

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA, MECÁNICA Y DE DURABILIDAD DE MORTEROS DE CAL EN MONUMENTOS DEL ROMÁNICO EN NAVARRA

Alvarez, J.I.

Departamento de Química y Edafología, Facultad de Ciencias, Universidad de Navarra, c/Irunlarrea s/n, 31080 Pamplona – España – 00 34 948 425600 – jalvarez@unav.es

RESUMEN

En este trabajo se aborda la caracterización completa, desde el punto de vista mineralógico y fisicoquímico, de morteros empleados en la construcción de diversos monumentos pertenecientes al estilo Románico en Navarra. Cuando ha sido posible, se ha evaluado su comportamiento mecánico y su durabilidad, teniendo como objetivo primordial de la investigación la definición de composiciones originales para poder preparar nuevos morteros que sirvan para la restauración. En cinco de los monumentos objeto del estudio, el mortero empleado fue de cal aérea con árido silíceo. En otros dos monumentos se estableció la incorporación destacada de fases de sulfato de calcio hemihidratado (bassanita), y en otros dos con yeso; y, finalmente, en Santa María de Zamarce, el mortero utilizado fue de cal dolomítica. Se muestra modo de ejemplo, el procedimiento de caracterización y resultados del Monasterio de San Pedro de Usún.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio bibliográfico pone de manifiesto la complejidad e interés de la caracterización de morteros antiguos en obras monumentales pertenecientes al Patrimonio Histórico. De una parte interés, dado que los centros internacionales como ICOMOS o ICCROM, dedicados a la salvaguarda y restauración del Patrimonio han recomendado el empleo de morteros en tareas de rehabilitación lo más parecidos posible a los antiguos (basados fundamentalmente en cal) de manera que tanto materiales como técnicas de construcción sean análogos a los de la edificación original y contribuyan al mantenimiento de los valores extrínsecos e intrínsecos de la obra patrimonial [1,2].

De otra parte, complejidad por las diversas propuestas de caracterización y la, a veces, intrincada composición de los mismos. La toma de muestra es uno de los aspectos más importantes que deben considerarse, ya que se trata de muestrear un monumento histórico, por lo que bajo ningún concepto debe ser dañado, pero a la vez la cantidad de muestra debe ser suficiente y representativa. Antes de efectuar la toma de muestra conviene investigar de manera exhaustiva la época y etapas de construcción de la edificación, alteraciones de la misma y posibles reconstrucciones [3].

En este trabajo se ha seguido la metodología propuesta por el equipo investigador [4,5], que comprende dos partes:

- a) Agrupación y clasificación de los morteros empleados en distintas etapas de la construcción de un monumento antiguo, generalmente dilatada en el tiempo, mediante un método rápido aplicado a todas las muestras que se hayan podido tomar en el edificio, y que incluye un examen morfológico, mineralógico por difracción de rayos X y ataque químico con HCl (1:5) en caliente durante 30 minutos, con el fin de obtener tres parámetros para la clasificación: porcentaje de carbonato cálcico, de fracción soluble en HCl y de residuo insoluble.
- b) Caracterización completa de un número reducido de muestras representativas de las clases diferenciadas en el apartado anterior.

En aras a la concisión, este trabajo describe la investigación realizada en el Monasterio de San Pedro de Usún, que ilustra la tarea realizada en otras obras monumentales, con alusiones a las mismas cuando ha sido necesario.

2. TOMA DE MUESTRA

2.1. Historia del Monasterio de San Pedro de Usún

Esta sencilla construcción, antiguo monasterio, se enclava en la orilla izquierda del río Salazar, dentro de la garganta que forma su curso a su paso por la foz de Arbayún. Es el primer edificio en Navarra del que se conserva noticia documental, refiriéndose ésta a su consagración el 28 de octubre de 829 por el obispo Opilano. Posteriormente, en el 924, Sancho Garcés otorga el monasterio de San Pedro al obispo de Oya, don Galindo, tras una estancia en el cenobio. En el siglo XI el priorato formaba parte de las pertenencias del obispado de Pamplona.

En la ermita que hoy se conserva pueden apreciarse restos de un antiguo aparejo de época prerrománica, en forma de espina de pez que pudieran corresponder a la fecha de consagración del monasterio, que sufrió posteriores remodelaciones que afectaron a la portada, cubierta y coro. La planta es una simple nave rectangular con cabecera recta y cubierta a dos aguas en madera sujeta por vigas que soportan los muros de sillarejo en los que todavía quedan perfectamente visibles algunos fragmentos del "opus spicatum". A lo largo del muro del lado de la Epístola se abren tres saeteras que constituyen la única iluminación del edificio. Adosado a los pies y ocupando parte de una construcción aneja, se emplaza el coro de madera. Al exterior este bloque rectangular de sillarejo con sillar en la puerta se continúa por una construcción también horizontal que lleva adosada al muro hastial. Por el lado de la Epístola se abre una sencilla puerta de medio punto sobre pies derechos, surmontada por un original crismón rodeado por cuatro cabezas, comparable al que figura en la puerta de acceso al templo de San Salvador de Leire desde la capilla de las Santas Nunilo y Alodia, aunque éste de Usún es más avanzado y por tanto de una cronología más tardía, de la segunda mitad del siglo XII. Aparecen perforadas también por este lado las tres saeteras ya descritas. Los muros de la cabecera, recta, y del lado del Evangelio se desarrollan sin interrupción [6].

2.2. Puntos de muestreo

El muestreo se ha limitado a la parte exterior del templo. Se recogieron morteros de las tres paredes del monumento accesibles, el muro del lado del Evangelio, la zona del ábside y el muro del lado de la Epístola, ya que la cuarta está adosada a un edificio de construcción posterior. Por la zona del muro del Evangelio el edificio no tenía fácil acceso debido a la

presencia de matorrales. La fotografía (Fig.1), correspondiente al Monasterio de San Pedro de Usún, está tomada del lado de la Epístola.



Figura 1. Monasterio de San Pedro de Usún.

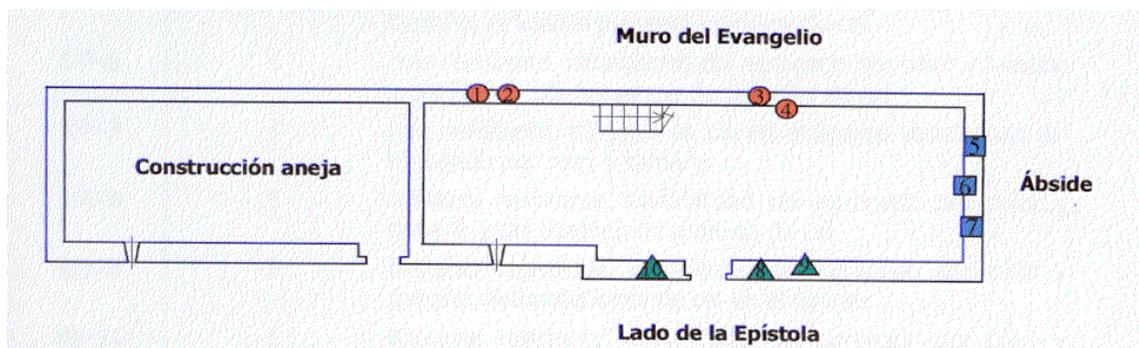
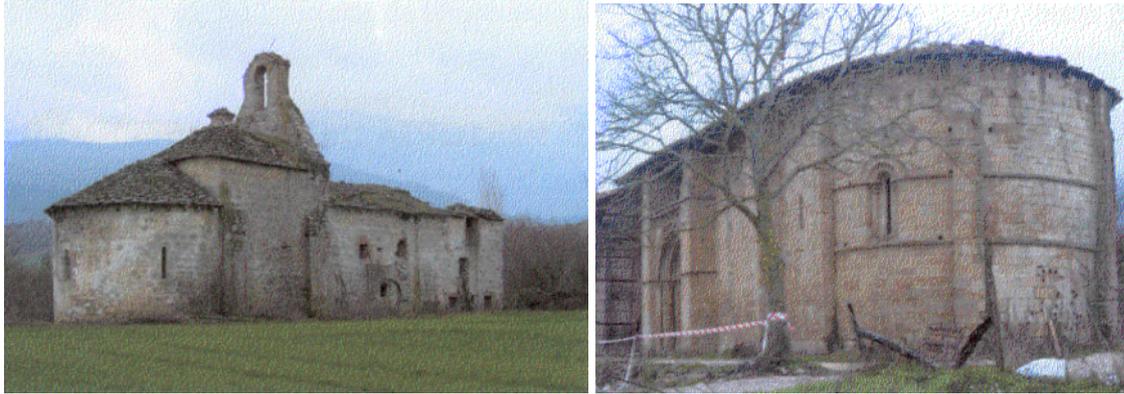


Figura 2. Plano del Monasterio de San Pedro de Usún. Ubicación de los puntos de muestreo.

A modo ilustrativo de la aplicación de la metodología, cuando ha sido necesario se ha relacionado alguno de los resultados de San Pedro de Usún con otros monumentos objeto de estudio, como el monasterio de Yarte (Figura 3), donado en 1024 por el rey Sancho el Mayor a San Martín de Albelda, de estilo románico; la iglesia de Santa María de Zamarce (Figura 4), cuyo origen se remonta a los años 1141 y 1167; o el medieval Puente de Aoiz (Figura 5). Los estudios de durabilidad se han llevado a cabo en muestras de diversos monumentos, en función de la disponibilidad de las mismas.



Figuras 3 y 4: Monasterio de Yarte e Iglesia de Santa María de Zamarce.

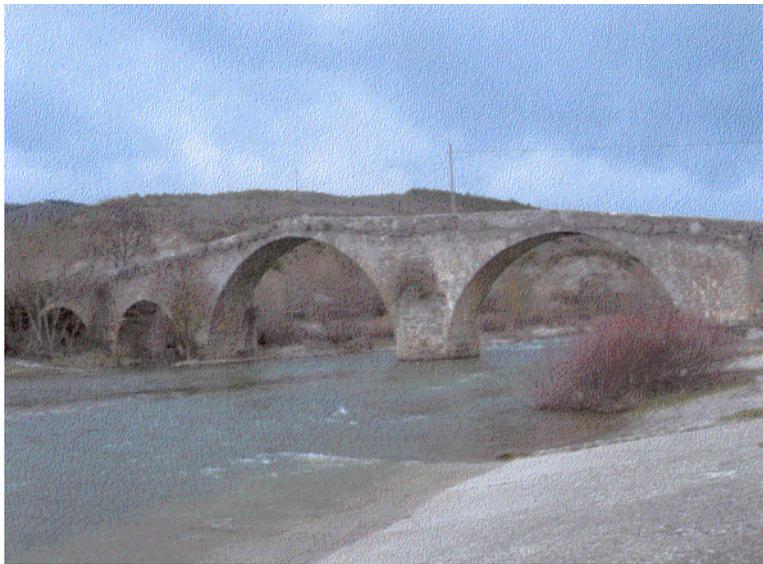


Figura 5. Puente de Aoiz

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Método rápido de clasificación

3.1.1. Caracterización morfológica

El examen microscópico del material aglomerante revela una matriz bastante irregular, de tonalidades notablemente oscuras (beige-marrón-gris) y que en ocasiones presenta acumulaciones del material y pelos o fibras para armarlo y robustecerlo. El árido es muy variado en cuanto a la forma y al color, y su inserción en la matriz conglomerante es buena.

3.1.2. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X

La calcita resulta ser la principal fase mineralógica, perteneciente a la matriz aglomerante, y el α -cuarzo es también muy abundante, formando parte del árido. No se han detectado fases mineralógicas de otros materiales conglomerantes como dolomita o yeso en distintos

grados de hidratación. Este hecho es contrario a lo observado en ciertas muestras del Monasterio de Yarte y también en Zamarce, donde aparece yeso en distintos grados de hidratación: en concreto, la Figura 6 muestra el perfil de difracción de rayos X de una muestra de Yarte, con bassanita (hemihidrato de yeso) en su composición.

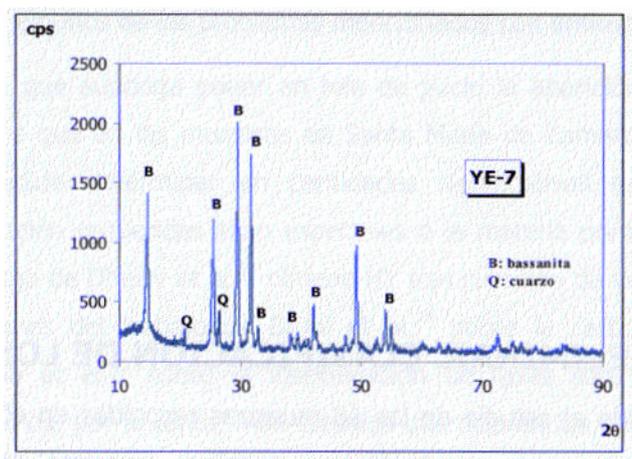


Figura 6. Difracción de rayos X en una muestra de Yarte

El estudio mineralógico no muestra otros sistemas de cristalización del carbonato de calcio, como aragonito o vaterita, si bien cabe recordar que la DRX podría no detectar compuestos amorfos o no demasiados cristalinos (fases de CSH, silicatos de calcio hidráulicos), así como cristalinos en cantidades menores al 3-5% [5,7].

3.1.3. Análisis químico orientativo

Como se ha indicado anteriormente, este análisis persigue obtener una caracterización química suficiente con la determinación del menor número posible de parámetros (% CaCO_3 , % de residuo insoluble en HCl y % de fracción soluble) y con el menor costo de tiempo y trabajo.

La representación gráfica (Diagrama triangular de Rooseboom) de estos resultados, que se muestra en la Figura 7, permite observar una excelente agrupación de los morteros en torno a los valores medios contenidos en la Tabla 1, exceptuando a las muestras UM-2a y UM-4.

Realizado un test de aberrantes para las distintas variables, con un nivel de confianza del 95% se observan los resultados de la Tabla 2. Esto confirma la observación realizada a partir de la Figura 3. Corregidos los valores outliers, la Tabla 3 ofrece los valores del conjunto.

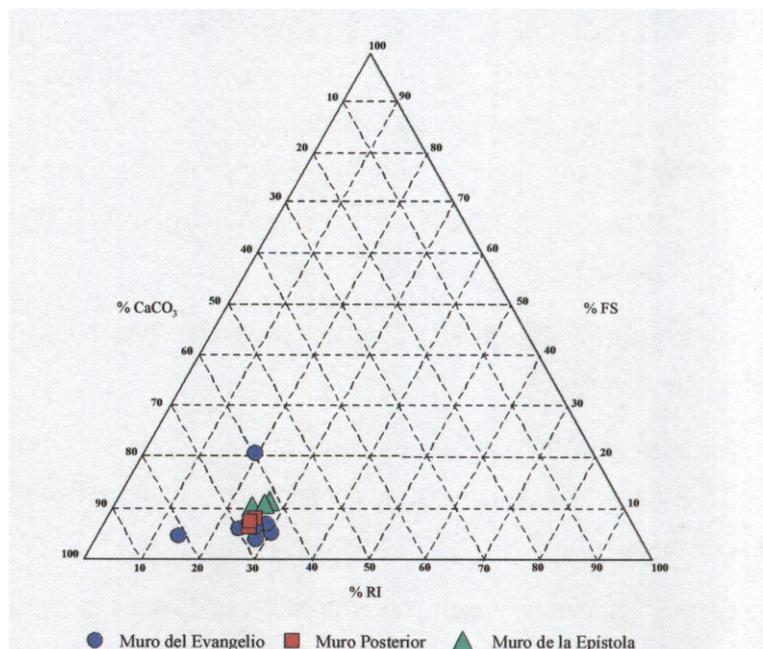


Figura 7. Diagrama triangular de las muestras de Usún.

Tabla 1. Valores medios, desviación estándar y coeficiente de variación de CaCO_3 , residuo insoluble RI y fracción soluble FS.

Variable	Media	Desviación estándar	Coefficiente de variación
% RI	25,11	4,10	16,33
% CaCO_3	66,59	5,02	7,54
% FS	8,30	4,37	52,65

Tabla 2. Valores outliers extreme outliers de CaCO_3 residuo insoluble fracción soluble.

Variable	Outlier	Extreme outlier
% RI	UM-2a	UM-4
% CaCO_3	-	UM-4
% FS	-	UM-2a

Tabla 3. Valores medios, desviación estándar y coeficiente de variación excluidos los outliers de CaCO_3 , residuo insoluble y fracción soluble.

Variable	Media	Desviación estándar	Coefficiente de variación
% RI	26,57	1,92	7,23
% CaCO_3	65,97	2,28	3,46
% FS	7,46	2,23	29,89

Las distribuciones para las tres variables presentan normalidad para un intervalo de confianza del 95%. No obstante, parece oportuno advertir primeramente sobre el delicado empleo de la estadística como herramienta de estudio en materiales de este tipo. Las conclusiones a las que oriente un análisis estadístico de los datos no pueden ser elevadas directamente a la consideración de definitivas, debido a razones como la heterogeneidad intrínseca de estos materiales, ya la dificultad en realizar buenos diseños experimentales, dado que, al tratarse de muestras procedentes de obras de valor histórico-artístico no puede precisarse en muchos casos, ni el número de muestras, ni la cantidad de cada una. Además, la mayor parte del tratamiento estadístico se realiza a través de tests no paramétricos, ya que las distribuciones de datos se alejan de la normalidad, bien por escasez de muestras por grupo ($n < 10$), bien por la heterogeneidad de los materiales, bien por la escasa consistencia del diseño experimental. y estos tests no paramétricos son muy poco sensibles. En el caso concreto de este estudio, los datos del análisis estadístico apuntan en la dirección de las observaciones preliminares.

En otros monumentos estudiados, como en Yarte, la presencia de otras fases como el yeso (según se ha advertido en el examen por difracción de rayos X) dispersa los puntos de clasificación, tal y como se advierte en la Figura 8:

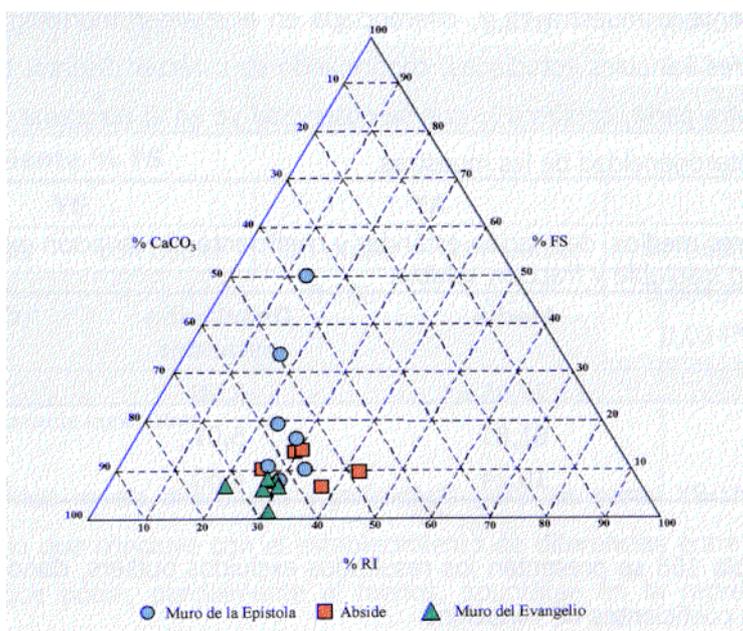


Figura 8. Diagrama triangular de las muestras de Yarte.

3.1.4. Clasificación de los morteros.

Resulta poco menos que imposible, proceder a un análisis completo de todas las muestras recogidas en la obra monumental. De ahí que, tras el proceso de agrupación de tipos y clases de morteros seguido en los apartados anteriores de esta discusión, se hayan seleccionado muestras representativas de los diversos tipos y clases, para llevar a cabo en ellos estudios más completos. En concreto, estas muestras deben tener unas características de: representatividad del conjunto al que definen; agregación y estructura; cantidad disponible suficiente para las condiciones de las diversas técnicas; etc.

Dado que los resultados anteriores, exceptuando parcialmente el examen morfológico, no han aportado diferencias con suficiente capacidad discriminante, sino que más bien han mostrado una notable uniformidad entre las muestras, se ha optado por seleccionar con arreglo a criterios arquitectónicos (esto es, al área de muestreo) y a la cantidad de muestra disponible de las diferentes muestras representativas, teniendo en cuenta que se trata de un tipo de mortero, de cal con árido de naturaleza silícea, como material conglomerante. Para el estudio detallado de este mortero se han seleccionado tres muestras representativas de cada una de las tres áreas de muestreo, que se han definido como clases de morteros. La Tabla 4, a continuación, muestra los valores medios de los parámetros químicos para las diferentes clases, así como los resultados del análisis para las muestras representativas seleccionadas.

Tabla 4. Muestras representativas y valores medios de cada clase.

	UM-3b			UP-7			UE-8		
Muestra	Media			Media			Media		
% RI	27,78			24,80			26,28		
% CaCO ₃	65,66			67,56			62,60		
% FS	6,56			7,64			11,12		
	UM			UP			UE		
Clase	Media	SD	CV	Media	SD	CV	Media	SD	CV
% RI	27,58	2,31	8,38	25,18	0,39	0,32	26,29	1,38	5,25
% CaCO ₃	66,74	2,01	3,01	67,26	0,97	1,44	63,39	1,76	2,78
% FS	5,68	1,16	20,42	7,56	1,15	15,21	10,33	0,73	7,07

SD: desviación estándar; CV: coeficiente de variación

A partir de las muestras representativas seleccionadas y de acuerdo a las consideraciones generales previamente establecidas, se ha llevado a cabo un estudio de dichas muestras mediante diversas técnicas, que es el que se presenta a continuación.

3.2. Caracterización completa de morteros representativos

3.2.1. Caracterización química

3.2.1.1. Composición química global y del residuo insoluble

Mediante los procedimientos químicos habituales [3,8] y previa disgregación del material con el flujo alcalino carbonato sódico-bórax, se han determinado los componentes que se muestran en la Tabla 5. Como se explicará más adelante, ha resultado de interés caracterizar químicamente a las muestras UM-1b y UM-2a, que también están incluidas en la citada tabla. Considerando, de momento únicamente, las tres muestras representativas (UM-3b, UP-7 y UE-8) la homogeneidad de estas tres clases de morteros queda patente nuevamente; corroborando los resultados del estudio preliminar.

Tabla 5. Composición macroquímica global en muestras de Usún

Muestra	P calc.	%SiO ₂	%R ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%SO ₃	%Na ₂ O	%K ₂ O
UM-1b	34,42	14,10	10,23	33,55	4,99	0,04	0,26	0,57
UM-2a	33,90	15,64	4,69	38,38	4,98	0,05	0,21	0,50
UM-3b	32,04	21,03	6,34	35,94	4,03	0,51	0,20	0,48
UP-7	31,48	22,33	6,85	35,19	3,09	1,02	0,20	0,46
UE-8	31,46	20,14	6,95	36,51	2,66	0,67	0,44	0,75

De manera coincidente con los resultados obtenidos por DRX, son mayoritarios CaO y pérdida por calcinación (asociables a CaCO₃, calcita) y SiO₂ (α -cuarzo). Tras el ataque químico con HCl caliente, en las condiciones previamente especificadas en la metodología seguida, se han determinado los porcentajes de Ca y Mg, ya considerados, así como los de Na, K, Fe, Al y Si soluble. Los valores de Fe, Al y SiO₂ soluble se han destacado en la bibliografía como buenos indicadores de la hidraulicidad de estos materiales. Cabe recordar que la hidratación de silicatos es el proceso fisicoquímico de fraguado más frecuente y prácticamente el único en cementos modernos y, junto con la carbonatación, ocurre en morteros hidráulicos [9]. Se debe fundamentalmente a la hidratación y posterior cristalización de silicatos y aluminatos de calcio formados por la reacción de la cal con materiales puzolánicos. La evaluación de la hidraulicidad de un mortero se efectúa a través del contenido en sílice soluble, proveniente de la disociación de silicatos [10] si bien la sílice no es la única causante de esta actividad, ya que la alúmina y el óxido de hierro también influyen. Van strydonck y cols. [11] y posteriormente Schouenborg y cols. [12] ofrecen índices interesantes para esta evaluación. En función de este índice de cementación, la Tabla 6 muestra los valores calculados para los distintos morteros. En todos los casos se observa una muy escasa hidraulicidad, ya que el IC < 0,3, lo que señala un mortero de cal aérea.

Tabla 6. Valores del IC para las diferentes muestras de Usún.

Muestra	IC
UM-1a	0,09
UM-1b	0,09
UM-2a	0,08
UM-2b	0,09
UM-3a	0,11
UM-3b	0,09
UM-4	0,06
UP-5	0,13
UP-6	0,13
UP-7	0,12
UE-8	0,17
UE-9	0,17
UE-10	0,14

3.2.1.2. Determinación de sales solubles y conductividad del extracto acuoso

Resulta de indudable importancia en el estudio de estos materiales valorar la cantidad de sales solubles (medida de conductividad total en el extracto acuoso) así como los tipos más abundantes de las mismas. La cantidad de sales solubles permite evaluar el riesgo de alteración de materiales pétreos o pseudopétreos, cual es este caso, ya que dichas sales podrían ser disueltas en agua y arrastradas, provocando la consiguiente desagregación y deterioro del material. El tipo de sales solubles más frecuentes arroja luz sobre la composición química de los materiales, sobre las fuentes de incorporación de las sales (intrínsecas o extrínsecas) y sobre posibles vías de alteración. Por ello, se ha procedido en este estudio a determinar la salinidad total (medida directa de la actividad salina por conductividad en el extracto acuoso) y las cantidades de aniones habitualmente presentes (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} en alícuotas del extracto acuoso por cromatografía iónica).

Los valores de conductividad total son muy bajos si se consideran referencias bibliográficas (68 a $149 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [13,14] teniendo en cuenta el valor máximo de $17,23 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para la muestra UE-8. En lógica correspondencia, son también muy escasos los porcentajes de aniones en el extracto. La mayor cantidad se ha determinado para el porcentaje de SO_4^{2-} en UE-8, que define el incremento en la conductividad total como puede apreciarse en la Figura 9.

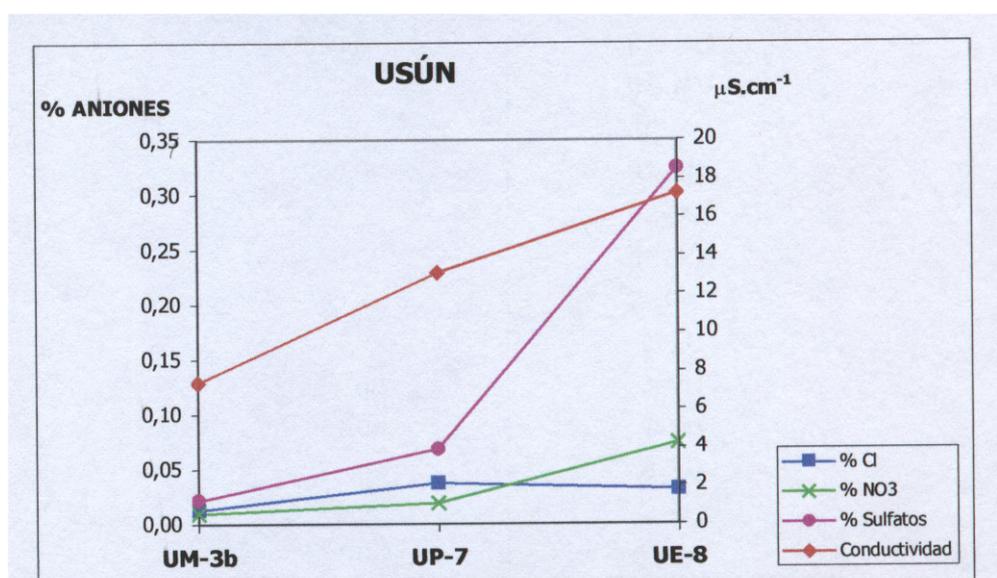


Figura 9. Representación de la conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y porcentajes de cloruro, nitrato y sulfato de los morteros representativos de las muestras de Usún.

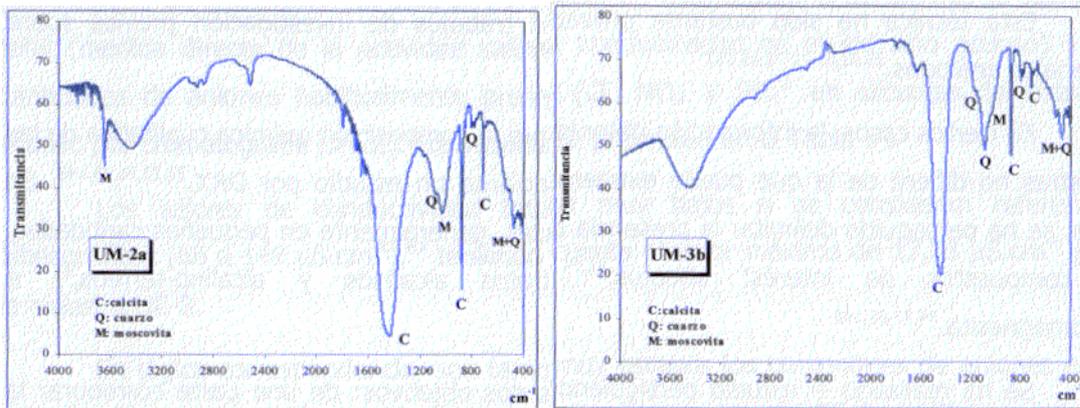
No obstante, excepto ese valor, los contenidos de todos son extremadamente bajos si se comparan con los aparecidos en la literatura científica especializada [13,15] por lo que el riesgo de alteración de estos morteros por esta vía puede calificarse como muy bajo.

3.2.1.3. Estudio por FTIR

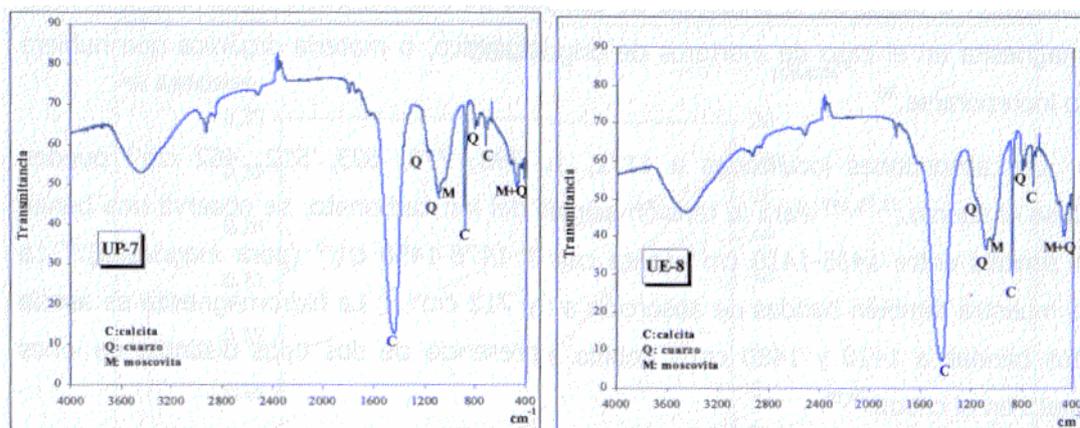
Con idea de complementar la caracterización química de estos morteros se ha llevado a cabo un análisis de las muestras mediante espectroscopía IR. Esta técnica ha sido bastante utilizada en trabajos de investigación previos sobre materiales análogos.[13,15,16]. En ciertos casos, la información obtenida sobre la composición química cualitativa de las

muestras no difiere de la que puede extraerse mediante un estudio por DRX [17]. En otros, se ha perseguido delimitar la presencia de fases, generalmente en pequeñas cantidades, de compuestos de interés: silicatos, nitratos alcalinos y alcalino-térreos e hidromagnesita [7,13,15].

Las absorciones localizadas a 1172, 1082, 798, 778, 693, 512, 462 cm^{-1} pueden asignarse al cuarzo. 31,75,149. Para la tensión asimétrica del ion carbonato, se observa una banda ancha sencilla entre 1435-1410 cm^{-1} (para calcita) y 1478-1450 cm^{-1} (para magnesita) [7]. La calcita muestra también bandas de absorción a 877 y 712 cm^{-1} . La hidromagnesita se asocia con dos bandas a 1420 y 1480 cm^{-1} , debido a la presencia de dos tipos distintos de iones carbonato en el cristal. Cuando se estudian silicatos representativos se ve que la moscovita presenta bandas a 3624, 1023, 530 y 477 cm^{-1} , la caolinita a 3694, 3621, 1100, 1032, 1008, 913, 694, 539 y 471 cm^{-1} , 75,148 la illita a 3622, 1022, 523 y 475 cm^{-1} , la illita-montmorillonita a 3622, 3425, 1035, 528 y 468 cm^{-1} , y la albita a 1150, 1096, 1035, 995 y 594 cm^{-1} . En el caso de estar presente algún silicato de calcio hidratado, de naturaleza amorfa y por tanto no detectable por DRX, éste presentaría una banda de absorción en la región de vibración de silicatos (1100-800 cm^{-1}) [15].



Figuras 10 y 11. Espectros FTIR de muestras de Usún

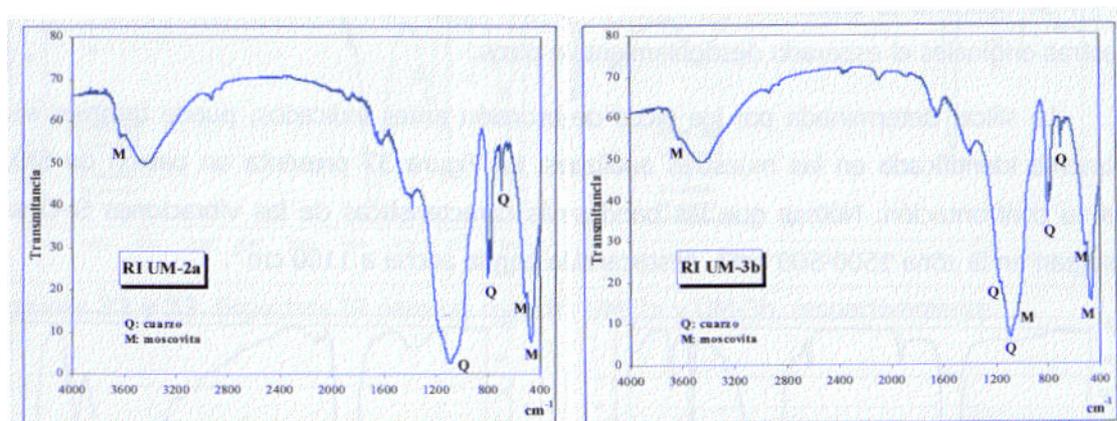


Figuras 12 y 13. Espectros FTIR de muestras de Usún

Los espectros (Figuras 10 a 13), muy semejantes entre sí, presentan en torno a 3500 cm^{-1} una banda ancha de absorción, relacionada con grupos $-\text{OH}$ que están presentes en distintos silicatos de las mezclas. La calcita presenta dos picos de absorción a 2923 y 2855 cm^{-1} , respectivamente, que también se observan en las muestras objeto de estudio. Además, este compuesto presenta un tercer pico a 2512 cm^{-1} , también apreciable. Junto a ello, la calcita queda definitivamente establecida como componente de las muestras al ofrecer los tres picos mencionados, una banda ancha de absorción, característica de la tensión asimétrica del ion carbonato, a 1430 cm^{-1} y dos bandas muy agudas a 876 y 714 cm^{-1} , respectivamente, como se había señalado con anterioridad.

También se ha podido determinar la presencia de moscovita en las muestras, con las bandas de absorción a 1023 , 988 , 530 y 477 cm^{-1} antes señaladas. En este sentido, la identificación de moscovita (y previsiblemente de otros materiales semejantes que pudieran estar presentes en las muestras) ha sido factible mediante IR, no así en la muestra entera por DRX debido a los problemas allí mencionados.

Para corroborar este hecho, se han efectuado también espectros IR de los residuos insolubles procedentes del ataque con HCl , que, como se verá, por DRX muestran moscovita. Las Figuras 14 y 15 reflejan estos espectros. En ellos, desaparecida la calcita, se identifican cuarzo y moscovita sin dificultad. Se observan las bandas de moscovita a 1023 , 530 y 477 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los grupos Si-O-Si , Si-O-Al y Si-O , respectivamente. Además a 3624 cm^{-1} se aprecia en todas la muestras un pico múltiple debido al grupo Al-O-H .



Figuras 14 y 15. Espectros IR de los residuos insolubles de las muestras UM-2a y UM-3b, respectivamente.

Las bandas del cuarzo a 1172 (tensión Si-O), 1082 (tensión Si-O-Si), 798 (tensión Si-O), 778 (tensión Si-O), 693 (tensión Si-O), 512 (flexión Si-O) y 460 cm^{-1} (flexión Si-O), también permiten su identificación.

Como puede verse, la espectroscopía FTIR ha servido, para corroborar y confirmar los resultados de composición previos obtenidos por otras técnicas, fundamentalmente el análisis químico y la DRX, y, para establecer, de una manera rápida y sencilla, contenidos en silicatos minerales, presentes en escasa cantidad y no detectables sin tratamiento previo por DRX. En el caso de las muestras del monasterio de San Pedro de Usún se ha determinado la presencia de moscovita, pero el método se revela de utilidad para cualquier

otro tipo de materiales arcillosos. Por ejemplo, en el caso del Monasterio de Yarte, la espectroscopía FTIR ha corroborado la presencia de bassanita (Figura 16).

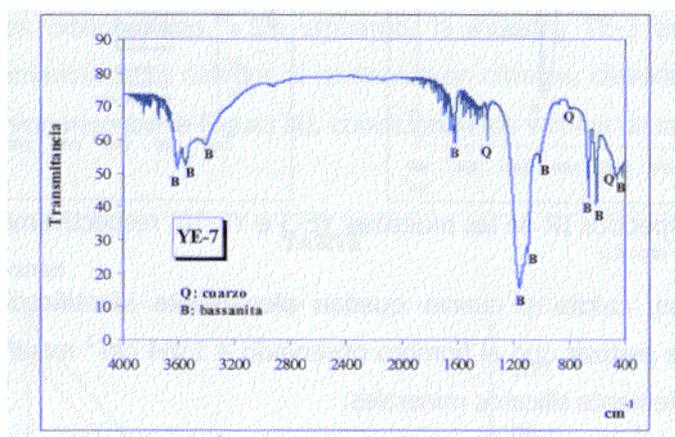


Figura 16. Espectro FTIR de una muestra del monasterio de Yarte.

3.2.2. Caracterización mineralógica y granulométrica

3.2.2.1. Caracterización mineralógica del árido

El residuo insoluble, asimilable al árido, es de naturaleza silíceo, con α -cuarzo como componente mayoritario (> 75%). Destaca la presencia de moscovita, en cantidades pequeñas, pero detectable en todas las muestras estudiadas. Los resultados obtenidos manifiestan una buena concordancia con los reseñados en la bibliografía [15,18]. Es obvio indicar que este tipo de estudio puede realizarse sobre áridos de naturaleza silíceo, dado que aquéllos que tuvieran origen calcáreo habrían sido disueltos en el ataque ácido.

3.2.2.2. Estudio granulométrico del árido

A la hora de estudiar las características de distribución del tamaño de partícula en el árido se persigue obtener conocimientos sobre dos aspectos, a saber: i) Origen y tipo del árido utilizado en las muestras estudiadas. ii) Características del árido a emplear en trabajos de restauración que impliquen la formulación de un nuevo mortero. Con datos relevantes sobre el primero de ellos puede profundizarse en la clasificación de los morteros, si el estudio preliminar no había sido suficientemente concluyente. El conocimiento del tipo de árido permite plantear posibles reacciones árido-conglomerante en el seno de la matriz del mortero, además de justificar, al menos parcialmente, determinados comportamientos mecánicos, relacionados a su vez con ciertas distribuciones de partículas. Todo ello conduce a valorar la conveniencia del empleo de un árido concreto en función de su color, forma, origen y distribución de tamaños, pudiendo mantener su uso o bien debiendo modificarlo para la elaboración de morteros de restauración de nueva factura.

En el caso de las muestras del Monasterio de San Pedro de Usún, la existencia de un árido de naturaleza silíceo ha permitido realizar el estudio granulométrico del mismo. La interpretación se ha llevado a cabo con criterios de clasificación USDA (US standard) (Tabla 7).

Tabla 7. Clasificación granulométrica según la USDA.

USDA	ARENA FINA								FRAGMENTOS DE ROCA					
	Arcilla	Limos		Arena				Grava			Gujarros	Piedras	Cantos rodados	
		fino	grueso	muy fino	f	med	gr	muy grueso	f	m				gr
		,002mm	,02	,05	,1	,25	,5	1 mm	2	5	20	76	250 mm	600 mm

Los resultados del rechazo de cada tamiz muestran en la Figura 17 los perfiles de distribución granulométrica.

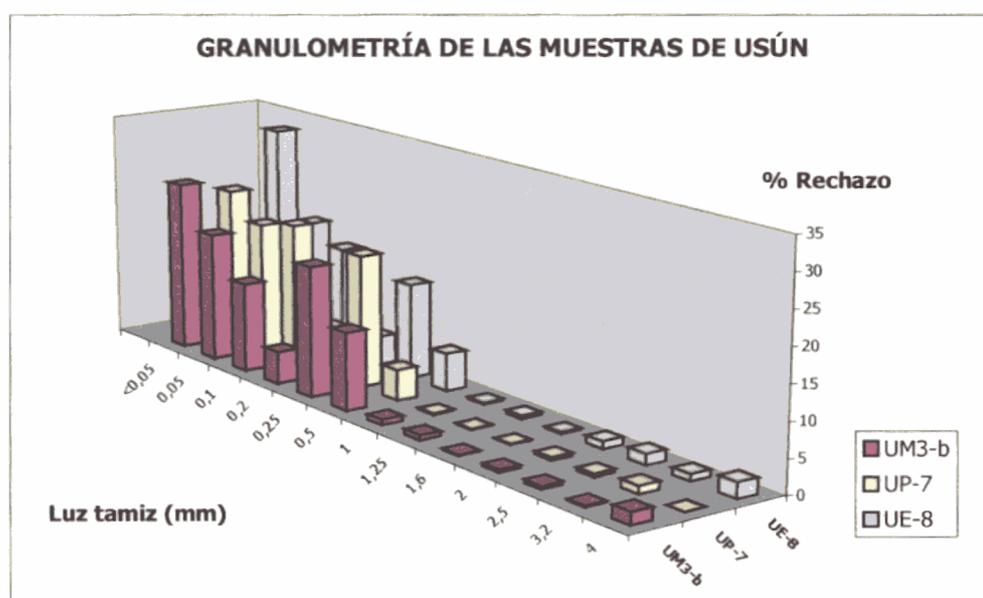


Figura 17. Curvas granulométricas de muestras representativas de Usún.

Limos y arcillas (<0,05 mm) ocupan fracciones porcentuales destacadas en las tres muestras estudiadas {superiores al 24%, 32% en el caso de la UE-8). Junto con las fracciones de arenas muy finas (<0,1 y >0,05mm), y finas (<0,25 y >0,1 mm) se alcanza el 72% del total (UP-7 y UE-8) y el 64% (UM-3b). Las arenas medias (<0,5 y >0,2 mm) también tienen un importante porcentaje de rechazo, aproximadamente 15-20%, alcanzándose prácticamente la cota del 95% acumulativo de rechazo con las arenas gruesas (<1 y >0,5mm). Las arenas muy gruesas (<2 y > 1 mm) son escasas, y dentro de los fragmentos de rocas, las gravas finas (<5 y >2 mm) sólo son reseñables en UE-8 (~ 5% del total de rechazos). Los perfiles de distribución de tamaños de partículas de las muestras estudiadas son bastantes semejantes entre sí, quizás la UE-8 algo diferente a los otros dos.

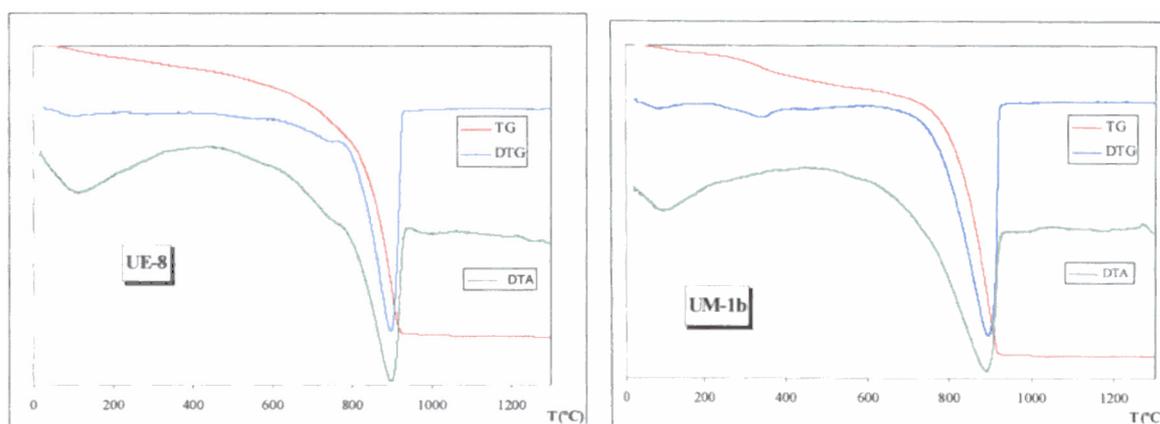
Cabe destacar el predominio de finos (fracciones por debajo de 0,5 mm). Consecuencia de ello, todas las muestras estudiadas presentan valores de distribución no adecuados, probablemente por el excesivo porcentaje de finos. Si se consideran las prácticas de fabricación tradicionales, estos áridos se alejan bastante de las recomendaciones. Así, en

principio, las arenas gruesas darían en general morteros más resistentes, pero presentan el inconveniente de requerir mucho aglomerante que rellene en exceso los huecos, dado que de lo contrario no se alcanza la adherencia debida. Por otra parte, las arenas muy finas requieren demasiada agua para conseguir la plasticidad necesaria. Podría compensarse el defecto de las arenas gruesas añadiendo la proporción necesaria de arena media para que los granos de ésta ocupen los huecos que dejan aquéllos, disminuyendo el número total de huecos y ahorrando conglomerante.

3.2.3. Estudios térmicos

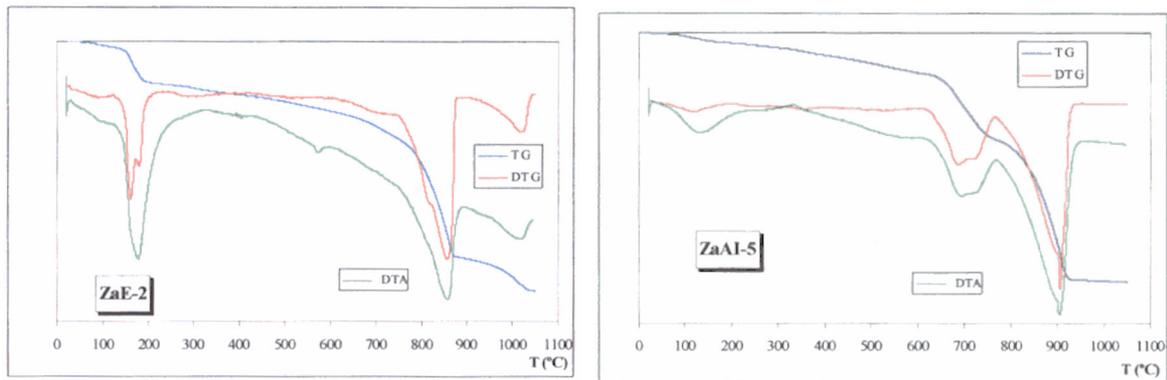
Existen un buen número de trabajos de investigación que tratan sobre el estudio del comportamiento térmico de muestras de morteros antiguos [7,17]. Como método de caracterización, tanto de la fase aglomerante como del árido tiene su indudable interés, dado que la cantidad de muestra requerida es pequeña, hay una relativa facilidad de detección, una preparación no excesivamente compleja y una buena reproducibilidad de los resultados. En el presente trabajo se han simultaneado dos técnicas, el análisis termodiferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG), siendo éste último muy apropiado para determinadas cuantificaciones.

Pueden aparecer pérdidas a 20-120°C, asociable a la humedad de la muestra; 120-200°C, deshidratación de fases de yeso; 200-600°C, agua estructural de componentes hidráulicos; y 600-1000°C, vinculado a descarbonataciones.16,73,74,76-80. Los termogramas obtenidos revelan, en general, curvas ATD caracterizadas por un importante pico endotérmico, con pérdida de masa asociada, a 900°C. Este pico se asocia con la descarbonatación de la calcita presente en las muestras. La pérdida de peso se relaciona con la evolución del CO₂ de la estructura. A modo de ejemplo, se muestran en las Figuras 17 y 18 los resultados del análisis para UE-8 y UM-1b, respectivamente.



Figuras 17 y 18. Termogramas de las muestras UE-8 y UM-1b, respectivamente.

En Santa María de Zamarce, la presencia de fases dolomíticas se concreta en las curvas de análisis térmico (Figuras 19 y 20):



Figuras 19 y 20. Curvas de análisis térmico de muestras de Santa María de Zamarce

O, por ejemplo, en el puente de Aoiz, se constata una pérdida a 480°C asociable a la presencia de cierta cantidad de portlandita sin carbonatar.

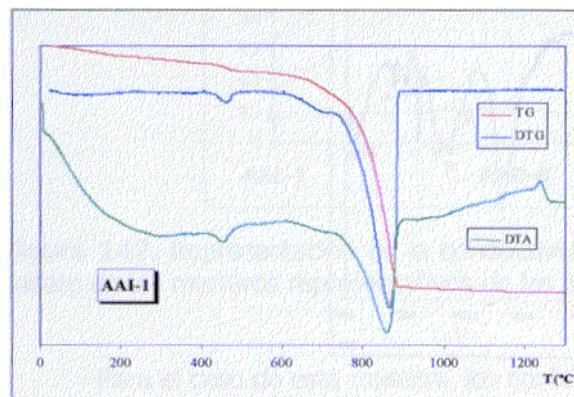


Figura 21. Muestra del Puente de Aoiz.

3.3. Ensayos de durabilidad frente a procesos de envejecimiento acelerado en cámara climática

Se han realizado en este trabajo estudios que comportan ensayos de alteración climática acelerada en muestras de morteros, con diversos objetivos: i) conocer el comportamiento de los distintos materiales frente a agentes atmosféricos incrementados en tiempo e intensidad; ii) comparar las alteraciones inducidas en muestras de diversos monumentos y/o dentro de su mismo monumento; iii) correlacionar el comportamiento en las experiencias de alteración acelerada con las características fisicoquímicas y mecánicas de los materiales. Para ello, se han sometido muestras de morteros a diferentes condiciones climáticas, en una cámara de ensayos climáticos, siempre forzando e intensificando los parámetros de alteración.

Del estudio crítico de los datos, puede inferirse una importante dispersión de los resultados, concordante con las diferencias de composición química y mineralógica y de comportamiento mecánico establecidas entre las muestras. Con objeto de poder correlacionar adecuadamente estos valores se ha clasificado el grado de alteración (por envejecimiento climático acelerado) de las muestras, en función de las observaciones

visuales y de la pérdida de peso (Tabla 8), en escala de 1 a 5 (1: inalterada; 2: débilmente alterada; 3: moderadamente alterada; 4: muy alterada; 5 completamente alterada). Se incluye una columna que recuerda la presencia de fases de dolomita, yeso en distintos grados de hidratación y portlandita. Las fisuraciones y fragmentaciones, además de la pulverización y arenización de las muestras, son los indicadores de alteración más evidentes de estas acciones del agua, y las pérdidas de materia su cuantificación inmediata.

Tabla 8. Grado de alteración de las muestras tras el envejecimiento climático acelerado

	Muestra	Grado	Contiene		Muestra	Grado	Contiene
	2	4	Dolomita	Zamarce	7	4	Dolomita
Aibar	3	5	Yeso, dolomita		8	4	Dolomita
	4	4	Dolomita		9	4	Dolomita
Aoiz	3	2	Yeso, portlandita	Zolina	2	4	Yeso
	6	1	Yeso, portlandita		7	4	
Arboniés	1	2			11	4	
	2	2			15	3	
Irache	39	4	Yeso		16	4	
	45	4	Yeso	Yarte	7	4	Yeso
	47	2			8	4	
	50	3			10	4	
Navascués	2	4			11	4	
	3	1			16	5	Yeso
Iracheta	5	2		Usún	3a	5	
	11	1			5	1	
	12	2			6	2	
	13	4			7	1	
	14	1			8	1	
	16	4			9	4	
Zamarce	5	4	Dolomita		10	1	

1: inalterada; 2: débilmente alterada; 3: moderadamente alterada; 4: muy alterada; 5: completamente alterada

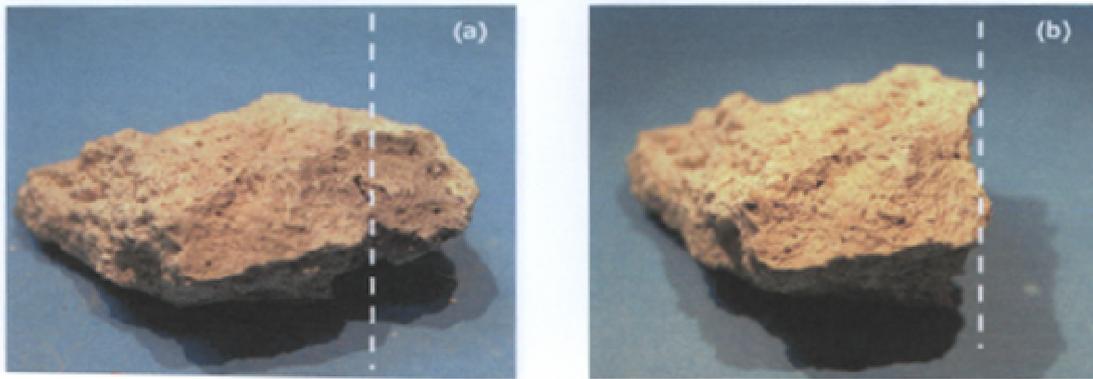


Figura 22. Muestra de San Esteban de Zolina, a) antes, b) después del envejecimiento.

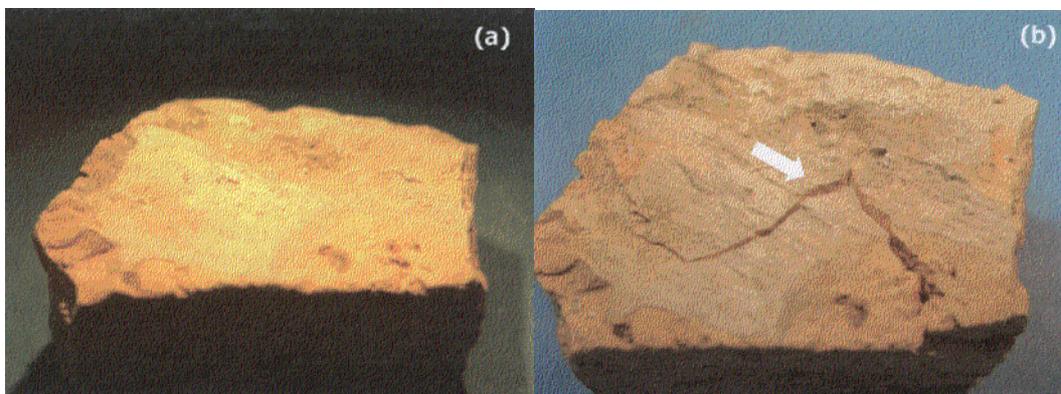


Figura 23. Muestra de San Esteban de Arboniés, a) antes, b) después del envejecimiento.

En relación con la composición química de las muestras, puede decirse que la presencia de fases como yeso (en distintos grados de hidratación) o dolomita va asociada a importantes grados de alteración (grado 4 ó 5). Esto se cumple en las muestras de Aibar, muestras EI-39 e EE-45 de Irache, muestra NM-2 de Navascués, Zamarce, muestra ZA-2 de Zolina y muestras YE-7 y YM-16b de Yarte. Excepción las constituyen las muestras MI-3 y MD-6 de Aoiz (que, sin embargo, contienen portlandita). Al margen de la salvedad, puede decirse que estas fases, en general, predisponen a un peor comportamiento frente a agentes atmosféricos cuando aparecen en un mortero. En el caso del yeso, su mayor solubilidad en agua y porosidad estaría en relación directa con el comportamiento descrito, en tanto que para el caso de la dolomita no hay justificación clara. No obstante, puede mencionarse el comportamiento descrito referente a la lentitud del fraguado de la dolomita, ocasionando costras que revientan (originadas por caliches, fragmentos no combinados, en la terminología del oficio), y permitiendo un mayor daño por ataque de SO_2 y formación de sulfatos de magnesio, muy solubles y perjudiciales [19].

3.4. Correlación entre resistencia mecánica y durabilidad climática de los morteros

En lo referente al valor de la resistencia a compresión, puede estudiarse la relación que liga esta cohesión interna del material con su durabilidad frente a determinadas condiciones

climáticas. El análisis de la asociación existente entre el valor de la resistencia a la rotura por compresión y el porcentaje de pérdida de peso tras el envejecimiento climático acelerado se ha estudiado mediante una R de Spearman, considerando significativa una $p=0,05$. Este test no paramétrico es poco sensible aunque indicativo, y arroja un valor de $R^2=0,75$ ($R=0,86$) con una $p=0,00003$, altamente significativa, denotando la existencia de correlación (Figura 26).

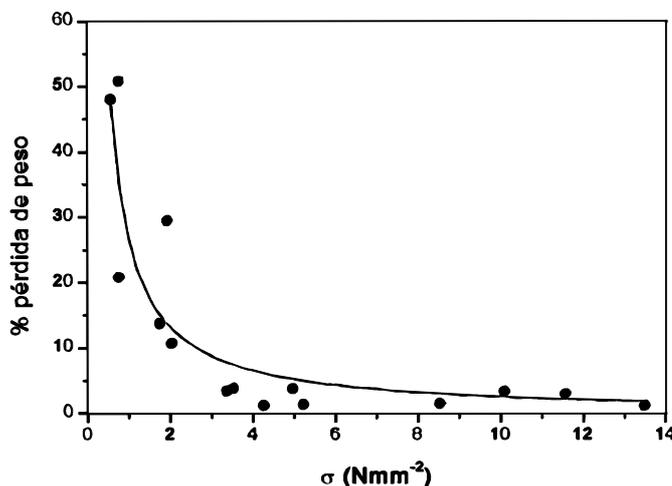


Figura 24. Relación entre la resistencia y la pérdida de peso por la alteración climática.

Como se deduce de lo anterior, hay relación directa entre la cohesión de la muestra, evaluada por la resistencia a la rotura por compresión, y el comportamiento frente a agentes climáticos (durabilidad) evaluado inversamente por el porcentaje de pérdida de peso. A menor resistencia, la durabilidad disminuye y se refleja en un porcentaje mayor de pérdida de peso. Probablemente puede hablarse de la porosidad como factor clave que justificaría esta asociación. Así, a mayor porosidad, la falta de cohesión interna por el elevado volumen de poros redundaría en una menor resistencia mecánica, pero también se facilita el acceso de agua al interior del material, que bien por arrastre, por ciclos de humectación-secado como por ciclos de hielo-deshielo -especialmente -es la vía de alteración más importante de entre las consideradas en la acción climática.

A la hora de prever la durabilidad de estos materiales deben tenerse en cuenta las consideraciones previamente expuestas relativas a la influencia de distintos factores en condiciones naturales, pero puede apuntarse que los morteros con mayor resistencia mecánica son habitualmente los menos porosos y previsiblemente los que mayor durabilidad ofrezcan.

4. CONCLUSIONES

A partir de las ecuaciones que se indican, y de la caracterización llevada a cabo a los diversos morteros de San Pedro de Usún, se han determinado de forma aproximada las cantidades porcentuales que se utilizaron de cada materia prima en la elaboración de los morteros, con el fin de que puedan usarse estas cifras en la preparación de morteros de restauración. A es el %CaCO₃ calculado en la curva TG (pico endotérmico entre 610-1000°C, asociado a pérdida de CO₂) y RI es el residuo insoluble en HCl (1:5) calculado en el análisis químico.

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{\frac{A}{1,351}}{100 - \left[A - \frac{A}{1,351} \right]} 100 = \frac{\frac{A}{1,351}}{100 - [0,260A]} 100$$

$$\%Agregado = \frac{\%RI}{100 - \left[A - \frac{A}{1,351} \right]} 100 = \frac{\%RI}{100 - [0,260A]} 100$$

Cabe significar que los valores de composición de la Tabla 9 no son cifras exactas ni absolutamente ciertas, sino que dan idea aproximada de la composición. La cifra de agua y otros compuestos solubles es un poco "cajón de sastre" puesto que contiene otros parámetros indeterminados y se define por diferencia a 100. De hecho, es imposible calcular, ya que se ha evaporado, el agua de amasado original que se utilizó en la preparación de estos materiales.

Tabla 9. Proporción estimada de materias primas de Usún

Muestra	%Ca(OH) ₂	%Mg(OH) ₂	%Árido	%Yeso	%agua y otros	Relación conglomerante/árido
UM-1a	60	-	35	-	5	1.7
UM-1b	60	-	33	-	7	1.8
UM-2a	57	-	23	-	20	2.5
UM-2b	59	-	37	-	4	1.6
UM-3a	64	-	29	-	7	2.2
UM-3b	60	-	34	-	6	1.8
UM-4	74	-	18	-	8	4.1
UP-5	60	-	31	-	9	1.9
UP-6	59	-	30	-	11	2.0
UP-7	59	-	30	-	11	2.0
UE-8	57	-	32	-	11	1.8
UE-9	55	-	33	-	12	1.7
UE-10	56	-	30	-	14	1.9

5. REFERENCIAS

1. Venice Charter, International Charter for the conservation and restoration of monuments and sites, Venice, 1964, http://www.icomos.org/docs/venice_charter.html.
2. Conclusions of the symposium "Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings", Rome, Mater. Struct. 23 (1990) 235.
3. Martín, A. Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico-artístico. Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, Madrid, 1990.

4. [Alvarez J.I.](#), [Martin A.](#), [Garcia Casado P.J.](#), [Navarro I.](#), [Zornoza A.](#) Methodology and validation of a hot hydrochloric acid attack for the characterization of ancient mortars (1999) *Cement and Concrete Research*, 29 (7), pp. 1061-1065.
5. Alvarez, J.I., Navarro, I., Garcia Casado, P.J. Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain) (2000) *Thermochimica Acta*, 365 (1-2), pp. 177-187.
6. García Gaínza, M.C., Orbe, M. Domeño, A. en Catálogo Monumental de Navarra, Merindad de Sangüesa, Institución Príncipe de Viana, Ed. Gobierno de Navarra, volumen IV**, pp. 205-207, 1992.
7. Bruni, S., Cariati, F., Fermo, P., Pozzi, A., Toniolo, L. Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy (1998) *Thermochimica Acta*, 321 (1-2), pp. 161-165.
8. Voïnovitch, I.A. Analyse des sols et ciments, méthodes choisies, Ed. Masson, París, 1988.
9. Rassineux, Francois, Petit, Jean Claude, Meunier, Alain Ancient analogues of modern cement: calcium hydrosilicates in mortars and concretes from Gallo-Roman thermal baths of western France (1989) *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (6), pp. 1026-1032.
10. Deloye, F.-X. Application of mineralogical analysis to old buildings (1991) *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussees*, (175), pp. 59-65.
11. Van Strydonck, M., Dupas, M., Dauchot-Dehon, M., Pachiandi, C., Marechal J., The influence of contaminating (fossil) carbonate and the variations of d13C in mortar dating, *Radiocarbon* 28 (1986) 702-710.
12. Schouenborg, B., Linqvist, J.E., Sandström, M. Sandin, K., Sidmar, E. Analysis of old lime plaster and mortar from Southern Sweden, Nordic Seminar on building limes, Swedish National Testing and Research Institute Building Technology SP Report, 34, 1993.
13. Alessandrini, G., Bugini, R., Negrotti, R., Toniolo, L. Characterization of plasters from the church of San Niccolo di Comelico (Belluno - northern Italy) (1991) *European Journal of Mineralogy*, 3 (3), pp. 619-627.
14. Alvarez, J.I., Navarro, I., Martín, A., García Casado, P.J. Study of the ancient mortars in the north tower of Pamplona's San Cernin church (2000) *Cement and Concrete Research*, 30 (9), pp. 1413-1419.
15. Blanco-Varela, M.T., Puertas, F., Macías, A., Palomo, A. Study of support Roman mortars of Italica's mosaics (1992) *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, pp. 1299-1305.
16. Jehane Ragai, Hanaa Y. Ghorab, Adel Antar, Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars, part II: Adsorption and infrared studies, *Cement and Concrete Research* , [Volume 17, Issue 1](#) , 1987, Pages 12-21.
17. Bakolas, A., Biscontin, G., Moropoulou, A., Zendri, E. Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis (1998) *Thermochimica Acta*, 321 (1-2), pp. 151-160.
18. Sarkar, Shondeep L. Microstructural investigation of renaissance mortar from Montreal, Quebec Canada (1992) *Cement and Concrete Research*, 22 (6), pp. 1011-1018.
19. Martínez-Ramírez, S., Thompson, G.E. Dry and wet "deposition" studies of the degradation of cement mortars [Deterioro de morteros de cemento producido por la "deposición" seca y húmeda de contaminantes atmosféricos] (1998) *Materiales de Construcción*, 1998 (250), pp. 15-31.