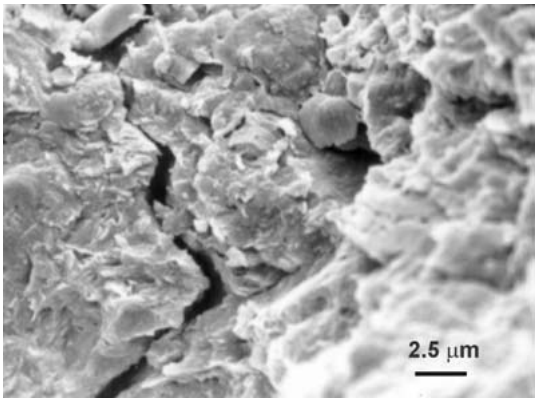


Fig. 7-3. Fotomicrografía de *SEM-SE* mostrando desprendimiento de un grano de la roca BC-2 debido la acción de cristalización de la mirabilita.

En curazoarenita se observa que, en la zona cercana a la superficie (Fig. 7-4), el material ha sido fracturado por la acción mecánica de la cristalización de la mirabilita, y que parte de la pasta de sílice amorfa se ha disuelto por la disolución agresiva del sulfato sódico (pH = 8.8). En estas condiciones de pH se disuelve la fase amorfa (más soluble), mientras que la fase cuarzo se mantiene estable (Berner, 1971).

El fenómeno producido en la cuarzoarenita pone de manifiesto la importancia del conocimiento de las propiedades composicionales tanto de los granos como del

cemento en los procesos de degradación. Debido a estas propiedades, la cuarzoarenita sufre un deterioro químico, además de una degradación física (cristalización de sales). Por el contrario, en las biocalcarenitas sólo se produce degradación física debido a que los componentes calcíticos de la roca son estables en este pH. Por tanto, la degradación química por la disolución de la propia roca es despreciable a la degradación física producida por la presión de cristalización.

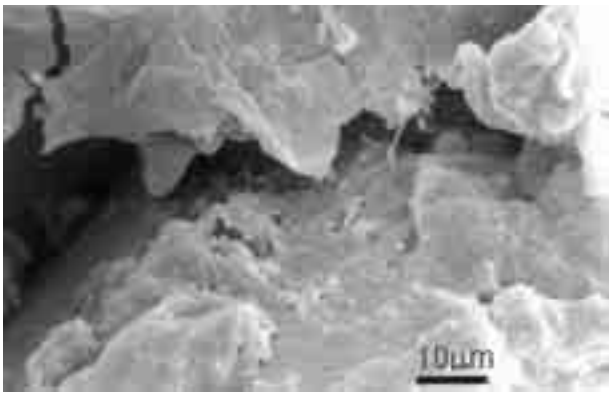


Fig. 7-4. Fotomicrografía de SEM-SE mostrando la acción de presión de cristalización y de disolución química de la cuarzoarenita.

7.3.4. Variación del Sistema Poroso Observada mediante Porosimetría de Mercurio.

Para evaluar cuantitativamente la evolución del sistema poroso de la roca como resultado de la cristalización de sales se va a comparar la porosidad (Tabla 7-1) y la distribución de tamaños de poros de la roca alterada con respecto a la roca fresca con porosimetría de mercurio. La evolución de la distribución de tamaños de poros de las biocalcarenitas BC-2 y BC- 5 se recoge en Fig. 7-5.

Tabla 7-1. Variación de la porosidad de las rocas antes y después de la cristalización de sales.

Roca	*P_a (antes) [%]*	*P_a (después) [%]*
BC-2	12.7	14.0
BC-4	16.0	17.9
BC-5	15.6	21.5
QA	6.4	7.0

De las tres biocalcarenitas estudiadas, el sistema poroso de la BC-2 es el que menos se ha modificado por la cristalización de la mirabilita. Esto puede atribuirse a la accesibilidad y movilidad de la disolución en el interior de la roca. En la experiencia se observó que la entrada de la disolución al interior de la roca estaba restringida. Esto provoca que la cantidad de disolución que llega a los poros de tamaño menor de 0.1 μm es menor. Debido a que la distribución de tamaños de poros de la BC-2 está centrada en la zona de microporosidad (r < 0.1 μm, apartado 2.6), la accesibilidad de la disolución que llega a los poros es pequeña, explicando así la baja variación del sistema poroso (tanto distribución como porosidad abierta) (Benavente, 1998; Benavente et al., 1999).

BIBLIOTECA VIRTUAL

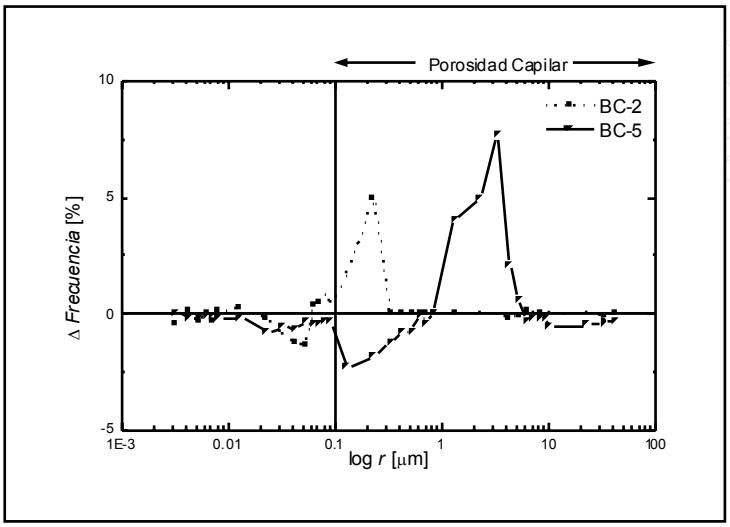


Fig. 7-5. Variación de la distribución de tamaños de poros en las biocalcarenitas BC-2 BC-5 antes y después de la cristalización de sales.

En las rocas BC-4 y BC-5, el sistema poroso varía notablemente en comparación con la BC-2. Esto se debe a que tienen mayor porosidad capilar (0.1 < r < 100 μm, apartado 2.6) y una mayor porosidad abierta, con lo que la disolución llega con mayor facilidad al interior de su sistema poroso en comparación con la roca BC-2. En las curvas de distribución de tamaños de poros de las BC-4 y BC-5 se observa que se forman poros de mayor tamaño, disminuyen ligeramente los de menor tamaño, y se produce un aumento de la porosidad abierta (cuantificada con porosimetría de mercurio).

La interpretación de la evolución observada con porosimetría de mercurio pasa por correlacionar la porosidad tipo *throat* y la situación textural de los granos. Además,

es necesario tener presente que la porosimetría de mercurio cuantifica los poros tipo *throat*, los cuales se pueden atribuir a las extricciones entre granos.

Así, cuando la sal crece generar una presión de cristalización sobre los granos que constituyen el poro, produciendo la rotura y/o el movimiento de los mismos. La acción mecánica de cristalización produce la desaparición de la porosidad tipo *throat* y un consiguiente aumento de poros de mayor tamaño (Fig. 7-6). Por lo tanto, cuanto más cohesión tenga la roca por su tipo de cemento (ej: la cuarzoarenita) menor será la evolución del sistema poroso.

Del estudio cuantitativo de la evolución del sistema poroso con porosimetría de mercurio se pueden resaltar dos resultados importantes: la influencia del cemento en la efectividad de la presión de cristalización y, la influencia del sistema poroso en la accesibilidad de la salmuera al interior de la roca y, por consiguiente, en la posición de las sales al precipitar desde la salmuera.

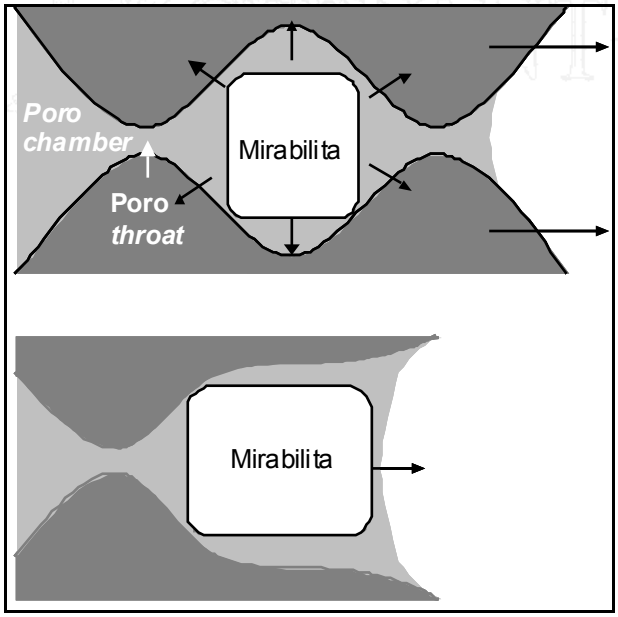


Fig. 7-6. Presión de cristalización ejercida por la mirabilita sobre granos que constituyen el poro.

La variación del sistema poroso de la cuarzoarenita es distinta a la producida en las biocalcarenitas. Esta modificación se debe a que en las biocalcarenitas la degradación es física mientras que en la cuarzoarenita la degradación producida es tanto física como química.

7.3.5. Presión de Cristalización y Fenómenos de Superficie.

En este apartado, se va a estudiar la influencia del volumen molar, tensión superficial cristal-salmuera, y la interacción cristal-superficie del poro en el deterioro que presentan los diferentes minerales sobre las rocas porosas. Para evaluar el orden de agresividad de las sales se utilizan los resultados obtenidos en el Capítulo 6 y datos de la bibliografía (ej: Goudie, 1974, 1993).

En el apartado 2.5, se estudió la presión de cristalización de una fase mineral en un poro sometido a una presión capilar negativa como:

$$p_C = p_{atm} + \sigma_{SV}\,\kappa_{SV} + \sigma_{CS}\,\kappa_{CS}, \qquad (2\text{-}54)$$

donde p_{atm} es la presión atmosférica, σ_{SV} y σ_{CS} son respectivamente las tensiones superficiales salmuera-vapor y cristal-salmuera, y κ_{SV} y κ_{CS} son el radio de curvatura de la interfase salmuera-vapor y del cristal. Así, para que el cristal, de radio de curvatura κ_{CS}, exista en equilibrio con una salmuera saturada se debe cumplir:

$$\sigma_{CS}\kappa_{CS} = \frac{\Omega}{V_C}, \qquad (2\text{-}52)$$

donde Ω es el grado de saturación y V_C el volumen molar del cristal. Insertando esta ecuación en la Ec. (2-54) se puede estudiar la influencia del volumen molar en la presión de cristalización. Al igual que se refleja en la ecuación de Correns (1949), el volumen molar del cristal es inversamente proporcional a la presión de cristalización. Sin embargo, los minerales con un volumen molar alto (Tabla 7-2) son los que producen un deterioro mayor. Esto implica que el volumen molar no es un parámetro determinante en la presión de cristalización en medios porosos, donde la presión del cristal no es igual a la disolución.

Otro parámetro que va a influir en la presión de cristalización es la tensión superficial del cristal, σ_{CS}. Así, como se observa en la ecuación de Fitzner y Snethlage (1982), cuanto mayor sea la tensión superficial mayor será la presión de cristalización. Este hecho también fue abordado por La Iglesia et al., (1997) que clasificaban el orden de destrucción de las sales en función de su tensión superficial. En particular, según esta clasificación, la halita produciría un deterioro mayor sobre la roca que la mirabilita. Sin embargo, este orden no coincide con las experimentos realizados en el Capítulo 6. Además, la diferencia entre las tensiones superficiales de las distintas sales no es significativa, por lo que este parámetro no es un parámetro concluyente en el deterioro de la roca.

Tabla 7-2. Volumen molar y tensión superficial de la mirabilita, epsomita, natrón, halita y yeso.

Agresividad	*Sal*	*Volumen molar* $Vc\ [cm^3/mol]$	*Tensión superficial* $\sigma_{CS}\ [mJ/m^2]$
Mayor	Mirabilita ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)	220*	29.96**
	Epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	147*	32.39**
	Natrón ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$)	199*	28.39**
	Halita ($NaCl$)	28*	38.00***
Menor	Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	127*	34.40**

*Berner (1971); ** Calculados con la ecuación (2-23); *** Söhnely Garside (1992).

Otro factor importante en la presión de cristalización es la interacción superficie del cristal-poro, y su relación con la presión de decohesión. Sin embargo, debido a la gran dificultad experimental para la cuantificación tanto de la tensión interfacial mineral-superficie de la roca, como de las fuerzas de decohesión (apartado 2.1), en este Capitulo se van a utilizar los resultados obtenidos del estudio del tipo de nucleación de la mirabilita y la halita (Capítulo 6) para evaluar la interacción mineral-superficie del poro y su relación con la presión de cristalización.

Es necesario tener en cuenta que un cristal puede crecer hacia la superficie de un poro si existe una película de salmuera sobresaturada entre el cristal y su superficie (apartado 2.5). Por otro lado, cuando un cristal está creciendo en el interior de un poro, este tocará su superficie si la energía interfacial cristal-superficie del poro, σ_{CP}, es mayor que la suma de la que tiene el cristal-salmuera, σ_{CS}, y la salmuera-superficie del poro, σ_{PS}. Por el contrario, si la energía interfacial cristal-superficie del poro es menor se formará una película de salmuera entre ambos sólidos. Dicha energía interfacial está estrechamente relacionada con la estructura de las moléculas de agua alrededor del cristal. La formación de esta película genera una interacción contra la superficie del poro produciendo la denominada presión de decohesión (Scherer, 1999 y 2000).

La interacción entre el cristal y la superficie del poro se puede relacionar con la diferencia de presión entre el cristal y la salmuera. Ésta se define con la ecuación de Laplace y, en particular, para el caso de una interfase esférica, se obtiene que (Scherer, 1999):

$$p_C - p_S = -\frac{2\sigma_{CS}\cos\theta}{r}, \tag{2-55}$$

donde θ es el ángulo de contacto. Cuando θ = 0º, el cristal moja completamente la superficie del poro, mientras que cuando θ = 180º el cristal no toca la superficie del poro. Por lo tanto, el valor de la presión de cristalización dependerá de la interacción mineral-superficie del poro, la cual puede ser evaluada con el ángulo de contacto (Fig. 7-7).

En el Capítulo 6 se concluyó que la halita crecía heterogéneamente sobre la superficie del poro. Si crece heterogéneamente, se puede afirmar que la interacción entre la halita y la superficie del poro está favorecida. Una vez que la halita se ha nucleado, ésta crecerá siempre que exista una película de salmuera en la que pueda haber un aporte de iones. Cuando la halita toque la superficie del poro formará un ángulo de contacto cercano, aunque mayor, a 90º, debido a la película de salmuera que aporta los iones para su crecimiento y, por consiguiente, generará una presión de cristalización sobre la superficie del poro (Fig. 7-8a). Este hecho también se puede aplicar a la presión de cristalización de la thenardita sobre la superficie del poro.

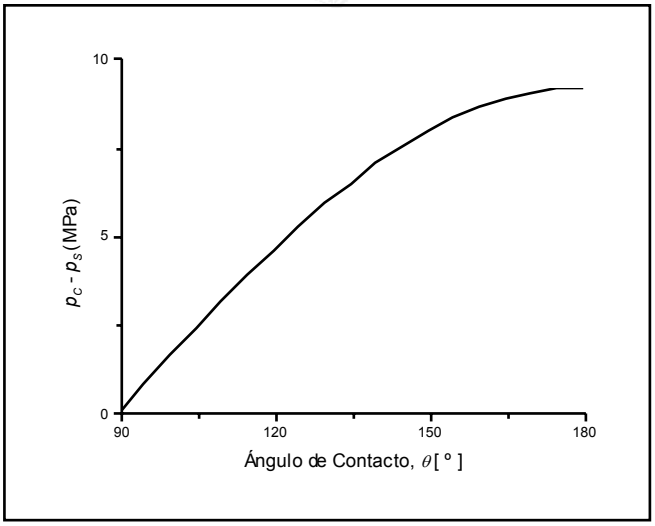


Fig. 7-7. Variación de la diferencia de presión entre el cristal y la salmuera en función del ángulo de contacto.

Por el contrario, la mirabilita tiene una nucleación homogénea, lo que se atribuir a que la interacción con la superficie del poro está desfavorecida. Por ello, es de esperar que el ángulo de contacto entre el mineral-superficie del poro sea cercano a 180º (Fig. 7-8b).

Este hecho podría explicar el fuerte deterioro producido por la presión de cristalización de la mirabilita en el interior de la roca porosa y el bajo deterioro producido por la halita (Capítulo 6).

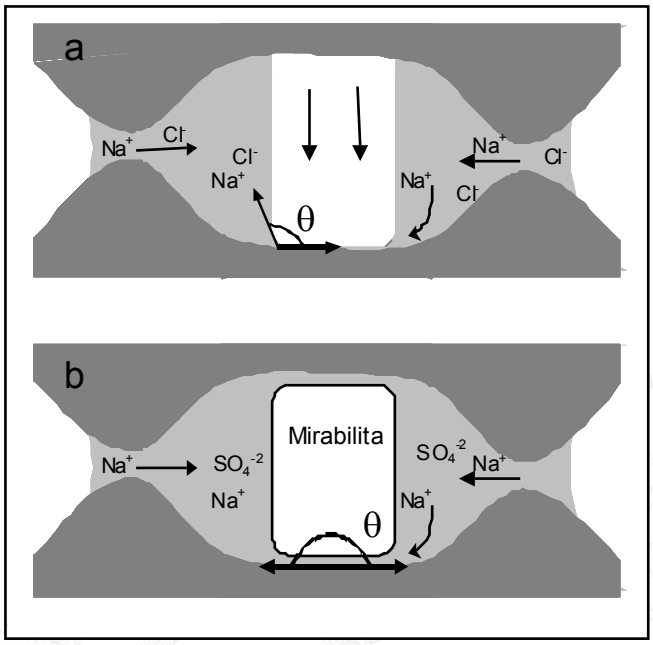


Fig. 7-8. Representación del crecimiento de la halita (a) y la mirabilita (b) en el interior de un poro tipo *chamber*.

Además, para que la mirabilita toque la superficie del poro, y por lo tanto produzca deterioro sobre la roca, la energía del sistema (saturación) debe ser mayor que las fuerzas de decohesión. Por ello, si no sobrepasa dicha energía, no se producirá presión de cristalización de la mirabilita sobre la roca (Fig. 7-9 Punto I). La salmuera debe aumentar su saturación para vencer dicha "barrera energética" (Fig. 7-9 Punto II). Esta fuerte sobresaturación provocará una intensa presión de cristalización produciendo así el deterioro sobre el material (Benavente et al., 2001c) (Fig. 7-9 Punto III). Hay que tener presente que el grado de saturación de la mirabilita varía fuertemente con la temperatura, lo que le permite alcanzar el estado energético necesario para vencer dicha barrera energética con cierta facilidad. Esta variación, en general, no se produce en las sales que crecen en las rocas de construcción, por lo que la presión de cristalización de dichos minerales (ej: thenardita o halita) es mucho menor que la originada por la mirabilita.

En este apartado se han evaluado los diferentes parámetros que definen la presión de cristalización basándose en las ecuaciones de Scherer (1999). Aplicando dichas ecuaciones teóricas a los datos experimentales de crecimiento de minerales en

rocas porosas, tanto los obtenidos en el Capítulo 6 como los recogidos en bibliografía, se ha demostrado, experimentalmente, que el parámetro fundamental que rige la presión de cristalización es la interacción mineral-superficie del poro. La imposibilidad de obtener tanto experimental como teóricamente esta interacción ha sido resuelta indirectamente en la presente Tesis mediante el tipo de nucleación observado en cada fase mineral.

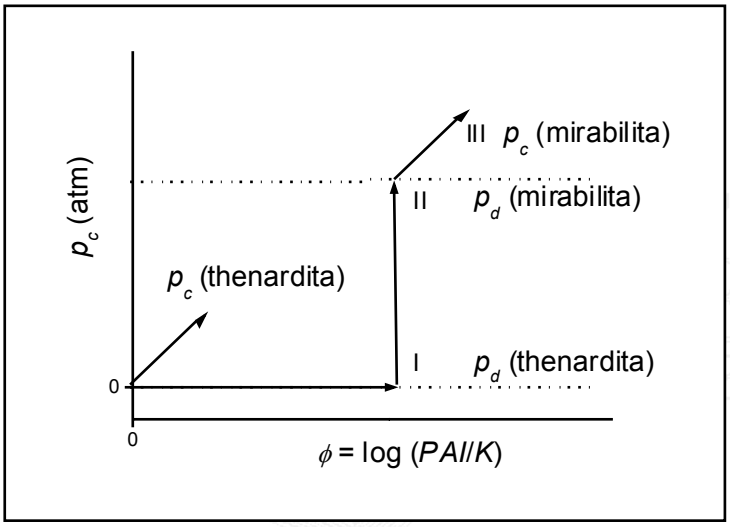


Fig. 7-9. Relación entre la presión de cristalización y de decohesión producida por el crecimiento de la mirabilita y la thenardita.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 8

Estimación de la Durabilidad de las Rocas Porosas por la Cristalización de Sales

Capítulo 8

Estimación de la Durabilidad de las Rocas Porosas por la Cristalización de Sales

8.1. Introducción.

Los ensayos acelerados que se realizan para evaluar la durabilidad de un material pétreo simulan la alteración que sufre dicho material en unas determinadas condiciones externas. Un ejemplo claro de alteración de una roca porosa, utilizada como material de construcción, por la acción de cristalización de las sales, se muestra en Fig. 8.1. En estas rocas ornamentales porosas se pone de manifiesto la alteración, tanto de pérdida superficial de material como de tipo estético.

Fig. 8-1. Fotografía del un Edificio de la Universidad de Alicante.

En este tipo de rocas colocadas en contacto con el suelo, las disoluciones salinas ascienden a través de la roca por capilaridad. Este proceso de migración ha sido definido como “the wick effect” (Goudie, 1986). La disolución asciende hasta una altura máxima que se denomina zona de avance capilar y depende principalmente del tamaño del poro (Camuffo, 1998). La zona más cercana al suelo puede estar siempre saturada en agua capilar y se puede denominar zona de inmersión o de saturación

capilar. En la zona de avance capilar se produce una alta evaporación y, como consecuencia, se produce un incremento de la salinidad de la solución. Las variaciones de humedad-sequedad favorecen la precipitación de estas sales en dicho frente y son las zonas de mayor deterioro puesto que son las zonas que sufren un mayor número de ciclos en un periodo de tiempo más corto. La anchura de este frente capilar varía según las condiciones del sistema poroso de la roca y de las condiciones medioambientales (temperatura, humedad, viento, etc.).

Aunque la pérdida de material ocurre entre la zona de inmersión y la zona de avance capilar, la degradación de la roca en la zona de avance capilar es mayor que en la zona de inmersión (Fig. 8-1). Sin embargo la zona de imnersión tiene un mayor riesgo de sufrir procesos de hielo-deshielo (Winkler, 1997). Esta parte de la roca se caracteriza por la presencia de eflorescencias y subeflorescencias y una pérdida de masa (Kuchitsu et al., 1999; Uchida et al., 1999).

La degradación de la roca porosa frente a la cristalización de las sales está fuertemente relacionada con sus propiedades petrofísicas y con las sales que crecen en su interior. Las propiedades petrofísicas más importantes que determinan la durabilidad de la roca son el sistema poroso (porosidad y distribución de tamaños de poros). El sistema poroso va a influir en los diferentes mecanismos de deterioro (Capítulo 4) y en el movimiento de la disolución en la roca. Por otro lado la cohesión del material proporciona la resistencia frente a la acción mecánica de cristalización de las sales.

Los estudios experimentales más habituales de durabilidad frente a la cristalización de las sales (apartado 2.9), se basan en ciclos de *inmersión total-secado*. Por lo tanto, en estos ensayos no se tiene en cuenta la degradación producida por este fenómeno tan importante ("the wick effect"), ya que las probetas se sumergen completamente en soluciones saturadas (Benavente, 1998; Benavente et al., 2001a).

Por este motivo, en este Capítulo se propone un test de durabilidad experimental basado en la inmersión parcial de la muestra en una disolución salina. Además, los resultados de este test son comparados con la apariencia visual y la pérdida de masa que se producen en un test normalizado, según normas UNE. Además, se va a estudiar la influencia de la cohesión del material en la efectividad de la presión de cristalización, definiendo así un estimador teórico de durabilidad como la relación entre la acción de cristalización y la resistencia del material a dicha acción mecánica.

8.2. Método Experimental.

8.2.1. Ensayo de Cristalización de Sales por Inmersión Total.

Hay muchos ensayos acelerados de laboratorio basados en la inmersión total de la muestra en una disolución saturada. Estos ensayos tienen principalmente tres etapas: inmersión, secado y enfriamiento. Las diferencias entre ambos se deben a la temperatura, dimensión de las muestras, tipo y concentración de las sales, y tiempo y número de cada ciclo. El ensayo de sales utilizado para el estudio de la durabilidad frente a las sales es el ensayo normalizado UNE-EN (12370).

Las probetas utilizadas poseen unas dimisiones de 7×7×7 cm. Se utilizan tres probetas por cada material. Éstas se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su temperatura es constante (se considera peso constante cuando dos pesadas consecutivas en 24 horas no se diferencian más de un 0.2 % en peso). Transcurrido este tiempo se pesan para conocer su peso seco, M_0.

La disolución empleada es sulfato sódico en una concentración al 14 % w/w. En la etapa de inmersión, las probetas se sumergen totalmente en la disolución a temperatura ambiente durante 4 horas. En la etapa de secado, las muestras están en la estufa (60 ºC) durante 16 horas. Finalmente, las probetas se dejan enfriar las 4 horas restantes. La duración de cada ciclo es de 24 horas, y se realizan 15 ciclos. Como las probetas pierden material durante el ensayo y pueden modificar la disolución de sulfato sódico, cada 5 ciclos se cambia esta disolución.

Al finalizar los ciclos, las probetas se lavan sucesivas veces por inmersión en agua desionizada, hasta que la conductividad del agua de los lavados es constante y cercana a la del agua desionizada. En este punto se considera que la roca no tiene restos de sulfato sódico en su interior. Posteriormente se seca hasta peso constante. Conocido el peso seco antes, M_0, y después del ensayo de cristalización de sales, M_D, se calcula el tanto por ciento de pérdida de masa de la roca, ΔM_R [%], como:

$$\Delta M_R = \frac{M_D - M_0}{M_0} \cdot 100 \qquad (8\text{-}1)$$

8.2.2. Ensayo de Cristalización de Sales por Inmersión Parcial.

En este ensayo propuesto de cristalización de sales por inmersión parcial de las muestras en una disolución salina, se utiliza la misma sal (Na_2SO_4), concentración y número de ciclos para poder comparar este nuevo test y el normalizado (UNE). Además, se estudia la influencia de las condiciones experimentales (temperatura y humedad relativa), y el tamaño y la geometría de las probetas en el ensayo de inmersión parcial.

Otro objetivo de este estudio es valorar la influencia de la naturaleza del mineral que precipita en el ensayo de cristalización. Por ello, además de la evaluación del deterioro producido por la mirabilita y la thenardita en el ensayo propuesto, se estudiará el producido por la halita. La concentración utilizada es 3.26m (16 % w/w) NaCl, comúnmente utilizada en ensayos de cristalización de sales. Las propiedades químico-físicas de esta disolución se estudiaron en el apartado 4.2.

Para estudiar la influencia del tamaño y la geometría de las probetas en el ensayo de inmersión parcial, se parte de las mismas dimensiones del ensayo de inmersión total (7×7×7 cm). Con este primer tipo de probetas se puede comparar la pérdida de masa de los dos ensayos. El segundo tipo de probeta es de forma rectangular y posee unas dimensiones de 2.5×2.5×4 cm. De esta forma se aumenta la relación base altura con respecto a la probeta 7×7×7 cm, lo que produce que el material se deteriore con mayor intensidad. El tercer tipo aumenta fuertemente la relación base-altura. La geometría de esta probeta es cilíndrica de 0.8 cm de diámetro y 5 cm de altura, y es igual que la utilizada en el experimento de evolución del sistema poroso por la presión de cristalización (Capítulo 7).

En el ensayo de cristalización de halita sólo se usan probetas de 2.5×2.5×4 cm. Más adelante probaremos que con esta geometría se podrá cuantificar mejor la durabilidad en ensayos de inmersión parcial.

Se utilizan tres probetas en cada ensayo. Éstas se secan en la estufa a 60 ºC hasta que su temperatura es constante (48 horas). Transcurrido este tiempo, se pesan para conocer su peso en seco.

Las probetas se introducen verticalmente en un recipiente que contiene una disolución de sulfato sódico en una concentración al 14 % w/w, como en el ensayo de inmersión total. Éstas se apoyan con la base menor de la probeta (ej: en la probeta 2.5×2.5×4 cm se apoya el lado 2.5×2.5). El recipiente se llena de disolución hasta que

cubra un 10 % de la probeta (2 mm). De esta forma la disolución penetra en el sistema poroso por capilaridad. El dispositivo experimental (los recipientes con las muestras) se introduce en el interior de la cámara climática donde se programan los ciclos de variación de temperatura y humedad relativa.

Debido a que la precipitación de mirabilita y thenardita depende de la temperatura y la humedad relativa, se ha analizado la influencia de estos parámetros por medio de dos experimentos cíclicos (Benavente et al, 1998; Benavente et al., 2001a y 2001c). En cada ciclo se pueden distinguir dos etapas: disolución y precipitación. En la primera condición experimental estudiada (*C-I*), la etapa de disolución tiene 40 ºC y 80 % *HR*, mientras que la de precipitación tiene 10 ºC y 70 % *HR*. En la segunda condición experimental estudiada (*C-II*), la etapa de disolución tiene 40 ºC y 80 % *HR*, mientras que la de precipitación tiene 10 ºC y 40 % *HR*. En ambas condiciones experimentales, la etapa de movilidad de la disolución se caracteriza porque todas las fases del sistema Na_2SO_4-H_2O están subsaturadas, con lo que la disolución que asciende y penetra en la probeta sólo contiene iones en disolución. Por otro lado, en *C-I*, la etapa de precipitación se caracteriza porque la disolución está saturada en mirabilita; mientras que en las condiciones *C-II* la fase más estable es la thenardita (apartado 4.2.1). En la Tabla 8-1 se recoge un resumen de las diferentes condiciones programadas en el ensayo en cada etapa y el estado de saturación de los diferentes minerales.

Tabla 8-1. Resumen de las diferentes condiciones experimentales utilizadas.

	Etapa de Precipitación		Etapa de Disolución	
Condiciones	*C-I*	*C-II*	*C-I*	*C-II*
T (ºC)	10	10	40	40
HR (%)	70	40	80	80
Mineral Estable	Mirabilita Halita	Thenardita Halita	Subsaturado	Subsaturado

La etapa de precipitación se puede atribuir a condiciones ambientales nocturnas. Por otro lado, la etapa de disolución se podría relacionar con condiciones diurnas, aunque un valor de *HR* = 80 % podría ser elevado para estas condiciones. Sin embargo, se ha utilizado esta humedad relativa para evitar la evaporación y así la salmuera puede acceder al sistema poroso en un estado subsaturado.

Debido a la naturaleza de la halita (apartado 4.2.2), el control de la *HR* no es relevante en el desarrollo de su cristalización. Se ha llevado a cabo este experimento para poder hacer un estudio comparativo con el sistema Na_2SO_4.

Cada etapa tiene una duración de 12 horas y el tiempo requerido para que la cámara climática alcance las condiciones de cada etapa es de 30 minutos. En el ensayo se realizaron 15 ciclos con las muestras cúbicas de 7×7×7 cm y las rectangulares de 2.5×2.5×4 cm. Con las muestras cilíndricas sólo se llevaron a cabo 5 ciclos porque la cristalización de las sales rompe completamente las muestras. Al igual que en el ensayo de inmersión total, la disolución se cambia cada 5 ciclos.

Al finalizar los ciclos, las probetas se lavan sucesivamente por inmersión en agua desionizada, hasta que la roca no tiene restos de sulfato sódico en su interior. Posteriormente se seca hasta peso constante y se calcula el tanto por ciento de pérdida de masa de la roca, ΔM_R [%].

8.3. Resultados y Discusión.

8.3.1. Influencia de las Condiciones Ambientales en el Ensayo de Inmersión Parcial.

En este estudio comparativo se han utilizado las rocas: QA, BC-2, BC-3, BCA-4, BC-5, BR-5 y BR-9. En la Tabla 8-2 se recogen los resultados de tanto por ciento de pérdida de peso de las rocas porosas utilizadas en ambos ensayos con las dos disoluciones. Si se compara la pérdida de masa producida por el Na_2SO_4 en los ensayos de inmersión parcial *C-I* y *C-II*, las condiciones *C-I* (10 °C + 70 % *HR* - 40 °C + 80 % *HR*) son más agresivas que las producidas en *C-II* (10 °C + 40 % *HR* - 40 °C + 80 % *HR*).

En la etapa de precipitación salina las rocas se deterioran por la presión de cristalización que ejercen estos minerales. En el ensayo *C-II* (10 °C y 40 % *HR*) la salmuera en el interior de la roca está inicialmente saturada en mirabilita y subsaturada en thenardita. Con esta humedad relativa la mirabilita empieza a deshidratarse a thenardita (apartado 4.2.1). Además en esta etapa de fuerte evaporación y, por lo tanto de sobresaturación, la salmuera se satura en thenardita (al igual que se observó en el Capitulo 6). De este modo, el crecimiento de thenardita se produce en la salmuera y por la deshidratación de la mirabilita. Por lo tanto, en el ensayo *C-II* la cristalización se produce principalmente por la thenardita, y en menor proporción por la mirabilita (Benavente et al., 2001c).

Tabla 8-2. Pérdida de peso de las probetas de 2.5×2.5×4 cm después de los ensayos de inmersión parcial C-*I* y C-*II* con salmueras de Na_2SO_4 y NaCl.

Condiciones	*C-I*		*C-II*	
Roca	Na_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	NaCl
QA	0.5 ± 0.3	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
BC-2	13.8 ± 4.3	0.2 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.6 ± 0.1
BC-3	3.2 ± 1.9	0.0 ± 0.0	1.6 ± 0.5	0.3 ± 0.0
BCA-4	7.2 ± 0.4	0.1 ± 0.0	2.2 ± 0.3	0.3 ± 0.1
BC-5	8.1 ± 2.6	0.2 ± 0.1	2.7 ± 0.2	0.4 ± 0.1
BR-5	11.0 ± 2.1	0.2 ± 0.2	2.5 ± 0.2	0.5 ± 0.2
BR-9	1.2 ± 0.4	0.0 ± 0.0	0.7 ± 0.3	0.0 ± 0.0

En la etapa de precipitación en *C-I* (10 °C y 70 % *HR*) la salmuera en el interior de la roca está inicialmente saturada en mirabilita. Además, en estas condiciones de humedad relativa la mirabilita es el mineral más estable (Fig. 4-41). Por lo tanto, la cristalización en el ensayo *C-I* se produce principalmente por la mirabilita.

En el Capítulo 7 se estudió la presión de cristalización ejercida por la mirabilita y la thenardita en una roca porosa. De este estudio se concluyó que la mirabilita produce una mayor presión de cristalización debido a las fuerzas de decohesión existentes entre la superficie de la roca y la mirabilita. Este hecho explica que en las condiciones *C-I* el deterioro producido en la roca es mayor que en el *C-II*, produciendo una interesante diferencia entre los valores de ΔM_R de *C-I*. Por ello, las condiciones *C-I* son idóneas para un test acelerado de cristalización de sales.

Es interesante comentar las diferencias producidas entre las disoluciones de NaCl y Na_2SO_4. Así, en ambas condiciones, la pérdida de masa causada por la cristalización de la halita es poco representativa. Las diferencias observadas entre ambas condiciones se deben a la mayor evaporación producida en *C-II*. La cristalización producida por la halita fue estudiada en el Capítulo 6. De este estudio se concluyó que la halita produce una baja presión de cristalización debido a que crece en la superficie de la roca (formando eflorescencias) y a la nucleación heterogénea.

8.3.2. Apariencia Visual después de los Ensayos de Cristalización

Las diferencias entre la apariencia visual de las rocas después del ensayo de inmersión total y del ensayo de inmersión parcial se muestran en Fig. 8-2.

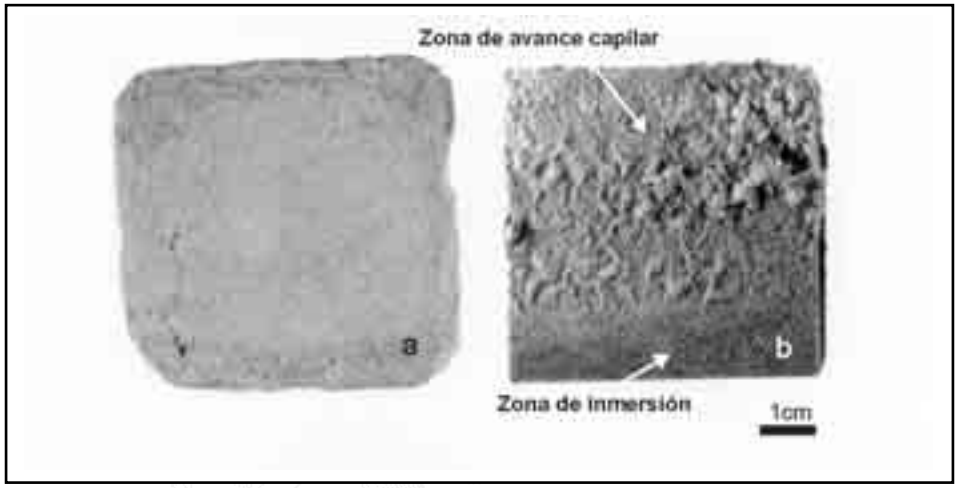


Fig. 8-2. Apariencia visual de la roca BCA-4 después del ensayo de inmersión total (a) y de la roca BC-2 después del ensayo de inmersión parcial (b).

En el ensayo de inmersión total (Fig. 8-2a), la roca se introduce en una disolución salina durante la etapa de inmersión. En esta etapa la disolución penetra en la roca por todas las direcciones. Como la probeta tiene una geometría cúbica, la pérdida de masa se produce principalmente por las esquinas, donde la muestra cúbica tiene menos cohesión (mayor superficie libre). La apariencia visual de la roca después del ensayo de inmersión total (Fig. 8-2b) es muy diferente a la que presenta una roca alterada utilizada en la fachada de un edificio (Fig. 8-1).

Sin embargo, la apariencia visual de las rocas después del ensayo de inmersión parcial (Fig. 8-2b) es similar a la que presenta la roca de construcción después del deterioro (Fig. 8-1). En la etapa de disolución, la disolución salina asciende hacia la zona de avance capilar. Durante la etapa de precipitación, el grado de saturación se incrementa fuertemente debido a la disminución de la temperatura y a la evaporación. Al igual que ocurre en la roca ornamental, la cristalización en la zona de avance capilar es más intensa que en la zona de inmersión. Por lo tanto, la pérdida de masa se produce principalmente en la zona de avance capilar.

Después de la acción de cristalización, la apariencia visual de la muestra de 7×7×7 cm (Fig. 8-3a) y la de 2.5×2.5×4 cm (Fig. 8-3b) son similares. La diferencia

entre ambas es la pérdida de masa. Este hecho se estudiará en más detalle en la siguiente punto.

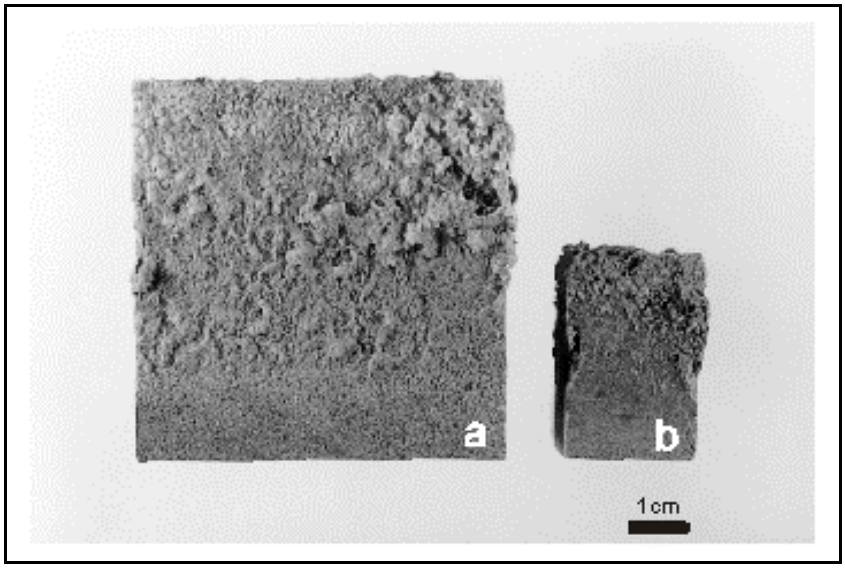


Fig. 8-3. Apariencia visual de la probeta de 7×7×7 cm (a) y la de 2.5×2.5×4 cm (b) después del ensayo de inmersión parcial en BC-2.

En Fig. 8-4 se muestra el resultado de la acción de las sales en algunas de las rocas estudiadas. En todas ellas se observa que la zona de mayor deterioro de la probeta es la zona de avance capilar, donde se produce una mayor evaporación y, por lo tanto, una mayor precipitación salina. También se pone de manifiesto que en la zona de inmersión (parte inferior de la probeta) se produce un menor deterioro de ésta.

La apariencia visual en las probetas de 0.8×5 cm se observa en Fig. 8-5. Esta figura muestra la evolución de la biocalcarenita BC-2 fresca (Fig. 8-5a), después del ensayo de sales (Fig. 8-5b) y después del ensayo de sales y lavados posteriores (Fig. 8-5c).

La similitud entre la apariencia visual de una roca ornamental alterada y la de la roca después del ensayo de inmersión parcial, muestra que este ensayo cuantifica mejor la durabilidad de las rocas de construcción.

Es necesario resaltar que la apariencia visual de las rocas después del ensayo de NaCl es similar en ambas condiciones experimentadas (*C-I* y *C-II*). Este hecho se puede atribuir a que la halita tiende a crecer en la superficie de la roca formando eflorescencias. Este mecanismo fue estudiado en el Capítulo 6, y se concluyó que la

efectividad de la presión de cristalización de los minerales en la superficie es menor que en el interior de la roca (subeflorescencias).

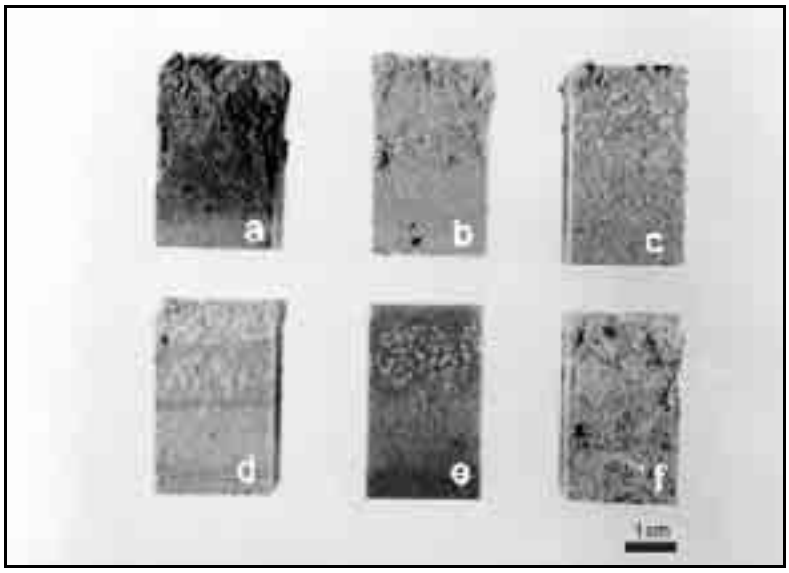


Fig. 8-4. Apariencia visual de las probetas de 2.5×2.5×4 cm después del ensayo de inmersión parcial en las BC-2 (a), BCA-4 (b), BC-3 (c), BC-5 (d), QA (e), y BR-5 (f).

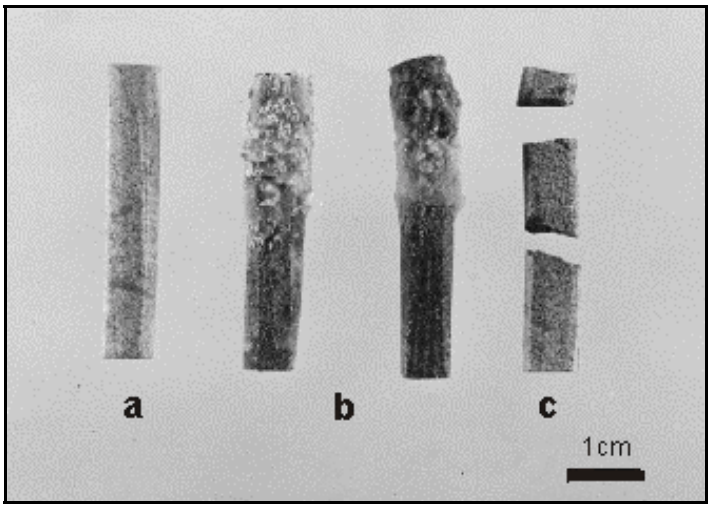


Fig. 8-5. Evolución de las probetas de 0.8×5 cm de la biocalcarenita BC-2 por la acción de cristalización de las sales desde la muestra fresca (a), después del ensayo de sales (b) y después del ensayo de sales y posteriores lavados (c).

8.3.3. Pérdida de Peso por la Cristalización de las Sales.

Los valores de pérdida de peso después del ensayo normalizado y del ensayo de inmersión parcial *C-I* se recogen en la Tabla 8-3 (en el punto anterior se concluyó que *C-I* cuantificaba mejor la durabilidad frente a la cristalización de sales que *C-II*). Esta Tabla sólo muestra el valor de ΔM_R para las probetas de 7×7×7 cm. Los valores de ΔM_R para las probetas de 2.5×2.5×4 cm se muestran en la Tabla 8-4. En las probetas de 0.8×5 cm no se calcula este valor porque quedan totalmente deterioradas (Fig. 8-5) y, por lo tanto, su valor no se puede utilizar para estimar la durabilidad de estas rocas porosas frente a la cristalización de las sales. Se observa que la pérdida de masa, y, por lo tanto, la estimación de la durabilidad, es diferente en ambos ensayos.

BIBLIOTECA VIRTUAL

Tabla 8-3. Pérdida de peso (ΔM_R [%]) del ensayo de inmersión total y del ensayo de inmersión parcial para las probetas de 7×7×7 cm.

Roca	ΔM_R [%] en el ensayo de Inmersión Total	ΔM_R [%] en el ensayo de Inmersión Parcial
BC-2	2.8 ± 1.1	0.60 ± 0.08
BC-3	11.0 ± 1.0	0.32 ± 0.05
BCA-4	29.6 ± 1.6	0.38 ± 0.02
BC-5	8.9 ± 0.7	0.41 ± 0.10
BR-1	0.7 ± 0.4	0.31 ± 0.04
BR-3	2.1 ± 0.7	0.38 ± 0.09
BR-4	2.0 ± 0.0	0.35 ± 0.05
BR-5	42.0 ± 4.8	0.62 ± 0.00
BRA-6	8.5 ± 2.0	0.51 ± 0.09
BR-7	1.0 ± 0.3	0.24 ± 0.06
BR-9	5.5 ± 1.0	0.17 ± 0.10
BC-8	0.8 ± 0.3	0.09 ± 0.01
QA	2.1 ± 0.4	0.00 ± 0.00

Tabla 8-4. Pérdida de peso (ΔM_R [%]) del ensayo de inmersión total y del ensayo de inmersión parcial para las probetas de 2.5×2.5×4.

Roca	ΔM_R [%] en el ensayo de Inmersión Parcial
BC-1	3.8 ± 0.8
BC-2	13.8 ± 4.3
BC-3	3.2 ± 1.9
BCA-4	7.2 ± 0.4
BC-5	8.1 ± 2.6
BCA-6	7.6 ± 2.5
BCA-7	16.3 ± 3.5
BC-8	0.5 ± 0.3
BR-1	0.8 ± 0.1
BR-3	1.0 ± 0.6
BR-4	4.2 ± 2.5
BR-5	11.0 ± 2.1
BRA-6	2.1 ± 0.3
BR-7	1.4 ± 0.5
BR-8	1.5 ± 0.1
BR-9	1.2 ± 0.4
BF	33.2 ± 5.3
QA	0.5 ± 0.2

El deterioro que se produce en el ensayo de inmersión parcial sobre las probetas de 7×7×7 cm es muy pequeño y con poca pérdida de masa. Se distingue, al igual que en las probetas anteriores, la zona de avance capilar y de inmersión (Fig. 8-3). Por lo tanto, este tipo de probeta no es idóneo para la cuantificación de la durabilidad por el ΔM_R. Sin embargo, la pérdida de peso en las probetas de 2.5×2.5×4 cm es mayor y comparable con la que ocurre en una roca ornamental. Esta geometría la hace idónea para la cuantificación de la durabilidad frente a la cristalización de las sales.

Para comparar la estimación de la durabilidad en ambos ensayos se representa el ΔM_R [%] de ambos ensayos. En el ensayo normalizado se usan las muestras 7×7×7 cm mientras que en el de inmersión parcial las de geometría 2.5×2.5×4 cm (Fig. 8-6).

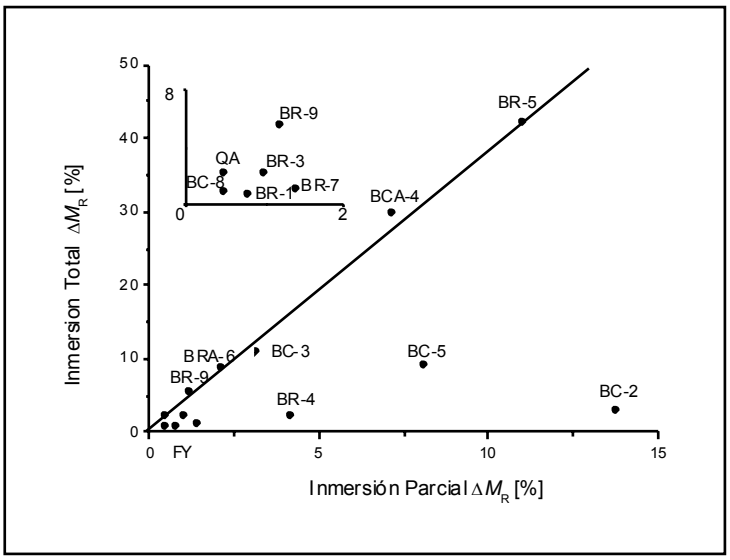


Fig. 8-6. Relación entre la pérdida de masa, ΔM_R, en el ensayo de inmersión parcial y total.

Las diferencias entre los valores de pérdida de masa en ambos ensayos se podrían explicar por la diferencia entre la accesibilidad y la movilidad de la disolución en el medio poroso (apartado 2.7). En el test normalizado las rocas se sumergieron totalmente en la salmuera. En rocas con gran cantidad de poros de radio pequeño, el flujo de la disolución a través de las rocas está bloqueado por burbujas de aire que parcialmente ocupan los poros (Hammecker y Jeannette, 1994). Si la salmuera no llena completamente el medio poroso, la efectividad de la presión de cristalización decrece fuertemente.

Sólo en rocas con poros más grandes las burbujas de aire escapan con mayor facilidad permitiendo que la disolución llene completamente sus poros. El tamaño de estos poros más grandes favorece el movimiento por capilaridad (porosidad capilar), por lo que el radio de estos poros tiene un valor mayor a 0.1 μm (apartado 2.6). Este hecho fue también interpretado por Richardson (1991) al comparar la baja absorción de agua que se producía por inmersión y frente a la que se producía por capilaridad en rocas de tamaño pequeño.

En el ensayo de inmersión parcial la disolución accede a la roca y se mueve a través de ella por capilaridad. Por lo tanto, las burbujas de aire se escapan fácilmente. Como resultado, la cantidad de salmuera que entra en el medio poroso de la roca incrementa; en particular, la cantidad de disolución en la porosidad capilar será mayor. Además, estas rocas con estos tamaños de poros sufrirán mayor deterioro por la

presión de cristalización (Capítulo 7). Por similitud, la acción mecánica del hielo produce un deterioro análogo en los materiales porosos. Rocas con grandes poros permiten un drenaje hacia el exterior del hielo, haciéndolas menos susceptibles al deterioro (Bell, 1993).

Así, las diferencias entre la pérdida de masa por la cristalización de las sales (ΔM_R) en el ensayo de inmersión total (Tabla 8-3 y Fig. 8-6) se deben a la porosidad y a su distribución de tamaños de poros (Capítulo 4). En rocas macroporosas (r_m > 2.5 μm), tales como BR-9, BRA-6 o BR-5, la disolución accede y se mueve en el medio poroso de forma similar en ambos ensayos. Por lo tanto, la acción de cristalización se produce de forma análoga en ambos tests. Por otro lado, en microporosas (r_m < 2.5 μm), tales como BR-4, BC-2 y BC-5, la diferencia entre ambos ensayos es grande.

Hay que tener en cuenta que la pérdida de masa en ambos ensayos depende principalmente del mecanismo de cristalización de sales. La precipitación mineral en el ensayo de inmersión total se produce por evaporación, mientras que en el ensayo de inmersión parcial, principalmente, por cambios en la temperatura y humedad relativa, y en menor grado, por evaporación. En otras palabras, la sobresaturación de los minerales se produce principalmente por evaporación en el ensayo de inmersión total, mientras que en el ensayo propuesto se da por cambios en la humedad relativa y en la temperatura.

Además de la distribución de tamaños de poros y la porosidad, la cohesión de la roca es otra propiedad petrófisica importantísima en su durabilidad. El grado de cohesión puede ser definido como la resistencia de las rocas a la presión mecánica de cristalización. Éste se puede estimar macroscópicamente (apartado 1.8) con las propiedades mecánicas de las rocas: módulo de Young, resistencia a la compresión y a la flexión. Así por ejemplo, aunque la distribución de tamaños de poros de las muestras BC-2 y BC-5 son similares, los valores de pérdida de masa son diferentes (Capitulo 3). Además, la baja pérdida de masa que presentan las rocas QA y BC-8 puede ser explicada por su alto grado de cohesión (excelentes propiedades mecánicas). Este hecho se estudiará detalladamente en el siguiente apartado de este Capítulo.

El orden relativo en la durabilidad de estos materiales es diferente en ambos ensayos de cristalización (Tabla 8-5). Como la degradación en el ensayo de inmersión parcial está principalmente en la zona de avance capilar, poca pérdida de masa producirá un deterioro significativo. Por esta razón, se puede definir una clasificación

de durabilidad como una función de la pérdida masa en el ensayo de inmersión parcial.

Tabla 8-5. Orden relativo en la durabilidad de las rocas en los diferente ensayos de cristalización.

Roca	*Ensayo de inmersión total* ΔM_R [%]	*Roca*	*Ensayo de inmersión parcial* ΔM_R [%]
BR-1	0.7	QA	0.5
BC-8	0.8	BC-8	0.5
BR-7	1.0	BR-1	0.8
BR-4	2.0	BR-3	1.0
BR-3	2.1	BR-9	1.2
QA	2.1	BR-7	1.4
BC-2	2.8	BRA-6	2.1
BR-9	5.5	BC-3	3.2
BRA-6	8.5	BR-4	4.2
BC-5	8.9	BCA-4	7.2
BC-3	11.0	BC-5	8.1
BCA-4	29.6	BR-5	11.0
BR-5	42.0	BC-2	13.8

Se pueden definir cuatro divisiones o tipos de materiales en esta clasificación: *Tipo I*, con una pérdida de masa menor del 1 %; *Tipo II*, con una pérdida de masa entre 1 y 5 %; *Tipo III*, con una pérdida de masa entre 5 y 10 %; y *Tipo IV*, con una pérdida de masa mayor del 10 %. El *Tipo I* de rocas porosas ornamentales son las más resistentes a la cristalización de sales, mientras que las rocas *Tipo IV* presentarán una menor durabilidad frente a la cristalización de sales.

Con esta clasificación, particularmente importante para ambientes marinos y de condiciones climáticas medias, los materiales *Tipo I* y *II* son aceptables como rocas de construcción, mientras que los de *Tipo IV* no son recomendados para estas condiciones climáticas. Esta clasificación puede también ser recomendada para condiciones más frías donde la sal se usa para fundir la nieve y el hielo.

Por lo tanto, la selección de la roca porosa en estos casos depende principalmente del sistema poroso y del grado de cohesión. De Fig. 8-1 se deduce que para evitar la degradación de este tipo de rocas por el denominado "the wick effect" o acción capilar, sólo es necesario colocar las rocas a unos pocos centímetros del suelo.

8.3.4. Estimación de la Durabilidad de los Materiales Pétreos.

A partir de los resultados obtenidos a lo largo de este Capítulo, se puede concluir que la durabilidad de las rocas porosas frente a la acción de cristalización de las sales depende de las presiones de cristalización que ejercen los cristales sobre la superficie de los poros y de la resistencia que opone la roca a dicha presión de cristalización.

Así, la *presión de cristalización*, p_C, como proceso mecánico del deterioro del material, está estrechamente relacionado con la naturaleza de las sales y con el sistema poroso, tanto por su distribución de tamaños de poros como por la porosidad. Además, el sistema poroso determina la accesibilidad y movilidad de las disoluciones salinas al interior de la roca y el proceso de evaporación (importante como mecanismo de sobresaturación de los minerales).

Por otro lado, la *cohesión del material* juega un papel básico y determinante en la durabilidad debido a que cuanto más resistente sea su estructura, mayor será la resistencia a la acción mecánica de la cristalización de sales. Además, la cohesión del material condiciona su uso como roca ornamental. En el apartado 2.8 se ha estudiado que la cohesión se puede definir macroscópicamente por ensayos estáticos: rotura a flexión y a compresión, y con el módulo de Young obtenido con ensayos dinámicos (ultrasonidos). Por ello, en este apartado se va a comparar la influencia de la cohesión en la durabilidad frente a la cristalización de sales tanto con la rotura a flexión, ya compresión, como con el módulo de Young dinámico.

Por lo tanto, se puede definir un parámetro teórico que estime la durabilidad como la relación entre la presión de cristalización que genera un mineral en el interior de una roca porosa, y su resistencia a la acción mecánica de la cristalización, es decir, el cociente entre la presión de cristalización y la resistencia a la rotura a flexión, compresión y módulo de Young.

Se puede denominar este parámetro como *estimador mecánico de durabilidad*, referido a la resistencia a flexión, σ_F [MPa], como:

$$EMD_F = \frac{p_c}{\sigma_F}, \tag{8-2}$$

referido a la resistencia a compresión, σ_C [MPa], como:

$$EMD_F = \frac{p_c}{\sigma_C}, \tag{8-3}$$

y cuando se refiere al módulo de Young dinámico, E [GPa], como:

$$EMD_E = \frac{p_c}{E}. \tag{8-4}$$

Por su definición, ambos estimadores son adimensionales por ser el cociente entre dos presiones. Cuanto mayor sea el valor de estos estimadores, menor será la durabilidad del material frente a la acción de cristalización de sales, ya que la presión de cristalización que ejercen las sales en el interior del sistema poroso es grande en relación con la que soporta dicho material.

Es conveniente simplificar este estimador y definirlo como una función dependiente de las propiedades petrofísicas del material e independiente de la sal que produzca las presión de cristalización. La modelización de las presiones de cristalización de diferentes sales en las rocas porosas es muy compleja y depende de otros factores como la movilidad de las disoluciones salinas, el proceso de evaporación, etc. La cristalización de todas las sales produce, en mayor o menor medida, una acción mecánica sobre el sistema poroso. Por lo tanto podemos omitir la contribución de la naturaleza de las sales en el estimador y reducirlo al sistema poroso.

El siguiente paso es transformar el modelo simple de un poro de radio r al sistema poroso de la roca mediante el estimador dimensional de durabilidad, *DDE* (apartado 2.9), definido por Ordóñez et al., (1997). Este estimador se define como

$$DDE\left(\mu m^{-1}\right) = \sum \frac{D_v(r_i)}{r_i} P_a, \tag{2-83}$$

donde D_v es la distribución para cada poro r_i (cantidad de cada poro en tanto por uno) y P_a la porosidad abierta (tanto por uno). Con este estimador se generaliza la contribución a la presión de cristalización de un poro a toda la roca. Esta transformación permite cuantificar un proceso microscópico con parámetros macroscópicos o de conjunto.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y, para que el valor de la pérdida de masa y el estimador teórico sea del mismo orden de magnitud, EMD_F [m/Kg] se puede expresar como:

$$EMD_F = 10\frac{DDE}{\sigma_F}. \qquad (8\text{-}5)$$

Inicialmente este estimador se definió como la relación entre dos presiones. Por lo tanto era adimensional. Sin embargo, las diferentes simplificaciones realizadas en P_c para obtener una ecuación más sencilla, con parámetros macroscópicos, han modificado la dimensionalidad del estimador. Si se sustituye *DDE* en μm^{-1} y σ_F en MPa, se obtiene que las dimensiones de EMD_F son m/Kg.

Del mismo modo, se puede expresar EMD_C [m/Kg] como:

$$EMD_C = 10\frac{DDE}{\sigma_C}, \qquad (8\text{-}6)$$

donde *DDE* viene expresado en μm^{-1} y σ_C en MPa. Por otro lado EMD_E [mm/Kg] se puede expresar como:

$$EMD_E = 10\frac{DDE}{E}, \qquad (8\text{-}7)$$

donde *DDE* viene expresado en μm^{-1} y *E* en GPa.

El objetivo de este cambio de unidades es obtener un valor de *EMD* manejable y coherente, y del mismo orden de magnitud que *DDE*.

Por lo tanto, obtenemos una expresión simple y basada en parámetros petrofísicos macroscópicos que son más habituales para caracterizar materiales pétreos.

Es necesario mencionar que el cálculo de *DDE* se ha realizado de forma continua, en contraposición a la metodología utilizada en Ordóñez et al., (1997), donde este dato se calcula por intervalos o de forma discreta (apartado 2.9). Con esta modificación se pierde menos información acerca del sistema poroso.

Es interesante establecer la correspondencia de los valores de durabilidad que estos estimadores proporcionan con un ensayo de durabilidad frente a las sales. Así, se van a comparar los valores de *DDE* (Fig. 8-7a), EMD_F (Fig. 8-7b), EMD_F (Fig. 8-7c) y EMD_E (Fig. 8-7d), con la pérdida de masa en ambos ensayos de cristalización de sales. Se observa que los estimadores mecánicos de durabilidad tienen la misma

tendencia de durabilidad que el ΔM_R [%] realizado por el ensayo de inmersión parcial. Sin embargo, *DDE* no muestra una tendencia clara. Esta representación muestra la importancia de las propiedades mecánicas en la durabilidad de rocas porosas y su papel en la resistencia a la presión mecánica de cristalización.

En la Tabla 8-6 se compara la durabilidad de las rocas porosas frente a la cristalización de sales con los diferentes estimadores teóricos de durabilidad (apartado 2.9) y con los propuestos en este Capítulo con ΔM_R según la clasificación que se ha definido anteriormente. Esta Tabla está ordenada de menor a mayor ΔM_R, resaltando el orden relativo de durabilidad frente a la cristalización de las sales. Se observa que los estimadores mecánicos de durabilidad (*EMD*) y, en particular, EMD_F, no sólo muestran una buena tendencia de durabilidad (como se observó en Fig. 8-7b), sino que numéricamente dan unos valores coherentes con ΔM_R.

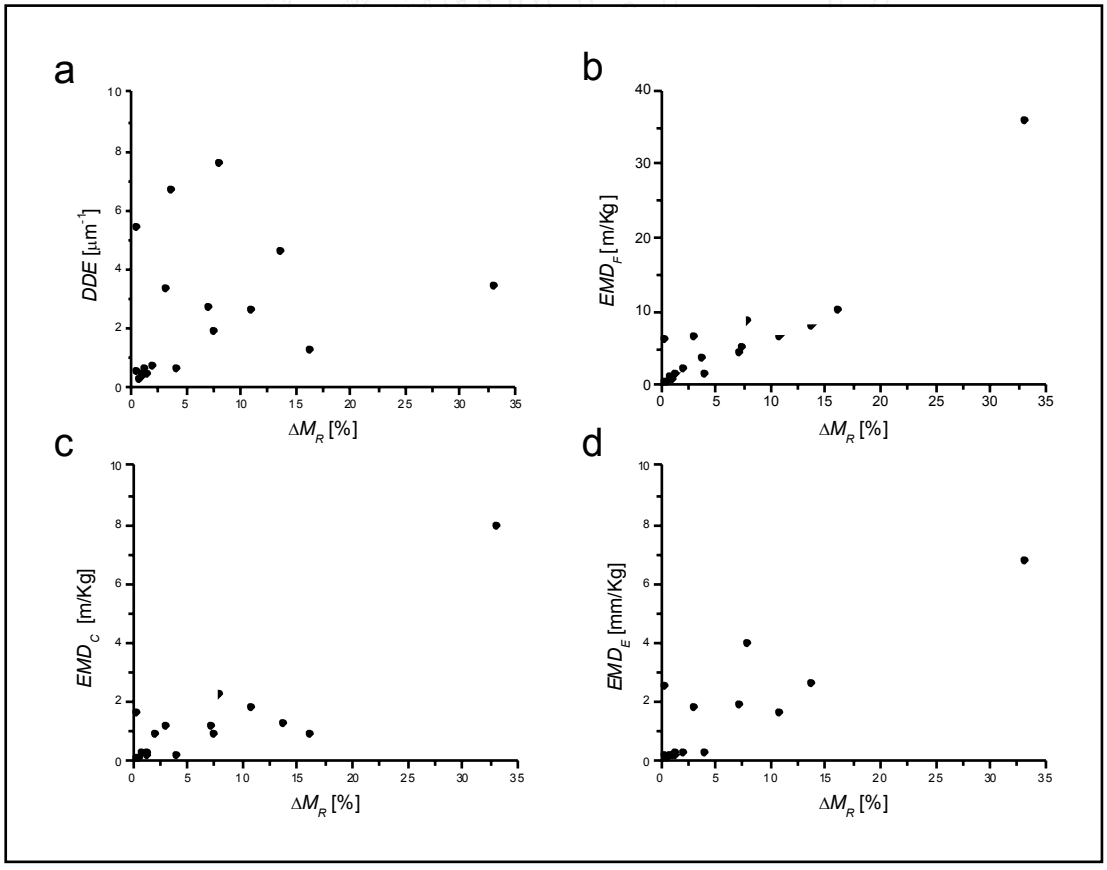


Fig. 8-7. Relación entre la pérdida de masa, ΔM_R, y los estimadores de durabilidad *DDE* (a), EMD_F (b), EMD_C (c), y EMD_E (d).

Tabla 8-6. Relación entre la pérdida de masa del ensayo propuesto de inmersión parcial y los estimadores teóricos de durabilidad definidos en la bibliografía y propuestos en este Capítulo.

	ΔM_R [%]	P [%]	C_s	D	$((P \cdot P_m)^{c3})^{.5}$	DDE [μm^{-1}]	V_p [Km/s]	E [GPa]	EMD_F [m/Kg]	EMD_C [m/Kg]	EMD_E [mm/Kg]
QA	0.5	8.57	0.89	6.85	0.0578	0.55	4.04	28.27	0.49	0.08	0.19
BC-8	0.5	19.31	0.62	7.38	0.3062	5.42	3.43	21.90	6.24	1.62	2.48
BR-1	0.8	12.45	0.94	11.01	0.0695	0.29	4.6	27.35	0.48	2.60	0.11
BR-3	1.0	13.37	0.95	12.05	0.0695	0.45	4.45	25.90	0.99	0.68	0.17
BR-9	1.2	14.29	0.95	12.79	0.0610	0.34	3.83	19.35	0.67	0.43	0.18
BR-7	1.4	14.14	0.91	11.73	0.0890	0.62	4.17	24.95	1.26	3.41	0.25
BR-8	1.5	18.37	0.93	15.83	0.0760	0.43	4.36	32.07	1.44	0.21	0.13
BRA-6	2.1	15.75	0.90	12.87	0.0831	0.7	4.51	24.20	2.27	4.20	0.29
BC-3	3.2	18.33	0.67	8.23	0.2894	3.34	3.83	18.92	6.55	1.20	1.77
BC-1	3.8	22.57	0.67	10.01	0.3240	6.7	-	-	3.74	-	-
BR-4	4.2	15.03	0.94	13.34	0.0596	0.66	4.96	26.52	1.3	0.12	0.25
BCA-4	7.2	19.73	0.80	12.47	0.2103	2.69	3.34	14.35	4.27	2.01	1.87
BCA-6	7.6	15.78	0.79	9.92	0.1642	1.89	-	-	5.1	3.55	-
BC-5	8.1	28.74	0.52	7.91	0.4393	7.57	3.77	19.27	8.7	0.78	3.93
BR-5	11	21.06	0.82	14.24	0.1948	2.58	3.07	15.91	6.33	0.38	1.62
BC-2	13.8	22.36	0.52	6.01	0.3918	4.58	3.75	17.83	7.76	0.19	2.57
BCA-7	16.3	18.50	0.86	13.67	0.2133	1.23	-	-	10.22	0.90	-
BF	33.2	29.79	-	-	-	3.4	2.52	5.02	35.8	6.04	6.78

En la Tabla 8-6 se muestra la relación entre las características petrografícas de las rocas y su durabilidad. En general, las biocalcirruditas (BR) tienen una mejor durabilidad frente a la cristalización de las sales que las biocalcarenitas (BC). Esto se debe a que las biocalcirruditas tienen un tamaño de grano mayor que las biocalcarenitas y, por lo tanto, un tamaño de poro mayor. Por otro lado, es muy interesante destacar la cuarzoarenita (QA) y BC-8. Este hecho se explica por las excelentes propiedades mecánicas que el cemento silíceo produce sobre QA y, la gran cantidad de cemento calcítico esparítico y el alto grado de recristalización que presenta BC-8 (Capítulo 3).

También se puede resaltar la poca resistencia a la cristalización de las sales que presenta la biomicrita fosilífera (BF). Ésta se caracteriza por su gran cantidad de matriz y escaso cemento. Este hecho proporciona una cohesión baja a la roca, viéndose reflejado en los valores de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, si para evaluar su durabilidad sólo se tiene en cuenta su sistema poroso, por ejemplo *DDE*, la predicción es incompleta, proporcionando una estimación de su durabilidad errónea.

Estimando la durabilidad con *DDE*, BF tendría una durabilidad mayor que BC-1, BC-2 y BC-3.

Existen rocas (ej: BC-8 y BC-3) que se desvían numéricamente de la tendencia general. Éstas tienen un valor de *EMD* mayor al que les correspondería si se compararan con ΔM_R. Este hecho se podría interpretar por la gran cantidad de poros de tamaño pequeño que presentan estas rocas, repercutiendo fuertemente en el valor de *DDE* y, por lo tanto, de *EMD*. Sin embargo, en esta fracción de porosidad el movimiento de la salmuera está desfavorecido y, por consiguiente, la contribución a la cristalización de las sales sería menor. Estas limitaciones no significan que la utilización de los estimadores mecánicos de durabilidad para estimar la durabilidad de las rocas porosas no sea adecuada, ya que salvo alguna excepción, que se puede interpretar recurriendo a un estudio más detallado del material, son estimadores que se ajustan muy bien a la pérdida de masa por la cristalización de sales.

De los resultados obtenidos es importante resaltar el papel que juegan las propiedades mecánicas en la durabilidad de los materiales pétreos porosos frente a las sales; aunque hay que tener en cuenta, que en función de la técnica utilizada, la estimación de la durabilidad es diferente.

La mejor correlación se produce en el estimador mecánico referido a la flexión. En el apartado 2.8 se estudió que la rotura a flexión (y en particular con el ensayo de 4 puntos) era una medida indirecta de la resistencia a tracción. El esfuerzo a microescala que produce el crecimiento de las sales en la roca se podría asimilar al mecanismo del ensayo de tracción a macroescala. Este hecho podría explicar la alta correlación que presenta EMD_F con respecto a la pérdida de masa después del ensayo de sales.

El estimador mecánico referido a la compresión proporciona una buena estimación de la durabilidad. Sin embargo la rotura a compresión en rocas tiene un mecanismo diferente que el producido por tracción. Para que se produzca la rotura por compresión se tiene que formar un núcleo de discontinuidades que produzca la facturación de la roca (apartado 2.8). Aunque este mecanismo está estrechamente relacionado con la cohesión del material, como con la tracción o flexión, es diferente al producido por la presión de cristalización de las sales sobre la roca.

La utilización de EMD_E tiene importantes ventajas con respecto a la utilización de la rotura a flexión y compresión. Se puede destacar que los ultrasonidos es una técnica no destructiva y rápida de ejecución, lo que permite un seguimiento de las

propiedades mecánicas desde la extracción del material en la cantera, la caracterización en el laboratorio y el seguimiento del material una vez puesto en obra. En el apartado 2.8 se ha explicado la fuerte dependencia del módulo de Young con las propiedades intrínsecas (mineralogía, textura, cementos, sistema porosos, densidad, etc.) y extrínsecas (presión, temperatura y contenido en humedad).

Por ejemplo, el valor del módulo de Young de QA, que está compuesta mayoritariamente por cuarzo, no difiere de los valores que presentan el resto de las rocas estudiadas. Este hecho se debe a que los valores de v_p y v_s del cuarzo y la calcita (apartado 2.8) son similares. Por lo tanto, el resultado final de la interacción entre la onda y la roca produce una respuesta similar en ambos tipos de rocas, sin destacar las excelentes propiedades mecánicas que presenta QA con respecto al resto de rocas estudiadas. Sin embargo, estas excelentes propiedades son evidentes con los valores de la resistencia a la flexión y a la compresión.

Otra desventaja que presenta la estimación de la durabilidad usando esta técnica es la dependencia del módulo de Young con el grado de saturación de agua de la roca. Así, cuanto mayor sea el contenido de agua que presenta la roca mayor es el módulo de Young. Este hecho contradice que una roca, en general, tenga peor comportamiento mecánico cuando está saturada que en seco.

Para cuantificar la relación entre los diferentes estimadores y parámetros petrofísicos de las rocas y la durabilidad frente a la cristalización de sales, en el Apéndice 2 se realiza un estudio estadístico detallado de dichas relaciones. Así, este estudio comparativo va a examinar la aplicabilidad de estos estimadores frente a los que tradicionalmente se han utilizado en la predicción de la durabilidad de las rocas porosas frente a las sales (Tabla A2-1).

Se observa que existe una fuerte correlación entre ΔM_R y los estimadores mecánicos: EMD_F (0.938), EMD_C (0.863), EMD_E (0.810); una correlación aceptable con los parámetros mecánicos elásticos: E (-0.824), v_p (-0.718); y una baja correlación con los estimadores que sólo dependen del sistema poroso: DDE (0.189), Cs (-0.216), D (0.360), P^{Pm} (-0.187), $P{\cdot}P_m{\cdot}C_S$ (0.830), $(P{\cdot}P_m)^{CS}$ (0.383), $((P{\cdot}P_m)^{CS})^{0.5}$ (0.462).

Con este estudio estadístico se demuestra que los diferentes parámetros petrofísicos están relacionados entre sí de una forma no lineal. Esta conclusión hace más interesantes los estimadores mecánicos de durabilidad debido a que se obtienen mediante ecuaciones sencillas y proceden de un modelo físico, en contraposición a cualquier relación empírica.

Otra ventaja que se puede atribuir a los estimadores mecánicos de durabilidad frente a los estimadores que sólo consideran el sistema poroso es, que tienen en cuenta tanto la evolución del sistema poroso como la de las propiedades mecánicas después de la acción de los agentes contaminantes. Por ejemplo, en el Capítulo 3, se ha observado que, después del ensayo de cristalización de sales, aumenta el número de macroporos y la porosidad. Además, las propiedades mecánicas disminuyen tras estos procesos. Por definición, los estimadores que sólo tienen en cuenta el sistema poroso, predicen que cuanto mayor sea el tamaño de los poros, mayor será su durabilidad. Por lo tanto, este tipo de estimadores predice que las rocas, después de la cristalización de sales, tendrán una mayor durabilidad. Este hecho no se cumple y puede ser explicado por la variación de las propiedades mecánicas tras los ciclos de cristalización.

La limitación de los estimadores mecánicos está impuesta por los errores de los parámetros que lo definen (sistema poroso y módulo de rotura), además de por el hecho de que la obtención de *DDE* haya sido realizada a partir de datos de porosimetría de mercurio, que está limitada a un pequeño rango de tamaños de poros.

Los estudios citados en el apartado 2.9 muestran que los ensayos de cristalización de sales permiten estimar de forma adecuada la durabilidad de las rocas porosas no sólo frente a la acción de cristalización sino, en general, a la acción de la mayoría de los agentes contaminantes y mecanismos de degradación. Por ello, el uso de este estimador nos permitirá predecir la durabilidad de este tipo de rocas porosas.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 9

Conclusiones

Capítulo 9

Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos de las diferentes observaciones y experimentos presentados y discutidos en los Capítulos anteriores, se pueden señalar las siguientes conclusiones en relación con los objetivos planteados en la presente Tesis.

Objetivo 1. Estudiar detalladamente la saturación de los diferentes minerales que van a crecer en el sistema poroso de las rocas por el mecanismo de evaporación.

- Los ensayos acelerados de secado realizados con la balanza de humedad han mostrado una metodología fácil y rápida que permite evaluar y cuantificar el proceso de evaporación de salmueras en medios porosos.

- La evaporación de las salmueras de las rocas depende conjuntamente del sistema poroso y de la fuerza iónica de la salmuera. Ambos factores son aditivos e influyen fuertemente en el secado de la roca. La cantidad de agua evaporada es menor en rocas macroporosas y con disoluciones diluidas.

- Desde el punto de vista termodinámico, el proceso de evaporación-condensación de una salmuera en un poro cilíndrico de radio *r* depende del sistema poroso y la fuerza iónica de la salmuera. El modelo propuesto se basa en definir la energía libre de la reacción de evaporación-condensación del agua, $\Delta G_{v\to l}(r)$, corrigiendo la variación de la presión de vapor en interfase curvada con la ecuación de Kelvin, es decir:

$$\Delta G_{v\to l}(r) = RTLn\frac{a_{H2O}}{HR_{amb}} - \frac{2\sigma_{SV}V_S}{r}\cos\theta\ ,$$

donde a_{H2O} es la actividad del agua, HR_{amb} es la humedad relativa ambiental, σ_{SV} es la tensión superficial de la interfase agua pura-vapor, V_S el volumen molar de la disolución, θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro, *R* es la constante de los gases, y *T* la temperatura.

De esta ecuación se puede deducir que se producirá la evaporación de la salmuera cuando la humedad relativa ambiental sea menor que la humedad relativa en equilibrio con la salmuera en un poro cilíndrico de radio *r*, *HR(r),* que se puede expresar como:

$$HR(r) = a_{H2O} \cdot e^{-\frac{2\sigma_{SV}V_S}{r}}.$$

- La modelización de la evaporación de la salmuera usando la corrección de las fuerzas capilares, en lugar de hacerlo desde el movimiento por difusión, lo hace más adecuada por dos razones fundamentales: porque permite introducir en las ecuaciones básicas la interacción iónica de la salmuera, y porque las fuerzas capilares influyen fuertemente en el proceso de evaporación, debido tanto a la capacidad de movimiento de la disolución como al efecto Kelvin.

- La velocidad de secado de las rocas depende conjuntamente de su distribución de tamaños de poros tipo *throat* y de la composición de la salmuera. Durante la evaporación la salmuera se va concentrando, por lo que la actividad del agua va disminuyendo con el tiempo de evaporación. Esta evolución temporal de actividad del agua hace que, termodinámicamente, el proceso de evaporación no se favorezca a lo largo del tiempo. En el caso del agua pura, la velocidad de secado es mayor para todo rango de tiempos que en el caso de la disolución salina.

Por otro lado, el proceso de secado está desfavorecido en las rocas microporosas, debido tanto a la baja capacidad de movimiento de la disolución por capilaridad como al efecto Kelvin. Por lo tanto, la distribución de tamaños de poros y la fuerza iónica de la salmuera son dos parámetros aditivos que influyen en la velocidad de secado en rocas porosas.

- La formación de una fase mineral a partir de la concentración de la salmuera por evaporación depende de la relación entre la humedad relativa de delicuescencia de dicha fase mineral, HR_{eq}, y la humedad relativa ambiental. Desde el punto de vista termodinámico, la precipitación de dicha fase mineral en el interior del sistema poroso de una roca (caracterizada por r_m) requiere que:

$$HR_{eq} \geq a_{H2O} \cdot e^{-\frac{2\sigma_{SV}V_S}{r_m}} \geq HR_{amb}.$$

De ahí que si sólo se produce evaporación, la precipitación mineral sea más favorable en rocas macroporosas que en rocas microporosas. Este hecho muestra la

importancia que tiene la naturaleza de la fase mineral y los cambios cíclicos de humedad relativa y temperatura que sufren las rocas. Así, la disminución de la humedad relativa ambiental produce un aumento de la concentración de la salmuera de las rocas; y la disminución de la temperatura aumenta, en general, aumenta el grado de saturación de la fase mineral.

Objetivo 2. Determinar experimentalmente la secuencia de precipitación que se produce en los poros de las rocas, y proponer las ecuaciones básicas que rigen dicho proceso.

- El estudio de crecimiento de la halita y la mirabilita en tubos capilares ha mostrado que la halita nuclea homogéneamente sobre el tubo capilar, mientras que la mirabilita crece heterogéneamente.

- La distribución de los minerales neoformados en la roca depende de la naturaleza de la fase mineral y de la distribución de tamaños de los poroso de la roca. Por un lado, se observa que los cristales de NaCl crecen en la parte más superficial de la roca, produciendo eflorescencias, mientras que el crecimiento de las fases sulfatadas se produce en el interior de la roca, lo que produce subeflorescencias. Por otro lado, cuanto más pequeños son los tamaños de los poros, el máximo de precipitación en el interior de la roca está localizado más lejos de la superficie de la roca.

- La precipitación de la mirabilita-thenardita varía en función la distancia a la superficie. En las zonas cercanas a la superficie se observa mirabilita mientras que en zonas alejadas de la superficie se encuentran mirabilita y thenardita. Este estudio se realizó con *SEM* a partir de los hábitos cristalinos que presentaban los diferentes minerales, y fue corroborado con *ESEM* y *DRX*.

- Desde el punto de vista termodinámico, la secuencia de precipitación en medios porosos depende de forma conjunta de la concentración, temperatura y presión capilar. Estas variables modifican fuertemente la actividad del agua, los coeficientes de actividad iónicos y la constante de equilibrio.

El modelo planteado para la actividad del agua en un poro cilíndrico de radio r, $a_{H2O}(r)$, se puede expresar como:

$$\ln a_{H2O}(r) = Lna_{H2O}(\infty) - \frac{2\sigma_{SV}V_S}{RT}\frac{1}{r},$$

donde $a_{H2O}(\infty)$ es la actividad del agua de la salmuera de superficie plana.

La variación de los coeficientes de actividad con la presión es menor que la producida por la fuerza iónica. Así, para las presiones capilares que se pueden alcanzar en las rocas estudiadas, la variación del coeficiente de actividad con la presión se puede despreciar.

Por último, la constante de equilibrio varía fuertemente con la presión. Del estudio comparativo realizado se puede concluir que la disminución del tamaño del poro (y presión capilar) hace, en general, más insolubles a los minerales y, en particular, a la thenardita. Por lo tanto, la variación de la actividad del agua, coeficientes de actividad y la constante de equilibrio con la concentración, temperatura y presión capilar, explican la secuencia de precipitación observada en los experimentos. La dependencia de estas variables en la precipitación mineral se puede expresar por el grado de saturación en medios porosos, $\Omega(r)$, de la siguiente forma:

$$\Omega(r) = \Omega(\infty) + (\Delta V - nV_S)\frac{2\sigma_{SV}}{r},$$

donde $\Omega(\infty)$ es la actividad del agua de la salmuera de superficie plana, n es el número de moléculas de agua que forman parte de la estructura del mineral y ΔV es la variación del volumen molar parcial de la reacción.

Objetivo 3. Determinar experimentalmente la variación del sistema poroso de la roca por efecto de la presión de cristalización, y evaluar la influencia de los parámetros más importantes que definen dicha presión.

- La presión de cristalización ejercida por las sales sobre las biocalcarenitas produce un aumento del número y tamaño de los poros tipo interpartícula y tipo vénula con respecto a la muestra fresca. En particular, el estudio realizado con SEM muestra la aparición de fracturas, aunque su número es bajo.

- El deterioro producido en la cuarzoarenita ha tenido lugar por la acción física de la presión de cristalización y por la acción química de disolución de parte de la pasta de sílice amorfa de la roca. El deterioro producido es menor que en las biocalcarenitas y, en particular, la acción química debida a la disolución de la propia roca es

despreciable respecto a la degradación física producida por la presión de cristalización.

- De las observaciones con el microscopio petrográfico y con el microscopio electrónico, se puede concluir que el crecimiento de minerales produce una variación del sistema poroso de la roca por el movimiento de los granos que constituyen el esqueleto de la roca. Además, se observa que cuanto más cementados estén los granos, mayor será su resistencia a la presión de cristalización que generan los minerales al crecer. Por lo tanto, la caracterización petrográfica de la roca, y en particular de los cementos, es un elemento importante en la estimación de su durabilidad y en su uso como material de construcción.

- El estudio cuantitativo realizado con porosimetría de mercurio muestra la formación de poros tipo *throat* de mayor tamaño, una ligera disminución de los de menor tamaño, y un aumento de la porosidad abierta. De esta cuantificación de la evolución del sistema poroso con porosimetría de mercurio se pueden resaltar dos resultados importantes: la influencia del cemento en la efectividad de la presión de cristalización, y la influencia del sistema poroso en la accesibilidad de la salmuera al interior de la roca y, por consiguiente, en la posición de las sales al precipitar desde la salmuera.

- El parámetro más determinante en la efectividad de la presión de cristalización de las sales es la interacción sal-superficie del poro, en comparación con el volumen molar y la tensión superficial cristal-salmuera. Debido a la imposibilidad de obtener experimentalmente y de forma directa dicha interacción, se propone la utilización de las medidas obtenidas del tipo de nucleación. Estas observaciones explican tanto la baja interacción entre la mirabilita y los minerales que constituyen la superficie del poro, como la gran afinidad de la thenardita y halita por la superficie del poro.

Objetivo 4. Proponer un nuevo ensayo acelerado de cristalización de sales más acorde con las observaciones reales, en contraposición con los ensayos que se basan en ciclos de inmersión total de la roca en la salmuera.

- Las condiciones utilizadas con la salmuera de Na_2SO_4 en el ensayo *C-I* (10 °C y 70 % *HR* - 40 °C y 80 % *HR*) son más agresivas que las producidas en *C-II* (10 °C y 40 % *HR* - 40 °C y 80 % *HR*). Este hecho se debe a que en las condiciones *C-I* la fase

mineral estable es la mirabilita; mientras que en *C-II* la cristalización se produce principalmente por la thenardita, y en menor proporción por la mirabilita.

Los valores de pérdida de masa en las rocas en el ensayo C-I permite diferenciar de forma más marcada la respuesta de las rocas a la cristalización de las sales que en el ensayo *C-II*, por lo que las condiciones *C-I* son idóneas para un test acelerado de cristalización de sales.

- En ambas condiciones (*C-I* y *C-II*), la pérdida de masa causada por la cristalización de la halita es poco representativa en comparación con las obtenidas por las fases sulfatadas.

- El ensayo propuesto de inmersión parcial reproduce mejor el deterioro que sufre una roca de construcción expuesta a un ambiente determinado que el ensayo de inmersión total. Además, a efectos prácticos el ensayo de inmersión parcial se puede automatizar con la utilización de una cámara climática.

- La probetas de 2.5×2.5×4 cm son las idóneas para estimar la durabilidad de una roca ya que en ellas se puede cuantificar la pérdida de masa. Además, las probetas de dimensiones 7×7×7 cm son demasiado grandes y la pérdida de masa es despreciable. Por otro lado, las probetas de 0.8×5 cm se rompen completamente, con lo que es difícil obtener una medida de la pérdida de masa.

- A partir de los resultados obtenidos con las rocas porosas estudiadas, se pueden definir cuatro divisiones o tipos de materiales en esta clasificación: *Tipo I*, con una pérdida de masa menor del 1 %; *Tipo II*, con una pérdida de masa entre 1 y 5 %; *Tipo III*, con una pérdida de masa entre 5 y 10 %; y *Tipo IV*, con una pérdida de masa mayor del 10 %. El *Tipo I* de rocas porosas son las más resistentes a la cristalización de sales, mientras que las rocas *Tipo IV* presentarán una menor durabilidad frente a la cristalización de sales.

- La durabilidad de las rocas porosas frente a la cristalización de las sales depende de las propiedades petrofísicas de las rocas: porosidad y distribución de tamaños de poros, y cohesión de la roca. Así, las rocas macroporosas tiene una mayor resistencia a la cristalización de las sales que las rocas microporosas.

- La cohesión de las rocas explica tanto la diferencia de comportamiento en materiales que tienen un sistema poroso parecido, como la baja pérdida de masa que presentan las rocas con excelentes propiedades mecánicas.

Objetivo 5. Definir estimadores teóricos de durabilidad acordes con los mecanismos de degradación de las rocas porosas de construcción por la acción de la cristalización de las sales evaluados y cuantificados a lo largo de la Tesis Doctoral.

- A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de durabilidad se puede definir un estimador teórico como la relación entre la presión de cristalización que genera una fase mineral en el interior de una roca porosa y su resistencia a la acción mecánica de la cristalización, es decir, el cociente entre la presión de cristalización y la resistencia a la rotura a flexión, σ_F, compresión, σ_C, y módulo de Young, E. Debido a la dependencia de la presión de cristalización con el sistema poroso, la presión de cristalización se puede representar con el estimador dimensional de durabilidad, *DDE.* Por lo tanto, los estimadores mecánicos de durabilidad se pueden definir como:

$$EMD_F = 10\frac{DDE}{\sigma_F},\ EMD_C = 10\frac{DDE}{\sigma_C},\ EMD_E = 10\frac{DDE}{E}.$$

- Se produce una buena correlación entre estos estimadores y los valores de pérdida de masa después de la cristalización de sales, ΔM_R, siendo excelente la correlación del estimador mecánico referido a la flexión.

- Se puede destacar la buena correlación de ΔM_R con los parámetros mecánicos elásticos (E y v_p); y la baja correlación entre los parámetros que sólo dependen del sistema poroso (*DDE, Cs, D,* P^{Pm}, $P{\cdot}P_m{\cdot}C_S$, $(P{\cdot}P_m)^{CS}$, $((P{\cdot}P_m)^{CS})^{0.5}$).

- Con este estudio estadístico se demuestra que los diferentes parámetros petrofísicos están relacionados entre sí de una forma no lineal. Esta conclusión hace más interesantes los estimadores mecánicos de durabilidad debido a que se obtienen mediante ecuaciones sencillas y proceden de un modelo físico, en contraposición a cualquier relación empírica.

- Este estudio cuantitativo muestra la importancia tanto de las propiedades mecánicas como del sistema poroso en el conocimiento de la durabilidad de las rocas porosas de construcción frente a la acción de cristalización de sales.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Bibliografía

Bibliografía

Adamson, A.W y Gast, A.P. (1997): *Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed.* John Wiley & Sons, New York, 784 p.

Aguilar, J. (1989): *Curso de termodinámica*. Editorial Alambra, Madrid, 714 p.

Alonso, F.J., Esbert, R.M. y Ordaz, J. (1987): Comportamiento hídrico de calizas y dolomías. *Boletín Geológico y Minero*, 98: 555-576.

Anderson G.M y Crerar D.A. (1993): *Thermodynamics in geochemistry*. Oxford University Press, Oxford, 588 p.

Anselmetti, F.A., Luthi, S. y Eberli, G.P. (1998): Quantitative characterisation of carbonate pore system by digital image analysis, *AAPG Bolletin*, 82: 1815-1836.

Atkins, P.W. (1991): *Físicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1001 p.

Ball, J.W., Jenne, E.A. y Nordstrom, D.K. (1979): WATEQ2-a computerised chemical model for trace and major element speciation and chemical equilibria of natural waters. En: *Chemical Modelling in Aqueous Systems* (E.A. Jenne, Ed.), *American Chemical Society*, Washington DC, 815-835.

Ball, J.W. y Nordstrom, D.K. (1991): User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. *USGS Report 91-183*.

Barton, C.C. y La Pointe, P.R. (1995): *Fractals in the earth sciences*. Plenum Press, New York, 265 p.

Bell, F.G., (1993): Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation. *Environmental Geology*, 21: 187-200.

Bell, F.G. (2000): *Engineering properties of soils and rocks, 4ª Ed*. Blackwell Science Oxford, 482 p.

Benavente, D. (1998): *Presión de cristalización como factor condicionante de la durabilidad de las rocas ornamentales porosas*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Alicante. 104 p.

Benavente D., García del Cura M.A., Fort R. y Ordóñez, S. (1999): Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone. *Journal of Crystal Growth*, 204: 168-178.

Benavente, D., García del Cura, M.A., Bernabéu, A. y Ordóñez, S. (2001a): Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuos partial immersion method. *Engineering Geology*, 59: 313-325.

Benavente, D., García del Cura, M.A., Fort, R. y Ordóñez, S. (2001b): Determination and quantification of pore structure using backscattered electron image analysis in porous building. *Proceedings of 8th Euroseminar on Microscopy Applied of Building Materials*, Atenas, 517-524.

Benavente, D., García del Cura, M.A., y Ordóñez, S. (2001c): Influencia de la humedad relativa y la temperatura en la durabilidad frente a la cristalización de las sales en rocas ornamentales porosas. *III Congreso Ibérico de Geoquímica, Zaragoza,* 611-615.

Benavente, D., Lock, P., García del Cura, M.A. y Ordóñez, S. (2002): Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure. *Transport in Porous Media*, 49: 59-76.

Berner R.A. (1971): *Principles of Chemical Sedimentary.* MacGraw-Hill, New York, 240 p.

Berryman, J.G. y Blair, S.C. (1987): Kozeny-Carman relations and image processing methods for estimating Darcy's constant. *Journal of Applied Physics,* 62: 2221-2228.

Bethke, C.M. (1992): The question of uniqueness in geochemical modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 4315-4320.

Bethke, C.M. (1996): *Geochemical Reaction Modelling: Concepts and Applications*. Oxford University Press, New York, 397 p.

Blasi, P., Frisa Morandini, A., Mancini, R. y Marini, P. (1998): An experimental investigation on marble testing for bending strength: reliability of the results and size effects. *II Cong. Inter. de la Piedra.*

Bourbié, T., Coussy, O. y Zinszner, B. (1987): *Acoustics of porous media*. Editions Technip, Paris, 334 p.

Bruton, C.J. y Viani, B.E. (1992): Goechemical modelling of water-rock interactions in the unsaturated zone. En: *Water-Rock Interaction* (Y.K. Kharaka y A.S. Maest, Eds.) Balkema, Rótterdam, 705-708.

Callister, W.D. (1995): *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverte, Barcelona, 459 p.

Camuffo, D. (1984): Condensation-evaporation cycles in pore and capillary systems according to the Kelvin model. *Water, Air, Soil Pollution*, 21: 151-159.

Camuffo, D. (1998): *Microclimate for cultural heritage*. Elsevier, Amsterdam, 415 p.

Capella, B. y Dietler G. (1999): Force-distance by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 34: 1-104.

Choquette, P. W. y Pray, L. C. (1970): Geology nomenclature and classification of porosity sedimentary carbonates. *AAPG Bulletin*, 54: 207-250.

Christensen, N.I. (1990): Seismic Velocities. En *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals* (R.S. Carmichael Ed.), 429-546.

Clegg, S.L. y Whitfield, M. (1991): Activity coefficients in natural waters. En: *Activity coefficients in electrolyte solutions* (K.S. Pizer Ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, 279 – 434.

Coca, P. y Rosique, J. (1992): *Ciencia de materiales*. Ed. Pirámide, Madrid, 687 p.

Correns, C.W. (1949): Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Disc. Faraday Soc.*, 5: 267-271.

Davies, C.W. (1962): *Ion Association*. Butterworths, London, 190p.

Doehne, E. (1995): Environmental scanning microscopy. *Proc. XVII Reunión Anual Sociedad Española de Microscopía (Oviedo),* 314-315.

Doyen, P.M. (1988): Permeability, conductivity, and pore geometry of sandstone, *Journal of Geophysical Research*, 93: 7729-7740.

Dullien, F.A.L., El-Sayed, M.S. y Batra, V.K. (1977): Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 60: 497-506.

Dullien F.A.L (1992) : *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, San Diego, 574 p.

Esbert, R.M., Ordaz, J., Alonso, F.J., Montoto, M., González Limón, T. y Álvarez de Buergo Ballester, M. (1997): *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales cerámicos pétreos y cerámicos*. Col·legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona, Barcelona, 139 p.

Etris, E.L., Brumfield, D.S., Ehrlich, R. y Crabtree, S.J. (1988): Relation between pores, throats and permeability: a petrographic/physical analysis of some carbonate grainstones and packstones. *Carbonates and Evaporites*, 3: 17-32.

Fitzner, B. y Snethlage, R. (1982): Ueber Zusammenhange zwischen salzkristallisationsdruck und Porenradienverteilung. *GP Newsletter*, 3: 13-24.

Fitzner B., Heinrichs K. y Volker M. (1996): Model for salt weathering at maltese globigerina limestone. En: *Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environments* (U. Zezza Ed.). Protection and conservation of the European cultural heritage research report nº 4. European commission research workshop. Bari, 333-344

Folk R. (1962): Spectral subdivision of limestone types. En: *Classification of Carbonate Rocks* (W.E. Ham Ed.), *AAPG Bolletin,* 62-84.

Fort, R. (1996a): Análisis del sistema poroso de las rocas. En: *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico* (F. Mingarro. Ed.), Ed. Complutense, Madrid, 227-235.

Fort, R. (1996b): El agua en los materiales pétreos: comportamiento. En: *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico* (F. Mingarro. Ed.), Ed. Complutense, Madrid, 237-248.

French, R.H. (2000): Origins and applications of London dispersion Forces and Hamaker constants in ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 83: 2117-2146.

García Guinea, J., Abella, R., Sánchez Moral, S., Benito, R. y Martín Ramos, D. (2000): Examining hydrated minerals using optically stimulated x-ray diffraction, an inexpensive modification of traditional diffractometers. *Journal of Sedimentary Research*, 70: 964-967.

Garrels, R.M. y Christ, C.L. (1965): *Solutions, minerals, and equilibria*. Harper and Row, New York, 450 pp.

Gauri, K.L., Chowdhuy, A.N., Kulshreshtha, N.P. y Punuru. A.R. (1988): Geolgic features and the durability of limestones at the Sphinx. En: Marinos y Koukis

(Eds.), *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*. Balkema, Rotterdam, 723-729.

Gmelin, L. (1966): Handbuch der anorganischen chemie. Verlag Chemie, Weinheim. Vol. 21, 1091-1117.

Goudie, A.S. (1974): Futher experimental investigation of rock weathering by salt and other mechanical processes. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 21: 1-12.

Goudie, A.S. (1986): Laboratory simulation of 'the wick effect' in salt weathering of rock. *Earth Surface Processes and Landforms*, 11: 275-285.

Goudie, A.S. (1993): Salt weathering simulation using a single-immersion technique. *Earth Surface Processes and Landforms*, 18: 368-376.

Goudie, A.S. y Viles, H.A. (1995): The nature and pattern of debris liberation by salt weathering: a laboratory study. *Earth Surface Processes and Landforms*, 20: 437-449.

Goudie, A.S. (1999): Experimental salt weathering of limestone in relation to rock properties. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24: 715-724.

Gregg, S.J. y Sing, K.S.W. (1982): *Adsorption, surface area, and porosity, 2nd ed*. Academic Press, London, 303 p.

Grossi, C.M. y Esbert, R.M. (1994): Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliográfica. *Materiales de Construcción*, 44: 15-30.

Grossi, C.M., Esbert, R.M, Suárez del Río, L.M., Montoto, M. y Laurenzi-Tabasso, M., (1997): Acoustic emission monitoring to study sodium sulphate crystallization in monumental porous carbonate stones, *Studies in Conservation*, 42: 115-125.

Guéguen, Y. y Palciauskas, V. (1994): *Introduction to the physics of rock*. Princeton, University Press. Princeton, 294 p.

Hammecker, C., Mertz, J. D., Fischer, C. y Jeannette, D. (1993): A geometrical model for numerical simulation of capillary imbibition in sedimentary rocks. *Transport in Porous Media*, 12: 125-141.

Hammecker, C. y Jeannette, D. (1994): Modelling the capillary imbibition kinectics in sedimentary rocks: role of petrographical featrures. *Transport in Porous Media*, 17: 285-303.

Hammecker C. (1995): The importance of the petrophysical properties and external factors in stone decay on monuments. *Pure and Applied Geophysics*, 145: 337-361.

Hanor, J.S. (1987): *Origin and migration of subsurface sedimentary brines*. Short Course nº 21, S.E.P.M. 247 p.

Harvie, C.E. y Weare, J.H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O systems from zero to high concentrations at 25 ºC. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 981-997.

Harvie C.E., Möller N. y Weare J.H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na^+-K^+-Mg^{+2}-Ca^{+2}-Cl^--SO^{-2}_4-H_2O system from zero to high concentration at 25 ºC. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 981-997.

Hatfield, K.L., (1999): *Pore morphology and the characterisation of North Sea sandstone*. Doctoral Dissertation, University of Leicester, UK.

Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamic of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267: 729-804.

Hirschavald, J. (1908): *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit*. Ernst & Sonh, Berlin.

Hoffmann, D., Niedack-Nad, M. y Niesel, K. (1996): Evaporation as a feature of characterising stone. En*: 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Berlin, 453-460.

Horvath, A.L. (1985) Handbook of aqueous electrolyte *solutions : physical properties, estimation, and correlation methods*. Halsted Press, New York , 631 p.

Israelachvili, J.N. (1991): *Intermolecular and surface forces, 2nd ed*. Academic Press, London, 450 p.

Jefferson, D. P. (1993): Building stone: the geological dimension. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 26: 305-319.

Kendall, K. (1984): Connection between structure and strength of porous solids. En: *Physics and chemistry of porous media* (D.L. Johnson y P.N. Sen. Eds.) Schlumberger-Doll Research, 1983. American Institute of Physics, New York, 78-88.

Kharaka, Y.K. y Barnes, I. (1973): SOLMNEQ: solution-mineral equilibrium computations. *USGS Reports*, 215-899.

Kinsman, D.J.J., (1976): Evaporites: relative humidity control of primary mineral facies. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46: 273-279.

Kirkpatrick, S. (1973): Percolation and conduction, *Reviews of Modern Physics*, 45: 574-588.

Krautkrämer, J y Krautkrämer, H. (1969): *Ultrasonic testing of materials.* Springer-Verlag, Berlin. 521 p.

Krinsley, D.H., Pye, K., Boggs, S. y Tovey, N.K. (1998): *Backscattered scanning electron microscopy and image analysis of sediments and sedimentary rocks*. Cambridge University Press, Cambridge, 193 p.

Krumbein, W.E. (1983): *Microbial geochemistry*. Blackwell Scientific, Oxford, 330 p.

Krumgalz, B.S., Hecht, A., Starinsky, A. y Katz, A. (2000): Thermodynamic constraints on Dead Sea evaporation: can the Dead Sea dry up? *Chemical Geology*, 165: 1-11.

Kuchitsu, N., Ishizaki, T. y Nishiura, T., (1999): Salt weathering of the brick monuments in Ayutthaya, Thailand, *Engineering Geology*, 55: 91-99.

Künzel H.M. (1995): *Simultaneous Heat and Moisture transport in building components: one- an two-dimensional calculations using simple parameters.* IRB Verlag. Stuttgart. 102 p.

La Iglesia, A., García del Cura, M. A. y Ordóñez, S. (1994): The physicochemical weathering of monumental dolostones, grainstones and limestones; dimension stones of Cathedral of Toledo (Spain). *The Science of the Total Environment*, 152: 179-188.

La Iglesia A., Gonzalez V., López Acedo V. y Viedma C. (1997): Salt crystallisation in porous construction materials I. Estimation of crystallisation pressure. *Journal of Crystal Growth*,177: 111-118.

Landau, L.D. y Lifshitz, E.M. (1969): *Teoría de la elasticidad*. Volumen 7 del curso de Física Teórica. Ed. Reverté, Barcelona, 226 p.

Langmuir, D. (1997): *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, 600 p.

Lasaga A.C. (1998): *Kinetic theory in the Earth Science*. Princeton University Press, Princeton, 811 p.

Lebro, I. Schaap, M.G. y Suarez, D.L. (1999): Saturated hydraulic prediction from microscopic pore geometry measurements and neural network analysis, *Water Resources Research*, 35: 3149-3158.

Leventis, A., Verganelakis, D.A., Halse, M.R., Webber, J.B. y Strange, J.H. (2000): Capillary imbibition and pore characterisation in cement pastes. *Transport in Porous Media*, 39: 143-157.

Linke, W.F, (1965): *Solubilities of inorganic and metal organic compounds, 4th ed*. American Chemical Society, Washington, Vol. 1: 1487 p.; Vol. 2: 1914 p.

Lowell, S. y Shields, J.E. (1984): *Powder surface area and porosity. 2nd ed*. Chapman and Hall, London, 234 p.

Mandelbrot, B.B. (1982): *The fractal geometry of nature*. W. H. Freeman, San Francisco, 460 p.

Matsuoka, N. (1988): laboratory experiments on frost shattering of rocks. *Science Reports of the Institute of Geosciences*, University de Tsukuba, Section A, 9: 1-36.

Matubayasi, N., Matsuo, H., Yamamoto, K., Yamaguchi, S. y Matuzawa, A. (1999): Thermodynamic quantities of surface formation of aqueous electrolyte solutions I. Aqueous solutions of NaCl, $MgCl_2$, and $LaCl_3$. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209: 398-402.

Mayer, J.E. (1950): The theory of ionic solutions. *Journal of Chemical Physics*, 18: 1426-1436.

Meng, B. (1994): Resolution-dependent characterisation of interconnected pore systems: development and suitability of a new method. *Materials and Structures*, 27: 63-70.

Millero F.J. (1979): Effects of pressure and temperature on activity coefficients. En: *Activity coefficients in electrolyte solutions* (R.M. Pytkowicz Ed.) CRC Press, Inc. Boca Raton, 63-151.

Millero, F.J. (1982): The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:11-22.

Mod'd B.K., Howarth R.J. y Bland C.H. (1996): Rapid prediction of Building Research Establishment limestone durability class from porosity and saturation, *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 29: 285-297.

Montoto M., Calleja, L., Pérez, B. y Esbert R.M. (1991): Evaluation in situ of the state

of deterioration of Monumental stones by non-destructive ultrasonic techniques. En: *Materials Issues in Art and Archaeology II, MRS.* (P.B. Vandiver, J. Druzik y G.S. Wheeler, Eds.), 273-284.

Montoto M. (1996): Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio histórico. En: *Cuadernos Técnicos: Técnicas de diagnostico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos* (E. Sebastián, ed.). IAPH, Sevilla, p. 85-94.

Mossotti. V.G. y Eldeeb, A.R. (1992): The fractal nature of Salem limestone. En: *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (J. Delgado Rodrigues, F. Henriquies y F. Telmmo Jeremias Eds.), Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbon, 621-630.

Mullin, J.M. (1993): *Crystallisation*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 527 p.

Ordaz, J. y Esbert, R. (1985) Porosity and capillarity in some sandstone and dolomite monumental stone. *5Th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone,* Lausane, 93-102.

Ordóñez S., García del Cura M.A., Fort R., Louis M., López de Azcona M.C. y Mingarro, F. (1994): Physical properties and petrography characteristics of some Bateig varieties. En: *7th International IAEG Congress Lisboa* (R. Oliveira, L.F. Rodrigues, A.G. Coelho and A.P. Cunha Eds.), Balkema, Lisboa, 3595-3604.

Ordóñez S., Fort R. y García del Cura M. A. (1997): Pore size distribution and the durability of a porous limestone. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 30: 221-230.

Ordóñez, S. y Bernabéu, A. (1998): Comparación entre valores de rotura a flexión a partir de datos obtenidos entre ensayos de tres y cuatro puntos. *II Cong. Inter. de la Piedra*.

Ordóñez, S., Fort, R., Benavente, D., García del Cura, M. A. y Bernabéu, A. (1998): Dimensional porous stone durability from mercury porosimetry data. *II Cong. Inter. de la Piedra*.

Ordóñez, S., Cañaveras, J.C., Benavente, D. y Bernabéu, A. (2000): *Introducción a la Cristalografía Práctica*, *1ª ed*. Ediciones Universidad de Alicante, 218 p.

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. y Plummer, L.N. (1980): PHREEQC-a computer program for geochemical calculations. *USGS Reports 80-96*.

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2)-A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *USGS Reports*, 143 p.

Pavlov, P. V. y Jojlov, A. F. (1992): *Física del estado sólido.* Editorial MIR Rubiños-1860 S.A., 431p.

Pisarenko, G. S., Yakovlev, A. V. y Matviev, V. (1979): *Manual de resistencia de materiales.* Moscú, 493 p.

Pitzer K. S. (1973): Thermodynamics of Electrolytes I: Theorical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, 77: 268-277.

Pitzer K.S. y Mayorga G. (1974): Thermodynamics of Electrolytes. *Journal of Solution Chemistry*, 3: 539-546.

Pitzer K. S. (1975): Thermodynamics of Electrolytes V: Effects of Higher order electrostatic terms. *Journal of Solution Chemistry*, 4: 249-265.

Pitzer, K.S. (1979): *Theory: ion interaction approach*. En: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (R.M. Pytkowitz Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1: 157-208.

Pitzer, K.S. (1987): A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. En I.S.E. Carmichael y H.P. Eugster (eds.), Thermodynamic Modelling of Geological Materials: Mineral, Fluids and Melts. *Reviews in Mineralogy*, 17: 97-142.

Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Fleming, G.W., Dunkle, S.A. (1988): PHRQPITZ, a computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. *USGS Water-Resources Investigations Report 88-4153*, 319 p.

Prieto, M. (1991): Fundamentos de ontogenia mineral. En: *Yacimientos minerales: Técnicas de estudio; Tipos; Evolución metalogénica; Exploración* (Ed. R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces S.A., 3-31.

Richarson, B. A. (1991): The durability of porous stones. *Stone Industries*, 22-25.

Rodríguez García, F. y García Ruiz, P. (1995): Porosimetría por intrusión de mercurio: fundamentos de la técnica y aplicación a la caracterización microestructural de hormigones. *Ingeniería Civil*, 97: 21-37.

Rodríguez Navarro, C. y Sebastián, E. (1994): Técnicas de análisis del sistema poroso de materiales pétreos ornamentales: usos y limitaciones. *Ingeniería Civil*, 96: 130-142.

Rodríguez Navarro, C. (1996): Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Fundamentos y aplicaciones en conservación de materiales ornamentales. En *Cuadernos Técnicos: Técnicas de diagnostico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos* (E. Sebastián, Ed.), IAPH, Sevilla, 85-94 p.

Rodríguez Navarro C., Doehne E., Ginell W.S. y Sebastian E. (1996): Salt growth in capillary and porous media. En: *Proceeding of 3rd International Congress on Restoration of Architectural Heritage and Building*, (E. Sebastian, I. Valverde y U. Zezza Eds.), Universidad de Granada, 509-514.

Rodríguez Navarro, C. (1998): *Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 412 p.

Rodríguez Navarro C. y Doehne E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallisation pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24: 191-209.

Rodríguez Navarro, C., Doehne, E. y Sebastián, E. (2000): How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials? *Cement and Concrete Research*, 30: 1528-1534.

Rossi-Manaresi, R. y Tucci, A. (1989): Pore structure and salt crystallization: "salt decay" of Agrigento biocalcarenite and "case bardening" in sandstone. En: *Proceedings 1st International Symposium, "The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin"*, Bari, 97-100.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W. y Unger, K.K. (1994): Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, 66: 1739-1758.

Russell, S.A. (1927): *Stone protection from committee report*. H.M. Stationary Office, London.

Saiz Jimenez, C. (1997): Biodeterioration vs biodegradation: the role of microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings. *International Biodeterioration and Bidegradation*, 40: 225-232.

Sánchez Moral, S. (1994): *Sedimentación salina actual en un lago continental (Laguna de Quero, Toledo). Aplicación de la modelización termodinámica al estudio de*

secuencias de precipitación salina. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 391p.

Sánchez Moral, S., Ordóñez, S., Benavente, D. y García del Cura, M.A. (2002): The water balance equations in Saline Playa Lakes: Comparison between experimental data and actual data from Quero Playa Lake (Central Spain). *Sedimentary Geology*, 148: 221-234.

Sand, W. (1997): Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates- A general mechanistic overview. *International Biodeterioration and Bidegradation*, 40: 183-190.

Scherer, G.W. (1990): The theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73: 3-14

Scherer, G.W. (1993): Freezing gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 155: 1-25.

Scherer, G.W. (1999): Crystallisation in pores. *Cement and Concrete Research*, 29: 1347-1358.

Scherer, G.W. (2000): Stress from crystallisation of salt in pores. En: *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, (V. Fassina Ed.), Elsevier, Venice, 187-194.

Schlueter, E.M. (1995): *Predicting the transport properties of sedimentary rocks from microstructure*. Doctoral Dissertation, University of California, Berkeley. 268 p.

Schlueter, E.M., Zimmerman, R.W., Witherspoon, P.A., y Cook., N.G.W. (1997): The fractal dimension of pores in sedimentary rocks and its influence on permeability. *Engineering Geology*, 49: 293-302.

Schön, J.H. (1996): *Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics*. Handbook of geophysical exploration. Section I, Seismic Exploration Vol. 18. Pergamon, New York, 583 p.

Sebastián, E.M., de la Torre, M.J., Cazalla, O., Cultrone, G. y Rodríguez-Navarro, C. (1999): Evaluation of treatments on biocalcarenites with ultrasound. *The e-Journal of non-destructive Testing and Ultrasonics*, 4, No. 12

Sigegismund, S., Ullemeyer, K., Weis, T. y Tschegg. E.K. (2000): Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion. *International Journal of Earth Sciences*, 89: 170-182.

Snethlage R. y Wendler E. (1997): Moisture cycles and sandstone degradation. In *Saving Our Architecture Heritage: The Conservation Historic Stone Structures* (N.S. Baer y R. Snethlage ed.) John Wiley & Sons, Chichester, 7-24.

Söhnel, O. (1982): Electrolyte crystal-aqueous-solution interfacial tensions from crystallization data. *Journal of Crystal Growth*, 57: 101-108.

Söhnel, O. (1983): Estimation of electrolyte-crystal-aqueous-solution interfacial tension. *Journal of Crystal Growth*, 63: 174-176.

Söhnel, O. y Garside, J. (1992): *Precipitation. Basic principles and industrial applications.* Oxford, 389 p.

Sperling C.H.B y Cooke, R.U. (1985): Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallisation and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surface Processes and Landforms*,10: 541-555.

Stumm, W. y Morgan, J. (1981): *Aquatic Chemistry: an Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd ed.* Wiley, New York, 780 p.

Tada, R., Maliva, R, y Siever, R. (1987): A new mechanism, for pressure solution in porous quartzose sandstone, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2295-2301.

Tam, C. M., Matsuura T. y Tremblay A.Y. (1991): The fractal nature of membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147: 206-212.

Tardy Y. y Nahon D. (1985): Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe^{+3}-kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to mechanism of concretion formation. *American Journal of Science*, 285: 865-903.

Tiab. D. y Donaldson, E.C. (1996): *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. Houston. Gulf Pub. Co. 706 p.

Trewin, N. (1988): Use of scanning electron microscope in sedimentology. En *Techniques in Sedimentology* (M. Tucker Ed.). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 229-273.

Tucker, M.E. y Wright, V.P. (1990): *Carbonate sedimentology*. Blackwell scientific publications, Oxford, 482 p.

Uchida, E., Ogawa, E., Maeda, N. y Nakagawa, T. (1999): Deterioration of stone materials in the Angkor monuments, Cambodia. *Engineering Geology*, 55:101-112.

UTHESCA ImageTool® (1995): Desarrollado en la Universidad de Texas Health Science Center en San Antonio, Texas.

Valdeon, L., de Freitas M.H. y King, M.S. (1996): Assessment of the quality of building stones using signal processing procedures. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 29: 299-308.

Verrecchia, E.P. (1995): On the relationship between the pore-throat morphology index ("a") and fractal dimension (D_f) of pore networks in carbonate rocks-discussion. *Journal of Sedimentary Research*, 65: 701-702.

Vos, B.H. (1976): Waterabsortion and drying of materials. En*: The Conservation of Stone, Proc. Int. Symp.* (R. Rossi-Manaresi Ed.), Bologna, 679-694.

Warscheid, Th y Braams, J. (2000): Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46: 343-368.

Washburn, E. W. 1921, The dynamics of capillary flow, *Physical Review*, 17: 273-283.

Wellman, H.W. y Wilson, A. T. (1965): Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature*, 205: 1097-1098.

Wely, P.K. (1959): Pressure solution and the force of crystallisation. A phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research*, 64: 2001-2025.

Winkler, E.M. y Singer, P.C. (1972): Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83: 3509-3514.

Winkler, E.M. (1997): *Stone in Architecture: Properties, Durability, 3rd ed*. Springer-Verlag, Berlin, 309p.

Wolery, T.J. (1992): EQ3/EQ6, a software package for geochemical modelling of aqueous systems, package overview and installation guide (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-110662.

Zezza, U. (1990): Physical-mechanical properties of quarry and building stones. En: *Analytical methodologies for investigation of damage stones* (Veniale y U. Zezza, ed.), Pavia, 1-20.

Zilberbrand M. (1999): On equilibrium constants for aqueous geochemical reactions in water unsaturated soils and sediments. *Aquatic Geochemistry*, 5: 195-206.

Zimmerman, R.W. y Bodvarsson, G. (1991): A simple approximate solution for horizontal infiltration in a Brooks-Corey medium, *Transport in Porous Media,* 6: 195-205.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Apéndice 1

Ecuaciones del Modelo de Pitzer

Apéndice 1.

Ecuaciones del Modelo de Pitzer.

En el apartado 2.2.2b. se expusieron las ecuaciones del modelo Pitzer para el coeficiente osmótico, ϕ, y los coeficientes de actividad para los cationes, γ_M, aniones, γ_X, y especies neutras, γ_N, de la siguiente forma:

$$\phi = \frac{2}{\sum_i m_i}\left(\frac{-A^{\phi} I^{\frac{3}{2}}}{1+1.2I^{\frac{1}{2}}} + \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a (B^{\phi}_{ca} + ZC_{ca}) + \sum_{c=1}^{Nc-1}\sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} (\Phi^{\phi}_{cc'} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{cc'a}) + \sum_{a=1}^{Na-1}\sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} (\Phi^{\phi}_{aa'} + \sum_{a=1}^{Na} m_c \psi_{aa'c}) + \sum_{n=1}^{Nn}\sum_{a=1}^{Na} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{Nn}\sum_{c=1}^{Nc} m_n m_c \lambda_{nc} \right) + 1 \qquad (2\text{-}35)$$

$$Ln\gamma_M = Fz_M^2 + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{Mca}) + \sum_{a=1}^{Na-1}\sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nM}) \qquad (2\text{-}36)$$

$$Ln\gamma_X = Fz_X^2 + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{Xac}) + \sum_{c=1}^{Nc-1}\sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nX}) \qquad (2\text{-}37)$$

$$Ln\gamma = \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2\lambda_{nc}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2\lambda_{na}), \qquad (2\text{-}38)$$

donde:

- m_c y m_a son las molalidades (mol/kg disolvente) del catión *c* y del anión *a* con sus respectivas cargas z_c y z_a.

- La función *Z* se define como $Z = \sum_i |z_i| m_i$

- La función *F* es la suma del término de Debye-Hückel y los términos derivados de los coeficientes secundarios del virial con respecto a la fuerza iónica. Así la función F se define de la siguiente forma:

$$F = -A^{\phi}\left(\frac{-A^{\phi} I^{\frac{3}{2}}}{1+1.2I^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{1.2} Ln\left(1+1.2I^{\frac{1}{2}}\right)\right) + \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c=1}^{Nc-1}\sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{Na-1}\sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \phi'_{aa'} \qquad \text{(A1-1)}$$

- A^{ϕ} es una constante igual a 0.392 a 25 ºC.

- Los coeficientes B_{MX} representan la interacción entre dos iones y son función de la fuerza iónica. Cuando la interacción entre iones es de carga 1-1 y 1-2, éstos se definen como:

$$B^{\phi}_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} e^{-\alpha MX\sqrt{I}}, \qquad \text{(A1-2)}$$

$$B_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} g(\alpha_1\sqrt{I}), \qquad \text{(A1-3)}$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta^{(1)}_{MX} g'(\alpha_1\sqrt{I})}{I}, \qquad \text{(A1-4)}$$

donde α, $\beta^{(0)}_{MX}$ y $\beta^{(1)}_{MX}$ son los parámetros que se obtienen ajustando las ecuaciones a los datos obtenidos experimentalmente. Las funciones *g* y *g'* se definen como:

$$g(x) = \frac{2(1-(1+x)e^{-x})}{x^2}, \qquad \text{(A1-5)}$$

$$g'(x) = -2\frac{\left(1-\left(1+x+\frac{x^2}{2}\right)e^{-x}\right)}{x^2}, \qquad \text{(A1-6)}$$

con $x = \alpha_{MX}\sqrt{I}$ o $x = 12\sqrt{I}$. Para interacciones entre electrolitos del tipo 2-2, existe un término adicional que se define como

$$B^{\phi}_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} e^{-\alpha_1 MX\sqrt{I}} + \beta^{(2)}_{MX} e^{-\alpha_2\sqrt{I}}, \qquad \text{(A1-7)}$$

$$B_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} g(\alpha_1\sqrt{I}) + \beta^{(2)}_{MX} g(\alpha_2\sqrt{I}), \qquad \text{(A1-8)}$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta^{(1)}_{MX} g'(\alpha_1\sqrt{I})}{I} + \frac{\beta^{(2)}_{MX} g(\alpha_2\sqrt{I})}{I}, \qquad \text{(A1-9)}$$

En este caso, Pitzer (1973) asigna los valores de α_1 = 1.4 y α_2 = 2.0.

-Los coeficientes C_{MX} son independientes de la fuerza iónica y se definen según la ecuación $C_{MX} = \frac{C^{\phi}_{MX}}{2|z_M z_X|^{\frac{1}{2}}}$

- El parámetro ψ cuantifica las interacciones catión-catión-anión y anión-anión-catión (Plummer et al., 1988).

- Los coeficientes secundarios del virial, Φ_{ij} se deben a las interacciones catión-catión y anión-anión y se definen como:

$$\Phi^{\phi}_{ij} = \theta_{ij} + {}^{E}\theta_{ij}(I) + I\,{}^{E}\theta'_{ij}(I), \tag{A1-10}$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^{E}\theta_{ij}(I), \tag{A1-11}$$

$$\Phi'_{ij} = {}^{E}\theta'_{ij}(I), \tag{A1-12}$$

donde θ_{ij} son parámetros que se ajustan con datos experimentales y se definen para cada par de aniones y cada par de cationes. Los términos ${}^{E}\theta_{ij}(I)$ y ${}^{E}\theta'_{ij}(I)$ se deben a los efectos asimétricos de la mezcla de pares de anión-anión y catión-catión Pitzer (1975). Para calcular los términos electrostáticos de elevado orden, ${}^{E}\theta_{ij}(I)$ y ${}^{E}\theta'_{ij}(I)$, Pitzer (1975) define las variable, x_{MX}, para los cationes M y N como

$$x_{MN} = 6 z_M z_N A^{\phi}\sqrt{I}. \tag{A1-13}$$

Los coeficientes de mezcla asimétricas se definen como:

$${}^{E}\theta_{MN(I)} = \frac{z_M z_X}{4I}\left(J_0(x_{MN}) - \tfrac{1}{2}J_0(x_{MN}) - \tfrac{1}{2}J_0(x_{NN})\right), \tag{A1-14}$$

$${}^{E}\theta'_{MN(I)} = \frac{z_M z_X}{8I^2}\left(J_1(x_{MN}) - \tfrac{1}{2}J_1(x_{MN}) - \tfrac{1}{2}J_1(x_{NN})\right) - \frac{E_{\theta MN}}{I}. \tag{A1-15}$$

Por definición, ${}^{E}\theta_{ij}(I)$ y ${}^{E}\theta'_{ij}(I)$ son cero cuando los iones tienen la misma carga. Las funciones $J_0(x)$ y $J_1(x)$ se dan por las siguientes integrales:

$$J_0(x) = \frac{1}{4}x - 1 + \frac{1}{x}\int_0^{\infty}\left[1 - \exp\left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right)\right]y^2 dy, \tag{A1-16}$$

$$J_1(x) = \frac{1}{4}x - \frac{1}{x}\int_0^{\infty}\left[1 - \left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right)\cdot\exp\left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right)\right]y^2 dy. \tag{A1-17}$$

El cálculo de las éstas integrales se puede realizar con un método basado en dos aproximaciones polinómicas, una para $x_{ij} \leq 1$ y otro para $x_{ij} \geq 1$. Las ecuaciones aproximadas para cada región se representan como (Pitzer 1987):

Para la región I: $x \leq 1$

$$z = 4x^{\frac{1}{5}} - 2, \quad \frac{dz}{dx} = \frac{4}{5}x^{\frac{-4}{5}} \qquad \text{(A1-18)}$$

$$b_k = z \cdot b_{k+1} - b_{k+2} + a^{I}_{k} \qquad \text{(A1-19)}$$

$$d_k = b_{k+1} + z \cdot b_{k+1} - d_{k+2}, \text{ donde } k \in [0,20] \qquad \text{(A1-20)}$$

Tabla A1-1. Matriz numérica para el cálculo de $J(x)$ y $J'(x)$.

k	a^{I}_{k}	a^{II}_{k}
0	1,925154014814667	0,628023320520852
1	-0,060076477753119	0,462762985338493
2	-0,029779077456514	0,150044637187895
3	-0,007299499690937	-0,028796057604906
4	0,000388260636404	-0,036552745910311
5	0,000636874599598	-0,001668087945272
6	0,000036583601823	0,006519840398744
7	-0,000045036975204	0,001130378079086
8	-0,000004537895710	-0,000887171310131
9	0,000002937706971	-0,000242107641309
10	0,000000396566462	0,000087294451594
11	-0,000000202099617	0,000034682122751
12	-0,000000025267769	-0,000004583768938
13	0,000000013522610	-0,000003548684306
14	0,000000001229405	-0,000000250453880
15	-0,000000000821969	0,000000216991779
16	-0,000000000050847	0,000000080779570
17	0,000000000046333	0,000000004558555
18	0,000000000001943	-0,000000006944757
19	-0,000000000002563	-0,000000002849257
20	-0,000000000010991	0,000000000237816

Para la región II: $x \geq 1$

$$z = \frac{40}{9} x^{-\frac{1}{10}} - \frac{22}{9}, \quad \frac{dz}{dx} = -\frac{40}{90} x^{\frac{-11}{10}} \qquad \text{(A1-21)}$$

$$b_k = z \cdot b_{k+1} - b_{k+2} + a^{II}_k \qquad \text{(A1-22)}$$

$$d_k = b_{k+1} + z \cdot b_{k+1} - d_{k+2} \text{ , donde } k \in [0,20]. \qquad \text{(A1-23)}$$

Usando los valores calculados para las b_k y $d_{k'}$, $J(x)$ y $J'(x)$ pueden ser calculados por las siguientes fórmulas:

$$J(x) = \frac{1}{4} x - 1 + \frac{1}{2}(b_0 - b_2) \qquad \text{(A1-24)}$$

$$J'(x) = \frac{1}{4} + \frac{1}{2}\frac{dz}{dx}(d_0 - d_2) \qquad \text{(A1-25)}$$

Los coeficientes a^I_k y a^{II}_k se listan en la Tabla A1.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Apéndice 2

Análisis Estadístico de los Parámetros de la Roca que Definen su Durabilidad

Apéndice 2.

Análisis Estadístico de los Parámetros de la Roca que Definen su Durabilidad.

La correlación de los diferentes parámetros petrofísicos y estimadores teóricos de durabilidad con el tanto por ciento de pérdida de masa de la roca después de la cristalización de sales, ΔM_R [%], se muestra en la Tabla A2-1.

Es importante resaltar que la matriz de correlación calculada es lineal, por lo que cualquier tipo de correlaciones no lineal entre las diferentes variables producirá una baja correlación.

Los parámetros petrofísicos y estimadores teóricos de durabilidad utilizados es este estudio estadístico son:

ΔM_R	Pérdida de masa de la roca después de la cristalización de sales.
$P(N_2)$	Porosidad conectada obtenida con adsorción de nitrógeno.
$P(Hg)$	Porosidad conectada obtenida con porosimetría de mercurio.
$P(Cap)$	Porosidad conectada capilar.
$P(Cap\text{-}Hg)$	Porosidad conectada total.
ρ_b	Densidad de conjunto o bulk.
ρ_{ap}	Densidad aparente.
ρ_r	Densidad de real.
C_{ads}	Coeficiente de absorción de agua.
C	Coeficiente de absorción capilar.
S_{BET}	Área sup. obtenida con adsorción de N_2 y aplicando el método BET.
$S(Hg)$	Área superficial obtenida con porosimetría de mercurio.
r_m	Radio medio.

Cs	Coeficiente de saturación.
D	Factor de durabilidad.
P_{micro}	Microporosidad: % de poros con un tamaño menor de 1 μm de radio.
P_{adj}	Microporosidad ajustada ($P_{adj} = P \cdot P_{micro}$).
$P \cdot P_{micro} \cdot C_S$	
$(P \cdot P_{micro})^{CS}$	
$((P \cdot P_{micro})^{CS})^{0.5}$	
DDE	Estimador dimensional de durabilidad.
r_m^{-1}	Inversa del radio medio.
σ_F	Resistencia a flexión.
σ_C	Resistencia a compresión.
v_P	Velocidad de propagación de la onda de compresión o primarias.
E	Módulo de Young dinámico.
EMD_C	Estimador mec. de durabilidad referido a la resistencia a compresión.
EMD_F	Estimador mecánico de durabilidad referido a la resistencia a flexión.
EMD_F	Estimador mec. de durabilidad referido al módulo de Young dinámico.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Tabla A2-1. Matriz de correlación lineal.

	ΔM_R [%]	$P(N_2)$ [%]	$P(Hg)$ [%]	$P(Cap)$ [%]	$P(Cap\text{-}Hg)$ [%]	ρ_b [g/cm^3]	ρ_{ap} [g/cm^3]	ρ_r [g/cm^3]	C_{abs} [%]	C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]
ΔM_R [%]	1									
$P(N_2)$ [%]	0.283	1								
$P(Hg)$ [%]	0.556	0.227	1							
$P(Cap)$ [%]	0.626	0.042	0.681	1						
$P(Cap\text{-}Hg)$ [%]	0.59	0.696	0.575	0.661	1					
ρ_b [g/cm^3]	-0.203	0.261	-0.443	-0.578	-0.188	1				
ρ_{ap} [g/cm^3]	-0.03	-0.271	0.174	0.169	-0.02	0.258	1			
ρ_r [g/cm^3]	0.329	-0.208	0.069	0.319	0.05	-0.132	0.302	1		
C_{abs} [%]	0.456	-0.28	0.446	0.506	0.184	-0.559	0.219	0.605	1	
C [kg/(m^2·h$^{0.5}$)]	-0.259	-0.73	-0.133	0.163	-0.339	-0.607	0.173	0.213	0.476	1
S_{BET} [m^2/g]	0.641	0.826	0.546	0.425	0.79	-0.052	-0.313	-0.167	0.115	-0.559
$S(Hg)$ [m^2/g]	0.18	0.84	0.299	0.165	0.59	0.116	-0.16	-0.286	-0.216	-0.623
r_m [μm]	-0.489	-0.828	-0.479	-0.364	-0.717	-0.177	-0.044	0.095	0.037	0.676
Cs	-0.216	-0.926	-0.224	-0.007	-0.718	-0.281	0.097	0.133	0.189	0.666
D	0.36	-0.584	0.358	0.742	0.034	-0.63	0.186	0.32	0.509	0.589
P_{micro} [%]	0.707	0.755	0.567	0.509	0.822	-0.091	-0.208	-0.004	0.111	-0.631
P_{adj}	0.723	0.762	0.538	0.536	0.89	-0.082	-0.211	-0.044	0.124	-0.585
$P^{P micro}$	-0.187	-0.153	0.085	0.361	0.29	-0.266	0.392	0.201	0.176	0.552
$P \cdot P_{micro} \cdot C_S$	0.83	0.596	0.623	0.658	0.805	-0.21	-0.2	-0.005	0.241	-0.497
$(P \cdot P_{micro})^{CS}$	0.383	0.916	0.268	0.169	0.838	0.189	-0.145	-0.053	-0.104	-0.629
$((P \cdot P_{micro})^{CS})^{0.5}$	0.462	0.92	0.406	0.271	0.865	0.106	-0.146	-0.058	-0.049	-0.663
DDE [μm^{-1}]	0.189	0.919	0.279	0.155	0.787	0.142	-0.229	-0.301	-0.263	-0.623
r_m^{-1} [μm^{-1}]	0.068	0.606	0.101	0.141	0.669	0.123	-0.177	-0.11	-0.206	-0.389
σ_F [Mpa]	-0.396	0.553	-0.237	-0.395	0.058	0.301	-0.503	-0.712	-0.737	-0.456
σ_C [Mpa]	-0.409	0.307	-0.494	-0.742	-0.324	0.911	0.036	-0.402	-0.729	-0.527
v_P [km/s]	-0.718	-0.511	-0.73	-0.52	-0.616	0.25	0.126	0.003	-0.632	0.346
E [Gpa]	-0.824	-0.45	-0.557	-0.594	-0.682	0.364	0.378	-0.384	-0.62	0.246
EMD_F	0.938	0.382	0.548	0.627	0.653	-0.162	-0.031	0.227	0.445	-0.352
EMD_C	0.863	0.44	0.55	0.644	0.709	-0.211	-0.122	-0.016	0.539	-0.299
EMD_E	0.81	0.749	0.519	0.505	0.86	0.022	-0.079	0.041	0.349	-0.55

Tabla A2-1(Continuación). Matriz de correlación lineal.

	S_{BET} [m^2/g]	S(Hg) [m^2/g]	r_m (Hg) [μm]	Cs	D	P_{micro} [%]	P_{adj}	P^{Pmicro}	$P{\cdot}P_{micro}{\cdot}C_S$
S_{BET} [m^2/g]	1								
S(Hg) [m^2/g]	0.736	1							
r_m [μm]	-0.803	-0.721	1						
Cs	-0.71	-0.8	0.758	1					
D	-0.148	-0.447	0.263	0.655	1				
P_{micro} [%]	0.844	0.703	-0.874	-0.704	-0.099	1			
P_{adj}	0.861	0.659	-0.827	-0.714	-0.078	0.974	1		
P^{Pmicro}	-0.118	-0.163	0.232	0.023	0.331	-0.284	-0.169	1	
$P{\cdot}P_{micro}{\cdot}C_S$	0.816	0.558	-0.769	-0.514	0.142	0.958	0.958	-0.25	1
$(P{\cdot}P_{micro})^{CS}$	0.763	0.721	-0.759	-0.948	-0.494	0.787	0.841	0.01	0.655
$((P{\cdot}P_{micro})^{CS})^{0.5}$	0.831	0.794	-0.848	-0.945	-0.422	0.883	0.897	-0.062	0.754
DDE [μm^{-1}]	0.751	0.84	-0.739	-0.924	-0.509	0.732	0.772	0.028	0.589
r_m^{-1} [μm^{-1}]	0.39	0.334	-0.458	-0.649	-0.348	0.497	0.613	0.224	0.414
σ_F [Mpa]	0.251	0.484	-0.236	-0.4	-0.583	0.106	0.132	-0.194	-0.014
σ_C [Mpa]	-0.08	0.092	-0.093	-0.231	-0.722	-0.227	-0.206	-0.307	-0.355
v_P [km/s]	-0.827	-0.572	0.64	0.433	-0.092	-0.791	-0.754	0.227	-0.829
E [Gpa]	-0.806	-0.454	0.567	0.402	-0.193	-0.819	-0.795	0.144	-0.872
EMD_F	0.692	0.383	-0.573	-0.341	0.243	0.8	0.819	-0.247	0.898
EMD_C	0.781	0.482	-0.55	-0.37	0.241	0.788	0.843	-0.142	0.896
EMD_E	0.896	0.68	-0.784	-0.704	-0.09	0.955	0.983	-0.124	0.951

Tabla A2-1 (Continuación). Matriz de correlación lineal.

	$(P\cdot P_{micro})^{CS}$	$((P\cdot P_{micro})^{CS})^{0.5}$	DDE $[\mu m^{-1}]$	r_m^{-1} $[\mu m^{-1}]$	σ_F [Mpa]	σ_C [Mpa]	v_P [km/s]	E [Gpa]	EMD_F	EMD_C	EMD_E
$P\cdot P_{micro}\cdot C_S$											
$(P\cdot P_{micro})^{CS}$	1										
$((P\cdot P_{micro})^{CS})^{0.5}$	0.973	1									
DDE $[\mu m^{-1}]$	0.923	0.921	1								
r_m^{-1} $[\mu m^{-1}]$	0.772	0.675	0.766	1							
σ_F [Mpa]	0.333	0.283	0.567	0.421	1						
σ_C [Mpa]	0.12	0.012	0.163	0.163	0.866	1					
v_P [km/s]	-0.47	-0.6	-0.491	-0.102	0.115	0.266	1				
E [Gpa]	-0.495	-0.611	-0.451	-0.139	0.349	0.478	0.85	1			
EMD_F	0.493	0.573	0.338	0.179	-0.299	-0.367	-0.764	-0.815	1		
EMD_C	0.52	0.594	0.462	0.239	-0.296	-0.366	-0.79	-0.827	0.961	1	
EMD_E	0.819	0.865	0.778	0.52	-0.054	-0.156	-0.772	-0.794	0.901	0.903	1

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Resumen

En la presente Tesis, se han evaluado los diferentes mecanismos por los que se produce la cristalización de sales y, cuantificado la durabilidad frente a la cristalización de rocas porosas, utilizadas ampliamente tanto en el patrimonio arquitectónico y cultural como en edificios actuales como material de construcción.

Los mecanismos de cristalización de sales estudiados en la presente Tesis son tres: el proceso de evaporación de las salmueras en el interior de la roca; la influencia del sistema poroso en la secuencia de precipitación mineral; y, por último, la presión de cristalización que generan dichos minerales al crecer.

Para cuantificar la durabilidad de estos materiales se propone un ensayo de sales basado en ciclos de inmersión parcial. Para ello se evalúan diecinueve rocas porosas por sus diferentes características petrofísicas y petrográficas (principalmente rocas bioclásticas de diferente tamaño de grano); y se utilizan dos salmueras que se han seleccionado por su abundancia y agresividad: NaCl y Na_2SO_4. Finalmente, se propone un estimador teórico de durabilidad que incluye parámetros del sistema poroso y de las propiedades mecánicas de la roca.

Abstract

In this Thesis, different mechanisms of salt crystallisation are evaluated, and stone durability against salt crystallisation is also quantified. These stones are widely used not only in architectural and cultural heritage but also in modern buildings, used as building material.

Three salt crystallisation mechanisms are studied: evaporation process of brines from porous media of rocks; the influence of porous media on the mineral precipitation sequence; and, finally, the crystallisation pressure that mineral growth produces over the pore wall.

In order to quantify stone durability, a salt crystallisation test, based on partial immersion of the materials, is proposed. For this propose, nineteen porous stones have

been chosen for their different petrophysical and petrographic characteristics (mainly bioclastic rocks with different grain size); and, two brines have been also used for their abundance and aggressiveness: NaCl and Na_2SO_4. Finally, a durability theoretic estimator is proposed, including parameters of porous media and mechanical properties of rocks.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES