

Identificación de taumasita asociada a la restauración de la Iglesia de San Andrés de Calatayud (Zaragoza). Condiciones de formación y de preparación de las muestras

*Thaumasite identification at the restoration materials of the San Andrés church of Calatayud (Zaragoza, Spain).
Mineral formation conditions and sampling preparation*

Pedro Luis López Julián¹, Daniel Orte Ruiz¹, Juan Ramis Gual², José Ángel Pérez Benedicto¹ y Óscar Pueyo Anchuela³

¹ Escuela Universitaria Politécnica de La Almunia – C/ Mayor, s/n – 50.100 – La Almunia de Doña Godina. pllopez@unizar.es, daniorte81@gmail.com, joanpebe@unizar.es

² CEMEX España – C/ Afueras, s/n – 50.260 – Morata de Jalón. juan.ramis@cemex.com

³ Centro UNED de Calatayud. Av. San Juan el Real, 1, 50300 Calatayud, Zaragoza. opueyo@calatayud.uned.es

ABSTRACT

This study, achieved at the underground of the baptismal chapel of the San Andrés church (Calatayud), has permitted to identify that the observed convex deformations appearing after its restoration are due to the formation of thaumasite. The formation of this complex salt requires carbonate, sulphate, silicate and calcium supply, a temperature below 15°C and a high humidity environment. These factors have produced the crystallization of thaumasite that has led to the mortar deterioration and the appearing of expansive processes two years after the chapel restoration. The thaumasite identification has been carried out by X-ray diffractometry and SEM on samples naturally dried at ambient temperature. Moreover, it has been observed that the lab routine with an 80°C oven interferes in the mineralogical characterization because it practically destroys thaumasite decomposing it in simpler salts. The presence of thaumasite in the mortars employed for the restoration, in this case sulfate-resistant, confirms the interest in the previous constructive and geological environment analyses for the design of the restoration used materials.

Key-words: thaumasite, expansivity, sulfate, restoration, deterioration.

RESUMEN

El estudio realizado en el subsuelo de la capilla bautismal de la Iglesia de San Andrés (Calatayud) ha permitido comprobar que las deformaciones convexas observadas en la solera tras su restauración se han debido a la formación de taumasita. La cristalización de esta sal compleja necesita del aporte de carbonatos, sulfatos, silicatos y calcio, en un ambiente de elevada humedad y a temperaturas por debajo de 15 °C. Todos estos factores han dado lugar a la formación de esta sal, con el consiguiente deterioro de los morteros de restauración y la manifestación del fenómeno expansivo en un plazo de unos dos años tras la intervención. La identificación de taumasita se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, sobre muestras desecadas al aire y a temperatura ambiente. Se ha comprobado además que el secado previo de las muestras en estufa a 80 °C interfiere en la determinación mineralógica de taumasita, haciéndola desaparecer prácticamente por completo por transformación en otras sales más simples. La presencia de taumasita en los morteros de restauración aquí empleados, elaborados con cementos resistentes a los sulfatos, confirma la importancia del control previo de las condiciones ambientales y constructivas de los materiales a emplear en actuaciones de restauración monumental.

Palabras clave: taumasita, expansividad, sulfatos, restauración, deterioros.

Geogaceta, 66 (2019), 127-130
ISSN (versión impresa): 0213683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 1 de febrero de 2019
Revisión: 25 de abril de 2019
Aceptación: 24 de mayo de 2019

Introducción

Los procesos de deterioro de elementos constructivos de hormigón por cristalización de sulfatos se conocen ya desde finales del siglo XIX (Candlot, 1890). El mineral más común asociado a estos mecanismos de alteración es la etringita (sulfoaluminato de calcio hidratado), que se forma por interacción de los aluminatos del cemento Portland con sulfatos presentes en

el medio o bien incorporados como aditivos al propio hormigón. La principal estrategia para evitar este ataque es el uso de formulaciones de cemento Portland con bajo contenido en aluminatos (cemento resistente a los sulfatos), lo que limita la formación de esta sal expansiva cuya precipitación suele producir deterioros estructurales de diferentes intensidades.

Existe otro mineral implicado en el deterioro de hormigones y que aparece in-

cluso cuando se emplea cemento resistente a los sulfatos. Se trata de la taumasita, sal compleja cuya fórmula estequiométrica es $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Crammond, 2003; Irassar *et al.*, 2005). La aparición de este mineral se asocia a degradación de hormigones y morteros, particularmente cuando las estructuras elaboradas con estos materiales constructivos se encuentran enterradas o en contacto directo con el sus-



Fig. 1.- A) Aspecto general de la Capilla Bautismal tras su restauración. B) Detalle de la zona de solera afectada por expansión desde el subsuelo. C) Perfil de la zona excavada para tomar las muestras analizadas en el presente trabajo. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- A) General aspect of the baptismal chapel after its restoration. B) Detail of the pavement affected by expansive processes from the subsoil. C) Excavation profile where samples were obtained. See color figure in the web.

trato y sometidas a condiciones frías (con temperaturas por debajo de 15 °C), de elevada humedad y con presencia en el medio de iones carbonato y sulfato (Torres *et al.*, 2004). Las reacciones de los sulfatos y carbonatos con los constituyentes silicatados del cemento dan lugar a la formación de taumasita, con el consiguiente deterioro que provoca tanto el carácter expansivo de esta sal como la desintegración, a velocidad lenta, de los productos del fraguado del cemento (Izquierdo *et al.*, 2016).

La primera vez que este mineral fue detectado en un hormigón afectado por deterioros se debe a Erlin y Stark (1965), y desde entonces el estudio de diferentes casos de deterioros constructivos ha dado lugar a un importante número de investigaciones acerca de sus mecanismos de formación (véase por ejemplo Bensted, 1999; Skaropoulou *et al.*, 2012; Nielsen *et al.*, 2014; Rahman y Bassuoni, 2014). Merecen especial atención los estudios que han intentado reproducir en laboratorio sus condiciones de formación (por ejemplo, Blanco-Varela *et al.*, 2006). A pesar de todo ello, las diferentes variables involucradas en su formación hacen que todavía no haya

un modelo definido que permita prever y evitar la aparición de este tipo de afecciones constructivas.

En este trabajo se presentan y discuten los resultados obtenidos tras el análisis de muestras de morteros utilizadas en la rehabilitación de la Iglesia Parroquial de San Andrés (Calatayud; Zaragoza), templo mudéjar construido entre los siglos XIV y XVI, y en el que se realizaron varias intervenciones de restauración, la más reciente, la llevada a cabo en su Capilla Bautismal en 2014 (López Julián *et al.*, 2018). Dos años después de dicha intervención, la solera de la capilla mostraba evidentes deformaciones convexas (Figs. 1A y B), que han producido un abombamiento del pavimento con un

desplazamiento vertical de hasta 5 cm. La necesidad de conocer el origen de este deterioro constructivo asociado a la propia restauración motivó el presente trabajo. El conocimiento del uso en la restauración de cemento resistente a los sulfatos dirigió el estudio hacia la hipótesis más probable de que dichos deterioros pudieran deberse a la formación de taumasita.

Metodología

Para el muestreo del sustrato de la capilla se procedió al levantamiento del pavimento superficial de barro cocido, bajo el cual apareció una capa de mortero compacto y con estructura laminada, de unos 8 cm de espesor, apoyada a su vez sobre una capa de mortero disgregado y muy húmedo. Bajo este nivel, a partir de una profundidad de unos 16 cm, apareció un nivel compuesto por fragmentos de yeso de gran calibre (conocidos en construcción tradicional como "yesones") y mortero de cal, que constituían la cimentación del edificio (Fig. 1C).

Se recogió una muestra en el mortero compacto (M-1) y dos más en el tramo de morteros disgregados situado bajo aquel y a diferentes profundidades (M-2 y M-3). Todas las muestras fueron sometidas a análisis mineralógico mediante difracción de rayos X en el laboratorio de la empresa CEMEX en Morata de Jalón, con un equipo D4 Endeavor de BRUKER. El análisis se realizó con un voltaje de 35 kV y una intensidad de 45 mA con un detector LynxEye. Para la cuantificación de fases se utilizó el programa TOPAS3 que utiliza el método Rietveld (1969), incorporando la base de datos PDF-2, del *International Centre for Diffraction Data*. Los análisis se realizaron tanto a las muestras obtenidas tras desecación en ambiente natural como a aquellas sometidas a desecación en estufa a 80 °C durante 24 horas. Este doble análisis se realizó para comprobar si el tratamiento convencional de preparación de laboratorio podía tener incidencia en los resultados de los análisis.

| MUESTRA | % Portlandita | % Calcita | % Cuarzo | % Yeso | % Taumasita | % Bassanita |
|---------|---------------|-----------|----------|--------|-------------|-------------|
| M-1 | 5 (5) | 38 (44) | 21 (25) | 11 (2) | 21 (0) | 4 (24) |
| M-2 | 4 (6) | 25 (36) | 18 (25) | 13 (3) | 37 (0) | 2 (30) |
| M-3 | 6 (6) | 27 (22) | 7 (7) | 55 (3) | 4 (0) | 0 (62) |

Tabla I.- Composición mineralógica en porcentaje de las muestras recogidas y desecadas a temperatura ambiente, determinada por difracción de rayos X. Los valores indicados entre paréntesis corresponden a la determinación realizada sobre las mismas muestras, pero esta vez desecadas previamente en estufa a 80 °C durante 24 horas.

Table I. Mineralogical composition obtained from X-ray diffractometry from the obtained dried at natural environment (results in percentage). The indicated values between brackets are from the obtained results at the same samples submitted to the lab oven with 80°C during 24 h.

Las muestras fueron sometidas también a observación mediante microscopio electrónico de barrido, en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza, mediante un equipo JEOL SJM 6400. Este equipo, además de la observación a gran aumento, permite realizar determinaciones químicas cualitativas gracias a un sistema computerizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments.

Resultados

El análisis mineralógico por difracción de rayos X de las muestras recogidas y desecadas a temperatura ambiente se presenta en la tabla I.

Los resultados se presentan considerando solo las fases mineralógicas seleccionadas, por lo que sus porcentajes suman el 100% para cada uno de los casos. De esta manera, los valores de la tabla no reflejan cuantitativamente la presencia de las fases minerales, pero sí sus proporciones relativas. Se han descartado las fases minerales procedentes del fraguado del *clinker* (exceptuando la portlandita, hidróxido de calcio), cuya complejidad habría dificultado la apreciación de los resultados obtenidos. En la tabla se observa que la taumasita está presente en todas las muestras recogidas, tanto en la más superficial y que mostraba un aspecto más compacto (M-1), como en el resto. La segunda muestra (M-2), más profunda, presenta una mayor proporción de taumasita y el mortero aparece con un importante grado de disgregación y un apreciable contenido en humedad. En la muestra recogida a mayor profundidad, la presencia relativa de taumasita es inferior, pero el elevado contenido en yeso indica la presencia de una mezcla de mortero con el material empleado en la cimentación histórica de yeso y mortero de cal.

En la tabla I se incluyen también las proporciones obtenidas para las sales sulfatadas de las muestras analizadas, pero que habían sido previamente sometidas a desecación en estufa a 80 °C durante 24 h.

La observación mediante microscopio electrónico permitió identificar visualmente la taumasita en las muestras donde su proporción mineralógica era más abundante. Así, la figura 2 presenta varias imágenes tomadas durante la sesión de análisis sobre las muestras M-1 y M-2. En todas ellas se observan unos cristales prismáticos de base hexagonal, con longitudes de hasta 12 mi-

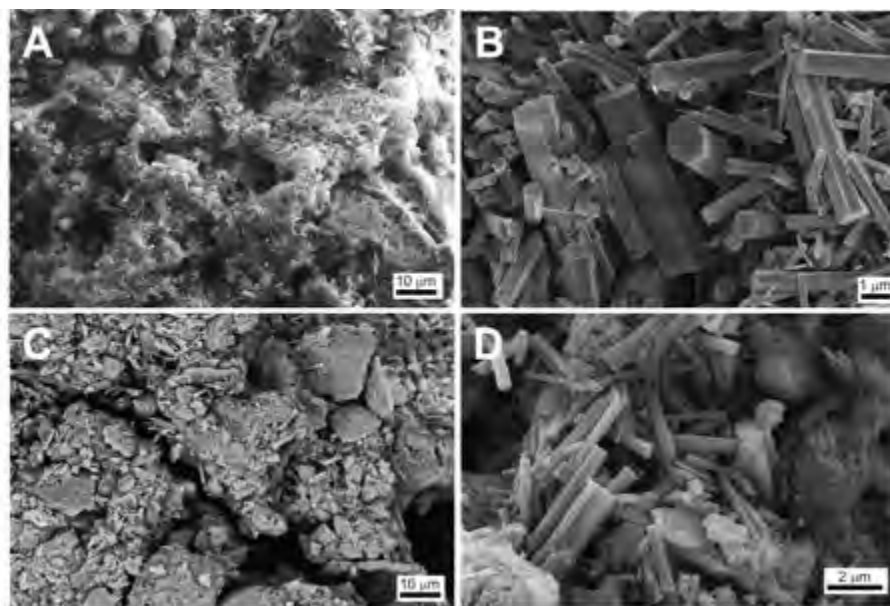


Fig. 2.- Fotografías realizadas mediante microscopio electrónico de barrido (SEM). A) Aspecto general de la muestra M-2. B) Detalle a mayor aumento de la muestra M-2, donde se observa la morfología de los cristales prismáticos de base hexagonal de taumasita. C) Aspecto general de la muestra M-3. D) Detalle a mayor aumento de la muestra M-3, en una zona con abundantes cristales de taumasita.

Fig. 2.- SEM photographs. A) General aspect from M-2 sample. B) Detail at higher resolution from sample M-2 where the prismatic habit with hexagonal base of thaumasite can be identified. C. General aspect of M-3 sample. D) Detail from M-3 where a high cluster of thaumasite crystals can be identified.

cras y dimensiones transversales que raramente superan 1 micra. Aunque este hábito cristalino puede corresponder tanto a taumasita como a etringita, el análisis elemental cualitativo muestra una composición con Ca, Si, S, C y O (sin Al), compatible con la fórmula estequiométrica de la primera.

Discusión

Los resultados obtenidos han permitido confirmar la hipótesis de partida sobre la presencia de taumasita en las muestras analizadas. Esto supone que, probablemente, la deformación convexa que afectaba a la solera de la capilla bautismal esté asociada a la cristalización de esta sal sulfatada expansiva. La utilización de cementos resistentes a los sulfatos permitía excluir la formación de etringita como sal causante del deterioro.

Las muestras que aparecían más disgregadas son las que presentan el mayor contenido en taumasita. El muestreo, además, permitió identificar que no se trataba de un mortero cohesionado, como cabía esperar, sino uno muy disgregable y con un contenido muy elevado en humedad.

Este material se aportó durante la restauración y se localiza, en la zona de muestreo, en contacto con el sustrato que constituye el cimiento histórico del monumento, el cual está elaborado con materia-

les tradicionales de naturaleza yesífera y carbonatada. La muestra M-3 (más profunda), por las características químicas y mineralógicas identificadas, se interpreta como una mezcla entre el mortero de restauración y el sustrato constructivo previo, debido al elevado contenido en yeso.

La cristalización de taumasita requiere de unas condiciones concretas de formación que deben producirse de forma simultánea. El condicionante básico es la disponibilidad de los elementos químicos que la conforman, de manera que es inevitable considerar la presencia necesaria de un aporte de silicatos, carbonatos, sulfatos y calcio, en un medio con abundante humedad (o agua circulante) y a una temperatura baja, preferentemente por debajo de 15 °C (Torres *et al.*, 2004), a lo largo de un periodo prolongado de tiempo, del orden de meses a años.

En este caso concreto, los silicatos provienen de los productos de hidratación del cemento Portland y de los áridos utilizados en el mortero de restauración; los carbonatos provendrían de los áridos y de los morteros de cal utilizados en la construcción de la cimentación previa; los sulfatos, de la cimentación previa; y, finalmente, el calcio provendría de diversas fuentes relacionadas con los áridos del mortero de restauración, los productos de hidratación del cemento como la portlandita y de morteros previos utilizados.

Las condiciones de elevada humedad se constatan tanto por el aspecto de las muestras en el momento de muestreo (el secado de las mismas a temperatura ambiente requirió 2 meses en laboratorio), como también en la identificación en la capilla de la salinización tanto de la solera como de los paramentos por ascensos capilares desde el subsuelo.

Finalmente, el factor térmico es otro de los condicionantes que también se cumple en la zona. La temperatura media anual del aire en la ciudad de Calatayud se sitúa en torno a 13 °C, lo que permite considerar que el subsuelo donde se han recogido las muestras se encontrará a temperaturas inferiores a 15 °C durante al menos un número significativo de meses al año.

La temperatura influye como factor limitante y también como catalizador de la reacción. Así, por encima de 15 °C la reacción de formación de taumasita se ve muy ralentizada o prácticamente imposibilitada (Department of Environment, Transport and the Regions, 1999), y su velocidad se incrementa conforme desciende la temperatura por debajo de ese umbral térmico. En el otro extremo, la exposición a temperaturas elevadas provoca la descomposición de la taumasita, como se identificó al desecar las muestras en laboratorio a 80 °C, donde se observó una aparente desaparición de taumasita con un incremento paralelo en sulfato cálcico en su forma hemihidratada (bassanita). El tratamiento a 80 °C produjo también la práctica desaparición del yeso en las muestras por transformación a bassanita, debido también a la desecación en dichas condiciones térmicas.

Esto produce que en unas condiciones de análisis diferentes su identificación no hubiera sido posible, lo que indica que es necesario un especial cuidado en la preparación de las muestras para este tipo de determinaciones cuando se sospecha la presencia de esta fase mineral.

La manifestación de los efectos de la cristalización de taumasita se ajusta a los patrones temporales registrados en estudios experimentales. Así, las deformaciones convexas en las soleras se identificaron visualmente en este caso en un plazo de unos seis meses a partir de la intervención, y las afecciones se han mantenido activas a partir de ese momento. Este aspecto supone que se trata de un proceso activo y del cual no se conocen las repercusiones que puede seguir generando a la estructura construc-

tiva. El presente trabajo representa los resultados de caracterización inicial del proceso y definición del origen de la problemática existente. En este momento, se están realizando una serie de actuaciones encaminadas a una definición más precisa del fenómeno observado. A partir del registro continuo de la temperatura del subsuelo en la zona donde se han constatado los deterioros y la realización de ensayos de laboratorio, se pretenden identificar los factores que han intervenido en el caso de estudio, su importancia relativa y cuáles serían los factores limitantes más fácilmente controlables. En especial, se está valorando la incidencia de la mineralogía de los áridos del mortero utilizados en la restauración.

En relación a este último punto, el objetivo de las investigaciones que se están llevando a cabo es la determinación de las formulaciones óptimas de los materiales de restauración (tipo de cemento o composición de los áridos) a utilizar en condiciones geológicas como las aquí encontradas, donde la presencia de yeso en el subsuelo y una elevada humedad son factores condicionantes para la precipitación de taumasita, con las consiguientes afecciones al patrimonio.

Conclusiones

El estudio detallado de los materiales constructivos empleados en la restauración de la capilla bautismal de la Iglesia de San Andrés (Calatayud) ha permitido identificar la presencia de taumasita en los morteros de cemento Portland empleados en dicha actuación. Este mineral es el responsable de las deformaciones convexas aparecidas en la solera después de dicha restauración, a pesar de haberse empleado cemento resistente a los sulfatos.

En este caso los deterioros han aparecido al concurrir todos los factores necesarios para su formación, tanto los de tipo composicional (presencia de calcio, silicatos, sulfatos y carbonatos procedentes tanto de los propios morteros como del sustrato preexistente) como los relativos a las condiciones ambientales.

Los resultados aquí obtenidos destacan la importancia de una adecuada caracterización geológica del sustrato sobre el que se va a actuar en los proyectos de restauración, para poder prever procesos como el aquí detectado. Los trabajos futuros se dirigen hacia la valoración experi-

mental de los materiales más adecuados para evitar la formación de taumasita en sustratos donde ya existen estos factores condicionantes.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la empresa CEMEX las facilidades para la utilización de su equipo de identificación por difracción de rayos X. Igualmente quieren agradecer las sugerencias de los revisores y del editor, que han contribuido en gran medida a mejorar la calidad del presente documento.

Referencias

- Bensted, J. (1999). *Cement and Concrete Composites* 21 (2), 117-121.
- Blanco-Varela, M.T., Aguilera, J. y Martínez-Ramírez, S. (2006). *Cement and Concrete Research* 36, 707-715.
- Candlot, E. (1890). *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale* 89, 685-716.
- Crammond, N. (2003). *Cement and Concrete Composites* 25 (8), 809-818.
- Department of Environment, Transport and the Regions (1999). *Report on the thaumasite form of sulphate attack: risks, diagnosis, remedial works and guidance on new constructions*. DETR, UK.
- Erlin, B. y Stark, D.C. (1965). *Highway Research Record* 113, 108-113.
- Irrassar, E.F., Bonavetti, V.L., Trezza, M. y González, M. (2005). *Cement and Concrete Composites* 27 (1), 77-84.
- Izquierdo, S., Díaz, J., Mejía de Gutiérrez, R. y Torres, J. (2016). *Revista Ingeniería de Construcción* 31 (3), 183-190.
- López Julián, P.L., Orte Ruiz, D., Pérez Benedicto, J.A. y Alegre Arbués, J.F. (2018). En: *CON-TART 2018, La Convención de la Edificación*. Comunicaciones, 676-684.
- Nielsen, P., Nicolai, S., Darimont, A. y Kestemont, X. (2014). *Cement and Concrete Composites* 53, 115-126.
- Rahman, M.M. y Bassuoni, M.T. (2014). *Construction and Building Materials* 73, 652-662.
- Rietveld, H.M. (1969). *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71.
- Skaropoulou, A., Kakali, G. y Tsivilis, S. (2012). *Construction and Building Materials* 36, 527-533.
- Torres, S.M., Kirk, C.A., Lynsdale, C.J., Swamy, R.N. y Sharp, J.H. (2004). *Cement and Concrete Research* 34, 1297-1305.