

## ESTUDIO QUÍMICO Y MICROSTRUCTURAL SOBRE BARRAS DE MORTERO REALIZADAS CON MÁRMOLES DE LA PROVINCIA DE CÓRDOBA ENSAYADAS POR EL MÉTODO M-CAMBT

Locati Francisco<sup>1</sup>, Falcone Darío<sup>2</sup>, Marfil Silvina<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CICTERRA (CONICET - UNC). Av. Vélez Sarsfield 1611, (X5016GCA) Córdoba, Argentina.  
flocati@efn.uncor.edu

<sup>2</sup>LEMIT - CIC - UNLP (Provincia de Buenos Aires), Calle 52 y 121, (B1900AYA) La Plata, Argentina.  
durabilidad@lemit.gov.ar

<sup>3</sup>UNS - CIC (Provincia de Buenos Aires) - INGEOSUR, San Juan 670, (8000) Bahía Blanca, Argentina. smarfil@uns.edu.ar

**Palabras clave:** Reacción álcali-carbonato, mármoles, dedolomitización, reacción álcali-sílice

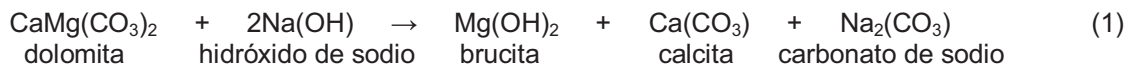
### RESUMEN

En un trabajo previo se estudió la potencial reactividad de mármoles de la provincia de Córdoba frente a la reacción álcali-carbonato (RAC) utilizando diferentes métodos de ensayo (IRAM 1700, ASTM C586, CSA A23.2-26A y M-CAMBT). Si bien todos los agregados se clasificaron como no reactivos, se registraron algunas expansiones, especialmente en el método M-CAMBT. A fin de determinar las causas de este comportamiento, se realizaron estudios químicos y microestructurales sobre las barras de mortero post ensayo, mediante estereomicroscopía, microscopía óptica de polarización, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microsonda de electrones (ME). A nivel macroscópico las barras no evidenciaron deterioro. En sectores muy localizados se observó el desarrollo de materiales de neoformación en cavidades y en microfisuras en la pasta y en la interfase agregado-mortero. A nivel microscópico se observó el desarrollo de bordes de reacción en todos los mármoles dolomíticos y calco-dolomíticos y fisuras rellenas, asociadas principalmente a agregados con cuarzo tensionado. Los estudios de MEB y ME permitieron asociar los bordes de reacción a procesos de dedolomitización (en los mármoles dolomíticos y calco-dolomíticos) sin evidencias de expansión, siendo más acentuado este proceso cuanto mayor es el contenido de dolomita en la roca. Por otro lado, las fisuras rellenas con materiales de neoformación, se vinculan a procesos asociados a la reacción álcali-sílice (RAS), causados por la inestabilidad del cuarzo tensionado contenido en las mismas. Estos estudios apoyan la teoría que las expansiones atribuidas a la RAC son una combinación de procesos de dedolomitización no expansivos y expansiones por RAS producto de la sílice reactiva contenida en la matriz de las rocas carbonáticas.

### INTRODUCCIÓN

A fines de la década del '50 Swenson (1) describe por primera vez una reacción que se produce entre los álcalis de la solución de poro del hormigón y rocas carbonáticas dolomíticas de Ontario (Canadá). A partir de allí, la reacción álcali-agregado (RAA) comienza a subdividirse en reacción álcali-sílice (RAS), cuando intervienen agregados silíceos reactivos, y reacción álcali-carbonato (RAC), para definir el primer proceso.

Hadley (2) propone el siguiente modelo de dedolomitización para explicar la reacción vinculada con los agregados carbonáticos. En condiciones alcalinas, la dolomita presente en calizas dolomíticas interactúa con los hidróxidos alcalinos de la solución de poro del hormigón produciendo un fino intercrecimiento de calcita y brucita según la siguiente reacción (ecuación 1).



Si bien se toma al hidróxido de sodio como ejemplo en el proceso, otros hidróxidos alcalinos pueden participar de la reacción (p.ej. KOH).

Este proceso, libera  $\text{CO}_3^{2-}$  del carbonato de sodio, que migra a la pasta de cemento disolviendo la fase portlandita y aportando iones de  $\text{Ca}^{2+}$  que reaccionarán para formar un halo carbonático alrededor del agregado. Además, la alcalinidad de la solución se mantendría alta debido a la regeneración de los hidróxidos alcalinos (ecuación 2).



Con el tiempo esta reacción ha sido descrita por diferentes autores en rocas sedimentarias carbonáticas de distintas partes del mundo (3), tanto en laboratorio como en estructuras con signos de deterioro, incluyendo evidencias de reactividad en ensayos de laboratorio sobre dolomitas de la zona de Valcheta en la provincia de Río Negro (4). Sin embargo, trabajos recientes (5-6) proponen que aunque la dedolomitización puede estar presente, el comportamiento expansivo de los agregados se debe a la presencia de sílice reactiva (cuarzo criptocristalino) en la microestructura de la roca.

En un trabajo previo (7) se estudió la potencial reactividad de mármoles de la provincia de Córdoba frente a la RAC mediante diferentes métodos como el prisma de hormigón (8), el ensayo del cilindro de roca (9), el químico canadiense (10) y una modificación del método acelerado de la barra de mortero de origen chino (M-CAMBT) propuesto por Lu et al. (11). Si bien todos los agregados se clasificaron como no reactivos, se registraron algunas expansiones, especialmente en el método M-CAMBT. Recientemente, se realizaron estudios de detalle a fin de determinar las causas de este comportamiento (12). Los resultados indican que si bien todas las muestras con dolomita sufrieron dedolomitización, las expansiones registradas estuvieron vinculadas con procesos asociados a la RAS.

El presente estudio es complementario de este último trabajo. Se realizaron análisis químicos y microestructurales sobre barras de mortero luego de ser ensayadas con el método M-CAMBT, mediante estereomicroscopía, microscopía óptica de polarización, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microsonda de electrones (ME).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se estudiaron barras de mortero luego de ser ensayadas mediante el método acelerado de la barra de mortero de origen chino modificado por Lu et al. (11), el que se denominará M-CAMBT. Consiste en realizar tres barras de mortero de 40 x 40 x 160 mm, con una relación cemento-agregado 1:1 y agua-cemento de 0,33. Los moldes se cubren con una bolsa plástica y se mantienen a 23 °C durante 24 ± 2 horas en cámara húmeda. Luego las probetas son desmoldadas y se sumergen en agua en contenedores plásticos sellados, que luego son puestos en estufa a 80 °C por 24 ± 2 horas. Luego se toma la lectura inicial del largo de las barras, se transfieren a contenedores con una solución 1 N de NaOH a 80

°C, y se colocan nuevamente en estufa a 80 °C. Finalmente, se toman lecturas periódicas hasta el final del ensayo. El límite propuesto para evaluar la reactividad de los agregados frente a la RAS es de 0,093% a 14 días y de 0,1% a 28 días para evaluar la reactividad frente a la RAC. Se utilizó un cemento pórtland normal CPN40 (13) de bajo contenido alcalino ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,35\%$ ) y se ajustó la alcalinidad mediante la incorporación de KOH al agua de mezclado (hasta  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,5\%$ ). Para la confección de las barras se utilizó una única fracción del agregado (4,75-2,36 mm), similar a la propuesta por Lu et al. (11) (5-2 mm).

Los agregados ensayados provienen de la provincia de Córdoba (Argentina). Tres de las muestras son monolitológicas (MD, MCD y MM) y una es polilitológica (PL). Ésta última fue extraída de un pila de acopio en cantera y está compuesta por ~50% de mármol calcolomítico y ~50% de intrusivos tonalíticos y gneises, que contienen cuarzo (granos  $\leq 1$  mm) con marcada extinción ondulante y desarrollo de bandas de deformación (~40  $\mu\text{m}$  de ancho).

En la figura 1 se observa el potencial comportamiento expansivo de las cuatro muestras estudiadas según los resultados arrojados por el método M-CAMBT y en la tabla 1 se resume las principales características petrográficas y mineralógicas de las cuatro litologías calcáreas estudiadas (7, 12).

Las barras fueron estudiadas mediante estereomicroscopio (hasta 40x) sobre placas pulidas (pulido final con abrasivo de 9  $\mu\text{m}$ ) y microscopio óptico de polarización (Leica DM EP) sobre secciones delgadas (hasta 500x). De forma complementaria se realizaron estudios de detalle mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) y microsonda de electrones (ME) sobre las mismas secciones delgadas pero pulidas con abrasivo hasta 1  $\mu\text{m}$  y cubiertas con una película de carbono. Además se realizaron estudios con MEB sobre fragmentos irregulares de barras post ensayo. Se utilizó un MEB modelo Carl Zeiss FE (Field Emission)-SEM Sigma de alta resolución equipado con un detector EDS (se trabajó a 8 kV) y una ME modelo JEOL JXA 8230 equipada con dos detectores WDS y uno EDS (se trabajó a 15 kV, 20 nA y tamaño de haz de 2  $\mu\text{m}$ ).

Para poder visualizar mejor los sectores dedolomitizados en los agregados calcáreos, se procedió al teñido de las placas pulidas (hasta abrasivo de 9  $\mu\text{m}$ ) con Alizarina Roja S (0,3 g de alizarina en 100 ml de una solución de HCl al 1,5%) adaptando el procedimiento propuesto por Hutchison (14) para secciones delgadas. Mediante este procedimiento es posible diferenciar calcita de dolomita ya que la primera se tiñe de color rojo y la segunda permanece sin teñir.

## RESULTADOS Y CONSIDERACIONES

### Observaciones macroscópicas

Las barras presentan buen estado general. Con excepción de los agregados carbonáticos correspondientes a la muestra MM (sin dolomita), los restantes muestran desarrollo de un borde discontinuo de color blanco en contacto con la pasta de cemento (sector 1, figura 2a). Inmediatamente en contacto con estos sectores, la pasta evidencia una coloración más clara (sector 2, figura 2a). A ambos lados de microfisuras preexistentes en el interior de los agregados, también se reconoce un cambio de coloración similar al identificado en el sector 1 (sector 3, figura 2a). Se observan muy escasas fisuras en la pasta y en la interfase con el agregado, vinculadas tanto con las rocas carbonáticas como no carbonáticas. Algunas cavidades están rellenas parcialmente con materiales de neoformación, masivos, transparentes y de color blanco (figura 2b y c).

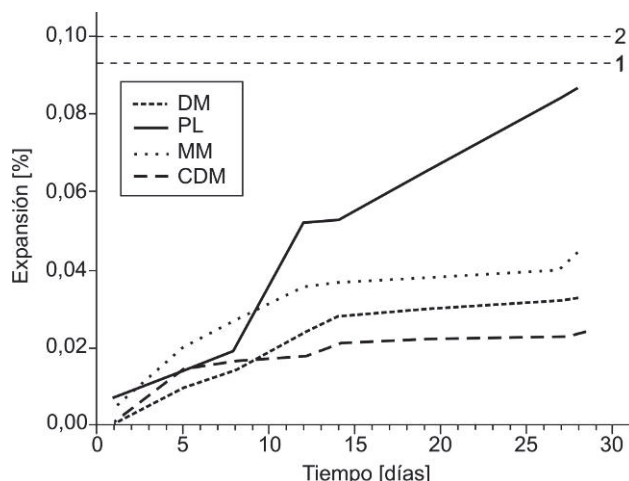


Figura 1: Expansión de las barras de mortero ensayadas mediante el método M-CAMBT. Las líneas punteadas 1 y 2 corresponden a los límites de aceptación para evaluar la reactividad frente a la RAS (0,093% a 14 días) y RAC (0,1% a 28 días) respectivamente (12).

Según estudios previos (12), estos productos de neoformación corresponden a silicatos (posiblemente hidratados), con contenidos variables de Al, Na, K, Ca y en menor proporción Mg, siendo esta composición típica de los geles asociados a la RAS (varía desde productos transparentes, sin calcio y flexibles, hasta blancos, con alto contenido de calcio y rígidos).

En la figura 2d se puede observar una placa pulida de una barra de mortero confeccionada con agregados de mármol dolomítico de la muestra MD, teñida con Alizarina Roja S. Es notable como los sectores 1 y 3 se tiñen casi completamente mientras que el sector 0 de los agregados permanece sin teñir.

Tabla 1: Características de los agregados utilizados (7, 12).

Características	Mármoles ensayados			
	MD	MCD	PL (fracción calcárea)	MM
Denominación	Mármol dolomítico	Mármol calco-dolomítico	Mármol calco-dolomítico	Mármol milonítico
Mineralogía*	Dol >> Cal ± Srp ± Tlc ± Chl ± Phl ± Di	Dol > Cal ± Phl ± Srp ± Qz ± Spl ± Ol ± Opq	Cal > Dol ± Phl ± Di ± Srp ± Tr ± Ol	Cal ± Di ± Qz ± Tr ± Pl ± Ttn (sin Dol)
Dolomita (%)**	95	88	17	0
RI (%)	10,9	14,2	30,3	15,8
Características texturales	Textura granoblástica (granos ≤8 mm) con evidencias de recristalización en bordes de grano (granos recristalizados ≤0,1 mm). La roca contiene ~5% de flogopita, talco y serpentina.	Textura granoblástica (granos ≤3 mm). La roca contiene ~5% de flogopita y ~15% de serpentina. El cuarzo es escaso (<1%) y no muestra evidencias de deformación.	Textura granoblástica con granos ~1 mm, aunque puede variar.	Textura porfiroclástica. La matriz está compuesta por pequeños granos de calcita (~20 µm) orientados. Los porfiroclastos (~10% de la roca) están constituidos por calcita (granos individuales o múltiples), agregados de diópsido y tremolita, gnéisicos y granos individuales de titanita, cuarzo y plagioclasa (≤8 mm). El cuarzo (<5%) presenta extinción ondulante y escaso desarrollo de subgranos (~20 µm).

\*Mineralogía determinada por petrografía y difracción de rayos X. Cal: calcita, Dol: dolomita, Srp: serpentina, Phl: flogopita, Di: diópsido, Qz: cuarzo, Tlc: talco, Chl: clorita, Tr: tremolita, Ttn: titanita (7, 12).

\*\*Porcentaje de dolomita determinado por el método RIR (12).

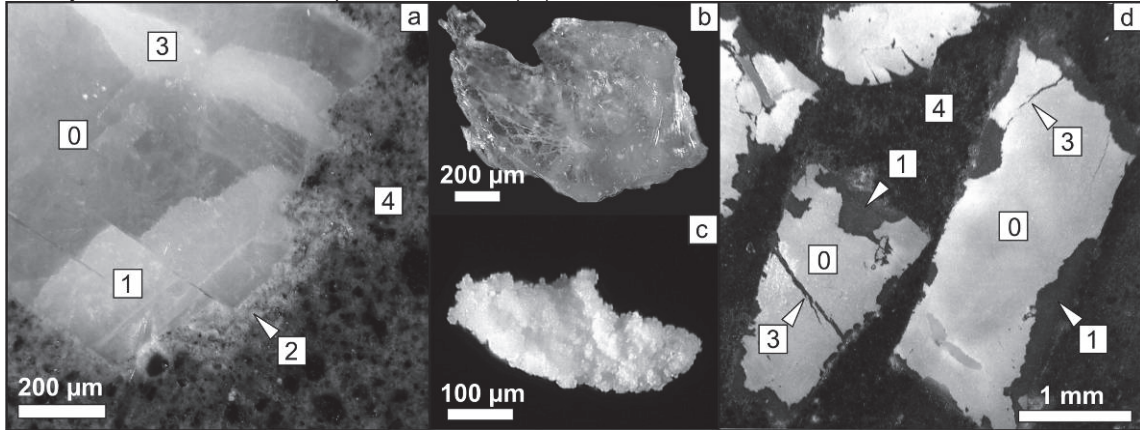


Figura 2: Observaciones macroscópicas. a) Agregado de mármol dolomítico (muestra MD) en barra de mortero mostrando evidencias de reacción. b y c) Materiales de neoformación recolectados de cavidades de aire parcialmente rellenas. d) Barra de mortero confeccionada con agregados de mármol dolomítico (muestra MD) teñida con alizarina. 0: sector sin reacción, 1: borde de reacción, 2: pasta de cemento de coloración clara, 3: reacción a ambos lados de microfisuras preexistentes en el agregado, 4: pasta de cemento.

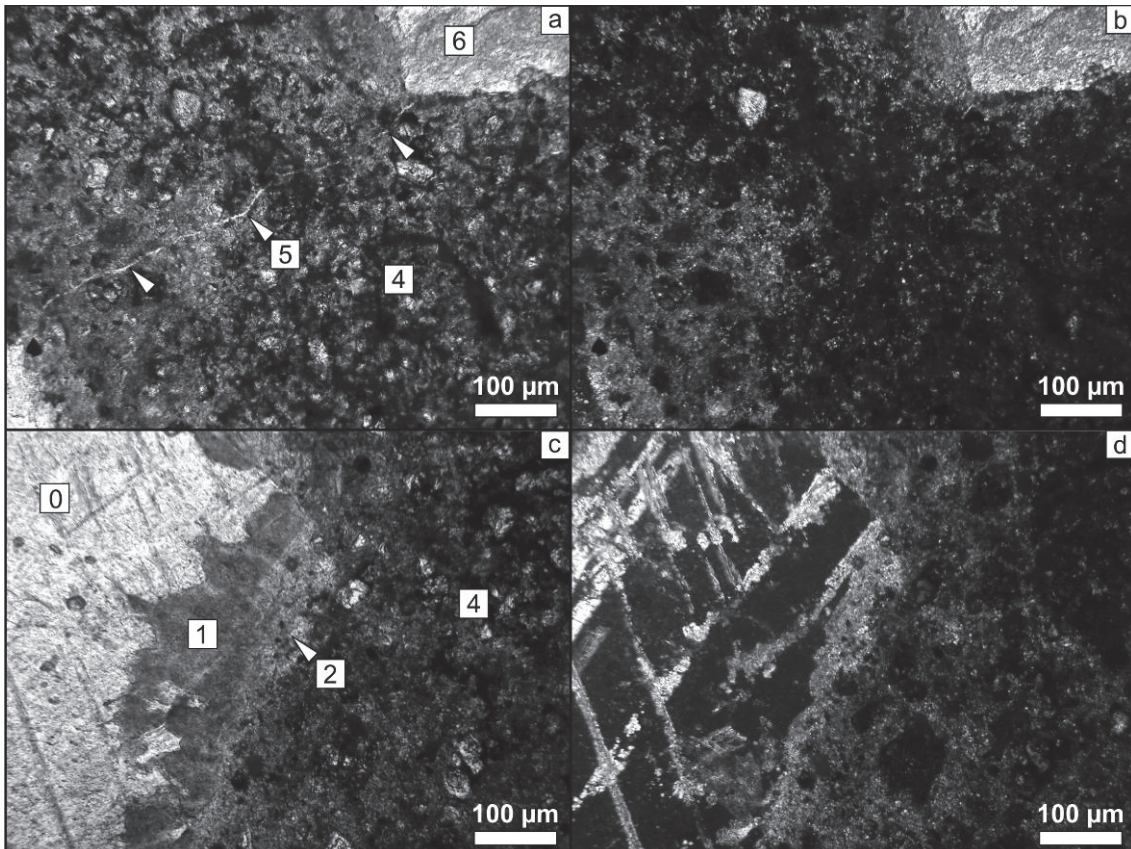


Figura 3: Observaciones microscópicas. a) Agregado rico en flogopita de grano fino (muestra MD) asociado a una microfisura que atraviesa la pasta de cemento (nicoles paralelos). b) Mismo sector a nicols cruzados. c) Agregado de mármol dolomítico (muestra MD) con desarrollo de un borde de reacción de color pardo oscuro (nicols paralelos). d) Mismo sector a nicols cruzados. 0: sector sin reacción, 1: borde de reacción, 2: pasta de cemento carbonatada, 4: pasta de cemento, 5: microfisura en la pasta de cemento, 6: agregado calcáreo rico en flogopita de grano fino.

## Observaciones microscópicas

A nivel microscópico las barras se encuentran en buen estado aunque se observan algunas microfisuras (5-30  $\mu\text{m}$  de ancho) en la pasta o en la interfase con el agregado, principalmente en las confeccionadas con las muestras PL y MM. En general están vacías aunque en sectores puntuales se pudo identificar la presencia de un material de bajo color de interferencia que las rellena parcialmente. Se encuentran asociadas con los intrusivos tonalíticos y gneises de la muestra PL, con los agregados carbonáticos de la muestra MM que presentan porfiroclastos con cuarzo o con los agregados calcáreos de las muestras MD y MCD que contienen flogopita de grano fino (figura 3a y b).

Los sectores de color blanco (1 y 3 en la figura 2a) identificados a nivel macroscópico en los agregados MD, MCD y en la fracción carbonática de la muestra PL, a nivel microscópico se observan como zonas de reacción de color pardo oscuro (figura 3c y d). La intensidad de este proceso se relaciona con el contenido de dolomita de las muestras (MD>MCD>PL). La pasta de cemento en contacto con estos sectores de reacción se encuentra fuertemente carbonatada (sector 2, figura 3c y d).

## Estudios de MEB y ME

Los sectores de reacción (p.ej. sector 1, figura 4a) evidencian un aparente enriquecimiento de Ca y Mg como puede verse en los perfiles composicionales de la figura 4b, determinados en el borde de un agregado dolomítico de la muestra MD con ME. Esto se debe al fino intercrecimiento de dos fases composicionalmente contrastadas (figura 4c), una rica en Mg (figura 4d) y otra rica en Ca (figura 4e) atribuidas a brucita y calcita respectivamente (12). Estas dos fases corresponden a los principales productos de la reacción de dedolomitización (ecuación 1). Es por esto que en los perfiles donde se observa un pico rico en Ca le corresponde uno deprimido en Mg y viceversa (p.ej. \* en figura 4b), dando un aparente enriquecimiento de Ca y Mg en el sector 1.

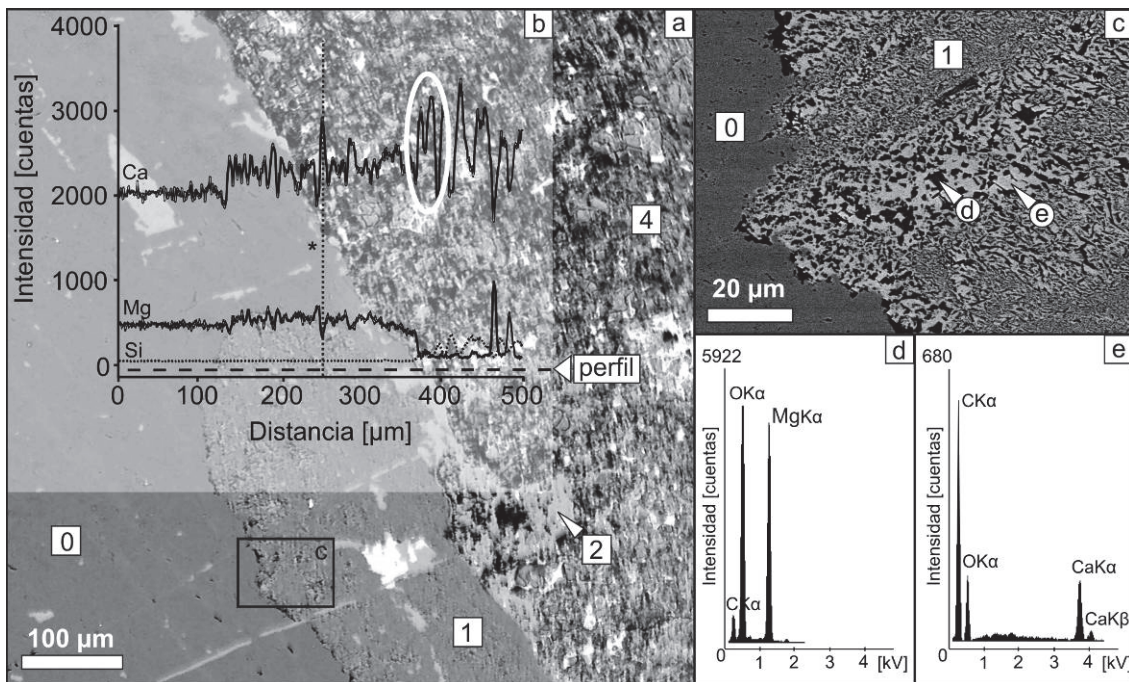


Figura 4: a) Imagen de electrones retrodispersados (ME). b) Perfiles composicionales de Ca, Mg y Si (ME). Línea entrecortada: ubicación del perfil. c) Imagen de electrones retrodispersados (MEB) en el sector c de la figura 4a. d) Espectro de EDS (MEB) obtenido en el punto "d" de la figura 4c. e) Espectro de EDS (MEB) obtenido en el punto "e" de la figura 4c. 0: sector sin reacción, 1:

intercrecimiento de dos fases en el borde del agregado, 2: pasta de cemento carbonatada, 4: pasta de cemento.

Por otra parte, el sector 2 muestra un fuerte enriquecimiento en Ca (elipse blanca en el perfil de la figura 4b), mientras que el resto de la pasta de cemento (sector 4) evidencia picos de Ca y Si como es de esperarse.

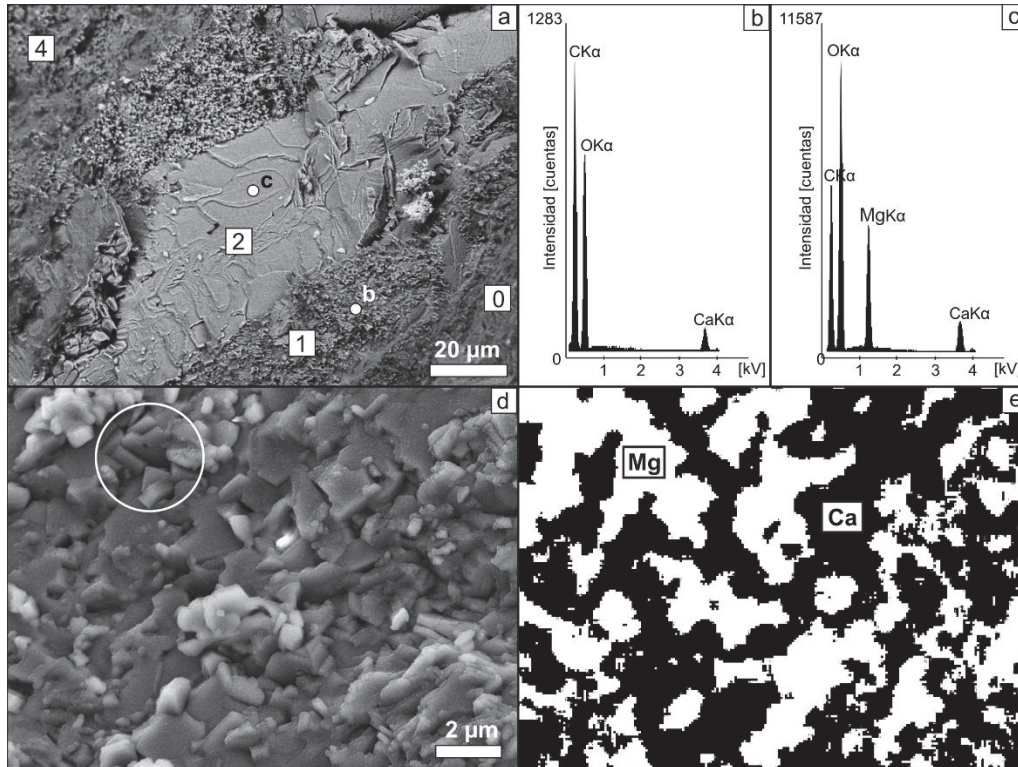


Figura 5: a) Imagen de electrones secundarios (MEB). b) Espectro de EDS (MEB) obtenido en el punto "b" de la figura 5a. c) Espectro de EDS (MEB) obtenido en el punto "c" de la figura 5a. d) Imagen de electrones secundarios (MEB). Círculo blanco: detalle de cristales ricos en Mg de aristas bien marcadas en una matriz de cristales poco desarrollados. e) Mapas composicionales de Ca (negro) y Mg (blanco) en el mismo sector MEB-EDS. 0: sector sin reacción, 1: intercrecimiento de dos fases en el borde del agregado, 2: pasta de cemento carbonatada, 4: pasta de cemento.

En la figura 5 se puede observar un detalle de las características morfológicas y químicas de los sectores 1 y 2 estudiados en los agregados calcáreos de la muestra MD (fragmento de barra no pulido). El sector 2 que corresponde a la pasta con fuerte carbonatación es masivo y poco poroso (sector 2, figura 5a y 5b). Este sector corresponde al "halo carbonático" típico de los procesos de dedolomitización (2, 15) y está expresado como el producto de la segunda reacción que genera calcita (ecuación 2). Por el contrario, el sector 1 (reacción en el borde del agregado) es poroso y de textura irregular (sector 1, figura 5a). Es importante remarcar que a esta escala de observación la determinación de las dos fases que componen este sector es dificultosa por su reducido tamaño de grano por lo que el espectro de EDS registra tanto Ca como Mg (figura 5c). Debido a esto se efectuó un estudio de mayor detalle sobre ese mismo sector. En la figura 5d puede verse que corresponde a un intercrecimiento de cristales prismáticos, algunos elongados y bien desarrollados de brucita ricos en Mg (figura 5e), en una matriz de cristales más pequeños a irregulares de calcita, ricos en Ca (p.ej. círculo blanco en figura 5d).

## CONCLUSIONES

- Si bien las litologías con potencialidad de sufrir dedolomitización, según los antecedentes a nivel internacional, corresponden a rocas sedimentarias dolomíticas, los mármoles

dolomíticos o calco-dolomíticos (rocas sedimentarias metamorfizadas) también pueden evidenciar este proceso. A su vez, el modelo de dedolomitización propuesto por Hadley (2) para rocas calcáreas sedimentarias es aplicable para estas rocas metamórficas.

- Según las evidencias químicas/microestructurales de las barras estudiadas, las expansiones registradas se deben a procesos vinculados con la RAS (generación de geles y microfisuración asociada a agregados con minerales silíceos potencialmente reactivos) y no con la dedolomitización de la dolomita contenida en las rocas. Evidencia de esto es el comportamiento de la muestra MM (sin dolomita) que no desarrolla dedolomitización y expande más (aunque siempre por debajo del límite máximo) que las muestras MD (dolomita 95%) y MCD (dolomita 88%) con notables procesos de dedolomitización.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CICTERRA (CONICET-UNC), al LEMIT-CIC, al Dpto. de Geología de la UNS-INGEOSUR y a la CIC de la Prov. de Bs. As. por el apoyo brindado.

## REFERENCIAS

- (1) Swenson E. "A reactive aggregate undetected by ASTM test", ASTM Bull. 226, (1957), pp. 48-51.
- (2) Hadley D. "Alkali reactivity of carbonate rocks-expansion and dedolomitization". Highway Research Board 40, (1961), pp. 462-474.
- (3) Ozol M.A. "Alkali-carbonate rock reaction". En: Lamond J.F., Pielert J.H. (Eds.), Significance of test and properties of concrete and concrete-making materials, ASTM STP 169D, Chapter 35, ASTM International, United States, (2006), pp. 410-424.
- (4) Milanesi C.A., Marfil S., Maiza P.J., Batic O.R. "An expansive dolostone from Argentina – the common dilemma: ACR or another variant of ASR?". En: Drimalas T., Ideker J.H., Fournier B. (Eds.). Proceedings of the 14th ICAAR. Austin, Texas, USA, (2012), 8 p.
- (5) Katayama T. "The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) – its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR". Cement and Concrete Research 40(4), (2010), pp. 643-675.
- (6) Grattan-Bellew P.E., Mitchell L.D., Margeson J., Min D. "Is alkali-carbonate reaction just a variant of alkali-silica reaction ACR = ASR?". Cement and Concrete Research 40(4), (2010), pp. 556-562.
- (7) Locati F., Falcone D., Batic O., Marfil S. "Evaluación del potencial comportamiento reactivo de mármoles de la provincia de Córdoba frente a la reacción álcalicarbonato". En: Sota J.D., Ortega N.F., Moro J.M. (Eds.). V Con. Int.–19º Reunión Téc. AATH. Bahía Blanca, (2012), pp. 127-134.
- (8) IRAM 1700. "Agregados. Determinación del cambio de longitud en prismas de hormigón, debido a la reacción álcali-agregado", IRAM, (1997), 16 p.
- (9) ASTM C586. "Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Carbonate Rocks as Concrete Aggregates (Rock-Cylinder Method)", Annual Book (04.02), (2005), 5 p.
- (10) CSA A23.2-26A. "Determination of Potential Alkali-Carbonate Reactivity of Quarried Carbonate Rocks by Chemical Composition", Canadian Standards Association, (1994), 5 p.
- (11) Lu D., Fournier B., Grattan-Bellew P.E., Xu Z., Tang M. "Development of a Universal Accelerated Test for Alkali-Silica and Alkali-Carbonate Reactivity of Concrete Aggregates". Materials and Structures 41, (2008), pp. 235-246.
- (12) Locati F., Falcone D., Marfil S. "Dedolomitization and alkali-silica reactions in low-expansive marbles from the province of Córdoba, Argentina. A microstructural and chemical study". Construction and Building Materials, 58, (2014), pp. 171-181.
- (13) IRAM 50000. "Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción". IRAM, (2010), 42 p.
- (14) Hutchison C.H. "Laboratory handbook of petrographic techniques". Wiley & Sons, (1974), 527 p.
- (15) Katayama T. "How to identify carbonate rock reactions in concrete". Materials Characterization 53(2–4), (2004), pp. 85-104.