

## *Microscopia e Microanálise no Estudo de Pedras Ornamentais Carbonatadas*

**Luís Dias**

*Laboratório HERCULES, Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora*

Email: [luisdias@uevora.pt](mailto:luisdias@uevora.pt)

**Fabio Sitzia**

*Geology Department, Università degli Studi di Cagliari, Italy*

Email: [fasitzia@tiscali.it](mailto:fasitzia@tiscali.it)

**Carla Lisci**

*Laboratório HERCULES, Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora*

Email: [clisci@uevora.pt](mailto:clisci@uevora.pt)

**Luís Lopes**

*Instituto de Ciências da Terra, Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora*

*Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora*

Email: [lopes@uevora.pt](mailto:lopes@uevora.pt)

**José Mirão\***

*Laboratório HERCULES, Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora*

*Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora*

*\* Autor Correspondente*

Email: [jmirao@uevora.pt](mailto:jmirao@uevora.pt)

*Palavras Chave:* Microscopia, pedra ornamental, calcário, mármore.

### RESUMO

A crescente competitividade de economias emergentes tem criado dificuldades aos países Europeus produtores e exportadores de Pedra Ornamental. Para acrescentar valor, estes países terão que adicionar tecnologia aos seus produtos.

São apresentados três casos de como as técnicas de microscopia e microanálise permitem antecipar e compreender o comportamento das rochas, em diversas condições climáticas. Estas metodologias podem ser usadas em rocha de obra nova, eventualmente seguindo as normas vigentes ou em objetos património.

## INTRODUÇÃO

Portugal possui um território com enorme diversidade geológica que, ao longo da sua história, tem permitido a extração e a produção de rocha ornamental. No mercado atual, Portugal é um dos países líderes na produção de rocha ornamental (Rana *et. al.*, 2016; Lo Vetro & Martini, 2016), que oferece uma ampla variedade de Pedra Natural, nomeadamente calcários, mármore e granitos. Os calcários portugueses, assim como os mármore, são caracterizados pela sua elevada beleza natural e qualidade. As suas propriedades e características colocam o país numa posição privilegiada na indústria mundial da rocha ornamental.

No entanto, o surgimento de países onde os custos de produção são mais baixos (*e.g.* China, Brasil, Turquia, Índia) implica que a aproximação das empresas portuguesas ao mercado terá que ser diferente do que foi no passado. Esta diferença deve ser marcada pelo *input* tecnológico que colocam nos seus produtos. Do ponto de vista dos materiais (*i.e.* da Pedra), estes fatores competitivos só podem ser adquiridos pela certificação dos produtos e pelo conhecimento sobre a Pedra (e de eventuais tratamentos da mesma) é essencial.

Há muito, que a comunidade geológica sabe que a complexidade inerente aos materiais e aos processos geológicos só pode ser profundamente reconhecida recorrendo a técnicas de microscopia e microanálise. A sua aplicação a materiais de construção, nomeadamente a Pedra, é mais recente, mas tem mostrado resultados muito interessantes (Koestler *et al.*, 1985; De los Rios & Ascaso, 2005; Domingo *et al.*, 2008; Marszałek, 2008; Reedy, 2008).

## DADOS E MÉTODOS

As técnicas de microscopia e microanálise permitem obter a textura e a composição química e em fases (*i.e.* composição mineralógica). A análise textural consiste na capacidade de reconhecer a forma de cada objeto e o modo como estes se dispõem entre si. Condiciona a resistência mecânica, a resposta aos fatores climáticos e determina as possibilidades de valorização da Pedra em fábrica. Requer um microscópio, normalmente um microscópio petrográfico ou um microscópio eletrónico (de varrimento). O primeiro é uma ferramenta funda-

mental em Ciências da Terra, com uma longa tradição no seu uso. O segundo, de uso mais restrito, permite ampliações várias ordens de grandeza superiores. Os tradicionais modos de observação permitem observações complementares, onde o modo de eletrões secundários é especialmente eficiente com aspetos “topográficos” e os eletrões retrodifundidos respondem à composição química.

Se à fonte de eletrões num microscópio eletrónico (ou numa microsonda eletrónica) for associado pelo menos um detetor de raios-X (SEM-EDS) é possível efetuar microanálise por espectroscopia de raios-X. Trata-se do método mais eficiente para reconhecer a distribuição de elementos maiores, com elevada resolução espacial. Mas esta aproximação é pouco eficiente no que concerne a identificação da mineralogia para qual necessitamos de (micro-) difração de Raios-X (micro-DRX) ou espectroscopias vibracionais como micro-FTIR (*Fourier-transform infra redspectroscopy*) e micro-Raman. A micro-DRX é extremamente eficiente na identificação de fases cristalinas. Por outro lado, a espectroscopia Raman tem muito maior resolução espacial. O Micro-FTIR é especialmente importante na presença de minerais com moléculas como água, sulfato ou carbonato.

## CASOS DE ESTUDO

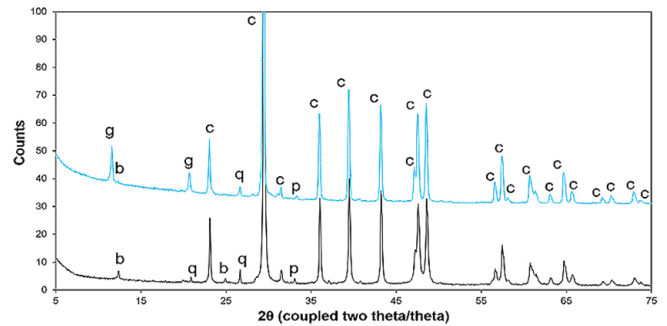
### Alteração dos calcários “azuis”

O calcário “azul” é um tipo de Rocha Natural de diferentes idades, tipicamente utilizado como material de construção em projetos de arquitetura contemporânea em países como Bélgica, Portugal, Irlanda, Vietname e China. Apesar da sua importância económica, sabe-se que este calcário é suscetível a processos de meteorização, induzindo alterações nos padrões de cor. Este fenómeno tem provocado custos onerosos para as companhias que o comercializam, principalmente na Pedra que é exportada. Com o objetivo de determinar o processo de meteorização natural da rocha, foi usada uma abordagem multidisciplinar.

Os resultados obtidos por micro-difração de raios-X mostram que as fases cristalinas da rocha são sobretudo calcite, quartzo, birnessite e pirite (Fig. 1). Estes dados são comprovados por microscopia eletrónica acoplada a um sistema de microanálise por espectroscopia de Raios-X,

demonstrando-se que a abundância de sulfuretos de ferro na matriz da rocha é relativamente elevada (Fig. 2). Por outro lado, a superfície da rocha alterada revelou um enriquecimento em cristais de gesso (Fig. 1), sendo também detetáveis através da coexistência dos elementos cálcio e enxofre nas mesmas áreas da superfície da rocha (Fig. 3).

FIGURA 1  
Fases cristalinas nos fragmentos de rocha

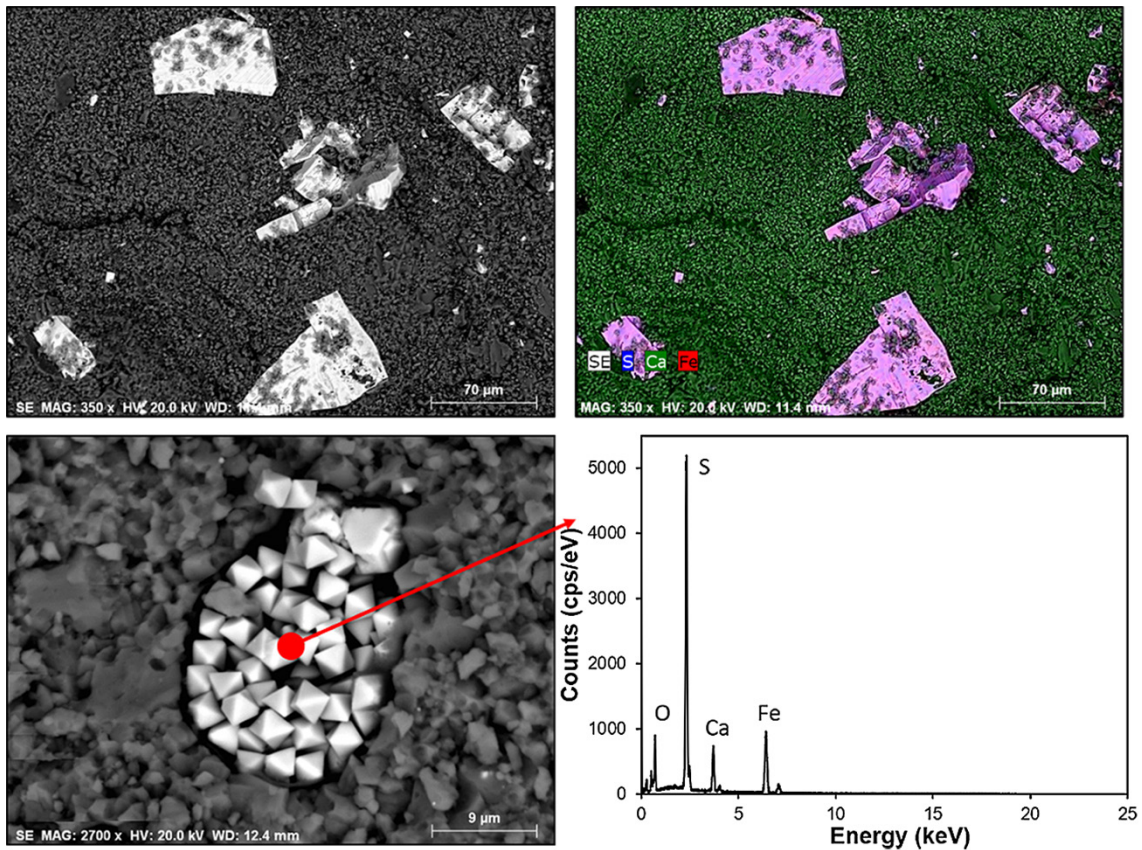


sem alteração (—) e com alteração (—).

Abreviaturas: g-gesso; b-birnessite; q-quartzo; c-calcite; p-pirite.

FIGURA 2

Presença de sulfuretos de ferro (pirite) na rocha



A formação destas estruturas está muito provavelmente relacionada com o processo de meteorização natural da pirite (Ritsema and Groenberg, 1993; Móricz, *et. al.*, 2012). Com base em dados geoquímicos e mineralógicos obtidos em estudos anteriores, o mecanismo de oxidação da pirite tem sido sugerido (Chen *et. al.*, 2014). Assim, quando exposta à água e na presença de oxigénio, a pirite poderá resultar na formação de ácido sulfúrico,

$H_2SO_4$  (eq1), que por sua vez reagirá com os carbonatos da própria rocha, resultando na formação de gesso (Móricz, *et. al.*, 2012; Chen *et. al.*, 2014), de acordo com a reação eq2:

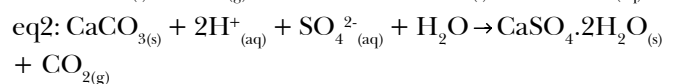
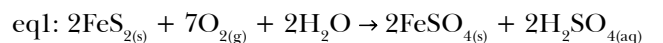


FIGURA 3

*Formação de sulfatos de cálcio (gesso) na superfície da rocha, resultantes da sua meteorização natural*

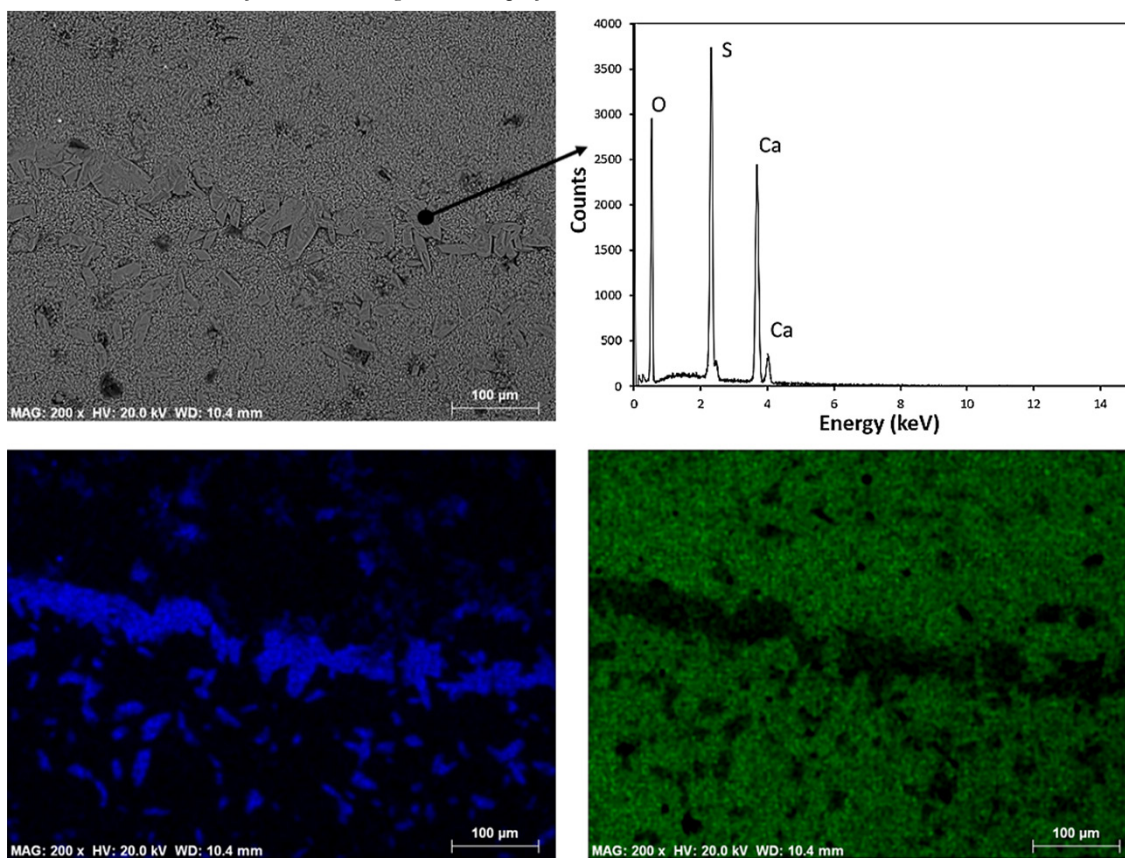
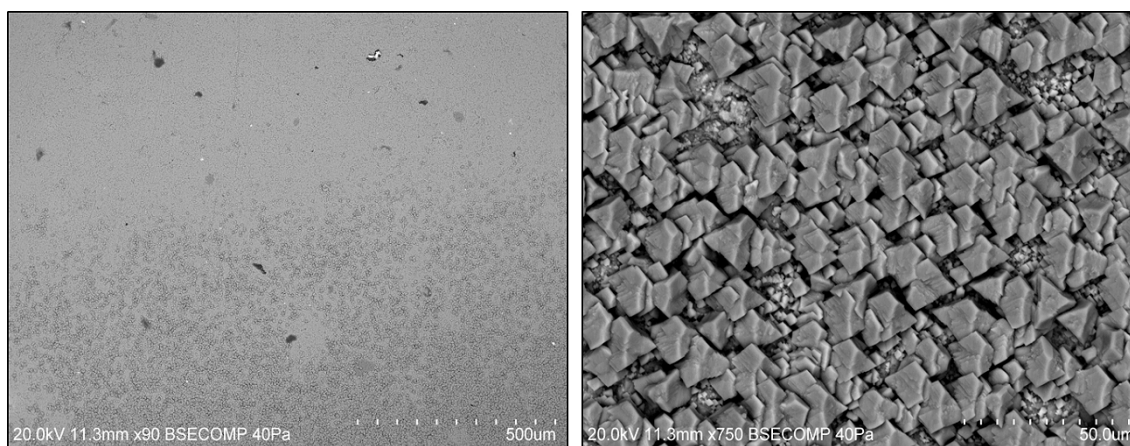


FIGURA 4

*Revestimento da superfície da rocha através da precipitação de compostos*



Metodologia ainda em desenvolvimento.

Os resultados obtidos demonstram que há uma alteração na mineralogia da rocha, provocada pela sua meteorização natural. Numa tentativa de evitar a oxidação natural da pirite e a consequente reação química entre o sulfato e o cálcio, têm-se realizado várias tentativas com o objetivo de revestir a superfície da rocha, de forma a minimizar

o contacto entre este mineral e a água. Deste modo, foi iniciado o processo de pré-tratamento da pedra através da indução da precipitação de alguns compostos na superfície da rocha (Fig. 4), estando ainda em curso o desenvolvimento desta metodologia.



## CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA DE ROCHAS ORNAMENTAIS

A caracterização petrográfica de rochas ornamentais faz-se segundo a norma europeia EN 12407, de 2007, elaborada pelo CEN/TC 246 “Natural Stones” cuja versão portuguesa foi traduzida pela CT 118 (CEVALOR), tendo sido homologada pelo Instituto Português da Qualidade segundo o termo de homologação n.º 386/2008, de 2008-11-07. Na aplicação da norma são ainda indispensáveis a consulta dos seguintes documentos: EN 12670 Natural Stone – Terminology e EN 12440 Natural Stone – Denomination criteria. No caso das ardósias o estudo petrográfico está definido na norma EN 12326-2. A norma 12407 foi atualizada em 2019 mas no essencial não sofre alterações. Não é nosso objectivo transpor estas normas para o presente texto, mas apenas transmitir o que, segundo a nossa experiência, nos parece mais importante. Para detalhes nos procedimentos e especificações de equipamentos, materiais e consumíveis, devem-se consultar as normas acima referidas.

Como refere a norma EN 12407 “a descrição petrográfica de uma pedra natural é importante não só com o objectivo de efetuar a sua classificação petrográfica, como também para evidenciar aspectos que influenciam o seu comportamento químico, físico e mecânico. De igual forma, poderá ser necessária a determinação da proveniência da pedra (por exemplo no caso da conservação e restauro de edifícios históricos ou monumentos). É assim essencial caracterizar as pedras naturais não só do ponto de vista dos seus componentes minerais e da sua textura ou estrutura, como também em termos de outras características como: cor, presença de veios, de fósseis, de discontinuidades, etc.”

Para uma identificação precisa, é fundamental que os provetes analisados sejam representativos da rocha em análise. Assim, a sua dimensão deve ser preferencial-

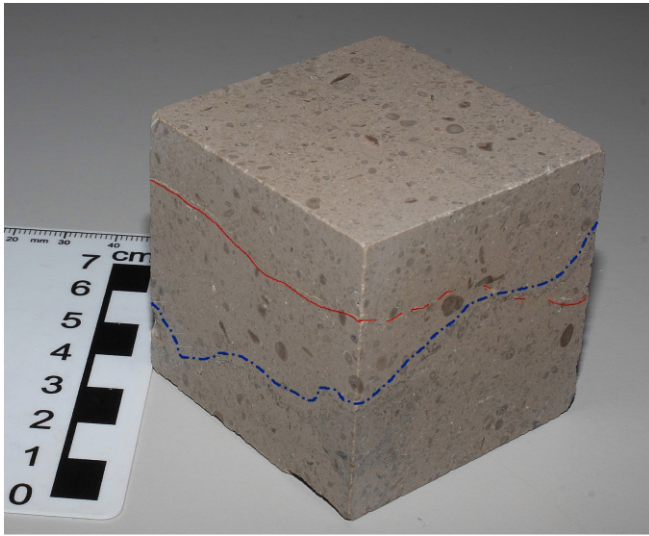
mente determinada em função da heterogeneidade e dimensão dos constituintes. Usualmente, e na maior parte dos casos, um cubo com 50mm de aresta e um paralelepípedo com 200x200x30mm (Figs. 5 e 6), permitem uma avaliação primária muito razoável. Casos excepcionais terão que ser avaliados pontualmente.

Numa primeira fase faz-se uma caracterização macroscópica com auxílio de lupas de mão ou lupas binoculares. O aumento de contraste facilita a identificação dos elementos constituintes e pode ser facilmente obtido molhando a amostra. Este método expedito também nos permite avaliar o aspeto que a rocha terá se o polimento for possível. Embora não esteja definido na norma, sempre que possível, deve fazer-se o polimento manual de três faces ortogonais de um provete cúbico com 50mm de aresta. Se não for expressamente solicitado, a recolha das amostras para análise não é da responsabilidade do laboratório que faz a caracterização. Assim, preferencialmente as amostras deveriam ser colhidas orientadas em relação a alguma anisotropia observada no terreno (bandado sedimentar, foliação, orientação preferencial dos cristais, lineação de estiramento/intersecção, etc.). Muitas propriedades mecânicas e os aspetos texturais (corte “a favor” ou “ao contra”) são fortemente controladas e condicionadas pelas direções de corte. Assim, o desempenho, enquanto rocha ornamental, pode ser comprometido se não se respeitar a estrutura (aspeto macroscópico) e a textura (aspeto microscópico) da mesma.

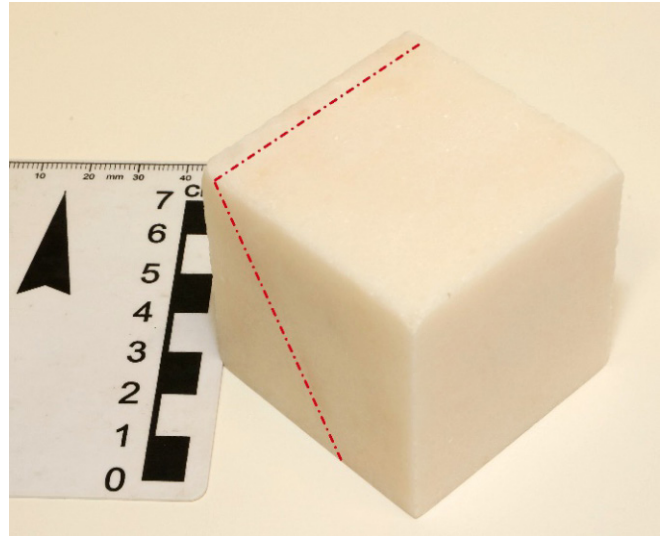
A caracterização petrográfica em amostra de mão inclui a indicação da cor, ou intervalo de cores, que a rocha apresenta, sendo aconselhável a utilização de uma carta de cores (*Rock Colour Chart*), estrutura, dimensão do grão, fraturas e sua abertura, existência de poros e cavidades assim como a natureza do seu preenchimento, referência ao estado de alteração e meteorização e indicação de quaisquer manchas daí resultantes, presença de microfósseis, presença de xenólitos e outras observações pertinentes que auxiliam na caracterização da rocha.

FIGURA 5

*Provete cúbico de Calcário Moleanos, com indicação do plano de estratificação, a vermelho, e superfície estilolítica, a azul*



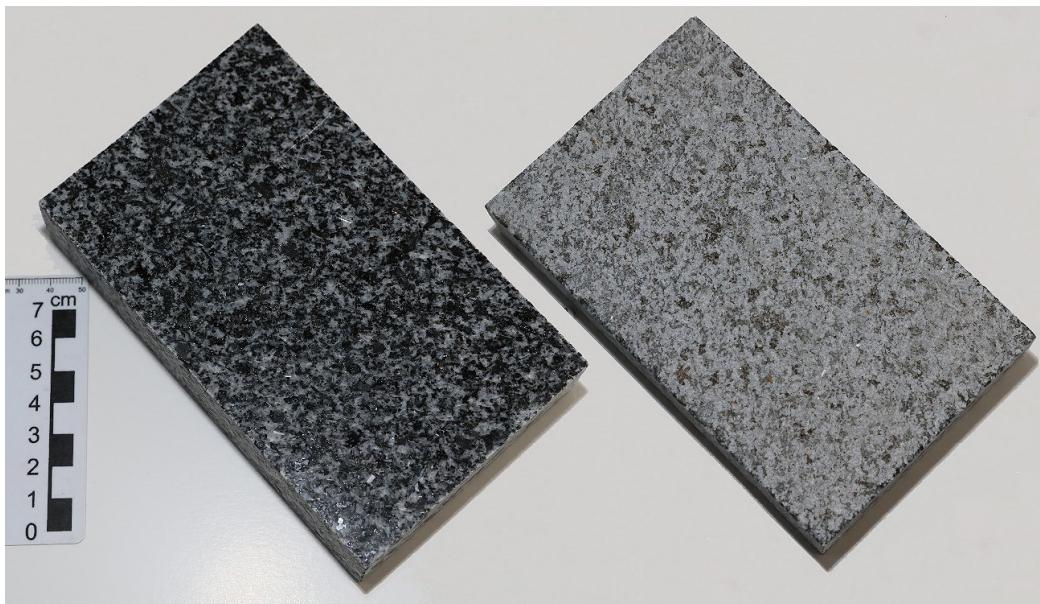
*Provete cúbico de mármore branco de Estremoz, com indicação do plano de orientação cristalográfica preferencial*



Neste caso as lâminas delgadas cujas imagens se representam adiante, foram realizadas segundo este plano e segundo um plano perpendicular que também contém o estiramento mineral.

FIGURA 6

*Provete paralelepípedico de diorito, isotrópico e homogêneo à escala da amostra de mão*



Representam-se as faces opostas, polida (à esquerda) e serrada (à direita).

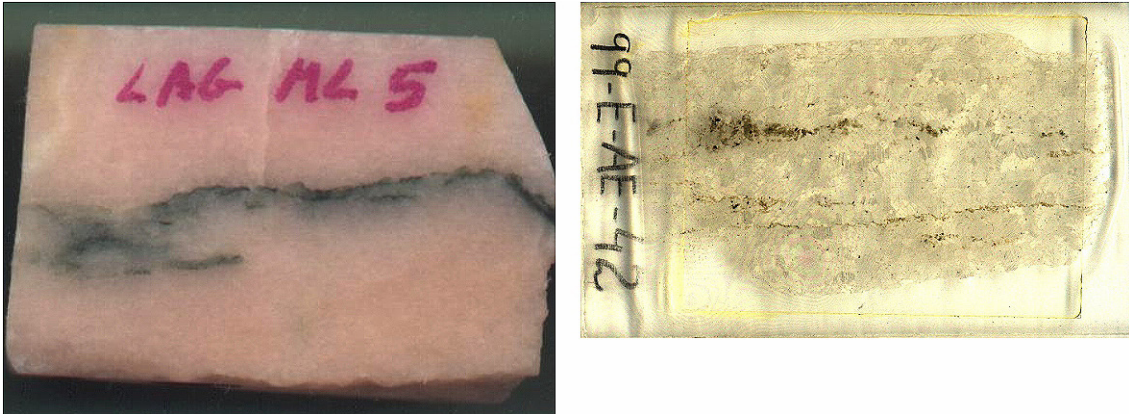
O passo seguinte consiste na análise ao microscópio petrográfico. Para tal, no mínimo e segundo os procedimentos descritos na norma, elaboram-se duas lâminas delgadas. Corta-se uma talisca da rocha que se cola numa lâmina de vidro com 44x28 mm, ou 75x50mm, se a textura for muito grosseira, posteriormente faz-se o desgaste até a rocha ficar com  $0,030 \pm 0,005\text{mm}$

(Fig. 7). Duas das lâminas são sempre feitas em seções ortogonais entre si de forma a controlar melhor eventuais anisotropias presentes na rocha. A norma EN 12407 também refere a necessidade de se prepararem seções polidas no caso de a rocha apresentar uma percentagem elevada de minerais opacos.



FIGURA 7

*Talisca e lâmina delgada de dois mármore de Estremoz*



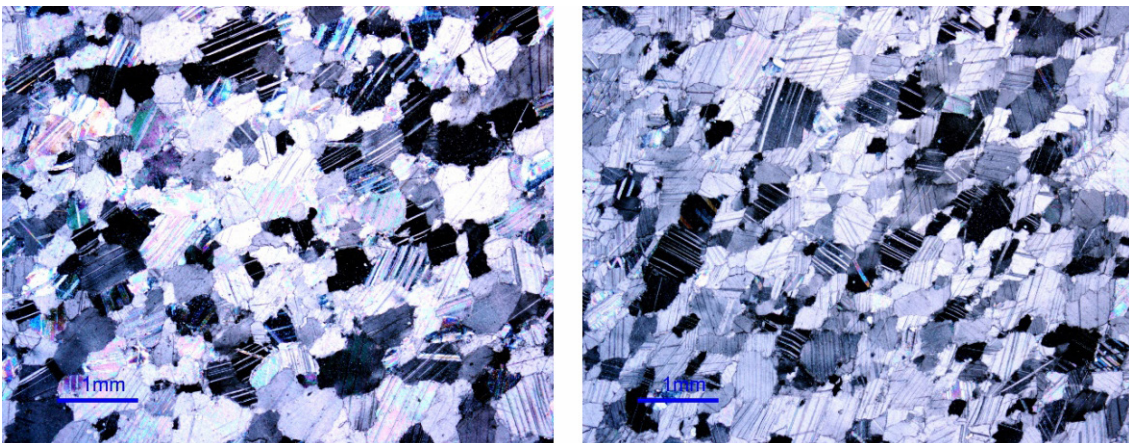
O campo de visão nas duas fotos é sensivelmente de 4 centímetros. Neste caso as amostras foram orientadas e as seções representadas são perpendiculares à orientação preferencial cristalográfica dos cristais de calcite.

A norma refere ainda que para assegurar que a classificação petrográfica seja objetiva, é essencial que a caracterização do material seja, tanto quanto possível, quantitativa. Deste modo, ao microscópio petrográfico faz-se uma estimativa ótica, *i.e.* através da contagem de pontos ou medição de áreas relativas ocupadas pelos diferentes elementos constituintes. No caso das rochas sedimentares consideram-se os elementos figurados e a matriz envolvente, no caso de rochas ígneas e metamórficas, avalia-se a percentagem relativa dos minerais presentes.

A descrição microscópica deve incluir informações sobre a estrutura e a partir daí indicar a que tipo de rochas, ígnea, sedimentar ou metamórfica, a rocha em análise pertence. Em seguida e em função da estrutura determinada, faz-se uma avaliação dos constituintes (minerais/grãos) quanto à natureza, dimensão, percentagem relativa de cada família identificada, hábito, forma, grau de calibração (nas rochas sedimentares), fronteira entre elementos constituintes, orientação (Fig. 8), indícios de meteorização e alteração.

FIGURA 8

*Dois lâminas delgadas, observadas em nicóis cruzados, da mesma rocha (mármore branco de Estremoz, referentes ao provete cúbico ilustrado na Fig. 5) obtidas em direções ortogonais*



À esquerda segundo a direção preferencial da rocha, “corte ao favor” (segundo esta orientação a rocha apresenta uma textura granoblástica de grão médio), e à direita segundo o corte “ao contra”. Nesta imagem é bem visível a orientação preferencial dos cristais de calcite que definem uma microxistosidade localmente conhecida por “corruíme”.

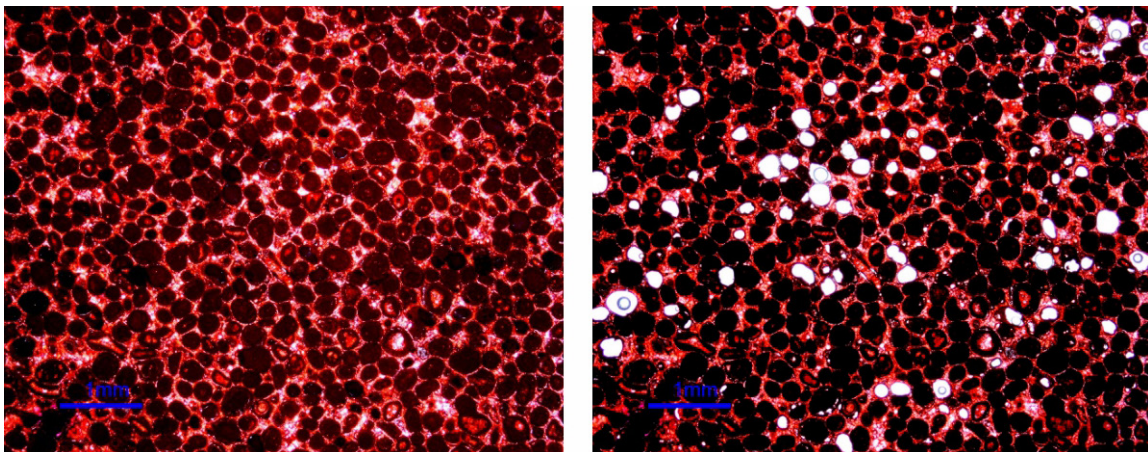
No caso das rochas vulcânicas e sedimentares, deve ser dada especial atenção à matriz que suporta os elementos figurados uma vez que o desempenho enquanto rocha ornamental está intrinsecamente relacionado com a mesma. Por exemplo, calcários esparíticos são frequentemente mais pulverulentos e porosos que os micríticos que se apresentam mais compactos e menos porosos; em contrapartida são mais propensos a apresentarem microfraturas e conseqüentemente são mais frágeis. Outras propriedades como a presença de descontinuidades, superfícies estilolíticas, fissuras e fraturas abertas, com e sem preenchimento, também devem ser referidas (Fig. 10).

Nos casos extremos em que a análise petrográfica, macro e microscópica, não permita classificar a rocha com rigor, podem ser utilizadas outras técnicas químicas ou difração de raios-X.

Ao responsável técnico cabe a redação e assinatura do relatório de ensaio referente à análise petrográfica. Este relatório deverá ser redigido segundo o estipulado pela norma e deve incluir todas as determinações que fundamentem a classificação científica proposta para a rocha.

FIGURA 9

*Dois imagens do mesmo campo de visão, em nicóis cruzados à esquerda e em nicóis paralelos, à direita, de uma lâmina delgada de calcário ooesparítico, preparada com solução da alizarina vermelha*



Esta preparação permite a identificação da calcite em relação aos outros carbonatos. Na imagem à direita todos os pontos brancos correspondem a espaços vazios deixados pela fragmentação da rocha. Este aspecto traduz-se nos vestígios pulverulentos que a rocha deixa ao tato e indicia elevada porosidade da mesma.

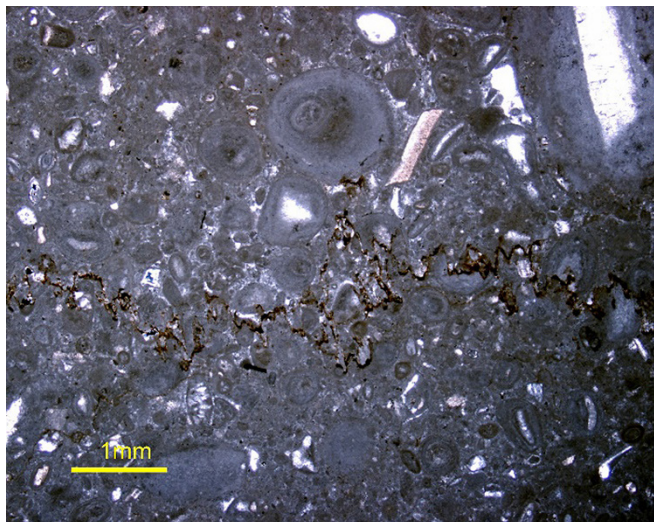
Cabe ao proprietário ceder os provetes e indicar um nome comercial para a rocha em análise. A nossa experiência diz-nos que, utilizando a tabela de classificação de Folk (1959, 1962) para calcários, rochas sedimentares carbonatadas com nomes comerciais distintos podem corresponder ao mesmo tipo petrográfico e, embora menos frequente mas também acontece que, provavelmente devido a variações naturais de fácies ou por amostragem seletiva e nem sempre representativa, a mesma designação comercial conduza a rochas com distinta classificação petrográ-

fica; *i.e.* oosparite/intrasparite/biosparite, neste caso o cimento/matriz será sempre idêntico mas a natureza dos elementos figurados varia. Em casos ambíguos, onde a estimativa da percentagem relativa dos elementos figurados, deixa dúvidas, é usual a proposta de nomes compostos, *i.e.* oobiosparite. Para um geólogo, isto é normal e pode ser constatado em afloramento através de uma variação lateral de fácies induzida por um processo sedimentar de calibração. As propriedades mecânicas da rocha não sofrem alterações significativas.



FIGURA 10

Lâmina delgada de um calcário micritico com uma superfície estilolítica sublinhada pelo depósito de minerais opacos, provavelmente óxidos de Fe e/ou argilas, resíduos insolúveis resultantes da dissolução da rocha sobre pressão litostática. Maioritariamente estes planos são subparalelos à estratificação da rocha



A observância das regras estipuladas nas normas é condição de credibilidade para a correta identificação das rochas ornamentais e permite a tradução para uma linguagem universal dos nomes comerciais atribuídos pelas empresas, permitindo deste modo aos prescritores uma avaliação mais independente quando escolhem a matéria-prima para as suas obras.

#### **Estudo de Pedra em Património construído: o calcário micritico *Pietra Cantone* (Sardenha, Itália)**

Os calcários, particularmente os do tipo biomícrite, são amplamente utilizados na construção de edifícios e monumentos históricos nos países mediterrânicos (*e.g.* Portugal, Espanha, Itália, Malta). Este facto resulta da sua disponibilidade como matéria-prima e a facilidade com que são trabalhados. O calcário biomicritico *Pietra Cantone* é especialmente importante na área do Mediterrâneo (Columbu *et al.* 2017) e, em particular, no sul da Sardenha (Itália). Este litótipo é frequentemente usado na cidade de Cagliari como silhares (“cantone” em italiano) para a construção de edifícios antigos e contemporâneos como a muralha da cidade, palácios do município, igrejas (Fig. 11a, b) e torres. Trata-se de uma rocha de idade miocénica, marinha, formada com uma coluna de água entre 60-80m (Cherchi 1974).

Para definir a composição mineralógica das rochas e as suas características petrográficas como o *fabric*, utilizou-se o microscópio ótico de luz polarizada. A

caracterização por microscopia ótica foi efetuada em lâminas delgadas polidas com 30 $\mu$ m de espessura. A caracterização de DRX em pó de rocha permite detetar fases minerais não identificáveis no microscópio de polarização, tais como produtos de alteração de rocha e argilas. Uma análise detalhada por microscópio eletrónico de varrimento com espectroscopia de raios-X (SEM-EDS) realizada nas lâminas delgadas e fornece dados composicionais por microanálise.

A rocha, caracterizada por microscopia ótica, mostra cerca 75% de micrite e 25% de cimento de esparrítico (Fig. 12a). Outros minerais estão presentes até 5% do volume e consistem em quartzo, feldspato-K e minerais opacos. Bioclastos de foraminíferos (*i.e.* Globigerinidae, Fig. 12b), crinoides, braquiópodes, briozoários estão dispostos aleatoriamente na matriz calcária (Lisci, 2014). A fauna fóssil consiste em organismos marinhos de água limpa e oxigenada com grau de salinidade normal, indicando um ambiente de deposição próximo da costa (Barroccu *et al.*, 1981). De acordo com a classificação de calcário Folk, esta rocha é considerada um biomícrito.

A difração de raios-X da rocha em pó confirma a presença de minerais como calcite, quartzo e feldspato-K já observados em OM e ainda illite (Sitzia, **em curso**).

FIGURA 11

*Monumentos usando Pietra Cantone*

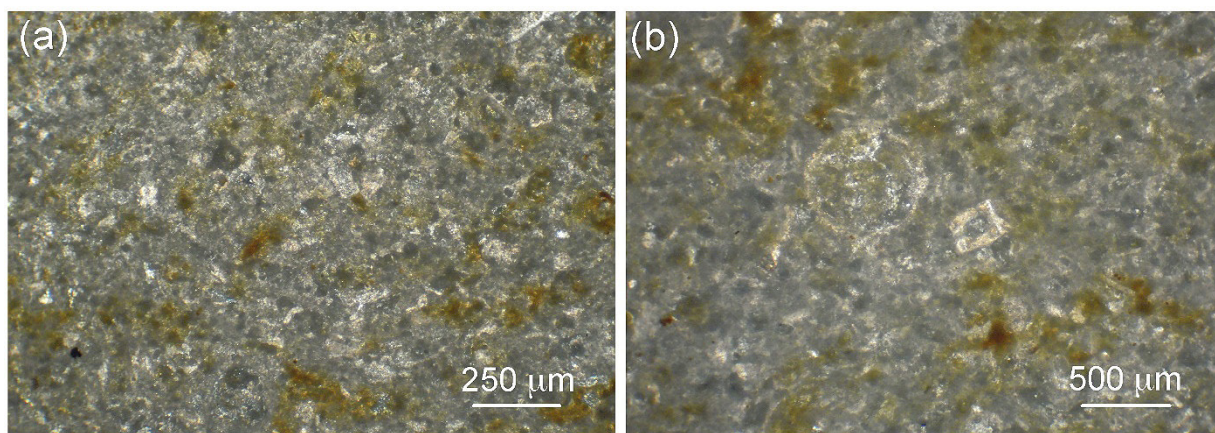


(a) Basílica de Santa Croce (Cagliari, Itália).

(b) Basílica de San Saturnino (Cagliari Itália).

FIGURA 12

*Lâmina delegada da Pietra Cantone (Nicóis cruzados)*



(a) Matriz micrítica e esparrite.

(b) Detalhe de bioclasto de Globigerinidae.

Nos biomicritos amostrados nos monumentos da cidade de Cagliari (*e.g.* Basílica de São Saturnino, São Pancrácio e Torre do Elefante), a difração de raios-X mostra a presença de fases minerais resultantes do processo de sulfatação da matriz carbonatada, por *External Sulphate Attack* (ESA). A ESA é causada pelo anião  $\text{SO}_4^{2-}$  das emissões antropogênicas (tráfego urbano) e de fontes naturais, como ambientes marinhos.

A alteração da rocha produz minerais da classe dos sulfatos, como Thenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e a Mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), frequentemente sob a forma de eflorescência (Fig. 13a), em ambientes específicos com elevada humidade e oscilações geralmente cíclicas da temperatura. As duas fases são solúveis e transformam-se uma na outra quando as condições termo-higrométricas se alteram. O volume destes dois minerais pode variar

em função da proporção de água na sua estrutura, produzindo pressões consideráveis, causando fraturas internas significativas, que podem comprometer a integridade da rocha (Columbu *et al.* 2019).

A alteração da rocha nestes casos consiste em eflorescência superficial, como mostrado na figura 13a, mas também em crostas negras (Fig. 13b), alveolização / pulverização (Fig. 13c) e colonização biológica (Fig. 13d) podem ocorrer. A alveolização / pulverização consiste na perda de detritos com tamanho de partícula  $10 < \phi < 100 \mu\text{m}$ . No biomicrito, o processo de sulfatação da matriz de carbonato também é visível pela observação em SEM-EDS (Fig. 14).

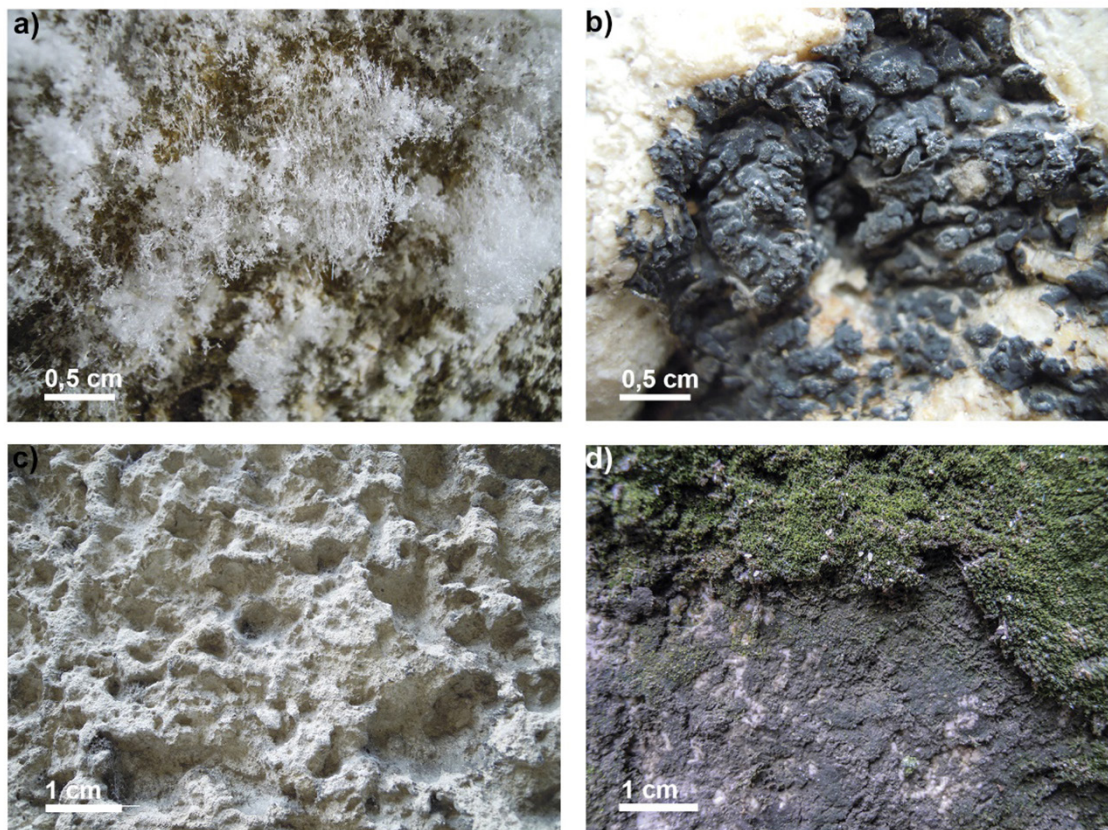
Uma fração da textura biomicrítica em lâmina delgada e previamente observada por microscopia ótica (Fig. 14a) foi mapeada por SEM-EDS (Fig. 14b). Neste caso, o SEM



provou ser uma técnica indispensável para identificar o início da sulfatação da rocha que não foi identificada com o microscópio ótico. Estes processos levam a mudanças

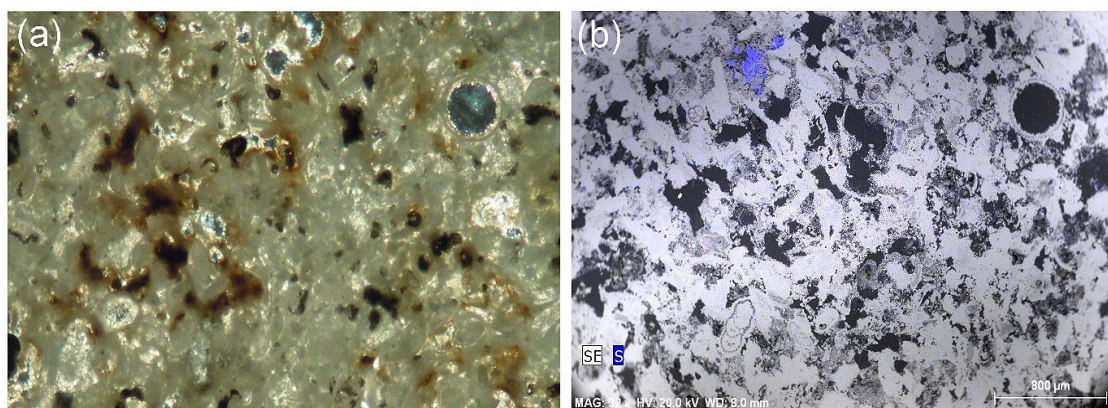
na mineralogia da rocha e consequente alteração *in-situ* das características físicas e mecânicas.

FIGURA 13



(a) Efflorescências numa parede da Basílica de San Saturnino (Cagliari, século XII d.C.), (b) crostas negras com gesso na torre San Pancrazio (Cagliari século XIII d.C.), (c) forte alveolização e pulverização das paredes em edifícios históricos da cidade de Cagliari, (d) exemplos de biodegradação de calcário devido à proliferação de organismos em uma superfície vertical.

FIGURA 14



(a) Microscopia ótica em luz polarizada de calcário biocritico. (b) calcário biocritico por SEM-EDS. A cor azul indica a presença de enxofre (S) devido a um processo superficial de sulfatação.



Assim, o calcário biomicritico, ou simplesmente biomicrito, denominado *Pietra Cantone*, apesar de sua disponibilidade e fácil trabalhabilidade, apresenta problemas de alteração relacionados com as suas características texturais, mineralógicas e geoquímicas apenas perceptíveis por técnicas difração de Raios-X e por microscopia ótica e eletrônica. Além disso, a pedra possui uma porosidade efetiva de 35%, o que favorece a absorção de grandes quantidades de soluções aquosas. Outras características, como alta higroscopicidade e baixa permeabilidade, devido aos grandes teores de argila, facilitam a retenção na pedra de soluções salinas prejudiciais. Além disso, a fração microcristalina carbonatada da matriz, tem uma forte apetência para reagir com os aniões sulfatados da atmosfera, especialmente em áreas citadinas, promovendo a formação de eflorescência e causando problemas, como pulverização e alveolização. Este fenómeno é particularmente nefasto em ambientes húmidos e/ou mal ventilados, típico da área de *Cagliari*, onde a humidade relativa média varia de 65% a 80%. Neste ambiente, os processos de alteração progridem rapidamente, envolvendo os blocos utilizados na construção de elementos estruturais dos edifícios. Assim, os mecanismos de meteorização estão relacionados com as características das rochas, a presença de aerossóis marinhos e a poluição citadina.

## CONCLUSÕES

A crescente competitividade de países como a China, o Brasil, a Turquia e outros no setor das Pedras Ornamentais aumenta a necessidade de países como a Itália, Portugal e a Espanha acrescentarem valor aos seus produtos.

Este aspeto está inegavelmente associado à capacidade de identificar e antecipar o comportamento futuro dos materiais. Considerando a natureza complexa e heterogénea dos materiais rochosos, o uso de técnicas de microscopia e microanálise é essencial. Só desta forma é possível perceber a natureza dos materiais e a forma como se alteram.

Este aspeto é importante em “obra” nova, onde alguns procedimentos devem seguir as normas vigentes. E em objetos de património, como património construído, onde a importância económica destes objetos é medida pelos impulsos turísticos que suscitam.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado por diversas entidades e projetos, nomeadamente pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), projetos UID/Multi/04449/2013 e UID/GEO/04683/2013, apoiado pelo FEDER e COMPETE 2020 com os projetos POCI-01-0145-FEDER-007649 e POCI-01-0145-FEDER-007690. As atividades experimentais são apoiadas pelos projetos INOVSTONE4.0 (POCI-01-0247-FEDER-024535) e *ColourStone* (ALT20-03-0145-FEDER-000017), financiados pelo FEDER, Portugal 2020 e Alentejo 2020.

Luís Dias agradece ainda à FCT pela bolsa de doutoramento (SFRH/BD/111498/2015) cofinanciada pelo Fundo Social Europeu (ESF) e fundos nacionais.

## REFERÊNCIAS

- BARROCCU G., CREPELLANI T., LOI A. (1981) - *Caratteristiche geologico-tecniche del sotto suolo dell'area urbana di Cagliari*. Riv. Ital. Geotec., 15:98-144.
- CHEN Y, LI J, CHEN L, HUA Z, HUANG L, LIU J, XU B, LIAO B and SHU W (2014) - *Biogeochemical processes governing natural pyrite oxidation and release of acid metalliferous drainage*. Environmental Science & Technology 48 (10): 5537-5545. DOI: 10.1021/es500154z;
- CHERCHI A. (1974) - *Appunti biostratigrafici sul Miocene della Sardegna* (Italia). In: Actes V congrès du Neog. Médit., Lyon.
- COLUMBU S., LISCI C., SITZIA F., BUCCELLATO G. (2017) - *Physical-mechanical consolidation and protection of Miocenic limestone used on Mediterranean historical monuments: the case study of Pietra Cantone* (southern Sardinia, Italy) Environ Earth Sci., 76:148.
- COLUMBU S., MARCHI M., MARTORELLI R., PALOMBA M., PINNA F., SITZIA F., TANZINI L., VIRDIS A. (2019) - *Architettura romanica e territorio. Indagini archeometriche sulle pietre e i marmi delle chiese della Sardegna in età giudicale: nuovi approcci per la loro caratterizzazione, valorizzazione e conservazione*. CUEC, Cagliari.
- DE LOS RIOS, A., & ASCASO, C. (2005) - *Contributions of in situ microscopy to the current understanding of stone biodeterioration*. International Microbiology, 8 (3), 181.
- DOMINGO, C., DE BUERGO, M. A., SÁNCHEZ-CORTÉS, S., FORT, R., GARCÍA-RAMOS, J. V., & GOMEZ-HERAS, M. (2008) - *Possibilities of monitoring the polymerization process of silicon-based water repellents and consolidants in stones through infrared and Raman spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 63(1), 5-12.
- EN 12326-2:2011. *Natural stone test methods*. Slate and stone for discontinuous roofing and external cladding. Methods of test for slate and carbonate slate.

- EN 12407:2007. *Natural stone test methods. Petrographic examination*
- EN 12407:2019. *Natural stone test methods. Petrographic examination*
- EN 12440:2017. *Natural stone test methods. Denomination criteria*
- EN 12670:2019. *Natural stone. Terminology*
- FOLK, R. L. (1959) - *Practical petrographic classification of limestones*. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bulletin K V43, pp 1-38.
- FOLK, R.L., (1962) - *Spectral subdivision of limestone types*, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 1, pp. 62–84.
- KOESTLER, R. J., CHAROLA, A. E., WYPYSKI, M., & LEE, J. J. (1985) - *Microbiologically induced deterioration of dolomitic and calcitic stone as viewed by scanning electron microscopy*. In Ve congrès international sur l'alteration et la conservation de la pierre. Actes. Vth international congress on deterioration and conservation of stone. Proceedings, lausanne, 25-27.9. 1985 (pp. 617-626).
- LISCI C. (2014) - *Physical and chemical analysis of "Pietra Cantone" of Cagliari: Importance of petrography applied to the protection of cultural heritage*. Bachelor degree in Geological Sciences, University of Cagliari (Italy).
- LOVETRO D., and MARTINI F. (2016) - *Mesolithic in Central-Southern Italy: Overview of lithic productions*. Quaternary International 423: 279-302. DOI: 10.1016/j.quaint.2015.12.043;
- MARSZALEK, M. (2008) - *Application of optical microscopy and scanning electron microscopy to the study of stone weathering: a Cracow case study*. International Journal of Architectural Heritage, 2(1), 83-92.
- MÓRIZ F, MÁDAI F., and WALDER IF. (2012) - *Pyrite oxidation under circumneutral pH conditions*. GeoScienceEngineering 1: 111-116. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90005-P;
- NP EN 12407:2008. *Métodos de ensaio para a pedra natural. Estudo petrográfico*.
- RANA A., KALLA P., VERMA HK., and MOHNOT JK. (2016) - *Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review*. Journal of Cleaner Production 135: 312-331. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.06.126;
- REEDY, CHANDRA L. (2008) - *Thin-section petrography of stone and ceramic cultural materials*. London: Archetype.
- RITSEMA C.J. and GROENENBERG J.E. (1993) - *Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil*. Soil Science Society of America Journal 57 (4): 968-976. DOI: 10.2136/sssaj1993.03615995005700040015x;
- SITZIA F. (em curso) *Decay monitoring and conservation of Sardinia monumental heritage by geochemical, petro-physical and micro-photogrammetric characterization of stone surfaces*. PhD thesis in Earth and Environmental Sciences and Technologies. University of Cagliari (Italy).