

USO POTENCIAL DE ROCAS SEDIMENTARIAS OPALINAS DE SALAMANCA EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

F. MADRUGA¹, M. T. MARTÍN-PATINO², J. SAAVEDRA³,
M. P. DE LUXAN⁴ Y M. I. SÁNCHEZ⁴

RESUMEN.- En el borde SW de la Cuenca del Duero (Meseta Central Española) hay importantes masas opalinas constituídas por rocas sedimentarias silicificadas que pueden ser activas con cal (reacción puzzolánica). Estas sustancias opalinas contienen sílice bajo diversas formas, con diferente reactividad respecto a la cal. El estudio de mezclas diferentes de roca opalina/cal a diferentes edades indica que el ópalo-A es el más activo, originando inicialmente silicatos mal cristalizados de baja relación Ca/Si que evolucionan luego a tobermorita durante el proceso de endurecimiento. Se propone un mecanismo de reacción para este proceso.

Dado que rocas análogas a las consideradas se han citado en otras partes del mundo deficitarias en materiales puzzolánicos, sin que se tenga noticia de que hayan sido explotadas como materiales para la construcción, este estudio puede ser de utilidad muy general.

SUMMARY.- On the SW border of the Duero basin (Central Plateau of Spain) there are important opaline masses formed of silicified sedimentary rocks that can become activated by addition of lime (puzzolanic reaction). These opaline substances contain silica in different forms, with a different reaction to the presence of lime. Study of opaline rock/lime mixtures of several ages shows that opal-A is the most active, initially originating poorly crystallized

1. Servicio Territorial de Medio Ambiente de la Junta de Castilla y León, Villar y Macías, 1, 37002 Salamanca.

2. CSIC-Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma, Cantoblanco, 28049 Madrid.

3. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología del CSIC, Apartado 257, 37071 Salamanca.

4. Instituto "Eduardo Torroja", CSIC, Apartado 19002, 28080 Madrid.

silicates with a low Ca/Si reaction that later evolve to tobermorite during the hardening process. A reaction mechanism for this process is proposed.

Since rocks similar to those considered are well known without they have been used as construction materials, the present study could be of general interest.

PALABRAS CLAVE: Reactividad opalina, C-S-H, Endurecimiento, Mecanismo cinético.

INTRODUCCIÓN

Las rocas opalinas estudiadas, verdaderas silcretas, aparecen en superficies de extensión variable, con espesores que pueden fluctuar considerablemente. Este material apenas se ha utilizado previamente en Salamanca, salvo como sillería ocasional.

Madruga (1980, datos no publicados) encontró que este tipo de roca, pulverizada, reacciona con cal y el producto resultante tiene una resistencia mecánica apreciable (puede sobrepasar los 10 N/mm² a 90 días), por lo que su uso en construcción es, en principio, viable (Luxán et al., 1988).

Las resistencias a compresión obtenidas con las muestras estudiadas están en el intervalo 5.5-13,3 N/mm² (Madruga, 1991), mientras que una puzzolana de buena calidad presenta valores entre 7 y 10 N/mm².

En este trabajo se ha buscado investigar la reacción de los diversos componentes de esta material opalino con cal, en mezclas con diferentes proporciones de ambos, estudiadas a diferentes tiempos. Los resultados se han interpretado y utilizado para establecer un mecanismo de endurecimiento, fundamento de su uso potencial como puzzolana.

RASGOS GEOLÓGICOS

El aspecto en el terreno de las rocas opalinas corresponde al de un relieve suave, con superficies planas, constituídas por los niveles silicificados, que destacan en el paisaje, fig. 1A. Un rasgo frecuente de estas rocas son las concrecciones ferruginosas debidas a las oscilaciones de la tabla de agua y fenómenos redox, fig. 1B. Al microscopio, son comunes texturas globulares, fig. 1C, y tubulares, fig. 1D, con abundantes bioturbaciones.

Tales niveles silicificados se originaron por la meteorización de rocas endógenas bajo un clima húmedo y cálido en áreas topográficamente más altas y alejadas de las zonas actualmente opalinizadas; las aguas de drenaje, cargadas de sílice, a

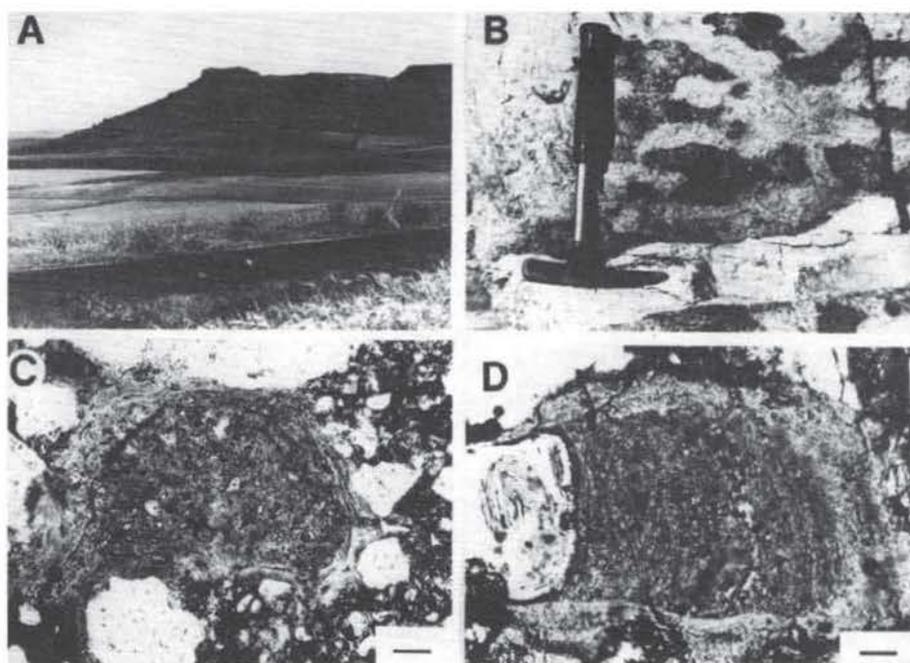


Fig. 1. A, Aspecto general en el terreno de los niveles silicificados (inmediaciones de Salamanca). B, concreciones ferruginosas debidas a la variación de la tabla de agua, en los niveles silicificados (misma localidad que en el caso anterior). C, formas globulares en rocas opalinas (longitud de la barra = 0.12 mm). D, bioturbación en estos niveles (misma escala que en C).

cierta distancia y bajo ciertas condiciones (alternancia de climas seco y húmedo, pero siempre cálido o templado/cálido), precipitaron la sílice en áreas de menor relieve, en la estación seca (en la cual también se produjo la degradación y desaparición de la cubierta vegetal desarrollada durante el período más húmedo). Los detalles del proceso se han discutido con anterioridad (Arenillas y Saavedra, 1982; Madruga, op. cit.; Saavedra et al., 1985).

El análisis mineralógico de unas 200 muestras silicificadas indica que el ópalo está compuesto esencialmente de sílice amorfa o casi amorfa (ópalo-A), ópalo-CT y, con frecuencia, caolinita, además de algunos minerales esporádicos o menores (Martín-Patino y Saavedra, 1981; Saavedra y Martín-Patino, 1980; Saavedra y Sánchez-Camazano, 1981). El ópalo-CT aparece en lepisferas características o tapizando masas de ópalo-A, más antiguo, fig. 2A. Ocasionalmente, entre los cristales de ópalo-CT, aparecen formas redondeadas típicas de óxido (u oxi-hidróxido) de

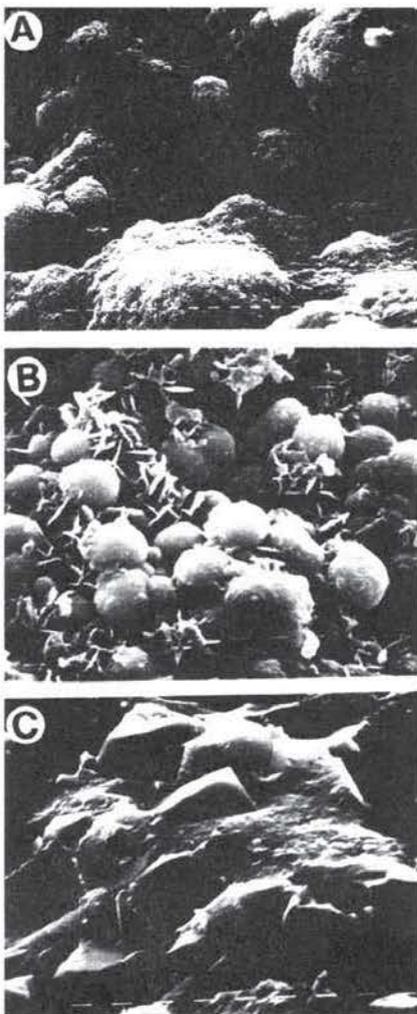


Fig. 2. Aspecto de muestras correspondientes a los niveles silicificados anteriores, observadas con el microscopio electrónico de barrido. Longitud individual de las barras, 1 micra A, ópalo-CT tapizando las masas de ópalo-A. B, aspecto de los cristales de ópalo CT y de los óxidos de hierro (formas laminares y globulares respectivamente). C, alunita (en cristales bien formados) anterior a ópalo-A.

hierro, fig. 2B. La alunita, globalmente insignificante (inferior al 0.2%) es, a veces, común, claramente anterior al ópalo-A, fig. 2C.

Como se desprende de los aspectos geológicos citados, este material, por su origen, puede aparecer en cantidades importantes, tanto en la Meseta Ibérica como en cualquier otro lugar en donde coincidan las mismas circunstancias geológicas genéticas (Stephens, 1971; Summerfield, 1983). La mineralogía, en especial los polimorfos silíceos, sugiere también reactividades potenciales con cal diferentes,

por lo que su valoración como materia prima en la construcción debe de incluir varios tipos representativos de muestras.

PARTE EXPERIMENTAL

Se eligieron muestras representativas de las áreas silicificadas, tomando unos 50 Kg. de cada una. Las rocas fueron trituradas sucesivamente en un molino de mandíbulas, de rodillos y, finalmente, de vibración (TEMA). En esta última fase del proceso, todas las muestras se molieron a un tiempo fijo (5 min.), obteniéndose, por tanto, distintas finuras de molido, según la composición de la roca, que se determinaron por el método clásico de superficie específica de Blaine, por ser el utilizado normalmente en la industria de la construcción (Norma ASTM C-204, 1984), obteniéndose valores comprendidos entre 2.600 y 7.000 blaines. El contenido de ópalo-A se obtuvo por el método de Lapaquellerie (1987).

Para el estudio de las resistencias mecánicas y la reacción ópalo-cal a tiempos variables, se mezclaron porciones de estos materiales opalinos molidos con cal y agua, preparándose una pasta homogénea (proporciones roca opalina/cal/agua = 2/1/1.3) con la que se obtuvieron probetas normalizadas, que se conservaron en cámara húmeda a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta el momento de su estudio. Estas muestras, tanto las naturales como las resultantes del referido tratamiento con cal y conservación a 3, 7, 28, 90, 360 y 430 días, fueron estudiadas aplicando las técnicas usuales de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

La caracterización de los compuestos en la pasta roca opalina/cal a diferentes edades se efectuó por rotura de la masa e, inmediatamente, toma de muestra del interior de la misma y determinación de sus componentes como se ha indicado precedentemente, evitando con cuidado el proceso de carbonatación de la cal.

Para el estudio de la reacción puzzolánica se ha desarrollado un método que consiste en la medida de descenso de la conductividad de una disolución saturada de cal al añadir una muestra activa (Luxán et al., 1989). Mediante esta técnica fueron estudiadas las muestras utilizadas en la presente investigación.

INTERPRETACIÓN, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los trabajos de Greenberg (1961), Kondo et al. (1976), Drzaj et al. (1978) y muchos otros, Takemoto y Uchikawa (1980) proponen un mecanismo de interacción del sistema cal/sílices/silicatos/aluminatos/agua que ha sido ampliamente aceptado como mecanismo de reacción puzzolánica. En esquema, consiste en: fuerte alcalinización (por la cal) del medio acuoso (pH superior a 12), ataque superficial de los granos puzzolánicos (que se cargan negativamente),

disolución de la sílice como SiO_4^- y de la alúmina como AlO_2^- , fijación del Ca^{2+} en la superficie de los granos por fuerzas electrostáticas y disolución de los álcalis de la puzzolana en la fase líquida, quedando una delgada capa de gel rico en Si y Al. Tanto el SiO_4^- como el AlO_2^- de la disolución se combinan con la cal, incrementando el grosor de la capa. La presión osmótica, causada por la diferencia de concentración de los alcalis entre la parte interna y el exterior de la capa delgada, provoca un proceso de expansión y destrucción de la misma, continuándose el mecanismo. Estos autores interpretan que la capa de gel formada en los primeros momentos (en torno a una semana) es de alta relación Ca/Si, evolucionando después la reacción por difusión iónica a través de la capa densa de tales hidratos, disminuyendo la relación Ca/Si hasta la formación del compuesto C-S-H. Este mecanismo se aplica a tobas, zeolitas o puzzolanas volcánicas en general, pero el comportamiento encontrado en las rocas de tipo opalino (como las que son objeto de este trabajo, las diatomeas, etc.) no se ajustan por completo al referido mecanismo. Así, Takemoto y Uchikawa (op. cit.) encuentran que el C-S-H del sistema hidratado material opalino (Beppu White Clay)/cal tiene la relación aproximada CaO/SiO_2 de 0.8 (y la cal se ha consumido por completo a los 3 meses), mientras

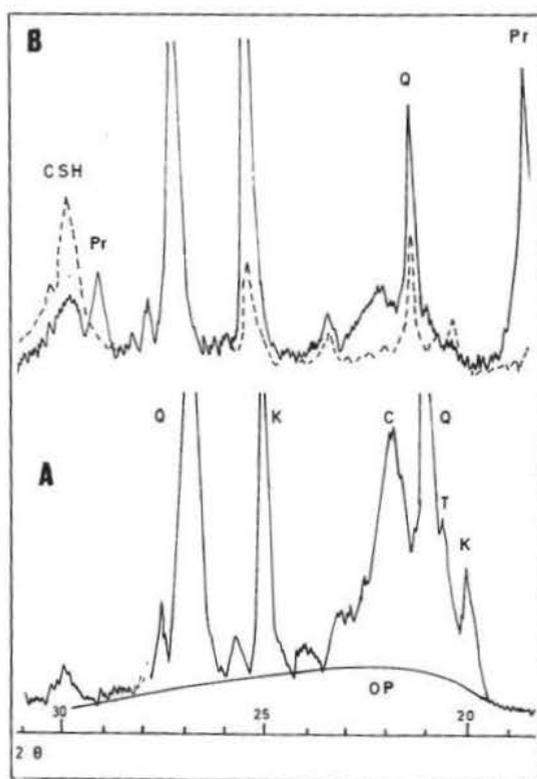


Fig. 3. A, difractograma correspondiente a la muestra de roca opalina empleada en los experimentos de mezcla de ésta con cal y agua; K, caolinita; T, tridimita; Q, cuarzo; C, cristobalita; OP, ópalo. B, difractograma de la pasta hidratada cal/roca opalina a los tres días de la mezcla (línea continua) y, como referencia a los 430 días, (línea discontinua): Pr, portlandita (cal); C-S-H, silicato cálcico hidratado (tobermorita). Radiación $\text{K}\alpha$ de Cu.

que se emplean otras puzzolanas, volcánicas, dicha relación oscila entre 1.4 y 1.7 (coexistiendo aún con cal a los 3 meses).

Los resultados de las experiencias realizadas en este trabajo manifiestan que en las pastas hidratadas roca opalina/cal el ópalo-A disminuye rápidamente (a los tres días, fig. 3, el descenso es muy fuerte y entre 7 y 28 días desaparece por completo), mientras que a los 3 días se nota ya la presencia de C-S-H, así como la permanencia de cal en cantidades considerables, fig. 3. En períodos largos la cal desaparece y el C-S-H evoluciona hacia una mayor cristalinidad (picos más agudos en los difractogramas), mientras que se atacan parcialmente y se reducen las cantidades de ópalo-CT y caolinita, fig. 3.

Para el estudio de la mayor o menor orientación estructural cristalina se han empleado ampliamente las curvas de conductividad frente a tiempo obtenidas a partir de una disolución de HF a la que se le añade una muestra del material activo (Driouche y Murat, op. cit.; Raask y Bhaskar, 1975). Al aplicar esta misma técnica a las rocas opalinas, las curvas obtenidas son del mismo tipo que las que se presentan Driouche y Murat (op. cit.) para la caolinita activada, aunque en el caso presente no se tiene un sólo mineral, sino una mezcla de varios. El proceso se puede interpretar, fig. 4, como que existe una disolución diferencial de la parte amorfa, ópalo-A, en un primer momento (tramo de pendiente variable, fig. 4) y un ataque más lento de los compuestos de una mayor ordenación estructural (como el ópalo-CT), posteriormente.

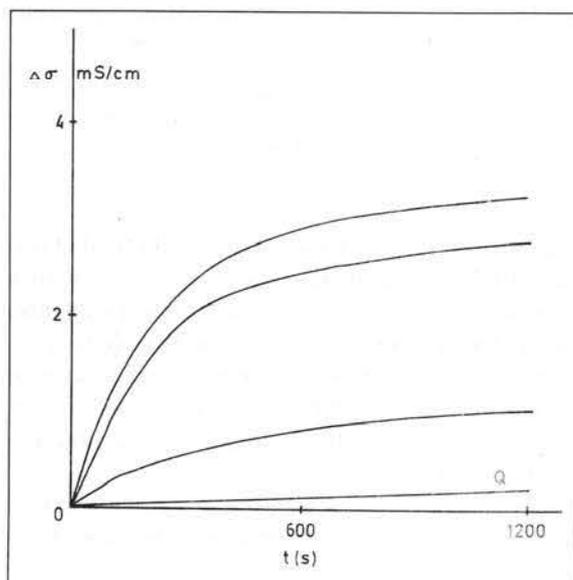


Fig. 4. Variación del incremento negativo de conductividad respecto al tiempo de tres muestras pulverizadas representativas de rocas silicificadas con diferentes contenidos de ópalo en disolución 0.5 M de HF, comparadas con cuarzo puro. Concentraciones utilizadas: 1.5 g de sólido en 300 ml de HF.

Las aludidas diferencias de velocidades de reacción de los polimorfos silíceos opalinos con cal se manifiestan también en la interpretación de los resultados de los estudios conductimétricos. En la fig. 5, que representa la relación entre el contenido en ópalo-A de diferentes muestras representativas y el correspondiente descenso de conductividad de una disolución saturada de cal al añadirle estas muestras opalinas molidas (es decir, el equivalente a la cantidad de Ca^{2+} implicada), se observa que hay una dependencia cuantitativa entre ambos. Por tanto, no se puede hablar de un simple fenómeno de adsorción, sino que implica una interacción cuantificable, consiguientemente con una estequiometría definida, aún para tiempos de reacción tan cortos como los de la fig. 5 (incluso a 15 seg.).

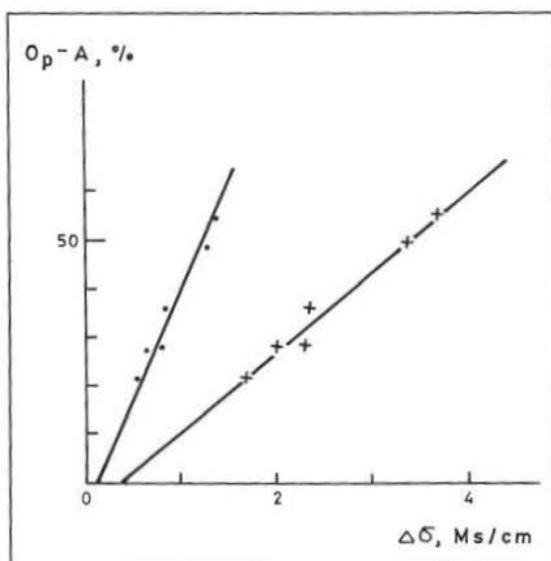


Fig. 5. Variación del contenido en ópalo-A (expresado en % en peso) frente al incremento negativo de conductividad de suspensiones de las seis rocas opalinas estudiadas en disolución saturada de cal, a concentraciones de 5 g. de roca en 200 ml de disolución y medida a los 15 seg. (línea de mayor pendiente) y de 16 g de roca en 300 ml de disolución y medida a los 20 min. (línea de menor pendiente).

En las curvas que representan la variación del incremento de conductividad con el tiempo, obtenidas a partir de una disolución saturada de cal en presencia de roca opalina pulverizada, se puede interpretar el primer tramo, de fuerte pendiente, figs. 6 y 7, como una primera fase de disolución rápida de la superficie de los granos de sílice activa (ópalo) y la precipitación en torno a ellos de una capa de silicato hidratado, con muy baja relación Ca/Si, a través de la cual progresa, por difusión, la reacción química citada, ya en una segunda fase que implica una disminución de la pendiente en las curvas de las figs. 6 y 7.

En base a los datos y consideraciones precedentes se propone el siguiente esquema explicativo del mecanismo de la interacción en el sistema de estas rocas opalinas/cal/agua, fig. 8.

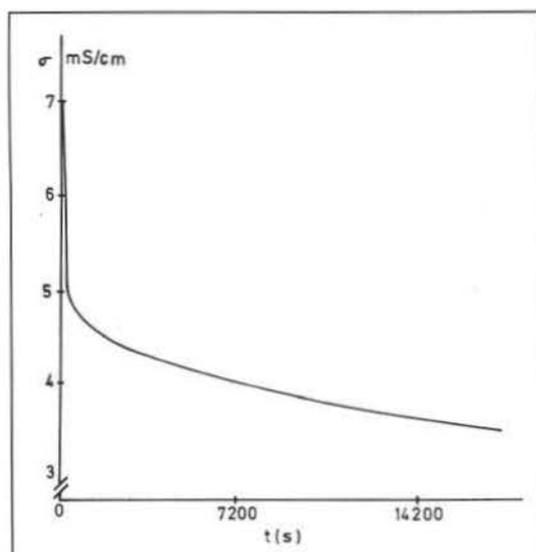


Fig. 6. Variación del incremento negativo de la conductividad (16 g de roca opalina molida en 300 ml de disolución saturada de cal) frente al tiempo.

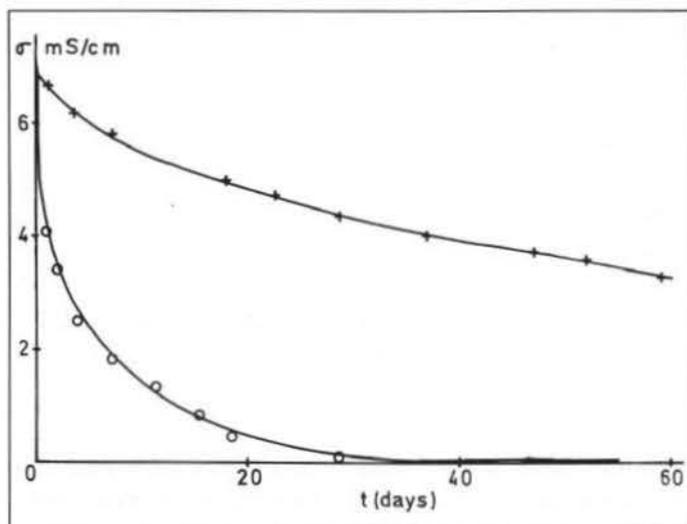


Fig. 7. Variación del incremento negativo de conductividad (16 g de muestra pulverizada en 300 ml de disolución saturada de cal) frente al tiempo para un inerte (arena de cuarzo normalizada, con contenido en este mineral superior al 98%), simbolizado por cruces, y roca opalina (círculos).

- Saturación en Ca^{2+} y $(\text{OH})^-$ del líquido (pH superior a 12), con adsorción parcial de los iones Ca^{2+} por los grupos xilanol de la superficie de los granos de ópalo.

- Bajo este valor del pH, la sílice se disuelve como iones SiO_4^{4-} , precipitando inmediatamente un C-S-H de baja relación Ca/Si que forma una capa muy porosa y poco densa de gel en torno a los granos opalinos.

- A través de la citada capa hay una difusión de iones Ca^{2+} y OH^- desde la disolución hacia adentro, y de iones SiO_4^{4-} hacia fuera, mientras va creciendo la capa de C-S-H, que llegará a solaparse con la correspondiente a otros granos de ópalo.

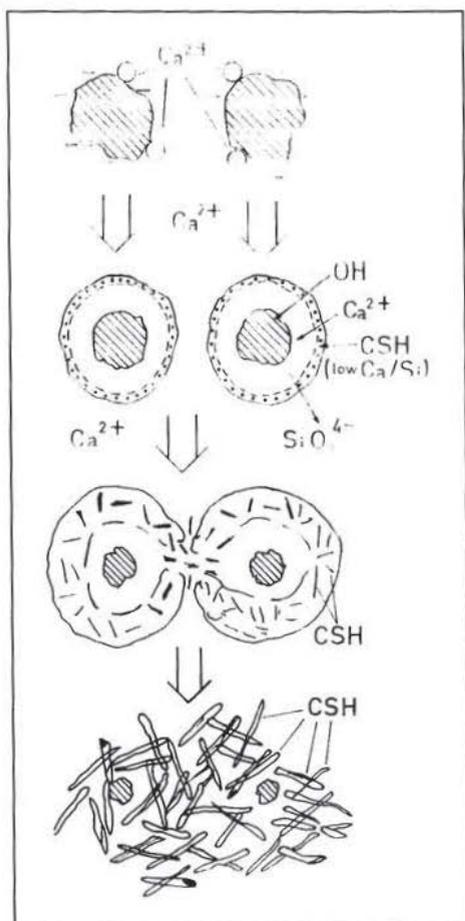


Fig. 8. Esquema propuesto para el mecanismo de reacción pozzolánica del ópalo con la cal.

- La difusión de los aludidos iones de Ca^{2+} , (OH^-) y SiO_4^{4-} en el gel ocasiona un enriquecimiento en Ca, evolucionando hasta alcanzar el equilibrio correspondiente a la forma cristalina estable de tobermorita, lo que implica un endurecimiento progresivo, como se esquematiza en la fig. 8.

Agradecimiento. Los autores agradecen a la Caja de Ahorros de Salamanca y Soria su ayuda económica para la realización del presente trabajo. Esta investigación es una contribución al Proyecto PR84-0159-CO3-01 de la CAICYT.

BIBLIOGRAFIA

- ARENILLAS, M., SAAVEDRA, J. (1982). Sobre la génesis y evolución de materiales silicificados prelutecienses del Centro-Oeste de España (Provincias de Avila, Salamanca y Zamora): *Serv. Geol. MOPU.*, Bol. 42, 69-85.
- ASTM C-204-84 (1984). Standard test method for finess of portland cement by air permeability apparatus.
- DRIOUCHE, M., MURAT, M. (1988). Dissolution des phases su système silice-alumine dans HF dilué. Etablissement d'un diagramme binaire de conductivité: *C.R. Acad. Sci. Paris* 307, Sér. 11, 251-254.
- DRZAJ, B., HOCEVAR, S., SLOKAN, M., ZAJE, A. (1978). Kinetic and mechanism of reaction in the zeolitic tuff- CaO- H₂O system at increased temperature: *Cem. Conc. Res.* 8, 711-720.
- GREENBERG, S. A. (1961). Reaction between silica and calcium hydroxide solution. I. Kinetic in the temperature range 30 to 85°: *J. Phys. Chem.* 65, 12-16.
- KONDO, R. LEE, K., DAIMON, M. (1976). Kinetic and mechanism of hydrothermal raction in lime-quartz-water system: *J. Ceram. Soc. Japan* 84, 573-580.
- LAPAQUELLERIE, Y. (1987). Utilisation de la diffractometrie X pour la détermination des constituants amorphes dans les sédiments marines (silice biogène et cendres volcaniques): *Clay Minerals* 22, 457-463.
- LUXAN, M. P. de, MADRUGA, F., SAAVEDRA, J. (1989). Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement: *Cem Conc. Res.* 19, 63-68.
- LUXAN, M.P. de, SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., MARTÍN-PATINO, M. T., SAAVEDRA, J., MADRUGA, F., FRÍAS M. (1988). Comportamiento de cementos con adición de rocas opalinas de origen semientario: *Colloquia* 88 (Madrid) 1, 191-215.
- MADRUGA, F. (1991). Rocas opalinas del Oeste de España. Aplicaciones con materiales de construcción y evaluación de su puzolanidad por técnicas conductimétricas: Junta de Castilla y León, Consejería de Fomento, Ed. Ambito (Valladolid), 94 p.
- MARTÍN-PATINO, M. T., SAAVEDRA, J. (1981). Mineralogical study of silica from opaline levels (Salamanca, Spain) by scanning electron microscope with energy dispersive X- Ray attachment: *Cuad. Lab. Xeol. Laxe* 2, 253-261.
- RAASK, E., BHASKAR, M. C. (1975). Pozzolan activity of pulverized fuel ash: *Cem. Conc. Res.* 5, 363-376.
- SAAVEDRA, J., GARCÍA-SÁNCHEZ, A., ROMERO, J. A., CARRIÓN, F. (1985). Las silicificaciones del valle de Amblés (inmediaciones de Avila). *Bol. Geol. Min. Esp.* 96, 437-443.
- SAAVEDRA, J., MARTÍN-PATINO, M. T. (1980). Composicion mineralógica de niveles opalinos en sedimentos continentales de Salamanca: *Rev. Inst. Invest. Geol. Prov. Univ. Barcelona*, 34, 2263-273.
- SAAVEDRA, J., SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. (1981). Orígen de niveles continentales silicificados con alunita en el Preluteciense de Salamanca, España. *Clay Minerals* 16, 167-171.
- STEPHENS, C. G. (1971). Laterite and silcrete in Australia: a study of the genetic relationships of laterite and silcrete and their companion materials, and their collective

- significance in the weathered mantle, soils, relief and drainage of the Australian continent: *Geoderma* 5, 5-52.
- SUMMERFIELD, M. A. (1983). La silcrete en Australie, en Africa australe et en Grande-Bretagne: una revue de la littérature anglaise: *Rev. Géol. Dyn. Geog. Phys.* 24, 397-410.
- TAKEMOTO, K., UCHIKAWA, H. (1980). Hydration of pozzolanic cement: 7th Internat. Congress of Chem. of Cem. 1 (IV-2), 1-29.