

Cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano

Carbonation kinetics in roman-like lime mortars

S. SÁNCHEZ-MORAL^(*), J. GARCÍA-GUINEA^(*), L. LUQUE^(*),
R. GONZÁLEZ-MARTÍN^(*), P. LÓPEZ-ARCE^(**)

^(*) Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), Madrid

^(**) Centro Tecnológico de Materiales (AITEMIN), Toledo

Persona de contacto/Corresponding author: ssmilk@mncn.csic.es

Fecha de recepción: 30-VI-03

Fecha de aceptación: 1-XII-03

ESPAÑA

RESUMEN

El estudio de los parámetros de la reacción de carbonatación de morteros de cal constituye una técnica útil para comprender las antiguas técnicas empleadas y la estabilidad físico-química de importantes monumentos romanos. La matriz de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se endurece expuesta al aire al entrar en contacto con el CO_2 atmosférico, produciendo CaCO_3 ; los áridos junto a la evaporación del agua de amasado inducen el desarrollo de un sistema poroso que favorece la difusión del CO_2 , reducen la retracción y fisuración durante su secado y pueden dar lugar a posteriores reacciones puzolánicas. Se analiza un mortero fraguado al aire en condiciones semejantes a las empleadas en la antigua Roma, combinando tres variables: (i) tipo de árido, piroclastos volcánicos y arcosas; (ii) proporción árido/matriz, 1:2 utilizada en las catacumbas de Roma y 1:4 en las construcciones romanas y (iii) temperatura, 17 °C registrada en hipogeos romanos y 30 °C temperatura estival en éste área Mediterránea. Se ha utilizado un Difractómetro de Rayos X tradicional con refrigeración interna y control térmico; además se llevaron a cabo análisis por DTA y microscopía electrónica ambiental (ESEM). Los experimentos muestran que la temperatura es el factor crítico que controla las primeras fases del proceso de carbonatación.

La velocidad de precipitación de calcita aumenta con la temperatura, pero tras cierto tiempo la proporción de calcita es notablemente superior con baja temperatura. Asumiendo un sistema con aporte continuo de CO_2 a una solución saturada en portlandita, la calcitización total se produciría tras 156 minutos a 30 °C y 175 minutos a 17 °C; sin embargo, el experimental muestra que la propia calcitización bloquea el acceso de CO_2 al sistema. Los procesos a alta temperatura (30 °C) muestran una velocidad de calcitización inicial mayor, pero el sistema se cierra rápidamente, produciendo una baja carbonatación total. Los morteros con árido volcánico muestran mayores tasas de carbonatación que los de arcosas, lo que se explica por una mayor porosidad de los fragmentos de roca volcánica (40%) que permite una mayor difusión del CO_2 y almacenamiento de agua.

PALABRAS CLAVE: cinética, morteros romanos, morteros de cal, puzolana, carbonatación, in-situ DRX, ATD-TG, MEB.

SUMMARY

The kinetic parameterisation of lime mortar carbonation is a useful technique for understanding ancient building methods and the long-lived physical-chemical stability of roman monuments. Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) binders harden in the air on contact with atmospheric CO_2 , producing CaCO_3 . Water evaporation and the presence of silicate aggregates have a three-fold effect: prompting the development of a pore system that permits CO_2 self-diffusion, reducing shrinkage and cracking during drying and (possibly) giving rise to subsequent pozzolanic reactions. The present survey involved air-hardening a series of roman-like lime mortars which differed in terms of: (i) type of aggregate, volcanic tephra and arkose; (ii) aggregate/binder ratio, 1:2 as used in the catacombs and 1:4 as found in standard roman construction and (iii) temperature, the 17°C prevailing in underground environments and the 30 °C typical of warm Mediterranean areas. The analyses that provided the most useful information were performed in a classic X-ray diffractometer adapted to accommodate an author-designed chamber in which temperature control was achieved by an internal refrigerant and a PID-governed electrical heater. Additional data were obtained with DTA and environmental scanning electron microscopy (ESEM). The tests conducted on the Roman-like lime mortars manufactured for the experiment showed that the hardening temperature is a critical factor in the initial phases of carbonation.

Calcite precipitation rates and total mineral precipitation increased with temperature, but fell very quickly as calcite precipitated. In theoretical calculations assuming an open reactor with continuous CO_2 input, total calcitisation time was found to be 156 min. at 30 °C and 175 min. at 17 °C, whilst in the mortars actually hardened in the experimental part of the study, calcitisation gradually blocked the flow of CO_2 gas into the system. Roman-like mortars air-hardened at 30 °C displayed higher initial calcitisation rates, early system closure and low final carbonation levels. The calcitisation rates of mortars made with pozzolana aggregates were higher than the arkose mortar rates due to the higher intra-particle porosity (nearly 40%) of the volcanic rock fragments.

KEYWORDS: kinetics, roman mortar, lime mortar, pozzolana, carbonation, in-situ XRD, DTA-TG, ESEM

1. INTRODUCCIÓN

Los monumentos históricos necesitan ser restaurados para ser utilizados como recurso turístico y cultural. En el caso del patrimonio arquitectónico con morteros de cal, es necesario conocer el comportamiento químico de los materiales que refuerzan o substituyen a los históricos. Además del punto de vista técnico, hay que tener en cuenta la necesaria compatibilidad físico-química de los materiales. Existen buenos ejemplos de estudios relacionados con monumentos históricos españoles (1-5). En morteros de cal fraguados al aire y siguiendo las técnicas romanas, el árido es el relleno que estabiliza el volumen total de la mezcla, reduciendo su retracción y las fisuras durante el secado. La matriz de portlandita (Ca(OH)_2) se endurece al contacto con el aire por su mezcla con el CO_2 atmosférico y su transformación en calcita (CaCO_3). El agua de amasado y el tipo y proporción de áridos son también importantes para establecer un sistema de poros que permita la necesaria difusión y asimilación del CO_2 , sin embargo, un sistema excesivamente abierto y con poros demasiado conectados puede ser perjudicial para el mortero debido a la interacción de la lluvia, aguas subterráneas o el crecimiento de sales. El estudio de los parámetros que intervienen en la cinética de la reacción que da lugar a los morteros de cal constituye una técnica muy útil para comprender las técnicas de construcción de los antiguos monumentos y la resistencia físico-química de los materiales realizados por los romanos. Obviamente, el conocimiento de la cinética del fraguado de estos morteros es de gran utilidad en trabajos de restauración actuales; según Ramírez-Martínez (6-7), mucha información sobre las antiguas técnicas de manufacturación y preparación de los morteros de cal se ha perdido, siendo necesario recuperarla para restauración y recuperación de monumentos. Las condiciones medioambientales en las que se produce el fraguado tienen una gran influencia en la cinética de la reacción y condicionan las características texturales y mecánicas del mortero resultante. Las responsables de la extraordinaria fuerza, resistencia y dureza de estos morteros tradicionales son las reacciones puzolánicas, que permiten que muchos de estos edificios se mantengan hoy día en uso (numerosos acueductos, el Panteón de Roma, etc.). De acuerdo con Reardon & Fagan (8) el límite de fase entre la portlandita y la calcita constituye un importante tampón químico en aplicaciones ambientales y de ingeniería donde se usan materiales cementantes. El proceso de carbonatación en morteros de cal depende de la difusión del CO_2 por el sistema de poros del mortero que, a su vez, depende de la cinética de la reacción y del grado de humedad del mismo. Todos estos procesos dependen de la presencia de agua en el mortero, que puede presentarse como líquido o bien en forma de

1. INTRODUCTION

Many historical monuments are being restored with a view to enhancing revenues from tourist and cultural resources. Where heritage buildings have lime-based mortars, the chemical behaviour of the materials used to reinforce or replace the historic structures must be determined. In addition to the necessary technical considerations, familiarity with physical-chemical properties is crucial to ensuring chemical equilibrium with adjacent materials. A number of papers on historical spanish monuments have been published recently (1-5). In roman-like air-hardened lime mortars, the aggregate is the component that stabilises the overall volume, reducing shrinkage and cracking during drying. Portlandite (Ca(OH)_2) binder hardens in air on contact with atmospheric CO_2 and is transformed into CaCO_3 , which hardens the mortar over time. The water/binder ratio and nature of the aggregates are determining factors in establishing a pore system, in turn essential for the necessary diffusion and assimilation of CO_2 . However, an excessively open and closely linked pore system may lead to mortar decay and destruction by rain, ground water and salt. The kinetic parameterisation of lime mortar hardening is a useful approach to obtaining insight into ancient building techniques and the very long-term physical-chemical stability of major Roman monuments. Obviously, an understanding of the hardening kinetics of roman-like lime mortars made for contemporary experiments may be highly useful for current restoration works; according to Martínez-Ramírez (6-7), most of the knowledge available to the classical world on lime mortar making and preparation has since been lost, and must be retrieved for use in monument repair and restoration. The environmental conditions prevailing in a building's immediate surroundings have a substantial impact on hardening kinetics and determine some of the textural and mechanical characteristics of the mortars used. Pozzolan reactions are responsible for the extraordinary hardness, strength and resistance of the mortars in historical buildings, still in use after thousands of years (Pantheon, aqueducts, Coliseum, etc). Moreover, according to Reardon & Fagan (8), the calcite-portlandite interface is an important chemical buffer in environmental and engineering applications where cementitious materials are used. Lime mortar carbonation is influenced by the flow of carbon dioxide into the pore system of the mortar, which is associated with both the kinetics of the lime carbonation reaction and the mortar drying and wetting process. All these phenomena are related to the presence of liquid or

vapor. VanBalen & Vangemert (9) aportan interesantes modelos físicos y su desarrollo matemático donde explican el papel de estos factores que condicionan la carbonatación. Los morteros de cal presentan una elevada capacidad de retención de agua, siendo la pérdida de absorción un parámetro que caracteriza esta capacidad (10).

Los morteros experimentales fueron realizados mezclando portlandita Merck pura con árido natural y agua destilada. Los morteros estudiados previamente en las catacumbas de Roma (S. Callistus y Domitilla, II-III siglo) difieren claramente del modelo clásico de acción puzolánica que se observa en otros morteros romanos. Las propiedades físicas de los morteros de las catacumbas se deben más a la carbonatación de la matriz del mortero que a la reactividad puzolánica del árido (11).

El objetivo de estos experimentos es estudiar la cinética del fraguado al aire en morteros de cal elaborados con técnicas semejantes a las romanas mediante el estudio *in situ* en condiciones isotermales por medio de Difracción de Rayos X (TDRX), y, posteriormente, estudiar sus características de composición y textura por Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Microscopía Electrónica Ambiental (MEBA). Su finalidad consiste en conocer la influencia de diversas variables en el procesos de carbonatación variando: (i) proporción árido/cal, (ii) tipo de árido (cenizas volcánicas-puzolana-, arenas arcósicas, (iii) temperatura de fraguado. Los morteros experimentales obtenidos han sido analizados para conocer su textura, estructura y propiedades comparadas con otros morteros bien estudiados como son los de las catacumbas de Roma (11). La aplicación de esta metodología puede ser un instrumento de gran utilidad para realizar pruebas rápidas sobre posibles materiales para restauración

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Experimental

Los morteros clásicos de tipo romano constan de una mezcla de cal apagada, arena y agua. En este experimento, se ha elaborado un mortero combinando tres variables, i. e., tipo de árido, proporción de árido/cal y temperatura. Los materiales empleados como árido se obtuvieron de dos fuentes diferentes: (i) Puzolana de los depósitos volcánicos pleistocenos del distrito de las colinas Albani, en el sustrato de Roma y (ii) Arenas arcósicas de los depósitos sedimentarios miocenos de la cuenca del Tajo (España). La puzolana es la roca en la que se excavaron las catacumbas durante el siglo II al VI. Las muestras obtenidas fueron tamizadas a diferentes tamaños, siendo el 52% la fracción entre 1 y 2 mm y el 48% de

vaporised water in the mortar. VanBalen & Vangemert (9) provide good physical models, and a description of the respective mathematics, in their explanation of the factors affecting carbonation. Lime mortar has good water retention properties, a capacity of mortars characterised by desorptivity, among other parameters (10).

The experimental mortars presented here were made by mixing pure Merck portlandite, natural aggregates and distilled water. Pozzolanic action in the Roman mortars found in the catacombs differs from the classic pattern observed in other standard Roman mortars. The excellent physical features of the catacomb mortars (St. Callistus and Domitilla, second to third centuries) are more closely related to binder carbonation than to pozzolanic activity (11).

The experiments discussed here were conducted to study, firstly, the kinetics of air-hardening in experimental Roman-like lime mortars in isothermal conditions, using X-ray diffraction (TXRD) techniques, and subsequently their texture and composition with differential thermal analysis (DTA) and environmental scanning electron microscopy (ESEM). The chief aim was to determine the effect of several variables on the carbonation process, as follows: (i) aggregate/binder ratio, (ii) type of aggregate (volcànic tephra and arkose sand) and (iii) temperature. The resultant experimental lime mortars obtained were also analysed to contrast their texture, structure and properties to well-studied lime-pozzolana mortars taken from the principal Rome catacombs (11). The application of this methodology may prove to very useful for quick testing in restoration mortar studies.

2. MATERIALS AND METHODS

Experimental

Classic roman-like mortars are a mixture of lime putty, sand and water. The mortars used in this experiment differed in terms of three variables, namely, type of aggregate, aggregate/binder ratio and temperature. The aggregate materials used were obtained from two different sources: (i) pozzolana from the middle pleistocene volcanic deposits in the Alban hills region southeast of Rome and (ii) arkose sands from Miocene sedimentary deposits in the Tajo river basin (Spain). Pozzolana is the host rock in which the catacombs were dug between the second and sixth centuries CE. The samples used for making the mortars for these trials were sieved through different pore sizes, mixing the 1- to 2-mm and the 0.063- to 1-mm fractions in proportions of 52%

1 a 0,063 mm. Los fragmentos son de forma irregular y angulosa y presentan una elevada porosidad (alrededor del 40%). Los principales constituyentes de estas puzolanas son; vidrios volcánicos, filosilicatos (de origen secundario), piroxenos (augitas egirínicas) y otros minerales secundarios como la analcima o los óxidos de hierro. Los elementos mayores (óxidos) de las muestras son; silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio y potasio. Los elementos menores dominantes son bario y estroncio, así como cerio.

Para comparar los resultados, se han empleado arenas arcósicas, muy diferentes, pero también utilizadas para la construcción de monumentos romanos en España (P. E., Toledo). La composición mineralógica es de 70% de cuarzo y 30% de feldespatos alcalinos con cantidades accesorias de illita-moscovita y óxido de hierro que actúan como matriz. El tamaño de grano de estas arenas es grueso con un 45% entre 1 y 2 mm y el 55% de 1 a 0,063 mm. Ambos tipos de muestras de árido fueron mezcladas con cal apagada justo antes del experimento en diferentes proporciones cal:árido a 1:2 y 1:4. La primera ha sido descrita en las catacumbas, puertos y otras construcciones hidráulicas (11-13) y la segunda es la mezcla más común en las construcciones romanas (13). Las temperaturas para la realización de los experimentos (a 17 °C y 30 °C) se eligieron con el fin de reproducir dos microambientes; 17 °C es la temperatura más común medida en el interior de las catacumbas de Roma y 30 °C una temperatura común en el exterior durante los meses cálidos. Las diferentes mezclas árido:cal fueron realizadas con polvo de portlandita seca a las que se añadió agua hasta conseguir una masa blanda y manejable justo antes de introducirlas en la cámara de difracción de rayos X con control térmico. La relación agua:cal de 1,2 se empleó de forma homogénea en todos los experimentos. Los datos experimentales se obtuvieron con la humedad inicial de la masa y sin añadir agua durante el fraguado de la misma.

Control de la evolución isotermal de los morteros por medio de difracción de rayos X

Consideramos de gran importancia realizar experimentos acerca del fraguado de los morteros que reproduzcan las condiciones reales de temperatura (p. e. 17 y 30 °C). En este caso, presentamos una nueva modificación al sistema SOSXRD (14) que consiste en la adaptación de una nueva compuerta al difractómetro de rayos X clásico que permite el calentamiento de muestras hasta 200 °C utilizando sólo una lámpara halógena o una resistencia eléctrica interna y un control térmico PID.

Las mejoras introducidas en el difractómetro clásico de rayos X Philips PW1710/00 fueron las siguientes: (i) un

and 48%, respectively. The fragments were irregularly shaped and angular, with high intra-grain porosity (around 40%). The main constituents of the samples were volcanic glass, phyllo-silicates (of secondary origin), volcanic pyroxenes (diopside, aegirine augite), and secondary analcime and iron oxides (haematite). The predominant elements, in the form of their respective oxides, were silicon, aluminium, iron, calcium, sodium and potassium, although other minor elements such as barium, strontium or cerium were also relatively abundant.

For the purposes of comparison, a very different aggregate, arkose sands - used by the Romans to build monuments in Spain (e.g., Toledo) - was collected from the Tagus river basin. These arkose coarse-grained sands contained approximately 70% quartz and 30% alkali feldspars, with traces of illite-muscovite and iron oxide in the matrix. Forty five per cent of the sifted samples were sized from 1 to 2 mm and 55% from 0.063 to 1 mm. Aggregate was mixed with lime putty immediately before each experiment. The two lime:aggregate ratios used were 1:2, as observed in Roman catacombs, harbours and hydraulic structures (11-13) and 1:4, as found in standard Roman construction (13). The experimental mortar hardening temperatures used were chosen to reproduce two real environments: the 30°C commonly recorded in the warmer months in Rome, and the constant 17 °C measured inside the Roman catacombs. The aggregate and portlandite were mixed dry, after which small amounts of water were steadily added to produce the soft mass placed in the thermally controlled X-ray diffraction chamber. The water/binder ratio was 1.2 in all trials. Experimental data were obtained with the initial moisture and no water was added during hardening.

X-ray diffraction monitoring of the isothermal evolution of mortar samples

In laboratory mortar hardening experiments, it is crucial to reproduce real solidification temperatures, or environmental temperatures (e.g., 17 and 30 °C). This paper presents a new modification to the SOSXRD system (14) that consisted of fitting a second door to a classic X-ray diffractometer to allow samples to be heated to temperatures of up to 200 °C using only a halogen lamp and a PID controller.

The improvements made to upgrade a Philips PW1710/00 classic X-ray diffractometer were as

refrigerador de agua nuevo, (ii) una compuerta de acero inoxidable donde alojar los fluidos refrigerantes internos. Estas mejoras se consiguieron construyendo una nueva compuerta de acero inoxidable (Figura 1a y b) en el que se ajustan diferentes aparatos que pueden construirse de la siguiente manera: 1. Canales sellados en la parte interna de la compuerta que permiten contener el agua de refrigeración y evitar el calentamiento incontrolado de la cámara. Esto se consigue mediante dos piezas de acero con juntas estancas refractarias y tornillos con arandelas de cobre en donde el flujo a presión sella las separaciones (Figura 1a y b). 2. Una sub-compuerta multiuso con diferentes conexiones para la instalación de sensores como higrómetros u otros

follows: (i) a new water cooler designed by the authors; (ii) a new stainless steel door to hold internal refrigerants. The simplest method of achieving this was by building a new stainless steel door (Figure 1a and b) to which a number of self-designed and market devices were fitted, as follows: 1. An internal sealed circuit in the door for the refrigerant to prevent uncontrolled heating. The door was built by joining two pieces of steel with refractory watertight joints and screws with copper washers, in which the pressure of the flowing refrigerant seals the holes (Figure 1a and b). 2. A multi-purpose hatch with different connections to house the environmental hygrometer or similar apparatus.

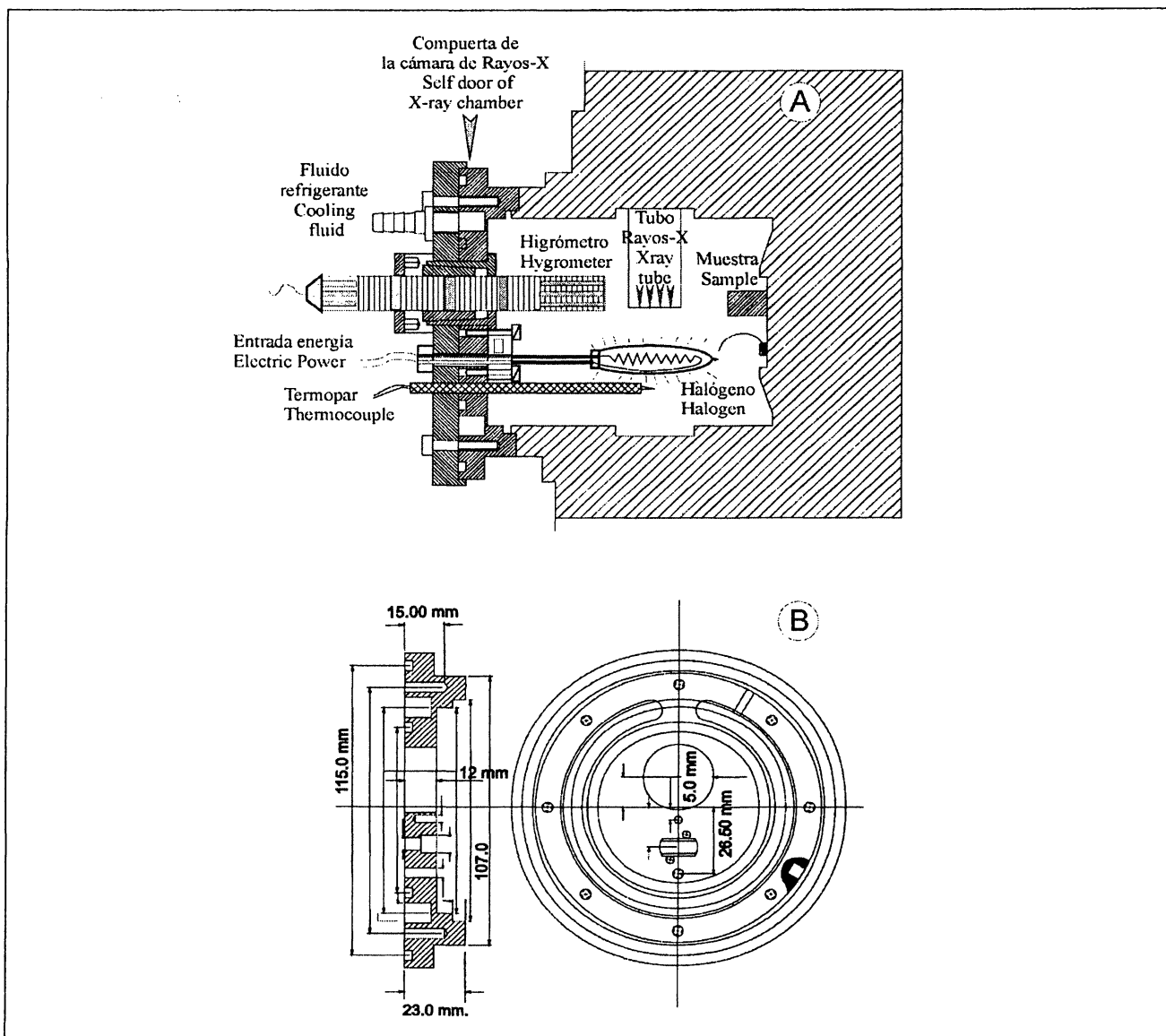


Figura 1.- (A) Cámara de un difractómetro de rayos X tradicional con los ajustes realizados para la nueva compuerta de acero inoxidable diseñada. (B) Detalles sobre la construcción de la nueva puerta y portamuestras.

Figure 1.- (A) Traditional X-ray diffraction chamber adapted to accommodate author-designed stainless steel door. (B) Construction details of the new sample holder.

Para el control del difractómetro (Philips PW1710/00 con tarjeta de comunicación PW1712) se ha utilizado un paquete de programas MS-DOS (PLV+SIRDAT) vía un puerto de serie RS232. El programa SIRDAT permite grabar y procesar datos secuenciales. SIRDAT produce difractogramas en código ASCII con formato POW para utilizarlo en los programas RIETVELD o SIRPOW. El software PLV+SIRDAT es de libre acceso y gratuito (jdmartin@ugr.es).

El ensayo para el seguimiento de la carbonatación *in situ* de los diferentes morteros de portlandita-puzolana y portlandita-arcosa se ha realizado en el interior de esta nueva cámara de difracción de rayos X de la siguiente manera: un experimento continuo a lo largo de 23 horas que recogió 46 perfiles isotermos secuenciales obtenidos cada 30 minutos a 17 y 30 °C, desde 15 ° θ a 40 ° θ . Las mediciones se limitaron a esta región angular para observar el crecimiento angular de los picos DRX de calcita (3,03Å-2,84Å-2,49Å) y la reducción de los picos de portlandita (3,11Å-2,63Å-2,44Å). El área obtenida de la anchura total por la mitad de la máxima altura (FWHM) de los picos mayores, ajustados a una curva gaussiana y dados por la expresión matemática $(-x^2/2\sigma^2)$, fue medida mediante el programa informático PLV realizado por el Dr. Martín Ramos (Granada, España) con el fin de comparar los picos de los diferentes perfiles de DRX. Los resultados respecto a porcentaje mineral son semicuantitativos pero totalmente válidos en cuanto a proporciones relativas de los minerales.

Análisis Térmico Diferencial de los morteros resultantes

Los Análisis Térmicos Diferenciales (ATD) de 50 mg de cada muestra de mortero se recogieron en un analizador térmico simultáneo ATD-TG-DSC (Setaram, Labsys CS 32-CS 332 Controller) en aire atmosférico. Los tratamientos térmicos fueron realizados un día después de concluir los ensayos de difracción, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 1.000 °C y en una rampa isotérmica hasta esta temperatura durante 5 minutos. La muestra se mantuvo en un crisol de alumina y el material standard es alumina.

Microscopio Electrónico Ambiental

Los morteros resultantes del experimento fueron observados y analizados en un Microscopio Electrónico Ambiental Philips XL30/40 MEBA-EDS Oxford-WDS. El equipo consiste en un microscopio electrónico de barrido ambiental (MEBA) al que se adapta un equipo de microanálisis, espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) y espectrometría de longitud de onda

An MS-DOS software package (PLV+SIRDAT) was used for full-duplex control of the X-ray diffractometer (Philips PW1710/00 with a PW1712 communication card) via an RS232 serial port. SIRDAT software processes sequential data records, producing ASCII diffractograms in POW format for use by RIETVELD or SIRPOW programmes. PLV+SIRDAT are freeware (jdmartin@ugr.es).

The X-ray diffraction chamber thus devised was used for the in-situ hardening of different portlandite-pozzolana and portlandite-arkose mortars, in an experiment that lasted 23 hours, in which time 46 thirty-minute isothermal XRD sequential profiles were recorded temperatures of 17 °C and 30 °C and angles of from 15 ° θ to 40 ° θ . Measurements were limited to the foregoing range to observe the gradual growth of calcite peaks (3.03Å-2.84Å-2.49Å) and the reduction of the portlandite peaks (3.11Å-2.63Å-2.44Å). The full-width half-maximum (FWHM) of the main XRD peaks, fitted to a Gaussian curve, given mathematically by exp $(-x^2/2\sigma^2)$, were measured with Dr. Martín Ramos' (Granada, Spain) PLV programme to compare peaks from different XRD profiles. Whilst they are semi-quantitative, the mineral percentage results are completely valid as far as the relative proportions of the minerals are concerned.

Differential Thermal Analyses of the resultant mortars

Differential Thermal Analyses (DTA) of 50 mg of each mortar sample were recorded in a simultaneous TG-DTA-DSC thermal analyser (Setaram, Labsys CS 32-CS 332 Controller) in atmospheric air. Thermal treatments were performed one day after concluding the experimental X-ray-profiles, increasing the heat at a rate of 10 °C/min from room temperature up to 1000 °C and holding the samples at this latter temperature for five minutes. The sample was held in an alumina crucible, the reference material was alumina.

Environmental Scanning Electron Microscopy

The resultant mortar samples were observed and analysed in a Philips XL30/40 ESEM-EDS Oxford-WDS electron microscope. This tungsten-based Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) features built-in electron probe X-ray microanalysis equipment for Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) and Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry

dispersiva de rayos X (WDS). El estudio y análisis de las muestras en el MEBA presenta varias ventajas en comparación con el SEM clásico: (i) grandes muestras (5x5 cm) hidratadas que permanecen en su estado original bajo vacío ambiental utilizando el detector electrónico secundario gaseoso (GSED), (ii) el trabajo a bajo vacío con el detector LF y las muestras cubiertas con oro permite obtener mejor resolución en las imágenes electrónicas y análisis químicos rápidos mediante el EDS, (iii) utilizando el WDS en alto vacío (más de 20 torr) y un detector SED Everhart Thornley (Oxford) con muestras bien pulidas cubiertas con grafito para detectar elementos generalmente de una concentración con orden de magnitud menor que el EDS. En el caso de morteros de cal, el MEBA es útil para observar sistemas porosos, micro-texturas y la distribución de los cristales de portlandita y calcita evitando los cambios sufridos por las muestras tras la experimentación.

3. RESULTADOS

Los ocho experimentos para estudiar la evolución al aire de los morteros de cal fueron realizados a diferentes temperaturas (17 y 30 °C) y con diferentes proporciones de cal:árido; cenizas volcánicas y arenas arcósicas (Tabla 1). En todos los casos el seguimiento se llevó a cabo por medio de DRX. Durante las primeras horas de fraguado se

(WDS) studies. Several advantages are gained by studying and analysing samples in ESEM instead of the classic SEM: (i) large (5x5 cm) hydrated samples can be scanned in their original state in a vacuum using a gaseous secondary electron detector (GSED); (ii) working under low vacuum conditions with the LF detector and samples covered with sputtered gold provides for better resolution in electronic images and rapid chemical analyses with EDS; (iii) using the WDS under high vacuum conditions (up to 20 torr) and the Everhart Thornley SED detector (Oxford) with well-polished samples covered with sputtered graphite, elements can be detected at concentrations typically one order of magnitude lower than with EDS. In the case of lime mortars, ESEM is useful for observing the pore system, micro-texture and distribution of the portlandite and calcite crystals, avoiding the changes that samples undergo after the experiment.

3. RESULTS

The eight trials run to study the changing properties of lime mortar during air hardening were conducted at different temperatures (17 and 30 °C) and with different proportions of the volcanic tephra and arkose sand aggregates (Table 1). In all cases, during the first hours of hardening, the portlandite XRD pattern was observed to change gradually to the calcite XRD

TABLA 1/TABLE 1

Morteros experimentales analizados: (i) Sigla de la muestra, (ii) Temperatura de fraguado, (iii) Proporción árido:cal, (iv) Cantidad final de calcita medida por DRX (método polvo)

Experimental mortars analysed: (i) Sample code, (ii) Hardening temperature (iii) Aggregate: binder ratio, (iv) Final amount of calcite measured by XRD (powder method)

Muestra Sample	Temperatura Temperature	Relación cal/árido Binder/aggregate ratio	Calcita final Final calcite
A	17 °C	20% Portl. - 80% Puz. Poz.	96%
B	30 °C	20% Portl. - 80% Puz. Poz.	70%
C	17 °C	33% Portl. - 66% Puz. Poz.	91%
D	30 °C	33% Portl. - 66% Puz. Poz.	68%
E	17 °C	20% Portl. - 80% Arcosa Arkose	93%
F	30 °C	20% Portl. - 80% Arcosa Arkose	55%
G	17 °C	33% Portl. - 66% Arcosa Arkose	87%
H	30 °C	33% Portl. - 66% Arcosa Arkose	57%

observó un cambio gradual del patrón de portlandita al de calcita por medio de DRX, como muestra la Figura 2A. Se ha obtenido una curva de calcitización para cada experimento (Figura 2B), en la que se observa que los cambios están fuertemente condicionados por la temperatura, más que por otros factores como la proporción cal:árido.

pattern, as shown in Figure 2A. It may be deduced from the calcitisation curves obtained for each trial (Figure 2B) that this change depended more on the hardening temperature than on the aggregate ratio.

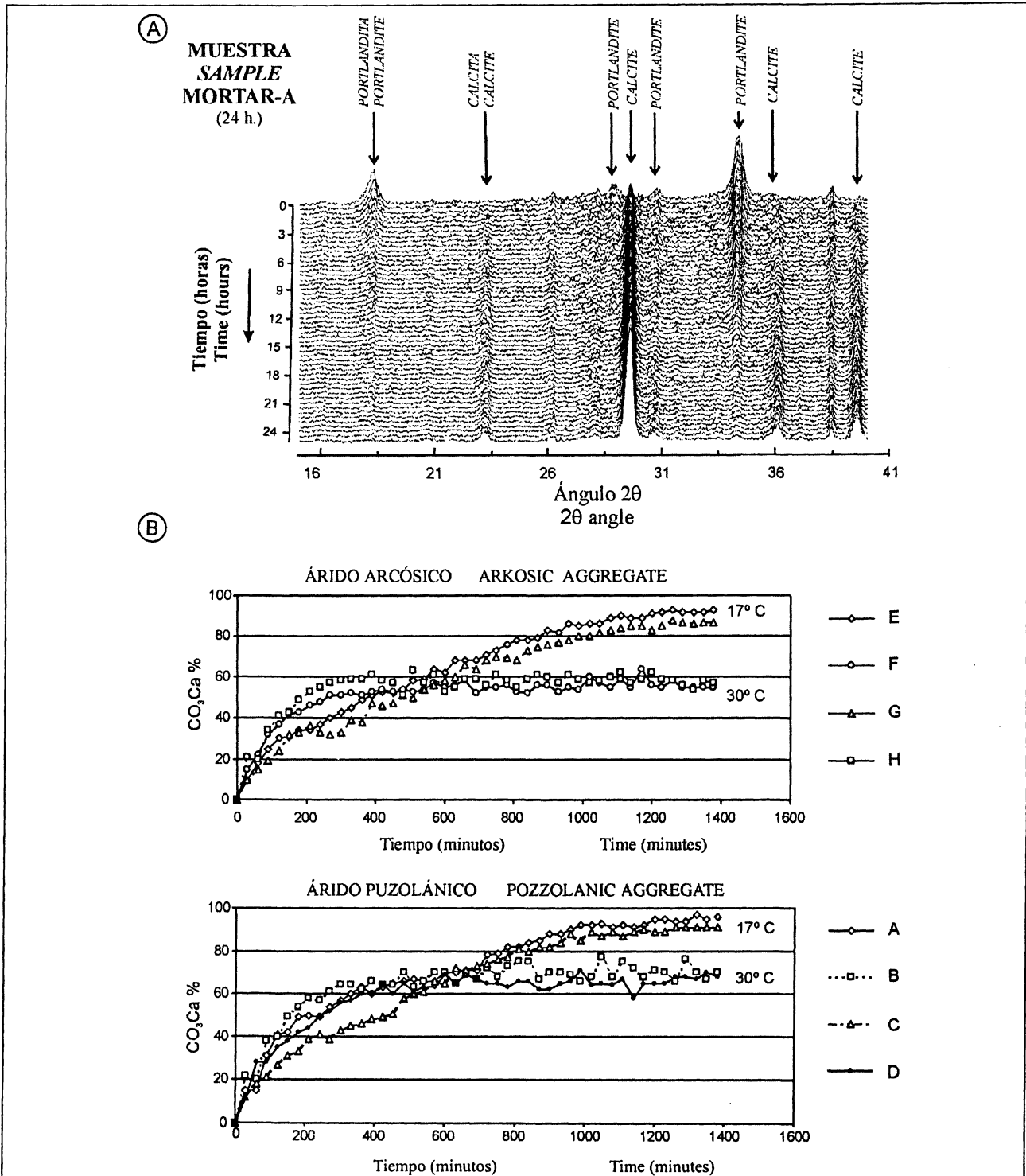


Figura 2.- A) Difractogramas donde se observan los cambios estructurales del paso de la portlandita a la calcita, B) Valores semi-cuantitativos de portlandita:calcita durante el proceso de fraguado.

Figure 2.- A) XRD patterns showing structural changes from portlandite to calcite and B) Semi-quantitative portlandite:calcite values recorded during the hardening process.

Morteros puzolánicos

El experimento realizado a 30 °C muestra una reacción de carbonatación muy rápida en las primeras 6 horas. Después, cambia a un modelo de carbonatación más lento hasta las 10 horas, cuando se alcanza casi el máximo de calcitización próximo al 70% al finalizar el experimento. De forma muy diferente, los morteros fraguados a 17 °C presentan una reacción inicial más lenta, con una tendencia más homogénea, hasta las 20-21 horas, momento en que se forma más del 90% de calcita. Por otra parte, no se han apreciado diferencias relevantes entre los morteros con distinta proporción cal:árido. No obstante, los morteros con relación 1:2 fraguan más homogéneamente que los de proporción 1:4; además, los primeros alcanzan tasas de calcitización algo menores que los segundos.

Morteros de arcosas

Los resultados obtenidos con los morteros de arcosa son muy semejantes a los de puzolana pero con menores tasas finales de calcitización., principalmente a 30 °C. Estos últimos no alcanzan más del 60% de formación de calcita. Además de la menor calcitización, a mayores temperaturas la proporción cal:árido determina el proceso de fraguado. Sólo la muestra H (proporción 1:2) se endurece más rápidamente en las fases iniciales del proceso, alcanzando una tasas de calcitización final sólo un poco mayor que la muestra F (1:4).

El estudio de las muestra con ESEM permite establecer relaciones entre la temperatura de fraguado, el tipo de cristalización de la calcita y las propiedades finales del mortero. El microscopio ambiental ha permitido observar que el tamaño de los cristales de calcita es menor en los experimentos a alta temperatura y su textura menos homogénea que en los de baja (Figura 3A y B). En ambos tipos de mortero (puzolana y arcosa) se observa una nucleación de calcita homogénea, sin que los áridos sirvan como núcleos de cristalización. La ausencia de reacción entre estos dos componentes produce finalmente una menor cohesión en los morteros fraguados a 30 °C. Este efecto se observa en ESEM por la pérdida de partículas de árido y la abundante portlandita remanente en el contacto cal:árido (Figura 3C). En la parte externa del mortero se observan a menudo fisuras por retracción, especialmente en los fraguados a 30 °C. En todos los morteros existe un cambio en el tamaño y forma de los cristales en profundidad: la parte externa presenta una fina capa de cristales aciculares de pequeño tamaño y hacia el interior pasan a cristales de mayor tamaño y hábito más rómbico (Figura 3D).

Pozzolanic mortars

The mortar hardened at 30°C carbonated rapidly in the first six hours, and then more slowly for the next four, nearly reaching stability by the end of the tenth hour, i.e., close to the 70% recorded at the end of the experiment. Conversely, the mortars hardened at 17 °C displayed a slower and more homogeneous trend up to time=20-21 hours, when over 90% of the portlandite had been transformed to calcite. No relevant differences were observed between mortars on the grounds of their binder/aggregate ratios, although mortars with a lime:aggregate ratio of 1:2 hardened more homogeneously than mortars with a ratio of 1:4. Moreover, final calcitisation rates were rather lower in mortars with a ratio of 1:2.

Arkose mortars

The results obtained were very similar to those of the pozzolanic mortars but with lower final calcitisation rates, particularly where hardening took place at 30 °C, when calcite formation was not over 60%. In addition to low calcitisation levels, the results showed that the binder/aggregate ratio governs the hardening process at higher temperatures. Only sample H (ratio 1:2) hardened more quickly in the initial stages of the process, with a final calcitisation rate only slightly higher than sample F (1:4).

ESEM analysis can be use to establish relationships between the hardening temperature and the type of calcite crystallisation and, consequently, the final properties of the mortar. The environmental electron microscope findings showed that the calcite crystals were smaller and less homogeneous in the samples hardened at high temperatures than the ones hardened at cooler temperatures (Figure 3A and B). Homogeneous calcite nucleation was observed in both the pozzolanic and arkose mortars, whilst aggregate particles were not found to constitute the crystallisation nucleus. Due to the low rate of reaction between binder and aggregate, bonding was less effective in the arkose mortars hardened at 30 °C, as could be seen from the loss of aggregate particles and the abundance of portlandite along the aggregate-binder interface (Figure 3C). The ESEM analysis revealed porosity typical of cracking on the outer portions of the lime mortar, more noticeably in mortars hardened at 30 °C. Generally speaking, the size and shape of the crystals changed with depth, with a thin outer layer of small acicular crystals and larger crystals with a more diamond-shaped habit in the inner portions of the samples.

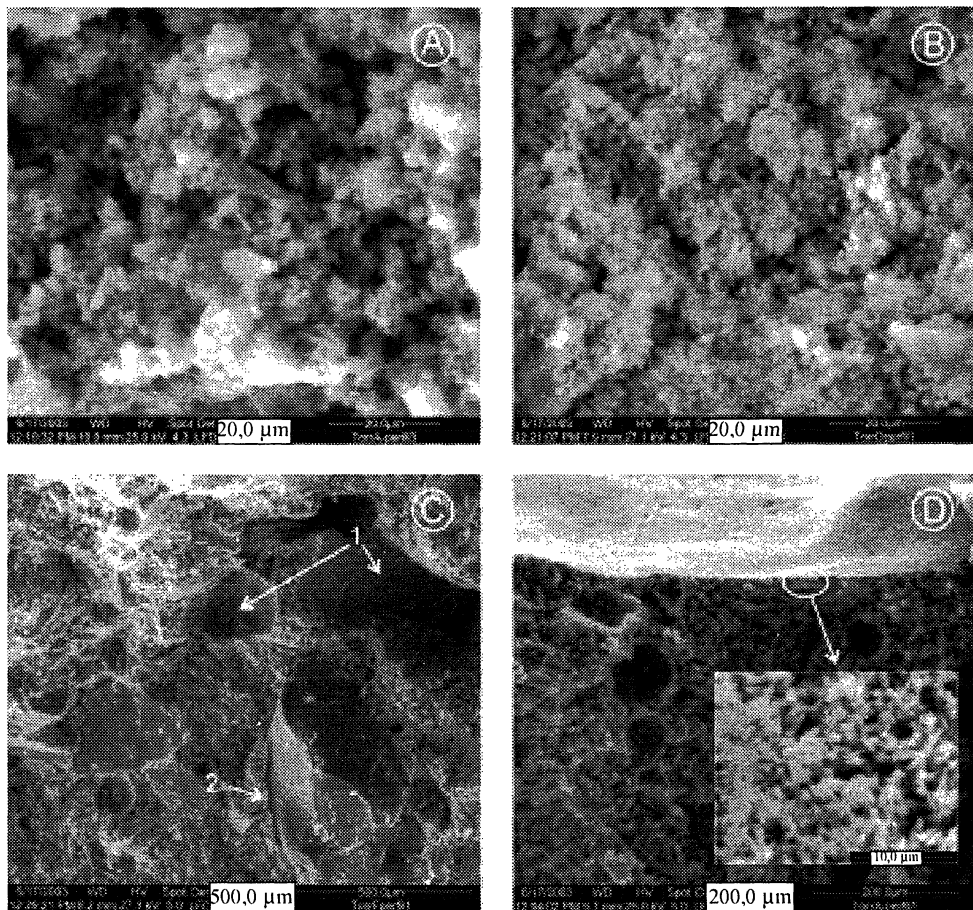


Figura 3.- Fotografías de ESEM de los morteros experimentales. A) Muestra A; 17 °C B) Muestra D; 30 °C: se observa el distinto tamaño de los cristales en función de la temperatura de fraguado. C) Muestra F: moldes de los áridos desprendidos (1) y fisura entre la matriz y el árido (2); D) Muestra A: pequeños cristales aciculares de calcita en la superficie de una muestra.

Figure 3.- ESEM photomicrographs of samples. A) Sample A; 17 °C. B) Sample D; 30 °C. Crystal size can be seen to change depending on environmental temperature. C) Sample F; casts of detached aggregates (1) and crack between binder and aggregate (2). D) Sample A; small acicular calcite crystals on sample surface.

Los análisis térmicos diferenciales de los dos grupos de morteros muestran el pico endotérmico común de la deshidratación-deshidroxilación de la portlandita (entre 450-500 °C) y de la descomposición de la calcita (entre 650-800 °C) (Figura 4). Ambos picos dependen del tipo de mezcla de la siguiente manera: (i) las muestras con árido de arcosa muestran el pico de la portlandita más cerca de los 450 °C y el de la descomposición de la calcita con tres subpicos entre 700 y 765 °C; (ii) las muestras con puzolana muestran el pico de la portlandita más cercano a los 500 °C y el de calcita con dos picos separados desde 650 °C hasta 725 °C; (iii) el conjunto de morteros puzolánicos, al contrario que los de arcosas, muestran una meseta endotérmica específica cerca de los 200 °C que podría estar relacionada con una deshidratación tardía de la matriz vítrea del árido de ceniza volcánica; (iv) se aprecia una variación de pequeños picos endotérmicos en las cuatro muestras con arcosas cerca de 580 °C, lo que se asocia a una transición de fase frecuente desde α -cuarzo \rightarrow β -cuarzo. (v). La anomalía de un pico endotérmico muy grande en el primer mortero se podría atribuir a la presencia de agua en la muestra por una ligera diferencia de porosidad.

Differential thermal analyses (Figure 4) of the two groups of lime mortars, i.e., the ones made with tephra (samples a, b, c, d) and the mortars made with arkose (samples e, f, g, h), displayed the endothermic peaks typical of portlandite dehydration-dehydroxylation (between 450-500 °C) and calcite decomposition (between 650-800 °C). The values of the peak temperatures depended on the nature of the aggregate in both cases, as follows: (i) the arkose samples had a portlandite peak close to 450 °C and a calcite decomposition peak, split three ways, between 700 and 765 °C; (ii) in tephra aggregate samples the portlandite peak hovered around 500 °C and calcite endothermic decomposition presented with a split peak covering the range from 650° to 725 °C; (iii) pozzolanic mortars, unlike the mortars with arkose sand, showed a specific endothermic shoulder circa 200 °C, which may be related to late dehydration of the tephra aggregate glass matrix; (iv) several small endothermic peaks were also observed in the four arkose aggregate samples at around 580 °C, the temperature associated with the frequently recorded α -quartz \rightarrow β -quartz phase transition; (v). The large anomalous endothermic peak observed in the analysis for the first lime mortar could be attributed to the presence of water in the sample due to a slight difference in porosity.

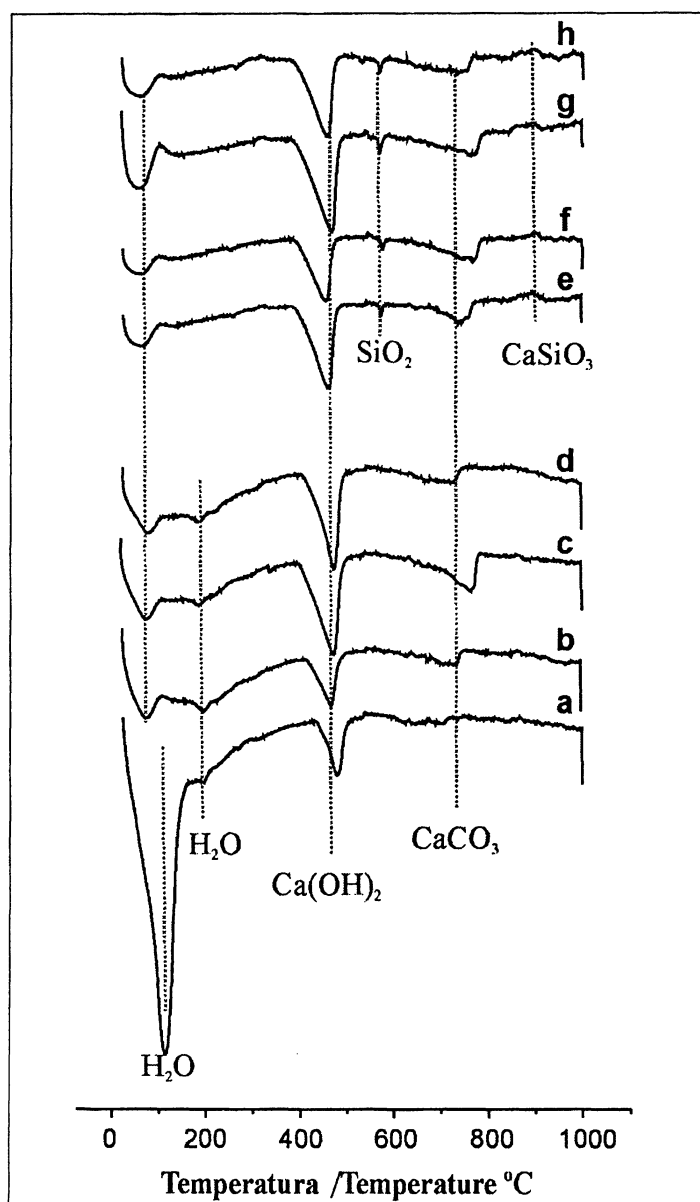


Figura 4.- Registro de ATD de los morteros experimentales bajo atmósfera de aire que muestra los picos endotérmicos de la portlandita y la descomposición térmica de la calcita.

Figure 4.- DTA recordings of mortar samples in atmospheric air showing endothermic peaks corresponding to portlandite and calcite thermal decomposition.

4. DISCUSIÓN

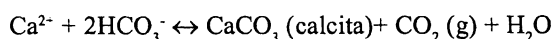
Los ensayos realizados sobre los morteros de cal experimental de tipo romano muestran que la temperatura es el factor crítico en las fases iniciales del proceso de calcitización. Desde un punto de vista químico, la carbonatación de un mortero de cal es un proceso complejo que incluye varias reacciones consecutivas: (i) preparación de la pasta de cal mezclando el hidróxido cálcico en agua; (ii) incorporación de CO_2 por la masa de cal (con o sin árido) con la subsecuente formación de ácido carbónico; (iii) precipitación de la calcita. La reacción completa de formación de carbonato cálcico es suficientemente rápida como para alcanzar el equilibrio

5. DISCUSSION

The tests performed here on experimental Roman-like lime mortars show that temperature is a critical factor in the initial phases of the calcitisation process. From a chemical point of view, lime mortar carbonation is a complex process involving several consecutive reactions: (i) lime putty preparation by mixing calcium hydroxide with water; (ii) CO_2 uptake by the soft slaked lime paste (with or without aggregate) and the concomitant formation of carbonic acid; (iii) calcite precipitation. The entire reaction for the formation of calcium and carbonate species takes place so quickly that equilibrium is reached in a matter of minutes (15).

en pocos minutos (15). La precipitación de la calcita se describe por medio de la reacción (16):

Calcite precipitation is described by the overall reaction (16):



Considerando constante la P_{CO_2} y la temperatura, la velocidad de precipitación de la calcita se obtiene por:

Assuming P_{CO_2} and temperature to be constant, the rate of calcite precipitation is given by:

$$R = k_4 [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] - k_1 [\text{H}^+] - k_2 [\text{H}_2\text{CO}_3] - k_3 [\text{H}_2\text{O}]$$

donde R se da en $\text{mmoles}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ y los corchetes indican actividades. Más detalles sobre los cálculos y funciones de la temperatura para las constantes las aportan por ejemplo (13,17).

where R is expressed in $\text{mmoles}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ and the brackets denote activities. Additional details on calculation and temperature functions for the rate constants are given by (13, 17).

A través de esta ecuación, utilizando el programa informático PHRQPITZ (18), se ha calculado la velocidad teórica de precipitación de la calcita a partir de una solución de hidróxido cálcico saturada a diferentes temperaturas (17 y 30 °C). Se ha elegido una P_{CO_2} constante de $10^{-3.47}$ atm. (350 ppm en aire) para simular el proceso hipotético de fraguado de la cal. La Figura 5 muestra cómo la velocidad de precipitación teórica de la calcita (Figura 5A) y la cantidad de

This equation and PHRQPITZ software (18) were used to calculate the theoretical rate of calcite precipitation in a calcium hydroxide-saturated solution at different temperatures (17 and 30 °C). A constant P_{CO_2} of $10^{-3.47}$ atm. (350 ppm in air) was chosen to simulate the hypothetical hardening of lime putty. Figure 5 shows that both the theoretical calcite precipitation rate (Figure 5A) and the total mineral precipitation increase with temperature. These initially

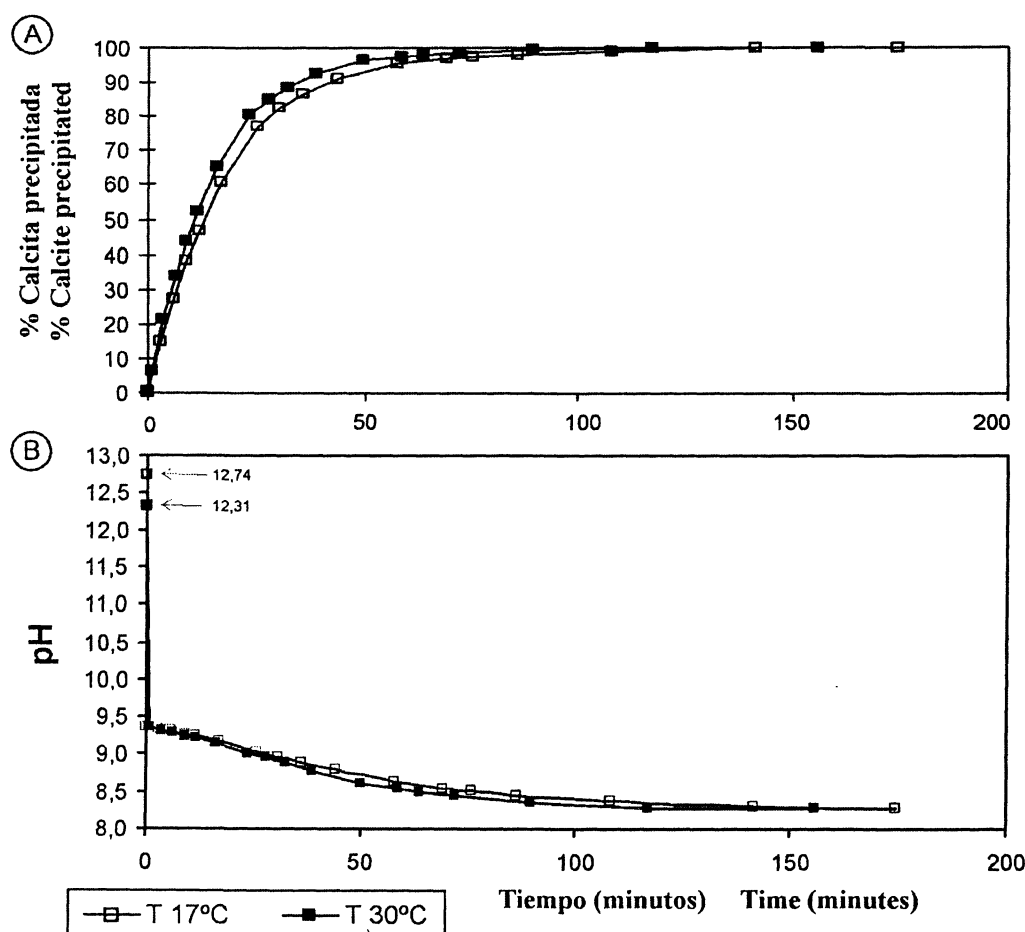


Figura 5.- Cinética teórica de la reacción de carbonatación de la cal pura a 17 °C y 30 °C: A) Porcentaje de calcitización, B) Evolución del pH durante los primeros pasos de la reacción.

Figure 5.- Theoretical kinetics of pure lime carbonation at 17 °C and 30 °C: A) Calcitisation percentage, B) pH values in the early stages.

mineral precipitado aumentan con la temperatura. Las elevadas tasas iniciales decrecen muy deprisa, proporcionalmente a la tasa de precipitación, al igual que se observa en el fraguado experimental. Sin embargo, nuestros resultados teóricos muestran importantes diferencias en comparación con los resultados experimentales resaltando la importancia del método empírico. La calcitización teórica total se alcanzaría tras 156 minutos de fraguado a 30 °C y a 175 minutos para 17 °C. Estas elevadas tasas de precipitación se explican porque los cálculos teóricos asumen un sistema abierto donde el CO₂ es aportado de forma continua por el intercambio gaseoso. En morteros en situaciones reales de fraguado, la calcitización gradual tiene como consecuencia un progresivo cierre del sistema. De esta forma, el CO₂ inicial en la mezcla no es renovado continuamente. En todos los experimentos y especialmente en los realizados a 30 °C, la elevada velocidad de reacción inicial induce a un cierre rápido del sistema, causando una escasa calcitización final del mortero. Es importante resaltar que las muestras experimentales presentan un grosor de sólo 2 mm, lo que favorece la aceleración del cierre del sistema por una evaporación intensa del agua intersticial. Los secados más rápidos de la solución, a alta temperatura, producen una mayor sobresaturación en calcita, dando lugar a la precipitación de microcristales y disminuyendo la porosidad del mortero. El resultado final es un mortero de grano fino que no se ha carbonatado completamente. Sin embargo, el proceso a 17 °C ocurre de una forma más gradual; este hecho induce a un fraguado más homogéneo, con la precipitación de cristales de calcita más grandes y mayor porosidad del mismo. Esta elevada porosidad favorece la incorporación de CO₂ por la mezcla alcanzando una tasa de calcitización mayor. Así, morteros con mayor proporción de árido presentan mayores tasas de calcitización. El tipo de árido utilizado tiene escasa o ninguna relación en las fases iniciales del proceso de fraguado, excepto en que los morteros con árido puzolánico presentan mayores tasas de calcitización que los de arcosas. Este hecho se podría explicar por la mayor porosidad de las partículas de origen volcánico (cerca del 40%) que pueden mantener mayores cantidades de agua durante el proceso de fraguado.

Las observaciones con MEBA permiten comprobar la escasa coherencia existente entre la matriz de calcita y los áridos. Esto podría asociarse a la rápida calcitización del mortero y al incompleto proceso de carbonatación. Un factor importante a tener en cuenta en las reacciones químicas de la interfase matriz:árido es el pH de la masa de cal. Un elevado pH permite las reacciones de silicatos amorfos como los vidrios volcánicos. Sin embargo, la rápida calcitización implica un brusco descenso del pH (Figura 5B) que podría inhibir las reacciones químicas entre el árido y la cal y

high rates fall swiftly as calcite precipitation proceeds, a finding that concurs with the results of the experimental trials. Nonetheless, the theoretical and actual findings differ substantially, accentuating the importance of empirical studies. According to the theoretical calculations, total calcitisation is reached after 156 minutes at a temperature of 30 °C and after 175 minutes at a temperature of 17 °C. These high precipitation rates can be explained by the fact that the theoretical calculations assume an open carbonate system in which the CO₂ is continuously restocked by gaseous exchange. Under real hardening conditions, however, the system gradually closes as calcitisation proceeds. Consequently; the initial CO₂ in the mixture is not totally replenished. In all the experiments, especially in the ones conducted at 30 °C, the high initial calcitisation rate induces early closure of the system, whereby the end rate of carbonation in the mortar is low. Attention should be drawn to the fact that experimental samples are only 2 mm thick, expediting system closure due to the intensive evaporation of interstitial water. Faster drying of the solution, driven by high temperatures, produces calcite supersaturation, giving rise to the precipitation of micro-crystals and reducing mortar porosity. The final result is an incompletely carbonated fine-grained mortar. Drying of the mortar at 17 °C occurs more gradually, inducing more homogeneous hardening with the precipitation of larger crystals and greater porosity, which facilitates CO₂ absorption by the mixture and thus a higher calcitisation rate. This would explain the higher calcitisation rate in mortars with a larger proportion of aggregate. The type of aggregate used has little or no impact on the hardening process, although the calcitisation rates are higher in mortars with pozzolanic than arkose aggregates. Such higher carbonation rates could be explained by the greater intra-particle porosity (nearly 40%) observed in volcanic rock fragments, which lock in larger amounts of water during the drying process.

ESEM observations show fairly limited aggregate-binder bonding. This may be associated with rapid calcitisation, the inhibition of pozzolanic reactions and incomplete carbonation. Another important factor to be considered in the chemical reactions taking place along the binder-aggregate interface is the pH of the lime putty. A high pH is required for reactions involving amorphous silicates such as volcanic glass. Speedy calcitisation entails a sharp drop in pH (Figure 5B) that may inhibit the chemical reactions between the aggregate and the lime and the formation of hydrous

la formación de aluminosilicatos cálcicos hidratados. En las condiciones ensayadas, los morteros más homogéneos que muestran mejores características texturales son aquellos fraguados a baja temperatura y con bajas proporciones de árido. Este dato concuerda con lo observado en los morteros de las catacumbas romanas, en las que la carbonatación rápida, se asocia a las grandes cantidades de CO₂ en el ambiente. Todos los experimentos se han llevado a cabo con el fin de comprobar la influencia de la temperatura, tipo de agregado y relación cal/árido en las fases iniciales del fraguado de morteros de carbonatación rápida, por lo que los resultados (ej: ausencia de reacción puzolánica) sólo son válidos para esas fases iniciales del proceso de fraguado debido al corto tiempo de ensayo.

5. CONCLUSIONES

Esta modificación de bajo coste de un difractómetro tradicional resulta ser muy práctica para análisis de fases hidratadas, como ocurre en el proceso de carbonatación de morteros de cal de tipo romano. Los análisis de los morteros experimentales de tipo romano indican que el factor crítico que condiciona la cinética de las primeras fases de la reacción de calcitización es la temperatura. Las velocidades de precipitación de calcita y la mineralización total aumentan con el incremento de la temperatura. Las rápidas tasas iniciales decaen muy rápidamente y de forma proporcional a la precipitación de la calcita. La calcitización teórica total se alcanza a los 156 minutos de la reacción a 30 °C y a 175 minutos con 17 °C. Estas mayores velocidades de precipitación se podrían explicar debido a que en el desarrollo teórico se asume un sistema abierto en el que el CO₂ se incorpora continuamente por intercambio gaseoso, mientras que en los morteros reales el fraguado por la calcitización cierra progresivamente el sistema bloqueando el aporte inicial de CO₂ en la masa de cal e impidiendo su renovación. Los experimentos realizados en morteros a 30 °C presentan una velocidad inicial de calcitización mayor que provoca a su vez un cierre rápido del sistema y una proporción de carbonatación final baja.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por los Proyectos de Investigación españoles MCYT IFD 1997-0561, CICYT-JCCM (2002) y el Proyecto de la Unión Europea CATS EVK4-CT200-00028 sobre la prevención del deterioro biogénico de las catacumbas de Roma. Agradecemos la revisión anónima del trabajo que ha contribuido considerablemente a su mejora, así como la colaboración e interés de Laura Tormo, técnica del sistema de ESEM-EDS-WDS del Museo Nacional de Ciencias Naturales (Madrid) y de los trabajadores de las catacumbas Ugo y Giuseppe.

calcium aluminosilicates. Under rapid hardening conditions, the most homogeneous mortars with the best textural characteristics were the ones with a smaller proportion of aggregate, hardened at the lower temperature. This concurs with the observations made in roman catacomb mortars, in which fast hardening was associated with high amounts of environmental CO₂. Since all the trials were conducted to determine the impact of temperature, type of aggregate and aggregate/binder ratio in the initial, fast hardening phases of mortars, the results are only valid for the initial phases of the process, given the short duration of the tests.

5. CONCLUSIONS

This low-cost, useful modification of a traditional diffractometer is practical for analysing hydrated phases, such as in the kinetics of air hardening in experimental roman-like lime mortars. Tests performed on experimental roman-like lime mortars show that the hardening temperature is critical to the initial phases of the calcitisation process. Theoretical and experimental calcite precipitation rates and total mineral precipitation increase with temperature. The initial high rates decline very quickly in proportion to calcite precipitation. Theoretical total calcitisation is reached after 156 minutes at 30 °C and 175 minutes at 17 °C. These high precipitation rates can be explained by the fact that theoretical calculations assume an open reactor in which CO₂ is continuously restocked via gas exchange, whilst in real mortars calcitisation-hardening gradually closes the system and the CO₂ initially present in the lime-putty is not replenished. Mortars hardened at 30 °C show higher initial calcitisation rates, early system closure and low final carbonation levels.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was sponsored by spanish project MCYT IFD 1997-0561, the CICYT-JCCM (2002) agreement and the European Union Research Project CATS EVK4-CT200-00028 on prevention of biogenic decay in Roman catacombs. Thanks are also due to the paper's anonymous reviewer, who contributed considerably to its improvement, to Laura Tormo from the ESEM-EDS-WDS service of the Museo Nacional de Ciencias Naturales (Madrid) and workers Ugo and Giuseppe in the roman catacombs.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) M. P. De Luxán, F. Dorrego, R. Sotolongo: *Mortars and treatments in the restoration of the altarpiece of the High Altar of the Pilar Basilica*. Mater Construcc, Vol. 50, nº 258 (2000), pp. 27-36.
- (2) R. S. Hernández, M. S. Barrios, J. M. M. Pozas: *Characterization of ancient construction materials (mud walls and adobe) in the churches at Cisneros, Villada and Boada de Campos (Palencia)*. Mater Construcc, Vol. 50, nº 257 (2000), pp. 33-45.
- (3) T. G. Limón, M. A. D. Ballester: *The lime renderings from Plaza de la Corredera, Cordoba*. Mater Construcc, Vol. 52, nº 267 (2002), pp. 19-30.
- (4) M. C. López de Azcona, R. Fort-González, F. Mingarro-Martín: *Conservation of the stoe in Cibeles Fountain, Madrid (Spain)*. Mater Construcc, Vol. 52, nº 265 (2002), pp. 65-75.
- (5) M. J. Varas, E. Molina, M. A. Vicente: *Ornamental sandstones used in Ciudad Rodrigo, Salamanca: petrographic and chemical characterization of the quarry materials*. Mater Construcc, Vol. 52, nº 266 (2002), pp. 33-45.
- (6) S. Martínez-Ramírez, P. Puertas, M. T. Blanco-Varela, G. E. Thompson, P. Almendros: *Behaviour of repair lime mortars by wet deposition process*. Cement and Concrete Research Vol. 28, nº 2 (1998 a), pp. 221-229.
- (7) S. Martínez-Ramírez, P. Puertas, M. T. Blanco-Varela, G. E. Thompson: *Effect of dry deposition of pollutants on the degradation of lime mortars with sepiolite*. Cement and Concrete Research Vol. 28, nº 1 (1998 b), pp. 125-133.
- (8) E. J. Reardon, R. Fagan: *The calcite/portlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at high pH*. Applied Geochemistry, Vol. 15, nº 3 (2000), pp. 327-335.
- (9) K. VanBalen, D. Vangemert: *Modeling Lime Mortar Carbonation*. Materials And Structures. Vol. 27, nº 171 (1994), pp. 393-398.
- (10) K. M. Green, M. A. Carter, W. D. Hoff, M. A. Wilson: *The effects of lime and admixtures on the water-retaining properties of cement mortars*. Cement and Concrete Research Vol. 29 (1999), pp. 1.743-1.747.
- (11) S. Sánchez-Moral, L. Luque, V. Soler, J. C. Cañaveras, J. García-Guinea, A. Aparicio: *Lime-pozzolana mortars in Roman Catacombs: composition, structures and restoration*. Cement and Concrete Research (2003) (submitted).
- (12) Güleç, T. Tulun : *Physico-chemical and petrographical studies of old mortars and plasters of Anatolia*. Cement and Concrete Research, Vol. 27, nº 2 (1997), pp. 227-234.
- (13) M. L. Vitruvius: *Los Diez Libros de Arquitectura*. Iberia, Barcelona, 2000.
- (14) J. García-Guinea, R. Ortiz, V. Correcher, A. Lalglesia, J. D. Martín-Ramos: *Improvements to x-ray diffractometer: heaters, hygrometry, thermo-differential and spectra analyses*. Review of Scientific Instruments Vol. 72, nº 10 (2001), pp. 4005-4007.
- (15) D. Langmuir: *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1997.
- (16) L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, T. M. L. Wigley: *Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation*. In: Chemical modeling of aqueous systems, ed E.A. Jenne. American Chemical Society Symposium Series 93. Washington, D.C. American Chemical Society (1979), pp. 537-573.
- (17) E. Busenberg, L. N. Plummer: *A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite*. In: Studies in Diagenesis (ed. F. A. Mumpton). U.S. Geological Survey Bulletin, Vol. 1578 (1986), pp. 139-168.
- (18) L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, G. W. Fleming, S. A. Dunkle: *PHRQPITZ a computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report, 88-4153. Washington, DC: US Government Printing Office (1988).

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

ESPECIAL 50 ANIVERSARIO

Con motivo del cincuentenario de la revista **Materiales de Construcción** se preparó en el 2001 un número doble (n^{os} 263-264) conmemorativo, con artículos originales y de elevada calidad científica, elaborados por los principales investigadores nacionales y extranjeros en el campo de los materiales de construcción. Este número especial está compuesto de 15 artículos bilingües, y sus temáticas recogen aspectos tan variados, dentro del marco de los materiales de construcción, como la fabricación de cementos alternativos, diseño de hormigones más durables, durabilidad y comportamiento de materiales, Patrimonio Histórico, vitrocerámicos, etc.

El actual Comité de Redacción de la Revista **Materiales de Construcción** quería de esta forma rendir un homenaje a todas las personas que, de una u otra manera, han trabajado y colaborado, durante estas cinco décadas, a que **Materiales de Construcción** haya tenido una vida tan destacada y prolongada.

La composición de este número extraordinario es:

- Cincuenta años de la revista "Últimos avances en materiales de construcción" (Fiftieth anniversary of the journal "Ultimos avances en materiales de construcción), Prof. J. Calleja
- Objetividad en la cita de las referencias (Objectivity in citing references), Prof. A. Neville
- Diseño de hormigón durable (Designing concrete for durability), A.J. Boyd, S. Mindess, J. Skalny
- Hacia la fibra de carbono en la construcción (Towards the carbon fibers in the building industry), A. Miravete
- Empleo de los materiales secundarios como materia prima de nuevos tipos de cementos (Secondary raw materials for synthesising new kind of cements), S. Goñi, A. Guerrero, M.A. Macías, R. Peña, E. Fernández
- Clasificación de clínkeres basándose en sus elementos traza. Aplicación a clínkeres españoles (Trace elements based on classification on clinkers. Application to spanish clinkers), F.D. Tamás, J. Abonyi, F. Puertas
- Nuevas técnicas electroquímicas avanzadas para la medida in-situ de la corrosión en hormigón armado (New advanced electrochemical techniques for on site measurements of reinforcement corrosion), C. Andrade, I. Martínez, C. Alonso, F. Fullea
- Formación de taumasita mediante la deposición de SO₂ atmosférico (Thaumasite formation in hydraulic mortars by atmospheric SO₂ deposition), M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, C. Sabbioni, G. Zappia, C. Riontino, K. Van Valen, E.E. Toubakari
- Carbonatación de pastas de cemento aluminato de calcio (Carbonation of calcium aluminate cement pastes), L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez
- Reactividad y expansión de las escorias de acería de horno de arco eléctrico en relación con sus aplicaciones en la construcción (Reactivity and expansion of electric arc furnace slag in their application in construction), E. Vázquez, M. Barra
- Viabilidad de utilización de materiales de desecho procedentes de productos cerámicos en prefabricados de hormigón (Viability of utilization of waste materials from ceramic products in precast concretes), M.I. Sánchez de Rojas, F.P. Marín, M. Frías, J. Rivera
- Procesos de alteración asociados al contenido de minerales arcillosos en materiales pétreos (Role of clay constituents in stone decay processes), F. Veniale, M. Setti, C. Rodríguez-Navarro, S. Lodola
- Evaluación del comportamiento expansivo de las rocas y su interés en conservación (Swelling behaviour of stones and its interest in conservation. An appraisal), J. Delgado Rodríguez
- Residuos para la producción de vidrios y vitrocerámicos (Wastes based glasses and glass-ceramics), L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancelloti
- La estructura de vidrios de aluminio-silicato y de granito para la fabricación de materiales de construcción vitrocerámicos de tipo petrúrgico (Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of petrurgical glass-ceramics construction materials), A.G. Simakin, T.P. Salova, M. Romero, J.M^a. Rincón

Venta de ejemplares: Distribución de Publicaciones
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)
Serrano Galvache s/n, 28033 Madrid
Tfno: (34) 91 3020440, Fax: (34) 91 3020700