

# Cambios de Fase en Litoarenitas Calcáreas con la Temperatura: Implicaciones para el Deterioro Causado por Incendios

## INTRODUCCIÓN.

Los incendios son uno de los principales agentes catastróficos de deterioro de las rocas tanto en medios naturales como en el patrimonio construido. La acción destructiva del fuego se debe principalmente a dos factores: el aumento brusco de la temperatura, que puede llegar a alcanzar cerca de 1000°C en menos de 10 minutos (Migon, 2006), y la inclusión en el sistema poroso de las rocas de los productos de la pirolisis de la madera y otros combustibles. Durante un incendio la temperatura no es homogénea y la importancia relativa de estos factores va a depender de la situación de la roca con respecto a las llamas y al foco del fuego.

En esta comunicación se analizan los cambios mineralógicos detectados mediante Difracción de Rayos X (DRX) de polvo en una litoarenita calcárea como consecuencia de un aumento y descenso repentino de la temperatura, similares a los que se podrían producir durante un incendio, y las implicaciones que pueden tener estos cambios en el deterioro macroscópico de la roca.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

En estos ensayos se utilizaron muestras de la denominada "arenisca de Uncastillo". Este tipo rocoso se seleccionó por su uso continuado como material de construcción, desde el siglo I hasta la actualidad, en la comarca de las "cinco villas" en la provincia de Zaragoza.

Esta arenisca es una litoarenita calcítica granosoportada de grano medio (0,29 mm) cuyos principales constituyentes del esqueleto son cuarzo (mono, policristalino y chert), fragmentos de rocas carbonatadas y metamórficas, feldespato potásico y moscovita. La matriz está compuesta principalmente

por una pseudomatrix micrítica e illita (muy escasa). Esta arenisca presenta algunos cementos esparíticos como rasgo accesorio.

Para realizar los ensayos de aumento y descenso de temperatura se trabajó con un láser continuo de diodo Rofin-Sinar DL 27 guiado por fibra óptica hacia un cabezal libre que se utilizó para irradiar muestras de arenisca con potencias entre 100 y 150W. Este láser tiene dos conjuntos de diodos que emiten en dos longitudes de onda diferentes en el infrarrojo cercano (808 y 940 nm) incluidas en la zona térmica del espectro de un fuego normal. El spot es circular, siendo la intensidad de la radiación prácticamente constante en el interior del spot, lo que permite una acción uniforme de la radiación en el área de ensayo.

Se seleccionó este método de calentamiento, en lugar de utilizar un horno convencional, para simular de manera más adecuada la dinámica anisótropa de calentamiento que se produce durante un incendio. Las muestras se calentaron a 500, 900 y ca. 1000 °C de temperatura superficial para observar los cambios que se producirían a causa de las temperaturas máximas alcanzadas durante un fuego típico de intensidad media (500 °C) en medios naturales (Ollier y Ash, 1983; Allison y Goudie, 1994) y las temperaturas máximas alcanzadas durante un fuego más intenso y con combustibles de mayor poder energético (900-1000°C).

En cada ensayo se calentaron las muestras desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura objetivo (500, 900 y ca. 1000 °C) en superficie. La temperatura superficial se midió con un termómetro de infrarrojos Raytek Raynger MX4. Una vez alcanzada la temperatura objetivo, el láser se desconectaba y se dejaba enfriar la

muestra libremente hasta temperatura ambiente.

El resultado de cada uno de los ensayos de quemado es un casquete esférico de aproximadamente 0,176 cm<sup>3</sup> (Fig. 1).

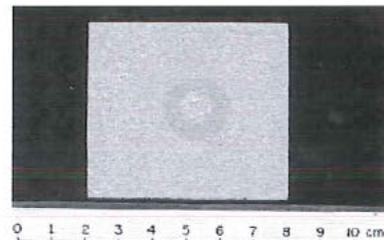


Fig. 1. Resultado de uno de los ensayos de quemado.

Para la DRX se utilizó un difractorómetro de polvo (Philips X'pert-MPD) con portamuestras de oblea de silicio monocristal (PW1817/32) para poca cantidad de muestra (< 1 mg). El material se obtuvo de las áreas irradiadas mediante un micro-rotor (Dremel).

Los difractogramas se normalizaron tomando como referencia el pico más intenso del cuarzo. La determinación de las fases cristalinas fue llevada a cabo mediante comparación con las bases de datos JCPDS (*Journal of compounds of powder diffraction standards*). Debido a su relación con la microdeformación, se determinó el tamaño de dominio cristalino (TDC) mediante el método de Scherrer, teniendo en cuenta los principales máximos de difracción de cada una de las fases.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura 2 muestra los resultados de difracción para cada una de las temperaturas máximas alcanzadas: cuarzo  $\alpha$  (Qtz) asociado a calcita (Cal) en las muestras calentadas hasta 900 °C y

palabras clave: Deterioro por Incendios, Transición Cuarzo.

key words: Fire Decay, Quartz Transition.

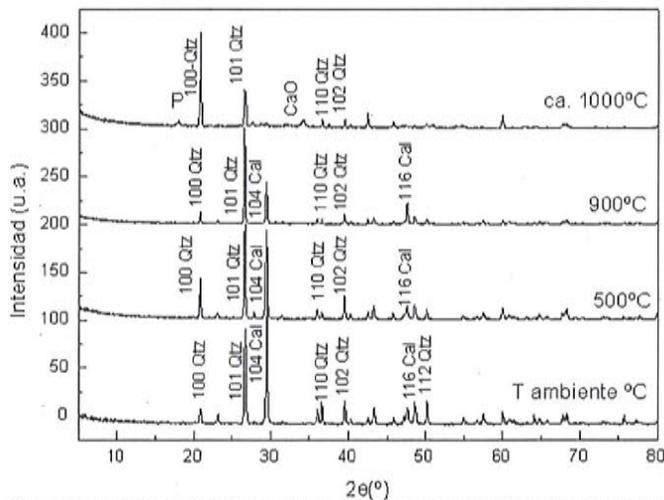


Fig. 2. Difractogramas de las muestras después de calentadas a las distintas temperaturas de ensayo. Los principales máximos de difracción del cuarzo y la calcita han sido indexados en los difractogramas.

posteriormente la asociación de cuarzo con cal (CaO) y portlandita (P) a una temperatura cercana a 1000 °C, está directamente relacionada con las temperaturas de descomposición del carbonato de calcio en CaO y Ca(OH)<sub>2</sub> (portlandita).

El pico de máxima intensidad del cuarzo se encuentra alrededor de  $2\theta=26$  (101) y su estructura es la del cuarzo alfa (JCPDS = 85-0865,  $a=4,900$  Å,  $c=5,400$  Å, hexagonal primitiva P3<sub>1</sub>21, G.E. 152). Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento en los máximos en las muestras después de calentadas a 900 °C e incluso se produce un cambio en la intensidad de los máximos a mayor temperatura (ca. 1000 °C) siendo el pico  $2\theta = 20;86(100)$  del cuarzo el más intenso. Estas modificaciones en la intensidad se corresponden con modificaciones en el factor de estructura causadas por el calentamiento aunque no se registran evidencias de presencia del cuarzo β (estable entre 573 °C y 870 °C) debido al carácter desplazativo de esta transformación.

La Figura 3 representa el comportamiento del tamaño promedio de dominio cristalino (TDC) como resultado del incremento de temperatura. Inicialmente tanto el cuarzo como la calcita presentan un TDC similar (45–46 nm) sin embargo, el cuarzo experimenta un incremento de TDC muy marcado hasta la temperatura de 500 °C (75 nm), un incremento menor en la muestra calentada hasta 900 °C y un descenso marcado después

del calentamiento hasta ca. 1000 °C (55 nm).

La inversión de las intensidades de los picos de (100) y (101) en las muestras que han sido calentadas hasta 1000 °C puede deberse a un posible paramorfismo del cuarzo α tras las transformaciones cuarzo α-β y cuarzo β - cristobalita α tanto en el calentamiento como en el enfriamiento.

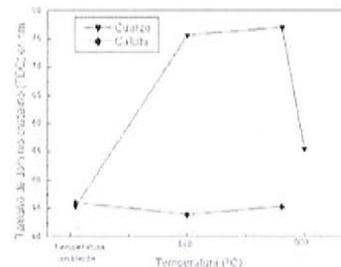


Fig. 3. Tamaño de dominio cristalino (TDC) calculado a partir de los difractogramas de Rayos X para las muestras calentadas.

La calcita no presenta modificaciones significativas de TDC con la temperatura. La calcita se descompone a alrededor de 800–850 °C para formar óxido de Calcio (CaO) (Beruto et al., 2004); los resultados de DRX indican la presencia de calcita en las muestras calentadas a 900 °C con un TDC de 45 nm. Dado que este valor corresponde a la temperatura superficial y que la conductividad térmica de la roca es muy baja, pueden quedar algunos cristales de calcita sin calcinar en la zona subsuperficial.

## CONCLUSIONES.

Las transiciones de cuarzo α a β y cuarzo β - cristobalita α y el posible paramorfismo del cuarzo α después del enfriamiento producen importantes tensiones en la red cristalina y microdeformación de los cristales, como se observa en las variaciones de tamaño de dominio cristalino.

La microdeformación del cuarzo que en otros materiales más compactos, como por ejemplo el granito, genera una intensa fisuración de la roca, no se expresa macroscópicamente en el caso de esta arenisca.

Debido a la existencia de porosidad abierta y la presencia de una matriz calcítica que sufre paralelamente un proceso de calcinación, esta microdeformación se ve absorbida por la matriz, por lo que no se observa deterioro mecánico singenético con los incendios en los edificios construidos con este tipo de roca.

## AGRADECIMIENTOS.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por el contrato Juan de la Cierva (MGH), al CSIC por el contrato JAE-Doc (LSGV) y al programa Geomateriales (S2009/MAT-1629).

## REFERENCIAS.

- Allison, R.J. & Goudie, A.S. (1994): The effects of fire on rock weathering: An experimental study. In: D.A. Robinson y R.B.G. Williams (Editores), *Rock Weathering and Landform Evolution*. Wiley, Chichester, 41-56.
- Beruto, D., Searcy, A.W., Kim, M.G. (2004): Microstructure, kinetic, structure, thermodynamic analysis for calcite decomposition: Free-surface and powder bed experiments. *Thermochim. Acta*, **424**, 99-109.
- Kihara, K. (1990): An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. *Eur. J. Mineral.* **2**, 63-77
- Milón, P. (2006): *Granite Landscapes of the World*. Oxford University Press, Oxford, 416p.
- Ollier, C.D. & Ash, J.E. (1983): Fire and rock breakdown. *Zeitschr. Geomorphologie N. F.*, **27**, 363-374.