



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD MÉRIDA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**Efecto de la temperatura y colonización fúngica sobre las  
propiedades físicas y químicas de litotipos calcáreos de Yucatán  
y caracterización de jades de Guatemala**

Tesis que presenta

**William Santiago González Gómez**

Para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias**

en

**Fisicoquímica**

Directora de Tesis:

**Dra. Patricia Quintana Owen**

Mérida, Yucatán, México

Diciembre del 2016

*A mis padres William González y Mirna Gómez  
con profundo amor  
A mi hermano Roberto por enseñarme a tomar  
decisiones  
A mi hermana Alejandra por enseñarme el  
significado de la valentía*

# AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi eterno agradecimiento al CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, departamento de Física Aplicada, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente y al programa de becas del CONACYT, por brindarme el soporte económico que me permitieron culminar satisfactoriamente mis estudios.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) por el uso de sus instalaciones y por el apoyo de los siguientes proyectos: FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, CONACYT No: 188345 y 204822.

A mi asesora la **Dra. Patricia Quintana Owen**, por todo el tiempo requerido para poder guiarme y apoyarme durante la elaboración de esta tesis, por permitirme trabajar con tantas personas maravillosas, además de sus enseñanzas y discusiones. Gracias por brindarme su amistad, su tiempo y su paciencia.

A la **Dra. Susana del C. de la Rosa García** y al **Dr. Sergio Gómez Cornelio**, por sus enseñanzas en el tema del biodeterioro y todo el trabajo realizado en la parte microbiológica de la tesis. Gracias por permitir trabajar en su grupo y por todos sus comentarios.

Al **Dr. Francis Avilés Cetina**, por las enseñanzas en las propiedades mecánicas y las técnicas de caracterización, en especial gracias por su apoyo en el tema y sus consejos oportunos.

A la **Dra. Vera Tiesler**, del laboratorio de Bioarqueología de la Facultad de Arqueología de la UADY, gracias por proporcionarme las muestras de jade del Valle de Motagua, Guatemala.

A los miembros del sínodo **Dr. Juan José Gil Alvarado**, **Dr. Luis Felipe de Jesús Díaz Ballote**, y al **Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez**, por sus valiosos comentarios y sugerencias, siempre en la búsqueda de enriquecer el contenido del presente trabajo de tesis.

A todos los **profesores investigadores** del departamento de Física Aplicada del CINVESTAV, Unidad Mérida, la dedicación de cada uno es sus enseñanzas.

A la Lic. **Zhirnay Rodríguez Pinelo**, por todo su apoyo en los trámites administrativos requeridos en la institución.

Agradezco al **Ing. Gaspar Euan Góngora**, al **Ing. Remigio Flores Montero** y a todo el personal calificado que labora en el taller de esta institución, por su apoyo técnico en la realización de este trabajo.

Al **Dr. Geonel Rodríguez Gattorno** y al **Dr. Oscar Arés Muzio**, por sus consejos y amistad, su paciencia y gran entusiasmo en enseñarme técnicas de análisis térmico y materiales magnéticos.

A la **M.C. Dora A. Huerta Quintanilla** y la **Biol. Ana R. Cristóbal Ramos**, por su disposición y su apoyo técnico en la obtención de imágenes con el microscopio electrónico de barrido.

Al **M.C. Daniel H. Aguilar Treviño**, auxiliar de investigación, por su apoyo técnico con los trabajos en la difracción de rayos X.

Al **Ing. Wilian Cauich Ruiz**, auxiliar de investigación, por su apoyo técnico en el laboratorio de Física de Superficie.

A todos mis compañeros y amigos, en especial a los que aún siguen en el largo camino de la investigación: M.C. Arancha Sierra, M.C. Wendy Padrón, M.C. Montserrat Soria, M.C. Dallely Herrera, M.C. Gloria Acosta, M.C. Jeyder Arceo y M.C. Ramsés Medina.

A mis amigos con lo que he vivido grandes momentos: Lic. Heidy Miranda, Lic. Erick Guzmán, Lic. Nicolás Solís y el Hidrobiól. William Campos.

A los que he conocido en este largo trayecto y me alientan a terminar: Dr. Fernando May, Dra. Lidia Vilca, Dr. Diego Mulato, Dra. Cinthia Mena, Dr. Daniel Sauri, Dra. Dena Pourjafari, Dr. Antonio Tirado y Dra. Nikté Gómez.

# RESUMEN

Las rocas están compuestas de una mezcla de minerales, de diferentes agentes cementantes, fisuras y diferentes tamaños de poros. Los materiales constructivos están sujetos constantemente a la acción de factores mecánicos y naturales, incluyendo la temperatura, humedad, radiación solar y agentes microbiales. En el campo de la ingeniería uno de los factores importantes que afectan los materiales de construcción es la variación de la temperatura y la actividad de microorganismos, principalmente en climas tropicales, dado que tienen influencia en las propiedades físicas de las rocas. Los estudios sobre las propiedades físicas de las rocas calcáreas originarias del estado de Yucatán son escasos, y los que se han publicado tienen un enfoque ingenieril y presentan un análisis somero sobre su caracterización. Por estas razones, fue necesario realizar un análisis petrográfico y mineralógico, se evaluó el cambio en las propiedades mecánicas y ópticas de las rocas calcáreas cuando son expuestos a un tratamiento térmico.

En este trabajo se analizaron los cambios por efecto térmico en cuatro tipos de rocas calcáreas originales de la península de Yucatán, aplicando diferentes ciclos de temperatura desde 25°C hasta 600°C. Se determinaron las propiedades físicas (densidad, absorción y contenido de agua y porosidad efectiva) de cada roca. La caracterización petrográfica se clasificó de acuerdo a Folk y Wright. La morfología se analizó con microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM), el análisis elemental con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) y la composición mineralógica por difracción de rayos X (DRX). Los resultados de las propiedades de compresión para las rocas calizas, permiten clasificarlas con relación a la compresión uniaxial, de acuerdo al esfuerzo máximo ( $\sigma_{\max}$ ) como: un grupo de rocas de baja porosidad, mostraron una resistencia media a la compresión, sin embargo un comportamiento quebradizo y valores altos en el módulo elástico (E) y  $\sigma_{\max}$ , se mantienen constantes con el aumento de la temperatura. Por el contrario, el otro grupo de rocas con alta porosidad se clasifican como rocas de resistencia muy baja con valores bajos de E y  $\sigma_{\max}$  mostrando una tendencia decreciente con respecto al aumento de la temperatura. Los resultados muestran una correlación entre las propiedades mecánicas, comportamiento térmico, la presencia de minerales y la porosidad en cada tipo de roca caliza.

Las propiedades ópticas se determinaron mediante la técnica de reflectancia difusa en términos del sistema de color  $L^*a^*b^*$  y se evaluó su comportamiento por efecto del calor. Se observó que el porcentaje de la reflectancia disminuye debido al cambio de color, las rocas se oscurecían a medida que aumentaba la temperatura.

Se analizó el efecto de la colonización fúngica de *Penicillium oxalicum in vitro* en las rocas calcáreas con relación a la morfología y la microestructura y al contenido de minerales por MO, SEM y DRX. Las propiedades mecánicas se estudiaron en tres diferentes periodos de exposición de la cepa fúngica. Los resultados mostraron que los microorganismos

desintegran lentamente la superficie de las rocas calizas, debido a la pérdida de material (granos y minerales capturados por el micelio) y al cambio en los minerales, transformando la calcita en biominerales de whewellita y weddellita. Se demostró que la presencia de microorganismos favorece el biodeterioro en las piedras calcáreas y la bioreceptividad depende de la porosidad y la textura superficial característica de cada roca. Las propiedades mecánicas muestran una tendencia decreciente con respecto a un mayor periodo de exposición a la cepa fúngica.

Además se presenta otro estudio independiente relacionado con jades naturales provenientes de Guatemala, con el interés futuro de identificar las incrustaciones de piedra en piezas dentales prehispánicas. El jade en geología se refiere a dos rocas metamórficas extremadamente resistentes, generalmente silicatos monominerálicos de dos tipos: la nefrita y la jadeíta. La nefrita del grupo de los anfíboles es un silicato de calcio y magnesio  $[\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ , a diferencia la jadeíta es un silicato de sodio y aluminio, que pertenece al grupo de los piroxenos  $[\text{NaAlSi}_2\text{O}_6]$ . En este caso, se estudiaron las propiedades físicas y químicas de ocho rocas de jade provenientes del Valle de Motagua, Guatemala: Se aplicaron diversas técnicas espectroscópicas Raman e infrarroja (FTIR), DRX, SEM y EDS. La variación en el color se describió en términos de los parámetros del espacio de color  $L^*a^*b^*$ . Los diferentes elementos que contienen estas rocas, considerada como gema preciosa, hacen que su color cambie desde el negro (por el alto contenido de grafito) hasta un color blanco (por la presencia de Na y Ca). Por otra parte, se aplicó la técnica de radiometría fototérmica infrarroja para obtener la difusividad térmica para obtener otros parámetros térmicos como la efusividad, la conductividad, la capacidad térmica y el calor específico.

# ABSTRACT

Rocks are composed of a mixture of minerals; they have different cementing agents, cracks and different sizes of porosity. The constructive materials are constantly modified due to the action of several mechanical and natural factors, including temperature, humidity, solar radiation and microbial agents. In engineering, one of the main factors that affect construction materials is the temperature variation and the microorganisms activity, mainly in tropical climate, since they have an influence on the rocks physical properties. The physical properties studies on limestone rocks from the State of Yucatan, are scarce, and those which have been published have an engineering orientation with a superficial analysis on materials characterization. Therefore, in this work a petrographic and mineralogical analysis was evaluated along with the mechanical and optical properties on calcareous rocks when they are exposed to a thermal treatment.

In this work the thermal effects on four different types of limestone coupons were analyzed applying a temperature cycle from 25°C up to 600°C. The physical properties were determined (density, water adsorption and water content, effective porosity) on each rock. The petrographical characterization was classified according to Folk and Wright. The morphology was analyzed with optical (MO) and scanning electron microscopy (SEM), the elemental analysis with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and the mineral composition with X-ray diffraction (XRD). The compression properties results related to the axial compression, per the ultimate compression strength ( $\sigma_{max}$ ), allow classifying them as: One group of rocks with low porosity show medium resistance to the compression ( $\sigma_{max}$ ), however with a brittle behavior and high values of the elastic modulus (E) and they are maintain constant when the temperature increases. On the contrary; the other groups of rock which have a high porosity are classified with a low resistance and low values of E and  $\sigma_{max}$  showed a decreasing tendency when the temperature increased. The results show a good correlation between the mechanical properties, thermal behavior, the presence of minerals and porosity in each type of limestone rock.

The optical properties were determined with a diffuse reflectance technique and described in terms of standard space color  $L^*a^*b^*$ , and their heat behavior was evaluated. It was observed that the reflectance percentage diminishes due to the color change, was darker at higher temperatures.

The fungal colonization effect *in vitro* of *Penicillium oxalicum* on limestone rocks was analyzed, related to morphology and microstructure and the mineral characterization, by MO, SEM and XRD. The mechanical properties were studied on three different periods exposed to fungal strain. The results show a slow disintegration of the limestones surface, due mainly to the loss of materials (as grains and minerals captured by the mycelium) and to the mineral change transforming calcite in biominerals as whewellite and weddellite. It was demonstrated that the presence of microorganisms favors the biodeterioration process

on the limestones and the bioreceptivity depends on the porosity and the characteristic superficial texture of each rock. The mechanical properties show a decreasing tendency when the exposition to the fungal strain increases.

Also is presented another independent study, related with natural jade originals from Guatemala, with the interest in the future to identify stone incrustations on prehispanic dental pieces. Jade in geology refers to two metamorphic rocks extremely resistant, generally monomineral silicates of two types: nephrite and jadeite. Nephrite from the amphibole group is a calcium magnesium silicate [ $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ], on the other hand, jadeite is a sodium aluminum silicate that belongs to pyroxene group [ $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ]. In this case the physical and chemical properties of eight jade rocks from Valle de Motagua, Guatemala, were studied. Several techniques were applied as Raman and infrared spectroscopy (FTIR), DRX, SEM and EDS. The variation of the color was described in terms of standard space color parameters  $L^*a^*b^*$ . The content of the different elements on jade, considered as a precious gem, make that its color changes from black (high content of graphite) up to a white color (due to the presence of Na and Ca). On the other hand, the infrared photothermal radiometry technique was applied to obtain the thermal diffusivity, in order to obtain other thermal parameters as the effusivity, conductivity, thermal capacity and the specific heat.



# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>II</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>IX</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 La roca calcárea o caliza</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 Origen y clasificación de las rocas calizas</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 La geología del estado de Yucatán</b> .....	<b>6</b>
<b>1.4 Objetivos</b> .....	<b>8</b>
1.4.1 Objetivo General.....	8
1.4.2 Objetivos Particulares .....	8
<b>1.5 Referencias</b> .....	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO II.- MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 Introducción</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2 Propiedades físicas</b> .....	<b>13</b>
2.2.1 Densidad y peso específico .....	13
2.2.2 Porosidad .....	14
2.2.3 Adsorción y absorción de agua .....	14
2.2.4 Contenido de agua .....	15
2.2.5 Propiedades mecánicas .....	16
2.2.5.1 Resistencia a la compresión.....	16
2.2.6 Propiedades ópticas .....	20
2.2.6.1 Color.....	20
2.2.6.2 CIE - 1931 XYZ.....	21
2.2.6.3 CIELAB .....	23
2.2.7 Propiedades térmicas .....	25
2.2.7.1 Espectroscopia fototérmica .....	25
2.2.7.2 Ondas térmicas .....	25
2.2.7.3 Radiometría fototérmica infrarroja.....	26
<b>2.3 Referencias</b> .....	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO III.- EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DE LA COLONIZACIÓN FÚNGICA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LITOTIPOS CALCÁREOS DE YUCATÁN</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Introducción</b> .....	<b>32</b>

<b>3.2 Materiales y métodos .....</b>	<b>35</b>
3.2.1 Descripción de las muestras pétreas .....	35
3.2.2 Microscopia óptica y microscopio electrónico de barrido ambiental.....	35
3.2.3 Petrografía .....	36
3.2.4 Difracción de rayos X .....	36
3.2.5 Propiedades mecánicas .....	37
3.2.6 Tratamiento térmico.....	37
3.2.7 Cultivo y preparación de los inóculos del hongo <i>Penicillium oxalicum</i> .....	38
3.2.8 Análisis termogravimétrico.....	39
3.2.9 Mediciones del color.....	39
<b>3.3 Resultados .....</b>	<b>40</b>
3.3.1 Propiedades físicas.....	40
3.3.2 Análisis morfológico .....	41
3.3.2.1 Microscopia óptica .....	41
3.3.2.2 Microscopio electrónico de barrido y análisis de composición química .....	42
3.3.2.3 Análisis petrográfico .....	43
3.3.3 La composición mineralógica de las rocas calizas.....	45
3.3.4 Efecto de la temperatura en las propiedades de compresión.....	47
3.3.5 El análisis termogravimétrico de las rocas calizas .....	51
3.3.6 Efecto de la temperatura en los espectros de reflectancia difusa .....	53
3.3.7 Efecto de la temperatura en el color de las rocas calizas .....	55
3.3.8 Efecto de una colonización fúngica en rocas calizas .....	58
3.3.8.1 Microscopia óptica .....	58
3.3.8.2 Microscopio electrónico de barrido .....	59
3.3.9 Efecto de una colonización fúngica en la composición mineralógica de las rocas calizas .....	69
3.3.10 Efecto de una colonización fúngica en las propiedades de compresión.....	70
<b>3.4 Conclusiones .....</b>	<b>74</b>
<b>3.5 Referencias.....</b>	<b>76</b>
<b><i>CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS MINERALÓGICO Y PROPIEDADES FÍSICAS DE JADES DE GUATEMALA .....</i></b>	<b>82</b>
<b>4.1 Introducción.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2 Materiales y métodos .....</b>	<b>83</b>
4.2.1 Descripción de las muestras .....	83
4.2.2 Análisis morfológico .....	85
4.2.3 Análisis de difracción de rayos X .....	85
4.2.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier .....	85
4.2.5 Espectroscopia Raman .....	85
4.2.6 Radiometría fototérmica .....	85
4.2.7 Mediciones del color.....	86
<b>4.3 Resultados .....</b>	<b>86</b>
4.3.1 Propiedades físicas.....	86
4.3.2 Análisis morfológico .....	87
4.3.2.1 Microscopia óptica .....	87
4.3.2.2 Microscopio electrónico de barrido y análisis de composición química .....	88
4.3.3 La composición mineralógica de los jades .....	93

4.3.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier .....	95
4.3.5 Espectroscopia Raman .....	96
4.3.6 Propiedades térmicas .....	99
4.3.7 Color .....	100
<b>4.4 Conclusión.....</b>	<b>102</b>
<b>4.5 Referencias.....</b>	<b>103</b>
<b><i>TRABAJOS AL FUTURO</i> .....</b>	<b><i>105</i></b>
<b><i>APÉNDICE</i>.....</b>	<b><i>106</i></b>

---

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

La piedra como material de construcción ha sido utilizada por el hombre a lo largo de toda la historia. Tiene buenas características como material resistente y, al mismo tiempo, es un elemento decorativo muy apreciado. La roca natural se integra fácilmente en las construcciones, tanto en sus exteriores como en sus interiores, ya que produce una sensación de confort, seguridad, también es un motivo de distinción y categoría que ofrece diversas soluciones y posibilidades en aplicaciones tanto en lo decorativo como en lo funcional.

La roca natural es un elemento del pasado, del presente y del futuro, ya que, a pesar de la tecnología y de las continuas innovaciones, sigue siendo un material de confianza para las aplicaciones arquitectónicas y las ingenieriles. La piedra puede considerarse como el material de construcción más importante en los anales de la arquitectura, ya que la mayoría de los inmuebles que son patrimonio cultural contienen piedra en sus fachadas o está construido en su totalidad con este material. El uso de la piedra como material arquitectónico se remonta a la prehistoria, donde las construcciones megalíticas, son en algunas áreas el único resto que queda de la ocupación humana de aquella época. Aunque, los primeros vestigios de arquitectura con piedra de cantería, se encuentran en las fronteras entre Palestina y Siria, y entre Irán e Irak, datan de unos diez mil años [1].

Los materiales pétreos utilizados en arquitectura, constituyen un recurso de gran importancia económica, dentro de la industria de las rocas y minerales industriales, al ser uno de los que posee mayor valor económico por tonelada. A diferencia de muchas de las entidades federativas del país, el estado de Yucatán presenta una historia minera muy corta, debido a que no se conocen en su territorio yacimientos de minerales metálicos y los depósitos de minerales no metálicos (arena, arcilla, caliza, rocas, sal y agregados pétreos), en su mayoría, se empezaron a explotar solo en la última mitad del siglo pasado [2]. En Yucatán las rocas calizas son los materiales no metálicos más abundantes en la región y por consiguiente lo más utilizados [3]. Sin embargo, aparte de su importancia económica en la industria de la construcción, se suma su valor como el principal constituyente del patrimonio arquitectónico y monumental de las culturas prehispánicas y coloniales establecidas en esta región de México.

Los materiales pétreos utilizados en arquitectura se designan usualmente con el término *piedra natural*, que incluye a cualquier material pétreo que, después de un proceso de elaboración, sea susceptible de ser utilizado como elemento constructivo conservando su composición, textura y características, sea cual sea su elaboración o acabado [4]. El término

---

---

*pedra natural* se desglosa como *pedra de cantería*, aplicado a los materiales pétreos usados normalmente sin pulimento como elementos estructurales de un edificio, y en el de *roca ornamental*, que corresponde a las litologías empleadas como elemento decorativo de revestimiento con acabado pulimentado. En esta tesis se tratará específicamente los procesos de deterioro térmico y biodeterioro y su efecto en las propiedades mecánicas en piedra de canterías originarias de la Península de Yucatán.

A pesar de que siempre se percibió la piedra como un material “eterno”, la roca en la construcción sufre una serie de procesos de deterioro como cualquier material situado en condiciones diferentes a la de su génesis, los elementos pétreos de una obra o monumento constituyen un sistema físico y químicamente inestable y, por lo tanto, susceptible de sufrir numerosos procesos de alteración debido a los agentes externos; ya que están expuesto a un contacto directo a la atmosfera [5]. El desgaste de las rocas es un fenómeno natural como los agentes atmosféricos, mientras que el deterioro es “cualquier modificación química o física de las propiedades intrínsecas de la roca que conduce a una pérdida de valor” [6] o la disminución de las condiciones de la calidad o la capacidad funcional de la piedra relacionada con las propiedades mecánicas. El biodeterioro se puede definir como un cambio indeseable en las características de un material causado por la actividad de los organismos vivos [7].

En la caracterización de la roca es importante tener en cuenta además de la composición química, otras variables como el tamaño de grano, la porosidad, la forma y el tamaño de poro, así como su distribución, ya que desempeña un papel importante para poder entender su comportamiento frente a los factores externos [8, 9]. La alteración de edificios y obras de construcción expuestas a la intemperie es parte del mismo proceso natural de intemperismo, como resultado de la interacción de factores físicos, químicos y biológicos, que cuando se manifiestan de manera simultánea desencadenan un efecto sinérgico. Aunque se trata de un suceso conocido desde la antigüedad, la protección y conservación del patrimonio cultural y el estudio de las causas de su deterioro han cobrado interés en las últimas décadas, siendo el principal objetivo en numerosos estudios histórico-culturales, así como desde el punto de vista económico y turístico [10, 11].

Las propiedades físicas y mecánicas de las rocas son parámetros muy importantes para el diseño en la ingeniería y la construcción, por ejemplo: en la industria del carbón muchos desastres geológicos inducidos por la minería se asociaron con la falta de comprensión de las propiedades mecánicas de la roca [12, 13]. Las propiedades físicas de las rocas que incluyen la densidad, la porosidad, permeabilidad, etc. y las propiedades mecánicas como el módulo elástico, el coeficiente de Poisson y la resistencia, cuyas características son importantes que se toman en cuenta en la industria de la construcción. Estos parámetros pueden ser obtenidos por medio de experimentos de laboratorio o mediante ensayos *in situ*. Otra característica de la roca importante es el comportamiento reológico (esfuerzo y deformación) en función del tiempo [14].

---

---

Inicialmente, la mayoría de los estudios se han centrado en la determinación del cambio de propiedades mecánicas en materiales densos afectados por el fuego y en la variación de color producida por la oxidación del hierro en los materiales sedimentarios [15, 16]. No es hasta las últimas décadas en que se recogen las primeras observaciones sobre los cambios mineralógicos que se producen en los materiales pétreos por acción del fuego y las implicaciones que pueden tener en el futuro comportamiento de los materiales frente al deterioro [17-19]. Con respecto a los estudios experimentales, hasta la fecha se han realizado con hornos convencionales de laboratorio sobre muestras de varios centímetros cúbicos [16, 17]. Estos ensayos se realizaron sobre muestras aplicando una rampa de calentamiento, de tiempo variable desde unos minutos hasta horas, para luego someterlas a un proceso de choque térmico mediante su inmersión en agua [16] o a un descenso gradual de temperatura [17].

El propósito de esta tesis, es efectuar la caracterización de cuatro tipos de rocas calizas originarias del estado de Yucatán aplicando un análisis mineralógico y morfológico con las técnicas de difracción de rayos X, termogravimetría, microscopía óptica y electrónica de barrido. Además, se realizó un análisis de sus propiedades ópticas y mecánicas de las rocas, así como su deterioro como consecuencia de haberlas sometido a un tratamiento térmico, este estudio se realizó aplicando las técnicas de espectroscopia de reflectancia difusa y de compresión. Por otro lado, se estudiaron las propiedades mecánicas de las cuatro rocas en un escenario de colonización fúngica (a nivel laboratorio) sometidas a diferentes periodos de tiempo. Todos estos análisis se han realizado con la finalidad de proveer una investigación sólida sobre las características mecánicas de resistencia y de compresión de las rocas calizas, cuya información contribuirá en otras áreas de las ciencias de materiales. Finalmente, otro estudio independiente fue la caracterización mineralógica, morfológica, la determinación de las propiedades ópticas y térmicas de ocho rocas de jade originarias de Guatemala.

## **1.1 La roca calcárea o caliza**

La clasificación geológica de las rocas calcáreas depende del origen de su formación en la corteza terrestre y la mineralogía. La piedra caliza es una roca sedimentaria que está compuesta principalmente de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ya sea calcita o aragonita, con tamaño de grano muy pequeño, pero con características variables físicas como la porosidad, la dureza y el contenido fósil [20]. Las rocas sedimentarias cubren alrededor del 75% de la corteza terrestre, tienen un significado genético especial debido a su textura, estructura y composición. El contenido fósil revela la naturaleza de los entornos superficiales y las formas de vida sobre la tierra a través del tiempo. La dolomita es una roca sedimentaria similar a la calcita, ya que es un carbonato doble de calcio y magnesio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). La mayoría de las rocas dolomitas están formadas por una sustitución resultado del intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza a través de la presencia de una

---

---

gran cantidad de magnesio en el agua. Alrededor del 20% de todas las rocas sedimentarias son de piedra caliza, dolomita o producto de la alteración que sufren las dos rocas [21].

Los minerales no carbonatados o impurezas en las rocas calizas generalmente están presentes en un porcentaje menor al 5%, e incluyen minerales como cuarzo, arcillas, feldespatos, micas y oxihidróxidos de hierro o aluminio. Otros minerales, han sido detectados en pequeñas trazas en las rocas carbonatadas como son el caso de fluorita, celestita, zeolitas, barita, yeso, anhidrita y pirita. Para facilitar su estudio, los minerales no carbonatados comúnmente se separan del constituyente de carbonato con un tratamiento ácido, comúnmente son llamados residuos insolubles. Las rocas carbonatadas pueden contener materia orgánica de tamaño fino de plantas o animales. El contenido orgánico promedio en una roca es del 0.2%, sin embargo, los sedimentos carbonatados pueden contener una mayor cantidad de material orgánico alrededor del 1 al 2% [22, 23].






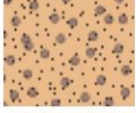




## **1.2 Origen y clasificación de las rocas calizas**

Las rocas calizas se originan de procesos biológicos y bioquímicos, que son los dominantes en la formación de sedimentos de carbonato, aunque también existe la precipitación inorgánica de carbonato de calcio del agua de mar. Una vez que ocurren los procesos diagénicos (químicos y físicos) pueden modificar considerablemente el sedimento carbonatado [23]. Las rocas calizas existen alrededor de la tierra en cada periodo geológico del Cámbrico, reflejando los cambios de la evolución y extinción de invertebrados con esqueleto de carbonatos. En el Precámbrico, los carbonatos son muy abundantes pero formados principalmente de dolomita y estromatolitos [22, 23]. La ciencia de la petrografía inicia con el estudio a nivel microscópico de las rocas carbonatadas. Esta ciencia fue iniciada por el inglés Henry Clifton Sorby, quien empezó el análisis petrográfico de rocas calizas en 1851.

Actualmente, el ritmo de investigación sobre rocas carbonatadas ha ido en aumento, docenas de libros y cientos de artículos de investigación han sido publicados en los últimos años. Los estudios en rocas calizas han concluido que las rocas de carbonato se pueden agrupar de acuerdo con la clasificación de uno o varios autores. El clasificar y nombrar las rocas de carbonato es esencial en el análisis de las microfacies de la roca, que proporciona la información de las propiedades de las rocas ya sean paleontológicas (fósiles) o litológicas (composición mineral, geometría, estructuras sedimentarias, etc.) y nos proporciona las herramientas para poder reconocer los ambientes sedimentarios o metamórficos en las que se formaron [24].

Todas las clasificaciones de roca caliza en general usan el análisis de facies como un criterio para conocer la textura y la composición de la roca. Las clasificaciones propuestas por Dunham y Folk, ambos trabajos publicados en 1962 [25, 26], han demostrado ser prácticas y las más aceptadas por muchos investigadores para poder catalogar las rocas. Ambas clasificaciones se modificaron durante las últimas décadas: nuevos tipos de grano

eran añadidos a los límites del sistema de Folk modificado por Flügel 1982, Strohmenger y Wirsing 1991 [27, 28]; nuevos términos se introdujeron a la clasificación de Dunham lo que permite una diferenciación más detallada de los arrecifes carbonatos por Embry y Klovan 1971, Tsien 1981 y Cuffey 1985 [29-31], como las calizas diagenéticamente alterados por Wright 1992 [32]. Los principales problemas implicados en la clasificación de las rocas calizas son las micritas (sedimento carbonatado con un tamaño de grano menor de 5µm) de baja energía. Este constituye un paradigma, pues hay una gran similitud de características entre una textura de origen diagenético o de una secuencia deposicional en un ambiente con aguas tranquilas. La clasificación de Folk se fundamenta en la composición de la roca, en distinguir los tres tipos de componentes: (a) los granos (aloquímicos), (b) la matriz, principalmente micrita, y (c) el cemento, calcita esparítica como se observa en la Figura 1.1.



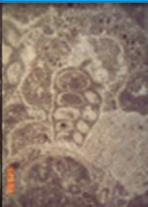
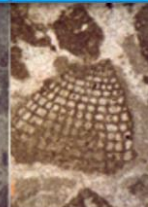

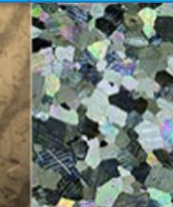
Granos principales en las calizas	Tipos de rocas calizas			
	Cementada por esparita		Con matriz micrita	
<b>Granos esqueléticos (bioclastos)</b>	Bioesparita		Biomicrita	
<b>Ooides</b>	Oosparita		Oomicrita	
<b>Peloides</b>	Pelesparita		Pelmicrita	
<b>Intraclastos</b>	Intraesparita		Intramicrita	
<b>Calcita formada in-situ</b>	Biolitita		Caliza fenestral dismicrita	

**Figura 1.1.** Clasificación de Folk de las rocas calizas.

Una abreviación para los granos (*bio*-granos esqueléticos, *oo*-ooides, *pel*-peloides, *intra*-intraclastos) es utilizada como un prefijo para la micrita y la esparita, cualquiera que sea el dominante. Los términos pueden cambiar sí hay dos tipos de granos dominantes, por ejemplo, en la *bio-oo*-esparita. Los términos pueden ser modificados al dar el tamaño de grano, como en intramicrita; que se refiere a una caliza con matriz micrita con un tamaño de grano mayor a 2 mm. Otra categoría de Folk es, la biolitita, refiriéndose a una caliza formada *in-situ*, como las estromatolitas o rocas de arrecife; y la dismicrita que se refiere a una micrita con cavidades (usualmente rellena con esparita) [33, 34]. En contraste, la clasificación de Dunham divide a las rocas calizas en base a la textura en: *grainstone*, el cual se refiere a los granos en la matriz (tales como en una *bio-oo*-esparita); *packstone*,



granos en contacto, con matriz (este puede ser una biomicrita); *wackstone*, granos gruesos flotantes en una matriz (como una biomicrita) y por último *mudstone*, es una micrita con pocos granos. En la Figura 1.2 se puede observar la clasificación dada por Dunham [33, 34].

Textura original reconocible					
Componentes originales no enlazados durante el depósito				Componentes originales enlazados	
Con matriz (carbonato de tamaño arcilla o limo fino)					
Sostenida por la matriz		Grano sostenido	Sin matriz y grano sostenido		
Menos del 10% de granos	Más del 10% de granos				
MUDSTONE	WACKSTONE	PACKSTONE	GRAINSTONE	BOUNDSTONE	CARBONATOS CRISTALINOS
					

**Figura 1.2.** Clasificación de Dunham de las rocas calizas.

### 1.3 La geología del estado de Yucatán

El territorio del estado de Yucatán, es una enorme plataforma calcárea emergida del mar debido a un continuo movimiento ascendente, que fue exponiendo lentamente al descubierto el fondo marino con dirección norte, lo que significa que la edad geológica del material tiende a aumentar hacia el sur; es decir, hacia la base de la Península de Yucatán [35]. La superficie del estado de Yucatán se caracteriza por la poca existencia de suelo aproximadamente de 20 cm, la mayor parte del estado se compone principalmente de calizas de la era Cenozoica como se observa en la Figura 1.3. Las rocas más antiguas corresponden a la época de Paleoceno-Eoceno que se encuentran dolomitizadas, silicificadas o recristalizadas, constituidas por yeso, anhidrita, halita, sulfatos y cloruros de sodio. La coraza calcárea, conocida localmente con los nombres de *laja* o *chaltún* (en maya), es de extrema dureza y constituye la superficie del relieve en grandes territorios. También existe caliza blanda que lleva el nombre maya de *sascab* “tierra blanca” [36]. Este material corresponde a rocas sin consolidar pues el proceso de la cristalización de la aragonita a calcita no ocurrió. Por otra parte, en las inmediaciones de la línea costera y ocupando la posición más superficial, se encuentran los depósitos de arena sin consolidar, caracterizados en lo general por su color blanco, ligeramente amarillento, y por su composición a base de fragmentos de toda clase de residuos calcáreos provenientes de

---

---

diversos organismos como son los moluscos y los corales [36]. Los materiales que forman el sustrato geológico en el estado de Yucatán son formaciones predominantemente terciarias y en menor medida cuaternarias (Fig. 1.3). De acuerdo con esto, Butterlin y Bonet caracterizaron una serie de formaciones calcáreas típicas de la geología del territorio peninsular, mostrando su localización y distribución geográfica al interior de los límites del estado de Yucatán [37].

a) *Formaciones del Paleoceno-Eoceno*. Estas formaciones comprenden calizas compactas, micro y macro cristalinas, de color amarillo o blanco, generalmente dolomitizadas (probablemente por un incremento proporcional de magnesio a causa de una decalcificación), a veces silicificadas (presencia de  $\text{SiO}_2$  por causa similar a la anterior); o bien, simplemente recrystalizadas. En el estado de Yucatán las rocas calizas que corresponden a esta formación del Terciario Inferior y que son las más antiguas de la entidad, se localizan en la llamada sierrita de Ticul, dentro de una zona que incluye sus pendientes tanto al norte como al sur de su eje longitudinal, aunque más amplia en su extremo noroccidental, cercano a Maxcanú. Los materiales calcáreos encontrados en esta pequeña estructura orográfica contienen algo más del 5% de impurezas, lo que significa una alta proporción, si se compara con otras rocas presentes en el estado de Yucatán.

b) *Formación Chichén Itzá*. El origen de esta formación calcárea se sitúa en el Eoceno, la cual se ha dividido en tres miembros, en relación con sus diferencias en el tiempo geológico. Corresponde al Eoceno Inferior el miembro X'bacal, al Eoceno Medio el miembro Pisté y al Eoceno Superior el miembro Chumbéc. En el estado de Yucatán sólo están representados los dos últimos miembros de esta formación. El miembro Pisté comprende calizas blancas o amarillentas, a menudo masivas y a veces en capas más o menos espesas. Estos materiales cubren una gran parte de la porción central y sur del estado de Yucatán y se distinguen porque la parte más superficial, que se encuentra aflorando en diversas partes del terreno, se presenta fuertemente fragmentada, sobre todo cuando se trata de montículos o cerros. El miembro Chumbéc de esta misma formación, corresponde a calizas masivas blancas, muy cristalinas, con aspecto de mármol; solamente se reporta su presencia en una pequeña área del centro del estado de Yucatán, específicamente en la zona comprendida entre las localidades de Libre Unión y Dzitia.

c) *Formación Carrillo Puerto*. Esta formación corresponde en edad a los periodos Mioceno Superior y Plioceno, todavía del Terciario. Los niveles superficiales están representados por calizas blancas, duras y masivas; los intermedios por calizas arcillosas, duras, de color amarillento a rojizo y los inferiores por coquinas constituidas por materiales fosilíferos blandos y de color blanco. La formación Carrillo Puerto cubre una amplia porción territorial del estado de Yucatán, principalmente en el norte y oriente, la cual bordea la formación Chichén Itzá en un despliegue periférico en ambas direcciones.

d) *Formaciones del Cuaternario*. Comprende rocas pleistocénicas y recientes en afloramientos prácticamente ininterrumpidos, formando una angosta franja territorial entre las calizas de la formación Carrillo Puerto y la línea litoral, y que se extiende de extremo a extremo de la entidad. Sin poder afirmarlo categóricamente, se sugiere la posibilidad de que las calizas ya consolidadas correspondan al Pleistoceno y que los materiales más blandos no consolidados aún, tengan su origen en el Holoceno

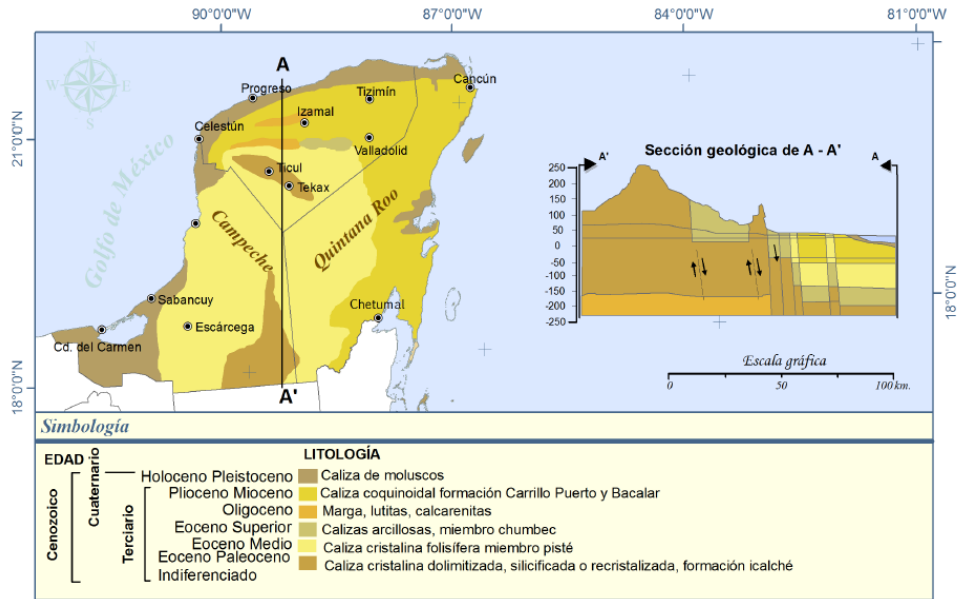


Figura 1.3. Clasificación geológica del estado de Yucatán.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo General

Analizar el efecto del gradiente térmico y la colonización fúngica sobre las propiedades físicas y químicas de litotipos calcáreos naturales del estado de Yucatán. Además realizar la caracterización y determinar las propiedades ópticas de difusividad térmica de diferentes rocas de jades proveniente de Guatemala.

### 1.4.2 Objetivos Particulares

- Caracterizar la petrografía, mineralogía y morfología de cuatro litotipos de rocas calizas de Yucatán.
- Determinar las propiedades mecánicas de compresión y las propiedades ópticas de difusividad y conductividad aplicando un gradiente térmico sobre sustratos calcáreos.
- Evaluar las propiedades mecánicas de compresión bajo un escenario de colonización fúngica de *Penicillium oxalicum*.
- Caracterizar la mineralogía, la morfología y las propiedades ópticas de ocho rocas de jade de Guatemala.

---

---

## 1.5 Referencias

- [1] Herrera H.J. (1996). El sector de la piedra natural. In: C. López Jimeno (Editor). *Manual de rocas ornamentales. Prospección, explotación, elaboración y colocación*. Entorno Gráfico, Madrid, 41–55.
- [2] *Panorama minero del Estado de Yucatán*, esta publicación fue editada por el Servicio Geológico Mexicano (SGM), dentro de una serie denominada “Panorama Minero de los Estados”, Junio 2015.
- [3] Alonzo-Salomón L.A. y Espinoza Graham L. (2003). *Estudio de las propiedades de la roca caliza de Yucatán*. Ingeniería, 7-1, 27–36.
- [4] Echevarría Caballero M.R. y García Bielsa J.I. (1996). El sector de la piedra natural. In: C. López Jimeno (Editor). *Manual de rocas ornamentales. Prospección, explotación, elaboración y colocación*. Entorno Gráfico, Madrid, 25–40.
- [5] Gómez Heras M. (2005). *Proceso y formas de deterioro térmico en piedra natural del patrimonio arquitectónico*. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas, Departamento de Petrología y Geoquímica.
- [6] Warscheid T. and Braams J. (2000). *Biodeterioration of stone: a review*. International Biodeterioration and Biodegradation, 46, 343–368.
- [7] Hueck H.J. (1968). *The biodeterioration of materials—an appraisal*. In Biodeterioration of Materials. Eds. Walters, A.H. and Elphick, J.S. Elsevier, London, 6–12.
- [8] Buj O. and Gisbert J. (2010). *Influence of pure morphology on the durability of sedimentary building Stone from Aragon (Spain) subjected to standard salt decay tests*. Environmental Earth Sciences, 61: 1327–1336.
- [9] Doehne E. and Price C. (2010). *Stone conservation: An overview of current research*. Research in Conservation, Getty Conservation Institute. Los Angeles, California.
- [10] Saiz-Jiménez C. (1994). *Biodeterioration of stone in historic buildings and monuments*. In: Leewelly C., Dashek W.V. & O’Rear C.E. (Eds.). Biodeterioration Research 4: 578–604. Plenum Press. New York.
- [11] Caneva G., Salvadori O., Ricci S. and Ceschin S. (2005). *Ecological analysis and biodeterioration processes over time at the hieroglyphic stairway in the Copán (Honduras) Archaeological Site*. Plant Biosystems, 139: 295–310.
- [12] Peng S. (1998a). *Establishment and implementation of geological support system of high production and high efficiency in China coal mines*. Symp 31st Young scientists, China Science and Technology, Coal Industry Press Beijing (in Chinese).
- [13] Han D. and Peng S. (2002). *Investigation and future research strategy on engineering disasters induced by coal mining at deep depth in China coal industry*. China Coal, 28(2):5–9 (in Chinese).
- [14] Wang S. (1981). *On the mechanism and process of slope deformation in an open pit mine*. Rock Mechanics and Rock Engineering, 13(3):145–156.

- 
- 
- [15] Allison R.J. and Goudie A.S. (1994). *The effects of fire on rock weathering: An experimental study*. In: D.A. Robinson y R.B.G. Williams (Editores), *Rock Weathering and Landform Evolution*. Wiley, Chichester, 41–56.
- [16] Chakrabarti B., Yates T. and Lewry A. (1996). *Effect of fire damage on natural stonework in buildings*. *Construction and Building Materials*, 10(7): 539–544.
- [17] Hajpál M. (2002). *Changes in Sandstones of Historical Monuments Exposed to Fire or High Temperature*. *Fire Technology*, 38(4): 373–382.
- [18] Gómez-Heras M., Varas M.J., Alvarez de Buergo M. and Fort R. (2004). *Characterization of changes in matrix of sandstones affected by historical fires*. In: D. Kwiatkowski and R. Löfvendahl (Editores), *10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone – Stockholm*, 561–568.
- [19] Hajpál M. and Török A. (2004). *Mineralogical and colour changes of quartz sandstones by heat*. *Environmental Geology*, 46: 311–322.
- [20] Smith B.J. and Viles H.A. (2006). *Rapid, catastrophic decay of building limestones: Thoughts on causes, effects and consequences*. In: Fort R., Alvarez de Buergo M., Gomez-Heras M., Vazquez-Calvo C. (Editors), *Heritage, Weathering and Conservation*. Taylor & Francis/Balkema, London, Rotterdam. 191–197.
- [21] Flügel E. (2010). *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. 2nd Edition, published by Springer–Verlag Berlin Heidelberg.
- [22] Boggs S.Jr. (2009). *Petrology of sedimentary rocks*. Second edition. Cambridge University Press, England.
- [23] Tucker M.E. (2009). *Sedimentary petrology, an introduction to the origin of sedimentary rocks*. Third edition. Blackwell Publishing. USA.
- [24] Blatt H., Middleton G. and Murray R. (1972). *Origin of Sedimentary Rocks*. Prentice-Hall, New Jersey.
- [25] Dunham R.J. (1962). *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*. In: Ham, W.E. (ed.): *Classification of carbonate rocks. A symposium American Association of Petroleum Geologists Memoirs*, **1962**, 1, 108–171.
- [26] Folk R.L. (1959). *Practical classification of limestones*. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43, 1–38.
- [27] Flügel E. (1982). *Microfacies analysis of limestones*. Springer, Berlin.
- [28] Strohmenger C. and Wirsing G. (1991). *A proposed extension of Folk's textural classification of carbonate rocks*. *Carbonates and Evaporites*, 6, 23–28.
- [29] Embry A.F. and Klovan J.E. (1971). *A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island*. N.W.T. – *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 19, 730–781.
- [30] Tsien H.H. (1981). *Ancient reefs and reed carbonates*. *Proceedings, 4th International Coral Reef Symposium (Manila, 1981)*, 1, 601–609.
- [31] Cuffey R.J. (1985). *Expanded reef-rock textural classification and the geological history of bryozoan reefs*. *Geology*, 13, 307–310.
- [32] Wright V.P. (1992). *A revised classification of limestones*. *Sedimentary Geology*, 76, 177–186.
- 
-

- 
- 
- [33] Scholles P.A. and Ulmer-Scholle D.S. (2003). *Color guide to the petrography of carbonate rocks: grains, textures, porosity, diagenesis*. The American Association of Petroleum Geologists, Oklahoma, EU.
- [34] Tucker M.E. (2009). *Sedimentary petrology, an introduction to the origin of sedimentary rocks*. Third edition. Blackwell Publishing. USA.
- [35] Lugo-Hubp J., Aceves-Quesada J.F. y Espinasa-Pereña R. (1992). *Rasgos geomorfológicos mayores de la Península de Yucatán*. UNAM. Instituto Mexicano de Geología, 10, 143–150.
- [36] Duch-Gary J. (1988). *La conformación territorial del estado de Yucatán*. Universidad Autónoma Chapingo. México.
- [37] Butterlin J. y Bonet F. (1963). *Mapas geológicos de la Península de Yucatán*. En: *Revista de Ingeniería Hidráulica*, enero/marzo, México, D.F.

---

---

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

### 2.1 Introducción

Las rocas, y otros litotipos pétreos utilizados en la industria de la construcción, son materiales con una elevada heterogeneidad caracterizadas por amplios rangos de variación en su composición, textura y estructura [1]. Esta variabilidad hace que las propiedades de los materiales, que son las que dictan sus campos de aplicación, sean también variables. Así, la adecuación de un material para un propósito concreto, tanto desde el punto de vista constructivo-ornamental como de restauración, debe basarse en determinadas propiedades que deben, a su vez, ser fácilmente medibles en el laboratorio [2]. Las propiedades de los materiales se clasifican generalmente como físicas, químicas y mecánicas, aunque en el campo de la construcción/ornamentación/restauración también pueden incluirse las propiedades relacionadas con la facilidad de trabajar el material. Es evidente que la lista de propiedades que pueden medirse en un material es muy extensa. Por ello, en este tema se presentan aquellas que tienen más relevancia desde el punto de vista de interés en este estudio [2]. Dentro de las propiedades físicas se incluyen densidad, porosidad efectiva, absorción de agua, contenido de agua, conductividad y expansión térmica, etc. Entre las propiedades químicas pueden incluirse la resistencia a soluciones ácidas y alcalinas, y a las reacciones inducidas por la presencia de sales. Las propiedades mecánicas incluyen la resistencia a la compresión, tensión, flexión e impacto y penetración por otro cuerpo y por otras acciones que involucran la generación de fuerzas, como la cristalización de hielo y sales en el interior del sistema poroso de los materiales y los cambios volumétricos de los mismos debidos a cambios de temperatura. Estas propiedades, que en última instancia resultan de la composición química y mineralógica de los materiales, de su textura y de su estructura, permiten caracterizar la resistencia de los materiales a los agentes de deterioro [3].

Una misma propiedad de un material puede medirse en distintos equipos, bajo distintas condiciones experimentales, utilizando probetas de muestra de distintas dimensiones y formas. Esto puede generar resultados diferentes para una misma propiedad, por lo que éstas deben medirse siguiendo normativas que aseguren que los datos analizados sean comparables con los obtenidos en otros laboratorios. Entre estas normas cabe mencionar las de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales (ASTM por sus siglas en inglés *American Society for Testing and Materials*), las de grupo italiano para la Normativa de Productos Pétreos (NORMAL por sus siglas en italiano *Normativa Manuffati Lapidei*) y las de la Reunión Internacional de Laboratorios de Ensayos de Materiales (RILEM).

---

---

## 2.2 Propiedades físicas

### 2.2.1 Densidad y peso específico

Tanto la densidad como el peso específico son propiedades que no dependen de la dirección de medida, pues son propiedades escalares. Aunque se utilizan indistintamente, los términos de densidad y peso específico no son idénticos. La *densidad* es la relación entre la masa y el volumen de la sustancia, midiéndose en unidades de masa/unidades de volumen ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) [4-6]. El *peso específico* es la relación numérica entre el peso de un cuerpo y el peso de igual volumen de agua a  $4^\circ\text{C}$ , esto es, la relación entre las densidades del cuerpo y la del agua. Esta propiedad no se expresa en términos de unidades determinadas, ya que es la relación entre dos cantidades con la misma dimensión. Dado que el volumen del agua varía con la temperatura, se toma como referencia la densidad del agua a  $4^\circ\text{C}$ .

$$\rho = M/V \quad (2.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $M$  es la masa (kg, g) de la sustancia y  $V$  es el volumen ( $\text{m}^3$ ,  $\text{cm}^3$ ) de la parte impermeable de la sustancia.

$$\text{Peso específico} = \text{Densidad cuerpo} / \text{Densidad agua } (4^\circ\text{C}) \quad (2.2)$$

En los minerales, ambas magnitudes son función de la estructura cristalina y la composición del mineral, así como de la temperatura y la presión, ya que los cambios de estos factores provocan contracciones de las estructuras con el descenso de la temperatura o el aumento de la presión, y/o expansiones con el aumento de la temperatura o descenso de la presión. Los cambios de estructura afectan estas magnitudes así, por ejemplo, la calcita presenta un peso específico de 2.72 y la aragonita 2.94, y el cuarzo- $\alpha$  2.65 y el cuarzo- $\beta$  2.40. Cuando se consideran otro tipo de sustancias (por ejemplo, rocas), la *densidad o densidad real* se define como la masa por unidad de volumen de una sustancia, esto es la razón entre la masa en reposo y su volumen, considerando sólo la parte impermeable (esto es, excluyendo el volumen ocupado por los poros). La densidad de algunos materiales de construcción se presenta en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) de algunos materiales de construcción

Acero	7800-7900
Cemento Portland	2900-3100
Granito	2700-2800
Arena cuarzosa	2600-2700
Ladrillo	2500-2800
Caliza	2400-2600
Madera	1500-1600

---



---

---

### 2.2.2 Porosidad

La porosidad de la roca puede ser definida como la relación entre el volumen de poros con respecto al volumen total de la roca expresado en porcentaje. Según el origen de los poros, se diferencia la *porosidad primaria* que es aquella que se genera durante la formación de la roca, como es la *porosidad interpartícula e intercrystalina*, y la *porosidad secundaria* que es debido, fundamentalmente a procesos de diagénesis y de alteración, como la porosidad móldica, cavidades, canales, etc., sin olvidar la porosidad generada por la actividad biológica [2]. Se puede diferenciar entre distintos tipos de porosidades, según estén interconectados los poros con el exterior se nombra *porosidad abierta*. Los poros que están aislados dentro de la matriz de la roca se le denominan *porosidad cerrada*. La suma de ambas porosidades es a la que se le conoce como *porosidad total* de la roca [2]. En la degradación de los monumentos la porosidad más importante es la porosidad abierta o efectiva, porque en ella van a circular los agentes degradantes como son el agua y la contaminación atmosférica. La entrada de un fluido en los vacíos de la roca está limitada principalmente por el tamaño de los poros y las propiedades físicas del fluido (tamaño de la molécula, ángulo de contacto, etc.). De esta forma la porosidad efectiva o abierta, es el volumen de poros en los que penetra un fluido en condiciones determinadas [4-6].

$$P_a = \frac{V_a}{V} \quad (2.3) \quad P_c = \frac{V_c}{V} \quad (2.4)$$

donde  $P_a$  = Porosidad abierta,  $P_c$  = Porosidad cerrada,  $V_a$  = Volumen de poros abiertos,  $V_c$  = Volumen de poros cerrados,  $V$  = Volumen total de la roca

$$n = \frac{M_s - M_0}{M_s - M_h} \cdot 100 \quad (2.5)$$

donde  $n$  es la porosidad efectiva (%),  $M_s$  (kg) es el peso medido en saturación,  $M_0$  (kg) es el peso seco de la muestra, y  $M_h$  (kg) es el peso de la muestra saturada medida por pesada hidrostática.

Los poros son pequeños espacios abiertos existentes en los materiales rellenos por soluciones acuosas (agua) o gaseosas (aire). Los poros pueden estar abiertos, intercomunicados o cerrados. El tamaño del poro medio y el grado de intercomunicación entre los poros determinan el tipo y el grado de movimiento de soluciones líquidas y gaseosas por el interior de los materiales. Esto controla en gran parte su durabilidad. Los poros pueden clasificarse en función de su tamaño en: megaporos (mayores a 100  $\mu\text{m}$ ), macroporos (entre 100 a 1  $\mu\text{m}$ ), microporos (entre 1 a 0.01  $\mu\text{m}$ ) y ultraporos (menores a 0.01  $\mu\text{m}$ ).

### 2.2.3 Adsorción y absorción de agua

Estas propiedades se relacionan con la movilidad de vapor de agua o agua líquida en los materiales, esto es la permeabilidad del material que es la capacidad que tiene la roca de

---

---

transmitir un fluido: *Adsorción* es la adhesión de moléculas de gases o de moléculas en solución a las superficies de los cuerpos sólidos con los que están en contacto [1]. La higroscopicidad es la propiedad de los materiales de adsorber vapor de agua de la atmósfera. *Absorción* es la incorporación o asimilación de líquidos en el interior del sistema poroso del material. La succión de agua es la propiedad de los materiales de absorber agua líquida en contacto con los mismos [1].

La *higroscopicidad* está controlada por la temperatura y humedad relativa del aire, por los tipos de poros, su número y tamaño, más la naturaleza de la sustancia implicada. Debido a la naturaleza polar del agua, este último control se debe a la existencia o no de cargas residuales no compensadas en las superficies de las sustancias. Así, las superficies de algunas sustancias compuestas por átomos con enlaces iónicos atraen al agua (sustancias *hidrófilas*) mientras que las superficies de otros compuestos por átomos con enlaces covalentes la repelen (sustancias *hidrófobas*) [1,2]. Las sustancias hidrófilas tienen a disolverse en agua, mientras que las hidrófobas no, resistiendo la acción de los medios acuosos. La higroscopicidad de un material depende del área superficial expuesta, como son los poros y canales capilares. Los materiales con la misma porosidad total, pero con poros más finos (capilares) son más higroscópicos que los que presentan poros grandes, lo cual es debido a que los primeros presentan mayor superficie específica.

La saturación en agua afecta de forma sustancial a otras propiedades físicas y mecánicas de las rocas, tales como densidad global, conductividad térmica y resistencia mecánica, por lo que su medida es importante. La técnica es muy sencilla, y se basa en sumergir una probeta de muestra completamente en agua, a tiempos parciales, y medir el incremento de masa de las probetas en esos tiempos [4-6]. Los incrementos de masa permiten calcular la cantidad de agua absorbida:

$$W_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (2.6)$$

donde  $W_t$  es el contenido de agua absorbida (%) en el tiempo  $t$  (s),  $M_t$  es el peso (kg) medido en el tiempo  $t$  (s) y  $M_0$  es el peso seco de la muestra (kg).

Esto es,  $W_t$  representa incrementos de masa en porcentajes relativos del material seco. Por lo tanto, la cantidad de agua absorbida es siempre menor que la porosidad total del material ya que parte de los poros se encuentran cerrados, esto es, están aislados del medio exterior y no están accesibles al agua.

#### **2.2.4 Contenido de agua**

Los materiales en contacto con el aire retienen cierta cantidad de humedad. La cantidad de agua retenida es función de las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa), así como de la naturaleza de las sustancias (hidrófilas o hidrófobas). Si las condiciones ambientales cambian, por ejemplo: disminución de la humedad relativa, la roca tiende a

---

---

ceder vapor de agua al medio ambiente, secándose. El contenido de agua o la humedad es la relación en peso entre el contenido de agua de una muestra y el peso seco de esa muestra, expresado en un porcentaje. Las muestras granulares procedentes de canteras, tienen un contenido de agua determinado, que se puede calcular secándolas en estufa a  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ , hasta peso constante, normalmente después de 24 horas [4-6].

$$W = \frac{M_w - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (2.7)$$

donde  $W$  (%) es el contenido de agua,  $M_w$  (kg) es el peso de la muestra en estado natural y  $M_0$  (kg) es el peso seco de la muestra.

### **2.2.5 Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas definen la capacidad del material para resistir acciones externas o internas que implican la aplicación de fuerzas sobre el mismo. Esencialmente, estas fuerzas son de compresión, tensión (o extensión), flexión y de impacto. La resistencia de las rocas depende fundamentalmente de su composición mineralógica. Entre los minerales integrantes de las rocas el cuarzo es el más sólido, su resistencia supera los 500 MPa, mientras que la de silicatos ferromagnésicos y los aluminosilicatos varían de 200 a 500 MPa, y la de la calcita de 10 a 20 MPa. Por eso, conforme es mayor el contenido de cuarzo, por lo general, la resistencia aumenta [7].

La resistencia de los minerales también depende del tamaño de los cristales y disminuye con el aumento de éstos. Esta influencia es significativa cuando el tamaño de los cristales es inferior a 0.5 mm. En las rocas el tamaño de grano en la resistencia es menor, debido a que también intervienen las fuerzas de cohesión intercristalinas por ejemplo, la resistencia a la compresión de una arenisca arcillosa de grano fino es casi el doble que la de granos gruesos; la del mármol constituido por granos de 1 mm es igual a 100 MPa, mientras que una caliza de granos finos de 3 a 4  $\mu\text{m}$  tiene una resistencia de 200 a 250 MPa [7].

#### **2.2.5.1 Resistencia a la compresión**

La resistencia a la compresión es la carga (o peso) por unidad de área a la que el material falla (se rompe) por fracturación por cizalla o extensional. Esta propiedad es muy importante en la mecánica de materiales, tanto en situación no confinada (uniaxial) como confinada (triaxial). Dado que los materiales cerca de la superficie terrestre, incluyendo los edificios, suelen estar sometidos a condiciones no confinadas, consideraremos exclusivamente esta situación. En este caso, la resistencia a la compresión uniaxial (longitudinal) se mide en una prensa hidráulica que registra el esfuerzo compresor ( $\sigma_l$ ) aplicado sobre una probeta de material en una dirección del espacio, y la deformación lineal ( $\epsilon_l$ ) inducida en esa misma dirección [8].

---

---

Es importante indicar que los resultados obtenidos en los experimentos de resistencia a la compresión para un mismo material dependen de la forma y tamaño de la probeta. Así, los prismas y cilindros largos presentan menores resistencias a la compresión que los cubos con la misma área de sección, y estos a su vez menor que los prismas y cilindros cortos (con alturas menores que sus lados o radios). Igualmente, la resistencia a la compresión depende de la tasa de aplicación de la carga, de forma que a mayores velocidades de compresión mayor es el valor de la resistencia. La metodología experimental puede seguir la norma ASTM D3148 [9], según la cual las probetas de los litotipos deben tener una relación altura/diámetro comprendida entre 2 a 3 (ejemplo: 10 cm de altura por 4 cm de diámetro). Deben ensayarse al menos 5 probetas por cada tipo de material, manteniendo la tasa de aplicación de la carga constante (entre 0.5 y 1 MPa/s). Es importante que la distribución sea homogénea al esfuerzo de compresión. El esfuerzo axial es igual a la fuerza aplicada por unidad de superficie:

$$\sigma_l = \frac{F_l}{S} \quad (2.8)$$

donde  $\sigma_l$  es el esfuerzo expresado en Pa ( $\text{N/m}^2$ ),  $F_l$  es la fuerza aplicada longitudinalmente, expresada en Newton ( $\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ), y  $S$  es el área de la sección transversal de la probeta ( $\text{m}^2$ ).

La deformación lineal es igual al cambio de longitud experimentado por la longitud original de la probeta:

$$\varepsilon_l = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.9)$$

donde  $l_0$  (m) es la longitud original,  $l_1$  (m) es la longitud final y  $\Delta l$  (m) es el incremento de longitud de la probeta. Puesto que al comprimir  $l_0$  es siempre mayor que  $l_1$ ,  $\varepsilon_l$  es negativo (positivo para el caso de tensión). El valor de  $\varepsilon_l$  es adimensional y generalmente muy pequeño para materiales pétreos del orden de 0.01 o menores.

La deformación inducida sobre un cuerpo debido a la acción de un campo de fuerzas exteriores puede ser elástica o plástica. La deformación es elástica cuando el cuerpo recupera su forma y volumen iniciales una vez interrumpida la acción de las fuerzas externas. En caso contrario, la deformación es plástica (esto es, si parcialmente la deformación persiste). El que la deformación sea elástica o plástica depende de la naturaleza del cuerpo, de la temperatura, del grado y tasa (velocidad) de deformación al que ha sido sometido [10]. A temperatura constante, los materiales se comportan normalmente como elásticos cuando los esfuerzos aplicados son pequeños, si bien se tornan plásticos cuando los esfuerzos superan un cierto límite.

---

---

Para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales, se recurre a la experimentación sometiendo a los mismos a esfuerzos progresivos y registrando la deformación resultante. Estos datos se expresan en curvas de esfuerzo y deformación ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ) como el de la Figura 2.1, puede apreciarse un tramo de la curva, donde el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación. Este comportamiento constituye la ley de Hooke, que aplica solo para pequeñas deformaciones, hasta un límite denominado límite de proporcionalidad, representado en la Figura 2.1 por el punto A. En este tramo, el comportamiento del material es elástico, esto es, si se disminuye el esfuerzo aplicado lentamente, se recorre el mismo tramo de la curva en sentido contrario, hasta alcanzar el punto de origen donde el esfuerzo y la deformación son nulos. La proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación es la parte azul de la curva, la ley de Hooke permite definir el módulo de Young o módulo de elasticidad ( $E$ ), como:

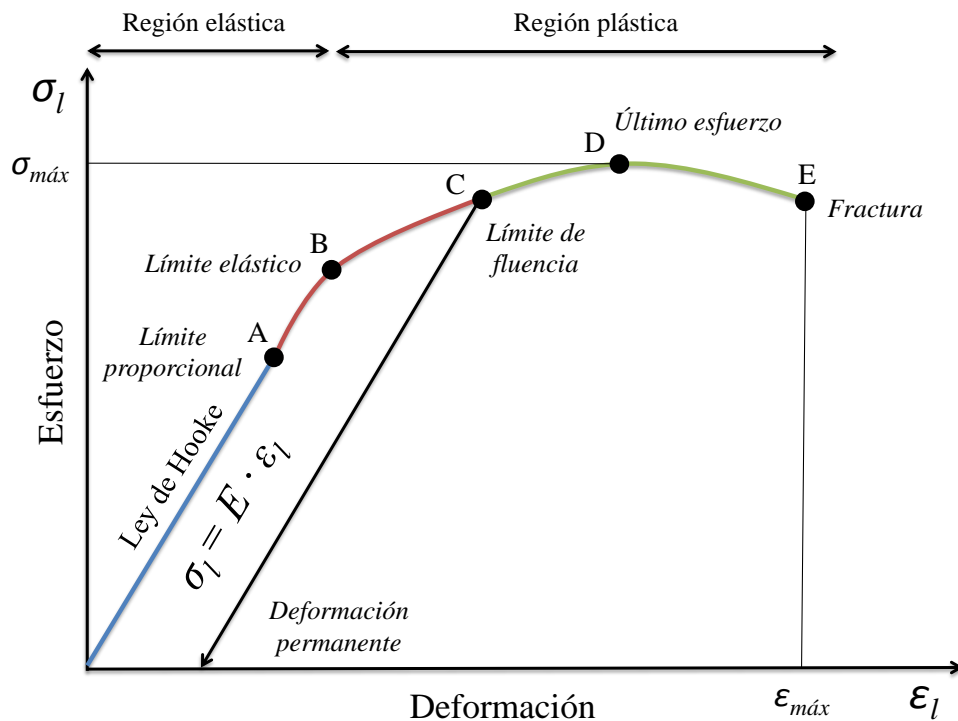
$$E = \frac{\sigma_l}{\varepsilon_l} \quad (2.10)$$

donde el módulo de elasticidad  $E$  es positivo ( $\sigma_l$  y  $\varepsilon_l$  son negativos) y presenta las mismas dimensiones, pues el esfuerzo es adimensional.

El valor del módulo de Young es característico para distintos materiales, por lo que puede utilizarse para comparar las características mecánicas de los mismos. Para deformaciones superiores al límite de proporcionalidad, existe un cierto tramo de la curva esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ), donde el comportamiento del material es elástico, aunque no existe proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación. El límite en el que el comportamiento del material deja de ser elástico se denomina *límite elástico*, representado por el punto B de la curva en la Figura 2.1. Al aumentar el esfuerzo y superarse el límite elástico, la deformación aumenta rápidamente y es en parte permanente. Así, si se disminuye el esfuerzo aplicado lentamente a partir del punto C de la curva se recorrerá el trayecto indicado por una flecha de puntos hasta alcanzar el punto donde el esfuerzo es nulo, pero existe una cierta deformación permanente (el cuerpo no recupera su longitud original), en el punto C se le nombra *límite de fluencia*. Al aumentar el esfuerzo se llega a un punto de inflexión de la curva que es el punto D, representa la resistencia máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) del material que se le denomina *último esfuerzo*. Al aumentar el esfuerzo se llega finalmente al punto E, denominado *punto de ruptura*, donde el cuerpo experimenta una fracturación catastrófica por cizalla o fisura extensional, donde se obtiene el valor máximo de deformación del material ( $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ ).

Las relaciones entre esfuerzo y deformación ilustradas en la Figura 2.1 son ideales, ya que representa un comportamiento estrictamente elástico, para el material en el tramo lineal de la curva correspondiente a la ley de Hooke. Para los materiales reales muestran relaciones esfuerzo-deformación más complicadas, no siguiendo estrictamente la relación lineal. Esto significa que las curvas esfuerzo-deformación pueden presentar tramos *elásticos*, *casi-*

*elásticos, semi-elásticos y no-elásticos* (o plásticos). Los tipos de curvas para rocas casi-elásticos pueden ser basaltos, granitos; semi-elásticos para rocas calizas, arenisca, mármol y no-elásticos para morteros de cal, morteros de yeso, etc. se representan en la Figura 2.2. Los materiales pétreos con tamaño de grano fino tienden a ser casi-elásticos, mientras que los de grano grueso tienden a ser semi-elásticos, siempre a igualdad de otros factores. Respecto de la porosidad, materiales compactos y poco porosos tenderán a un comportamiento casi-elástico o semi-elástico, mientras los materiales muy porosos y poco o moderadamente coherentes (esto es, escasamente cementados, como las calcarenitas bioclásticas o morteros de cal) tienden a un comportamiento semi-elástico o plástico. El comportamiento semi-elástico o plástico indica un rápido aumento de la deformación en los primeros incrementos de esfuerzo, lo cual se explica por acomodo de la carga por el movimiento relativo de los granos (gruesos) en la matriz o la deformación de los poros, pasando a continuación a una situación en que la tasa de deformación es menor, esto es, de recuperación mecánica, en la que el esfuerzo y la deformación aumentan más o menos proporcionalmente una vez que el entramado de granos ha adquirido cierta compactación [8, 10].

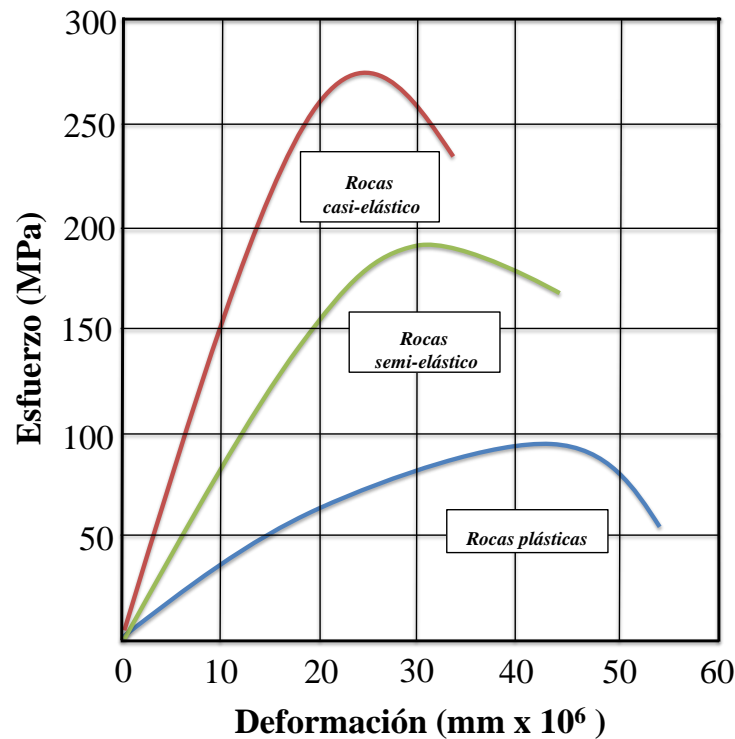


**Figura 2.1.** Curva de esfuerzo-deformación para compresión de un material, con las regiones elástica y plástica.

Como puede deducirse de lo anterior, el módulo elástico ( $E$ ), sólo puede definirse en rigor cuando son materiales elásticos, ya que la proporcionalidad lineal entre esfuerzo y deformación no se verifica en los materiales casi-elásticos, semi-elásticos y plásticos. A pesar de ello, este módulo puede calcularse para ciertas secciones de las curvas esfuerzo-

---

deformación, aunque sin el conocimiento de sus formas este dato no es muy útil. No obstante, cuando los materiales son frágiles, y su comportamiento es elástico o casi elástico, el módulo de elástico y la resistencia a la compresión nos permiten tener una idea bastante aproximada de las curvas ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ), ya que en estos materiales el límite de proporcionalidad, el límite elástico y el punto de ruptura casi son coincidentes. En estos casos, el valor de  $E$  será muy útil para evaluar el comportamiento mecánico de los materiales ante la acción de esfuerzos compresivos de tipo uniaxial [1, 8, 10].



**Figura 2.2.** Curva esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ) para compresión de diferentes tipos de rocas.

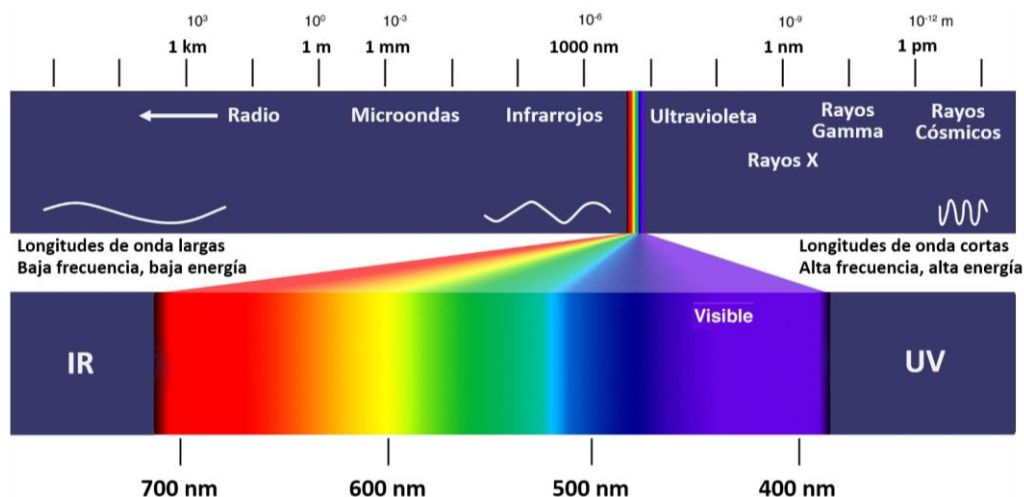
## 2.2.6 Propiedades ópticas

### 2.2.6.1 Color

Según la definición de la Real Academia Española el color: es la sensación producida por los rayos luminosos que impresionan los órganos visuales y que depende de la longitud de onda. Para ello, es importante recordar la definición de la luz que es una sección del espectro de ondas electromagnéticas, que incluye desde los rayos X, ultravioletas (UV) hasta los rayos infrarrojos (IR), microondas, etc. La franja de energía radiante comprendida entre los rayos UV y los rayos IR es a la que el ojo humano es sensible, y por eso se denomina espectro visible (del arco iris) o simplemente luz, como se observa en la Figura 2.3. El parámetro básico que diferencia estas radiaciones es la longitud de onda ( $\lambda$ ), que comprende de los 380 – 780 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}$  m) [11].

Los órganos visuales a los que se refiere la definición son los tres fotoreceptores que hay en la retina: uno sensible a luz roja (sensor L), otro a la luz verde (sensor M) y el último sensible a la luz azul (sensor S). A partir de la respuesta que proporcionan estos tres sensores, el cerebro las recoge y las interpreta para proporcionar un código de color al objeto visto. Este código perceptual de color, consta de tres atributos básicos:

*Claridad* ( $L^*$ , del inglés lightness): La luminosidad de un estímulo juzgada en relación a la sensación visual “claro-oscuro” de un color. *Tono* ( $H^*$ , de inglés hue): atributo de una sensación visual según el cual una región se asemeje a uno de los colores percibidos: rojo, amarillo, verde y azul, o una combinación de dos de ellos. *Colorido o Cromo* ( $C^*$ , del inglés chroma): Atributo de una percepción que evalúa la sensación visual “débil-fuerte” o “pálido-intenso” de un color [12].



**Figura 2.3** Espectro electromagnético remarcado la franja (espectro visible), sensible el ojo humano.

### 2.2.6.2 CIE - 1931 XYZ

El color de los objetos se puede describir con números, concretamente con tres parámetros (LMS o  $L^*$ ,  $C^*$  y  $H^*$ ), y gracias a éstos, los colores se pueden representar gráficamente y se pueden hacer combinaciones, comparar y comprender las diferencias en la sensación de color que percibimos. La Comisión Internacional de Iluminación y Color (CIE, *Commission Internationale de l'Eclairage*) [13], propuso en 1931 un espacio de color estándar para describir numérica y gráficamente el color de cualquier objeto, ya sea opaco o transparente, que sigue vigente en la actualidad. La simulación de lo que sucede en realidad, es el siguiente, la luz que penetra en nuestros ojos hasta llegar a la retina proviene de los objetos de varias formas. Si el objeto es opaco (cereza) como se observa en la Figura 2.4, la luz del objeto será el producto de la luz emitida por la lámpara  $S(\lambda)$  y el valor intrínseco o propio del objeto, es decir la proporción de luz que refleja o factor de reflexión  $\rho(\lambda)$ . Si el objeto es transparente, la luz del objeto (copa de vino) será el producto de la luz emitida por la lámpara  $S(\lambda)$  y el valor propio del objeto, es decir, la proporción de luz

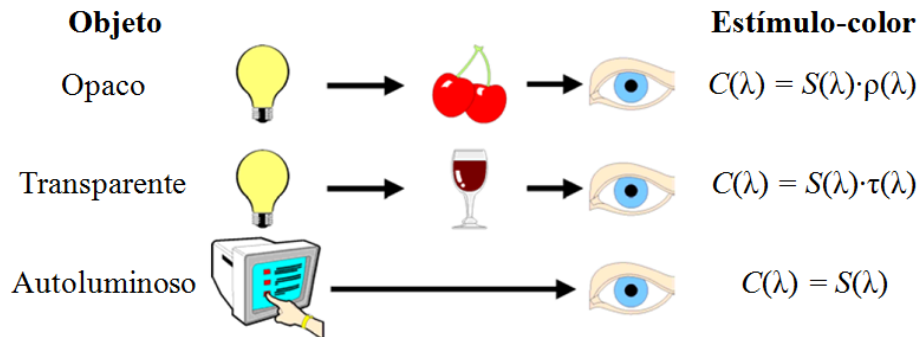


transmitida o el factor de transmisión  $\tau(\lambda)$ . Por lo tanto, la luz incidente sobre los ojos o estímulo-color  $C(\lambda)$ , para objetos opacos es el producto  $S(\lambda)\cdot\rho(\lambda)$  y para objetos transparentes es el producto  $S(\lambda)\cdot\tau(\lambda)$ . Un caso especial es para objetos que son autoluminosos (TV, computadoras, etc.), en este caso, el estímulo-color es directamente el espectro  $S(\lambda)$ .

El CIE propone que los sensores XYZ o técnicamente  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  y  $\bar{z}(\lambda)$ , cuyas respuestas son en cierto modo, el número total de interacciones por cada longitud de onda del estímulo-color y cada sensor [14, 15]. Estas respuestas, o valores triestímulo XYZ se expresan matemáticamente del modo siguiente:

$$X = k \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)\rho(\lambda)\bar{x}(\lambda)\Delta\lambda \quad (2.11) \quad Z = k \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)\rho(\lambda)\bar{z}(\lambda)\Delta\lambda \quad (2.12)$$

$$Y = k \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)\rho(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda \quad (2.13) \quad k = \frac{100}{\sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda} \quad (2.14)$$



**Figura 2.4.** Tipos de estímulo-color ( $C(\lambda)$ ), para diferentes objetos.

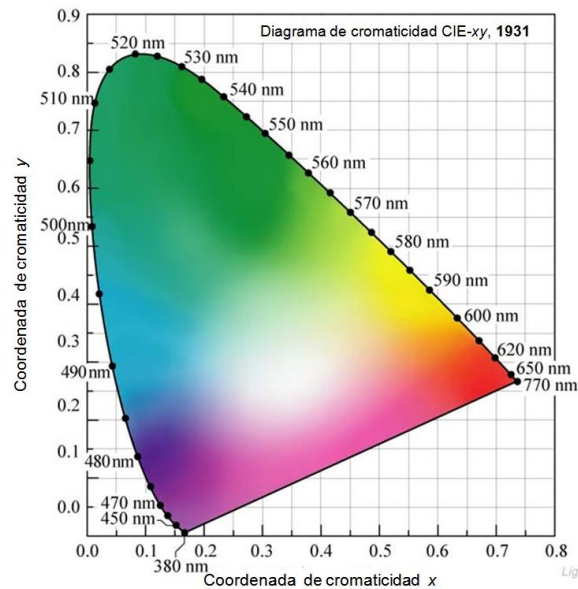
Los valores triestímulos XYZ son los tres números iniciales para codificar el color de cualquier objeto, sin embargo, también hay tres variables básicas implicadas en el acto visual del color que son la lámpara, el objeto y el observador. Por lo que CIE propone también varias lámparas patrón o técnicas iluminantes, las más habituales son las lámparas incandescentes o iluminantes, la luz diurna o iluminante D65 y el iluminante plano o equienergético. Estos valores cromáticos se obtienen de los valores triestímulos XYZ según las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.15) \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.16) \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (2.17)$$

Con:  $x + y + z = 1$

---

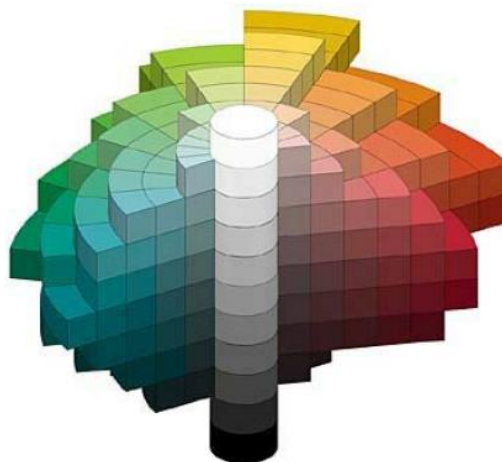
Los valores relativos de  $x$  e  $y$ , pueden ser suficientes para hacer el plano colorimétrico (Fig. 2.5), puesto que  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  no son negativos y el valor de  $z$  se puede obtener de las incógnitas  $x$  e  $y$ , de manera que no hay información proporcionada por  $z$  [16].



**Figura 2.5.** *Diagrama de cromaticidad CIE, 1931.*

### 2.2.6.3 CIELAB

El nuevo espacio de color, con el nombre CIELAB o  $CIE-L^*a^*b^*C^*H^*$  el cual está basado en el anterior CIE-XYZ [17]. La especificación del color basado en el lenguaje XYZ no permite trabajar directamente con los atributos perceptuales del color que es el tono, la claridad y el colorido. Así mismo, estos atributos los relacionan en un formato tridimensional parecido a un cilindro o sombrero de copa como se observa en la Figura 2.6. La claridad se relaciona con el eje central, el tono es el giro y el colorido indica la separación respecto al eje central.



**Figura 2.6.** *Esquema o sólido tridimensional de la percepción humana de los colores.*

El pasó del espacio de color CIE-XYZ a CIELAB [16], es el siguiente:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_w} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (2.18) \quad a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_w} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_w} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.19)$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_w} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_w} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.20) \quad C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2.21)$$

$$H^* = \arctang \frac{b^*}{a^*} \quad (2.22) \quad \text{dónde: } X_w, Y_w \text{ y } Z_w \text{ se refiere a los valores triestímulo del iluminante}$$

La variable claridad  $L^*$  solamente depende del valor estímulo  $Y$ , tanto del objeto como del iluminante o blanco de referencia. La escala numérica va desde 0 (negro) hasta 100 (blanco) y no es lineal por ejemplo si  $Y = 0$ ,  $L^* = 51.84$ . Las variables  $a^*$  y  $b^*$  representan las coordenadas cartesianas del nuevo diagrama cromático. La coordenada  $a^*$  indica la sensación rojo-verde del objeto, si  $a^* > 0$  se percibirá en la parte roja y si  $a^* < 0$  se percibe en la parte verde. La coordenada  $b^*$  indica la sensación amarillo-azul del objeto, si  $b^* > 0$  se percibe en la región del amarillo, si  $b^* < 0$  se percibe en la región azul. Las variables  $C^*$  y el ángulo-tono  $H^*$  representan las variables del colorido y croma, las cuales pueden interpretarse como variables polares, como  $C^*$  el radio del color al centro ( $a^* = 0$ ,  $b^* = 0$ ) y  $H^*$  es el ángulo de giro respecto al eje  $a^*$  [18].

La CIE propone a partir del espacio CIELAB las siguientes fórmulas para calcular la diferencia de dos colores, si etiquetamos con  $m$  al color considerado la copia o muestra, procedente de un conjunto, y con  $r$  al color considerado de referencia o estándar, y con los valores colorimétricos de CIELAB para cada color [19], la diferencia visual ( $\Delta E$ ) entre ellos se puede estimar con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} = \sqrt{(L_m^* - L_r^*)^2 + (a_m^* - a_r^*)^2 + (b_m^* - b_r^*)^2} \quad (2.23)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2} = \sqrt{(L_m^* - L_r^*)^2 + (C_m^* - C_r^*)^2 + \left[ 2\sqrt{C_m^* \cdot C_r^*} \sin \left( \frac{H_m^* - H_r^*}{2} \right) \right]^2} \quad (2.24)$$

Esto significa que el cerebro humano piensa en colores con tres atributos perceptuales (tono, claridad y croma), la diferencia de colores  $\Delta E$  es una contribución de estos tres atributos. Por lo tanto, al igual que resulta importante dominar el cálculo de la diferencia visual entre dos colores, es establecer diferencias relativas de color:

Si  $\Delta L^* > 0$ , la muestra será más clara que el estándar, o viceversa más oscura si  $\Delta L^* < 0$ ; si  $\Delta a^* > 0$ , la muestra será más rojiza que el estándar, o viceversa más verde si  $\Delta a^* < 0$ ; si

---

---

$\Delta b^* > 0$ , la muestra será más amarillenta que el estándar o viceversa más azul si  $\Delta b^* < 0$ ; si  $\Delta C^* > 0$ , la muestra será más fuerte que el estándar o viceversa más débil si  $\Delta C^* < 0$  [19, 20].

## 2.2.7 Propiedades térmicas

### 2.2.7.1 Espectroscopia fototérmica

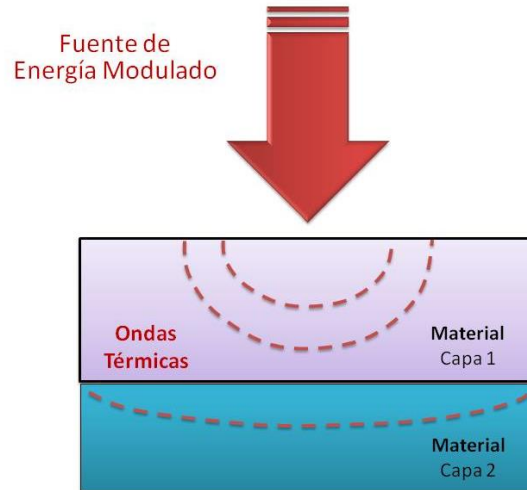
En los últimos años las técnicas fototérmicas han sido aplicadas a una gran variedad de campos dentro del área de los materiales, biología, química, ingeniería y ciencias ambientales [21-23]. Estas técnicas han sido muy empleadas para caracterizar las propiedades térmicas, para medir la difusividad y efusividad térmica de sólidos, líquidos y gases. La técnica fototérmica consiste en la generación de calor modulado mediante un proceso de fotoinducción sobre un material, absorción de luz por parte del material, que genera un tren de ondas térmicas en el mismo (el calentamiento del material), debido a este fenómeno, surgirá un cambio de temperatura y modificaciones en los parámetros termodinámicos del material que están relacionados con la temperatura [24]. El fenómeno fototérmico no es otra cosa que la generación de ondas térmicas por medio de un proceso de fotoinducción, es decir, la absorción de luz en la muestra y la conversión en calor [25, 26].

### 2.2.7.2 Ondas térmicas

Cuando una fuente de energía se hace incidir sobre la superficie de un sólido, el material absorbe parte de esta energía, como resultado, un flujo de calor es producido en el material. Si esta fuente de energía esta modulada, un flujo periódico de calor es generado. El resultado de este flujo periódico de calor dentro del material se realiza a través de un proceso de difusión, que produce una distribución periódica de la temperatura llamada onda térmica [26]. Para entender como la conducción de calor puede mostrar un comportamiento tipo onda hay que mirar la expresión matemática que describe la difusión de una onda térmica en un medio, es la ecuación de Fourier para la difusión de calor acoplado a una función de fuerza oscilatoria [27]:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = -\frac{1}{k} q(\vec{r}, t) \quad (2.25)$$

donde  $T(\vec{r}, t)$  es el campo de temperatura del oscilatorio,  $q(\vec{r}, t)$  es la fuente de calor por unidad de tiempo por unidad de volumen ( $\text{Wm}^{-3}$ ),  $k$  es la conductividad térmica ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y  $\alpha$  es la difusividad térmica ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).



**Figura 2.7.** Diagrama de la variación de la temperatura en un material debido a una fuente de calor modulada, conocido como onda térmica.

La difusividad térmica es la magnitud que mide el cambio de temperatura producido en una unidad de volumen de material, por la cantidad de calor que fluye en unidad de tiempo a través de un área de una lámina de espesor unitario, con una diferencia de temperatura unitaria entre sus caras [28]. La difusividad térmica se define como:

$$\alpha = k/\rho c \quad (2.26)$$

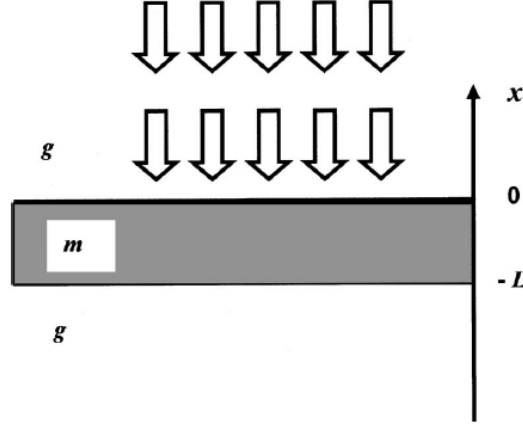
donde  $k$  es la conductividad térmica,  $\rho$  es la densidad y  $c$  es el calor específico.

### 2.2.7.3 Radiometría fototérmica infrarroja

La radiometría fototérmica infrarroja (PTR, por sus siglas en inglés), es una técnica que no requiere contacto en la cual una muestra es calentada periódicamente debido a la absorción de luz proveniente de una fuente modulada (generalmente un láser). La luz absorbida por la muestra es convertida parcialmente, en calor. Existiendo una dependencia de los cambios inducidos en la radiación térmica de la muestra con sus propiedades ópticas y térmicas. Los cambios de emisión infrarroja (IR) provenientes de la superficie de la muestra son monitoreados empleando un detector IR esta técnica fue propuesta por Nordal y Kastand [29], desde entonces esta técnica ha sido reconocida como una importante herramienta para el estudio de superficies y el análisis de materiales. La muestra que se va analizar es tratada como un cuerpo negro emisor y la emisión total de la superficie sigue la ley de Stefan-Boltzman. Entre sus ventajas se tiene que es un método simple para monitorear la temperatura de la muestra sin necesidad tener un contacto con ella. Un punto de desventaja es que la radiación emitida en la superficie es generalmente muy pequeña, en consecuencia puede disminuir la razón señal-ruido.

Para conseguir buenos resultados con la técnica PTR es necesario el análisis de la señal utilizando un modelo adecuado para el sistema considerando el número y espesor de las

capas de la muestra, así como sus propiedades ópticas y térmicas. Para un sistema de una capa de longitud  $L$ , se plantea la ecuación de Fourier para la difusión de calor, como se percibe en la Figura 2.8 [30].



**Figura 2.8.** Diagrama del modelo fototérmico unidimensional (1D) de una capa con absorción superficial. ( $g$  = gas (aire) y  $m$  = material).

El modelo fototérmico aplicado es unidimensional (1D), donde una capa de un material opaco (s), está rodeado en un medio transparente (g). La solución del modelo de propagación 1D del calor para la difusión de calor demuestra que la parte de enfrente armónicamente (F) para  $x = 0$  (reflexión) y el reverso (R) para  $x = -L$  (transmisión) dan la temperatura superficial del material, que viene dada por:

$$T_F(f) = \frac{\beta d I_0}{k_s \sigma_s} \left[ \frac{(1 + b_{gs} + h) e^{\sigma_s L} + (1 - b_{gs} - h) e^{-\sigma_s L}}{(1 + b_{gs} + h)^2 e^{\sigma_s L} - (1 - b_{gs} - h)^2 e^{-\sigma_s L}} \right] \quad (2.27)$$

$$T_R(f) = \frac{\beta d I_0}{k_s \sigma_s} \left[ \frac{2}{(1 + b_{gs} + h)^2 e^{\sigma_s L} - (1 - b_{gs} - h)^2 e^{-\sigma_s L}} \right] \quad (2.28)$$

donde  $\sigma_k$ ,  $k = g, m$  es el coeficiente de difusión térmico del medio  $k$ ;  $\beta d$  es la superficie de absorción de la superficie del medio  $m$ ;  $I_0$  es la intensidad del láser;  $b_{gs} = e_g/e_s$  es una relación de efusividad térmica y  $h = H/k_s \sigma_s$ , en el cual  $H$  es el coeficiente de transferencia de calor a través de la emisión infrarroja.

Según la teoría de Rosencwaig-Gersho del efecto fotoacústico en celdas de gases y modelos similares para la señal de PTR, ambas señales son proporcionales a las fluctuaciones de la temperatura en la superficie de la muestra [25, 31]. Normalizando con la relación  $R(f) = T_R(f)/T_F(f)$  la expresión que se obtiene es:

$$R(f) = \frac{2}{(1 + b_{gs} + h)e^{\sigma_s L} + (1 - b_{gs} - h)e^{-\sigma_s L}} \quad (2.29)$$

Considerando que  $b_{gs} \approx 0$  y para rangos de frecuencias de modulación típicos  $h \approx 0$  [27]. La amplitud  $|R|$  y la fase  $\Phi$  de la señal compleja  $R(f)$ , puede ser escrita como [32]:

$$|R| = \frac{\sqrt{2}}{(\cosh(2x) + \cos(2x))^{1/2}} \quad (2.30)$$

$$\tan(\Delta\Phi) = -\tanh(x) \tan(x) \quad (2.31)$$

donde  $x = (\pi f / \alpha_m)^{1/2} L$ , donde  $f$  es la frecuencia de modulación;  $\alpha_m$  es la difusividad térmica y  $L$  es el espesor de la muestra.

Las dos ecuaciones pueden ser utilizadas para medir la difusividad térmica, sin embargo, la falta de una adecuada selección en la modulación del rango de frecuencia puede complicar el análisis termal-difusión-mecanismo de onda. La diferencia entre las dos ecuaciones es que  $\Delta\Phi$  es más adecuado para estas mediciones que la relación de amplitud de  $|R|$ , porque el primero es independiente de la superficie óptica láser y los factores de intensidad. Resolviendo la ecuación de  $\tan(\Delta\Phi)$  se llega a la siguiente ecuación [30]:

$$\tan(\Delta\Phi) \approx -x^2 = -\left[\frac{\pi}{\alpha_m} L^2\right] f \quad (2.32)$$

simplificando la ecuación se obtiene la ecuación de una recta que viene dada por:

$$\psi = -m\sqrt{f} + \psi_0 \quad (2.33)$$

donde  $m = L\sqrt{\pi/\alpha_m}$  y  $\psi_0$  es una constante independiente de la difusividad térmica [33]. La ecuación nos permite calcular la difusividad térmica de la muestra al realizar un ajuste lineal a la fase de la señal y obtener la pendiente de esta curva ( $m$ ), de tal manera que la difusividad térmica se calcula utilizando la siguiente ecuación la cual es aplicable a muestras ópticamente opacas:

$$\alpha = (L/m)^2 \pi \quad (2.34)$$

---

---

## 2.3 Referencias

- [1] Goodman R.E. (1989). *Introduction to rock mechanics*. Second Edition, Wiley.
- [2] Gómez Heras M. (2005). *Proceso y formas de deterioro térmico en piedra natural del patrimonio arquitectónico*. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas, Departamento de Petrología y Geoquímica.
- [3] Peng S. and Zhang J. (2007). *Engineering Geology for Underground Rocks*. Kindle Edition, published by Springer–Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] Franklin J.A., Vogler U.W., Szlavín J., Edmond J.M. and Bieniawski Z.T. (1979). *Suggested methods for determining water content, porosity, density, absorption and related properties and swelling and slake durability index properties for ISRM Commission on Standardization of Laboratory and Field Test*, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 16: 141–156.
- [5] ASTM D2216-98. (2007). *Standard test method for laboratory determination of water (Moisture) content of soil and rock by mass*. West Conshohocken (PA, USA): ASTM International.
- [6] Yavuz H., Demirdag S. and Caran S. (2010). *Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks*. International Journal of Rocks Mechanics and Mining Sciences, 47, 94–103.
- [7] Pernía Llera J.M., López Jimeno C., Plan Ortiz de Urbina F. y López Jimeno E. (1987). *Manual de perforación y voladura de rocas*. Segunda Edición del Instituto Tecnológico GeoMinero de España (IGME), Serie: Tecnología y Seguridad Minera.
- [8] Hudson J.A. and Harrison J.P. (1997). *Engineering rock mechanics an introduction to the principles*. Elsevier.
- [9] ASTM D3148. (2007). *Standard test for elastic moduli of intact rock core specimens in uniaxial compression*. West Conshohocken (PA, USA): ASTM international.
- [10] Ramírez P. y Alejano L.R. (2008). *Mecánica de rocas: Fundamentos e ingeniería de taludes*. Máster Internacional “Aprovechamientos sostenibles de los recursos minerales”, Graf. Monterreina, Madrid.
- [11] Kuehni R.G. (2015). *Color: An introduction to practice and principle*. Third Edition, Wiley.
- [12] Malacara D. (2002). *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications*. SPIE Press, Bellington.
- [13] CIE (*Commission Internationale de l’Eclairage*). (1931). Proceedings; Cambridge University Press, Cambridge.
- [14] Judd D.B. (1951). *Report of US Secretariat Committee on Colorimetry and Artificial Daylight* in Proceedings of the 12<sup>th</sup> Session of the CIE, p. 11 Bureau Central de la CIE, Paris.
- [15] Vos J.J. (1978). *Colorimetric and photometric properties of a 2-degree fundamental observer*. Color Research and Application, 3, 125.



- 
- 
- [16] Gage S., Evans D., Hodapp M.W. and Sorensen H. (1977). *Optoelectronics Applications Manual*. 1st edition McGraw Hill, New York.
- [17] CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). (1976). *Recommendations on uniform color spaces, color difference equations, psychometric color terms*. Supplement No 2 to CIE Publication No 15, Colorimetry, Bureau Central de la CIE, Paris.
- [18] Pospíšil J., Hrdý J. and Hrdý Jr.J. (2007). *Basic methods for measuring the reflectance color of iron oxides*. *Optik* 118: 278–288.
- [19] Montesinos-Azorín R. (2003). *Especificación cromática de gamas de colores usadas en la industria del calzado*. *Trabajo de Investigación*, Universidad de Alicante, Departamento Interuniversitario de Óptica.
- [20] Haddar W., Baaka N., Meksi N., Elksibi I. and Farouk Mhenni M. (2014). *Optimization of an ecofriendly dyeing process using the wastewater of the olive oil industry as natural dyes for acrylic fibres*. *Journal of Cleaner Production* 66: 546–554.
- [21] Aguirre G., Arriola G., Gómez-Hernández J., López T., Picquart M., Aguilar D.H., Quintana P. and Alvarado-Gil J.J. (2004) *Thermal characterization during dehydration of nitrifying and denitrifying microbiological mud encapsulated in silica gel*. *Thermochimica. Acta*, 421, 211–215.
- [22] Esquef I.A., Siqueira A.P.L., da Silva M.G. Vargas H. and Miranda L.C.M. (2006). *Photothermal characterization of natural gas automotive fuel*. *Measurement Science and Technology*, 17, 1385–1389.
- [23] Kaipilavil S. (2013). *Thin photothermal endoscope for biomedical applications*. *Journal of Biomedical Optics*, 18 (9): 09700981–9.
- [24] Bialkowski S.E. (1996). *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. Volume 134, Wiley.
- [25] Rosencwaig A. and Gersho A. (1976). *Theory of the photoacoustic effect with solids*. *Journal of Applied Physics*. 47, 64–69.
- [26] Almond D. and Patel P. (1996). *Photothermal Science and Techniques*. Chapman & Hall, London.
- [27] Mandelis A. (2001). *Diffusion-Wave Field: Mathematical Methods and Green Functions* Springer, New York, Chap. 2.
- [28] Martínez-Torres P.G. (2006). *Monitoreo fototérmico de la formación de una película por evaporación*. Tesis de Maestría. CINVESTAV. Unidad-Mérida.
- [29] Nordal E. and Kanstad S.O. (1979). *Photothermal radiometry*. *Physica Scripta*, 20: 659–662.
- [30] Balderas-López J.A. and Mandelis A. (2003). *Self-normalized photothermal technique for accurate thermal diffusivity measurements in thin metal layers*. *Review of Scientific Instruments*, 74 (12): 5219–5225.
- [31] Santos R. and Miranda L. (1981). *Theory of the photothermal radiometry with solids*. *Journal of Applied Physics* 52, 4194.
- 
-

- 
- 
- [32] Pessoa Jr.O., Cesar C.L., Patel N.A., Vargas H., Ghizoni C.C., and Miranda L.C.M. (1986). *Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids*. *Journal of Applied Physics* 59, 1316.
- [33] Vales Pinzón C.G. (2014). *Estudios térmicos y ópticos de materiales inteligentes en base a nanoestructuras de carbono*. Tesis de Doctorado. CINVESTAV. Unidad-Mérida.

---

---

# CAPÍTULO III

## EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DE LA COLONIZACIÓN FÚNGICA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LITOTIPOS CALCÁREOS DE YUCATÁN

### 3.1 Introducción

Los monumentos históricos y sitios arqueológicos de la zona maya que comprende el sur de México, la parte central de Honduras, Guatemala y Belice se construyeron con diferentes tipos de roca caliza, su componente principal son los carbonatos de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) [1]. Actualmente, la península de Yucatán cuenta con una gran variedad de construcciones históricas y sitios arqueológicos construidos con piedras. Además, muchas construcciones modernas siguen usando las rocas calizas como materia prima. Las rocas calizas se pueden obtener de una gran variedad de fuentes y pueden diferir considerablemente en sus composiciones químicas (calcita, aragonita, vaterita, etc.) y la naturaleza de las impurezas tales como sílice, hierro, magnesio, manganeso, sodio y potasio, para nombrar unos cuantos y su microestructura física [2].

Las construcciones pétreas de monumentos históricos, esculturas y estelas están expuestas a la meteorización ya sea por factores físicos, químicos o biológicos dependiendo del medio ambiente que los rodea. El clima que prevalece en la península de Yucatán se caracteriza por sus altas temperaturas con periodos extendidos de radiación solar a través de la mayor parte del año, con niveles de humedad relativa muy alta y precipitaciones que favorecen el crecimiento de una amplia variedad de microorganismos [3]. Dado que no se presenta un factor de meteorización individual, no por ello se debe de obviar la importancia de realizar la experimentación sobre un agente de deterioro aislado, para entender mejor los procesos de meteorización o biodeterioro de los materiales pétreos que tienen lugar en los ambientes naturales. Para poder alcanzar estos objetivos, se deben aplicar técnicas y metodologías que permitan reproducir en el laboratorio la acción de un determinado agente de deterioro sobre un material específico.

Por consiguiente, el estudio de los cambios en las propiedades físicas de las rocas en función de un tratamiento térmico es relevante en la ingeniería y para las aplicaciones en la industria. Las rocas están compuestas de minerales, que limita la matriz, grietas y poros, y al calentarse pueden producir importantes cambios físicos y químicos en su microestructura [4]. Los cambios de temperatura pueden inducir microgrietas en las rocas debido a la falta de coincidencia en las propiedades térmicas de los diferentes minerales que lo componen (intergranular) o dentro de los mismos granos (intragranular) [5]. Los gradientes de

---

---

temperatura pueden afectar la dilatación de la roca, ocasionando un cambio en los coeficientes de expansión térmica [6]. Los cambios cualitativos producidos por el calor también pueden ocurrir cuando las rocas se someten a una transición de fase, como la que ocurre en el cuarzo, la fase  $\alpha$  pasa a formar  $\beta$  a 573°C [7].

Las prácticas de "tumba y quema" que se aplica todos los años, durante los periodos de sequía, es un sistema tradicional en la agricultura en las zonas tropicales de la península de Yucatán [8, 9]. La temperatura que se registra durante estas prácticas puede alcanzar altas temperaturas entre los 300°C hasta 700°C [10]. Estas quemas repetidas y los cambios de calor extremos, pueden provocar efectos térmicos acumulativos a largo plazo en las propiedades de las rocas y de los ecosistemas. Debido a las modificaciones de las propiedades mecánicas de las calizas que tienen una fuerte influencia sobre la conformación del suelo e inducen a la erosión, favorecen la infiltración de agua, aumenta la permeabilidad y la porosidad, que son los principales problemas que se presentan en esta región del país. Los estudios sobre las propiedades mecánicas y físicas de las rocas calizas son escasos, y los que se han publicado tienen un enfoque ingenieril y presentan un análisis somero sobre la caracterización de los materiales [11, 12]. Se han realizado estudios sobre la velocidad y el mecanismo de la degradación cinética de piedras calizas de Yucatán [11, 13], pero poco se conoce acerca de sus propiedades mecánicas y el efecto que puede producir el daño térmico sobre las propiedades de compresión.

Las variaciones de temperatura es uno de los principales factores que influyen en las propiedades intrínsecas de las rocas [14, 15]. Se ha demostrado que la expansión de una roca aumenta con la temperatura, que es la principal responsable de los cambios en la microestructura de las rocas, que origina nuevas fracturas y microfracturas [4]. Una de las reacciones químicas causadas por la temperatura es la oxidación del hierro, lo que provoca cambios significativos de color incluso en presencia de cantidades menores de hierro (hidróxidos y óxidos) en la matriz calcárea. Por ejemplo, la coloración roja es debido a la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mientras que amarillos y marrones que son menos comunes, generalmente resultan de la presencia de limonita ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), respectivamente. El color verde-gris al negro está relacionado con el carbono que está presente en la materia orgánica total, donde los colores más oscuros corresponden a mayor contenido de carbono; esta relación ha sido confirmada en los sedimentos [16]. La presencia de minerales de arcilla como la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y del grupo de las esmectitas, tales como: la montmorillonita ( $(\text{Na},\text{Ca})_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), la beidellita ( $(\text{Ca}_{0.5},\text{Na})_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y la saponita ( $\text{Ca}_{0.25}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) proporcionan una tonalidad blanca a los colores neutros [17]. Los compuestos con otros metales de transición (Ti, Mn, Co, Cu y Zn) también pueden mostrar una influencia en la pigmentación [17]. Además, el color en las rocas cambia cuando se calientan a temperaturas por encima de 250 a 300°C, que corresponden a la deshidratación de compuestos de hierro. Por otro lado, el cambio del

---

---

color de la roca de un color café pálido a un café rojizo después del calentamiento, puede no ser evidente hasta que se alcanzan temperaturas superiores a 400°C, cuando ocurre la transformación de goethita a hematita [18, 19].

Los factores biológicos, en particular el efecto microbiano juega un papel muy importante en el decaimiento de la roca. Los climas tropicales favorecen la actividad de ciertos microorganismos, mientras que en zonas con clima templados el proceso del biodeterioro se relaciona con la presencia de contaminantes atmosféricos [20]. Muchas especies de hongos han sido aisladas de piedras que presentan un biodeterioro en áreas tropicales. Las rocas consideradas un material inorgánico en la rama de la construcción, no favorecen el crecimiento del hongo. Sin embargo, la presencia de residuos orgánicos en su composición favorece el crecimiento de varios microorganismos, como también su porosidad (oquedades) que son sitios húmedos ideales para el crecimiento y desarrollo de microorganismos.

Estudios en distintas zonas del trópico sugieren que una vez establecido el hongo degradan la piedra química y mecánicamente [21, 22]. Se ha demostrado que el biodeterioro biofísico en la piedra se debe principalmente a la penetración de las hifas fúngicas entre los granos cristalinos en rocas calizas y dolomíticas [23]. En otros casos se ha reportado que algunos hongos endolíticos producen picaduras en la superficie de la roca por sus actividades químicas. La acción bioquímica de hongos en piedra parece ser un proceso más importante que la degradación mecánica [24, 25]. Se cree que los hongos contribuyen potencialmente al decaimiento de las rocas, por la acción que provoca en los minerales como por ejemplo en la disolución de los silicatos en la roca, que forman minerales de arcilla y micas [23, 26]. De hecho, la presencia de minerales de arcilla puede ser un síntoma típico de deterioro de las rocas, que se ha observado para los hongos simbióticos (líquenes y ectomicorrizas) [27, 28]. El deterioro de rocas calizas, granito, basalto y mármol es causado por hongos filamentosos, a través de la acción de los ácidos oxálicos y cítricos excretados [29]. Los ácidos producidos por varias especies de hongos, como agentes quelantes pueden lixiviar los cationes metálicos, tales como el calcio, hierro o magnesio de la superficie de la piedra [30, 31]. La experimentación realizada a nivel laboratorio en condiciones óptimas han demostrado que las rocas básicas son más susceptibles al ataque fungicida que las rocas ácidas. También se ha demostrado que las especies fungicidas, tales como *Aspergillus niger*, podrían solubilizar la piedra pulverizada y quelatar los minerales en un medio rico de glucosa, produciendo ácidos orgánicos, como el ácido glucónico, cítrico y oxálico [3, 23].

En el presente trabajo, se estudiaron cuatro tipos de roca caliza que fueron recolectadas en el estado Yucatán, las cuales fueron caracterizadas para evaluar la correlación entre las propiedades de compresión, las transformaciones mineralógicas y el cambio de color de las rocas al someterlas a diferentes tratamientos térmicos y bajo la acción fúngica.

---

---

## 3.2 Materiales y métodos

### 3.2.1 Descripción de las muestras pétreas

Para realizar este estudio se escogieron cuatro materiales pétreos representativos de la península de Yucatán por su uso como material de construcción en edificios históricos como en obras modernas que se presentan en el Cuadro 3.1. Se eligieron las rocas calcáreas que presentaran características diferentes, como composición, porosidad, color, etc.

**Cuadro 3.1.** Descripción de las rocas seleccionadas [11, 32].

Roca	Nomenclatura	Descripción de la roca
<i>Piedra Fósil</i>	<b>XCA</b>	Es una roca suave y con una alta porosidad, conocida regionalmente como sascab. Se encuentra entre 2.5 m a 5.0 m de profundidad y su color normalmente es blanco con una variedad de incrustaciones de conchas y otros fósiles.
<i>Conchuela</i>	<b>CH</b>	Es una roca fosilífera conocida en el sureste de México como coquina, con alta porosidad y dureza muy variable, se encuentra entre 5 a 9 m de profundidad y con diferentes tonalidades de color crema con incrustaciones de restos marinos.
<i>Macedonia</i>	<b>LB</b>	Roca identificada en yacimientos al norte de Yucatán y de las más abundantes en la región. Esta roca es de un consolidado o cristalizado conocida con el nombre de laja, se trata de una roca dura y de baja porosidad que se encuentra localizada debajo del nivel del suelo entre 0.3 a 2.5 m, puede ser de color blanco, amarillo o gris.
<i>Ticul Naranja</i>	<b>LR</b>	Esta roca pertenece a las lajas, se trata de una roca dura y de baja porosidad, con tonalidades naranjas o rojas por el contenido de trazas de óxidos de hierro (hematita o goethita).

Las propiedades físicas de las cuatro muestras de roca caliza tales como la densidad aparente, la absorción de agua, el contenido de agua y la porosidad efectiva, se determinaron por medio de inmersiones en agua (diferencias de masas) y de acuerdo con la norma ASTM D2216-98 [33], con tres repeticiones para cada roca. Para este propósito, se cortaron cupones de 1 cm<sup>3</sup>, para obtener un conjunto de 12 muestras de rocas calizas (tres cupones cúbicos por cada tipo de roca) utilizando una cortadora de precisión (Buehler Isomet) con un disco de diamante (Buehler).

### 3.2.2 Microscopía óptica y microscopio electrónico de barrido ambiental

Para el análisis macroscópico de la superficie de las muestras y visualizar el crecimiento del hongo en los especímenes de la roca, se utilizó un microscopio óptico digital (Labtronic Scientific modelo DIN-125) acoplado a un equipo de iluminador de intensidad alta (blanca y amarilla) de Dolan-Jenner modelo Fiber-Lite MI-150 Gooseneck Systems.

La morfología de las rocas, fue observada con el microscopio electrónico de barrido ambiental (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*), marca Phillips

---

---

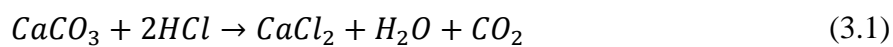
(XL30 ESEM), con un intervalo de energía del haz de electrones de 1 a 30 kV y una resolución de imagen de 20X a 100,000X, acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), marca EDAX operado a 25 kV. Las muestras analizadas fueron láminas (20 mm x 10 mm x 2 mm) y polvos de las rocas que se observaron con el microscopio óptico. El equipo ESEM tiene acoplado un EDS que permite hacer un análisis de composición química en el volumen del material y proporciona porcentajes en masa relativa de los elementos químicos presentes en las rocas. Para el análisis morfológico microscópico de las piedras calizas inoculadas por el hongo, las piedras fueron fijadas con una solución de 3% de glutaraldehído con cacodilato de NaOH con pH 7.2, luego con un amortiguador de fosfato salino (PBS) con un pH 7.2, después se lavaron con diferentes concentraciones de etanol:agua (7:3, 8:2 y 10:0) y al final se metalizaron las muestras con una capa fina de Au-Pd en un equipo marca Quorum (Q150R ES).

### 3.2.3 Petrografía

El análisis petrográfico se realizó en el Laboratorio de Geología de la Facultad de Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) a cargo del Dr. Fernando Velasco Tapia y la Dra. Yolanda Pichardo Barrón. Los análisis fueron realizados en un microscopio de luz transmitida LEICA modelo DM 750P, con objetivos de aumento de 2.5X, 4X y 10X, con una cámara acoplada LEICA modelo ICC50 HD. Se realizaron cortes a las rocas, luego se pulieron hasta obtener láminas delgadas con un espesor de 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente, para la identificación de las estructuras de los minerales, bioclastos o pellets en las muestras. Para los minerales translúcidos se aplicó luz transmitida (luz polarizada), en tanto que para los minerales opacos, se utilizó luz reflejada (luz no polarizada o paralela al plano).

### 3.2.4 Difracción de rayos X

El análisis de las fases mineralógicas se realizó por difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés *X-ray Diffraction*), en un difractómetro Siemens D-5000 con geometría Bragg-Brentano, se utilizó una radiación monocromática de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) con una energía de 34 kV y una corriente de 25 mA. Las condiciones de velocidad de registro fueron de un paso de  $0.02^\circ$  con un tiempo de paso de 10 s, en un intervalo de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ . La identificación de las fases mineralógicas fue utilizando la base de datos de los patrones de polvos del ICDD (*International Center for Diffraction Data*) (PDF, *Powder Diffraction File* 2000). Las muestras presentaron una elevada proporción de carbonatos en la primera etapa de análisis, por lo que fue necesario disolver los carbonatos. Se pesaron 10 g en polvo de las muestras primarias de las rocas y se disolvieron con ácido clorhídrico (HCl) al 5 % v/v, reaccionando de la siguiente manera:



---

---

Una vez terminada la reacción fue necesario decantar el HCl usando y reponerlo con una solución fresca. Esta etapa se repitió varias veces hasta la total eliminación de los carbonatos, este proceso se efectuó durante una semana. Las disoluciones obtenidas fueron filtradas en papel Wattman No. 40, posteriormente fueron lavadas con agua destilada para eliminar el residuo de cloruros. Los sedimentos obtenidos se dejaron secar a temperatura ambiente. Esta disolución permite identificar por difracción de rayos X, los minerales que contienen las rocas en menor proporción (feldespatos y arcillas).

Una vez identificadas las fases mineralógicas y sus reflexiones características, se efectuó el análisis semicuantitativo de cada componente considerando la intensidad de la reflexión principal de cada fase, en relación a la suma total de las intensidades de las reflexiones de todas las fases presentes en cada difractograma [34]. El porcentaje de cada fase se obtuvo aplicando la ecuación 3.2. Es importante señalar que la proporción entre los componentes es relativa y no corresponden a los porcentajes en peso de los minerales.

$$\% \text{ Intensidad de } F_1 = 100 \cdot \left[ \frac{I_{F_1}}{I_{F_1} + I_{F_2} + I_{F_3} + \dots + I_{F_n}} \right] \quad (3.2)$$

### 3.2.5 Propiedades mecánicas

Las pruebas mecánicas de compresión se efectuaron en el Laboratorio de Mecánica del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) a cargo del Dr. Francis Avilés y con la asesoría técnica del Dr. Alejandro May Pat. Los análisis de las pruebas de compresión fueron realizados en una máquina universal, modelo Shimadzu AG-1, a una velocidad de 0.05 mm/min acoplada con tres celdas de carga. Para la roca XCA se utilizó una celda de carga de 500 N, para la roca CH se utilizó una celda de carga de 5 kN y para las rocas LB y LR se utilizó una celda de carga de 100 kN. Estos análisis se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM D3148 [35].

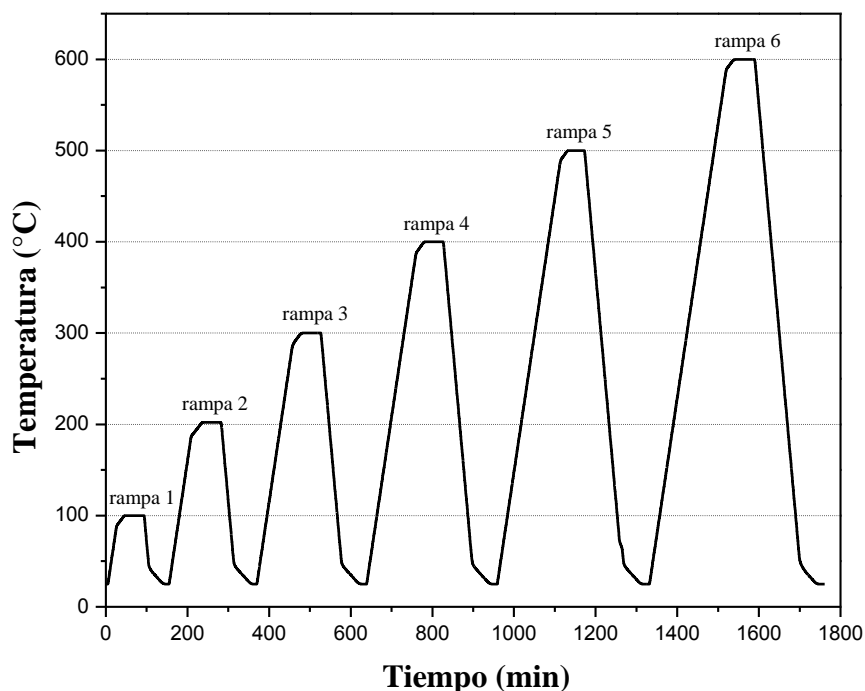
### 3.2.6 Tratamiento térmico

Para el estudio con el tratamiento térmico, se elaboraron un total de 280 cupones (10 cupones por cada tipo de roca, por cada temperatura de tratamiento) usando una cortadora Buehler Isomet de baja velocidad con un disco de diamante, para cumplir con las dimensiones establecidas de la norma y obtener una relación de altura:base de 2:1 (21 mm x 10.5 mm x 10.5 mm) [35], y después del tratamiento térmico efectuar las pruebas de compresión. Se formaron siete grupos con diez réplicas de cada tipo de roca caliza para cada tratamiento térmico. Las caras paralelas de los cupones se pulieron para tener el mismo acabado en la superficie. Después se lavaron en una mezcla de agua con acetona (JT Baker, 99.8%) con una relación 2:1 (v/v). Al final se dejaron secar a temperatura ambiente y se colocaron dentro de un horno a 80°C durante 24 h para eliminar el contenido de agua. Cada grupo de roca se sometieron a uno de los seis tratamientos térmicos con diferentes temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 y 600°C, usando una velocidad de calentamiento



---

de 3°C/min para garantizar el equilibrio térmico en los cupones. Adicionalmente, se mantuvo un conjunto de muestras a 25°C para actuar como un control. Las temperaturas se alcanzaron de forma secuencial (por etapas) es decir en pasos de 100°C manteniendo durante 1 h a temperatura constante una vez que se alcanza la temperatura del objetivo, tal como se representa en la Figura 3.1, después el horno se enfrió lentamente a temperatura ambiente para evitar el agrietamiento de la muestra por el enfriamiento repentino. Por ejemplo: para un tratamiento térmico a 400°C los cupones de roca, deben pasar por las tres rampas iniciales y al final la última rampa de temperatura (400°C) como se presenta en la Figura 3.1; por lo tanto se requirió un tiempo total de 960 min (16 h) para terminar con el ciclo del tratamiento térmico.



**Figura 3.1.** Gráfica que presenta las rampas de los tratamientos térmicos que se aplicaron a los cupones de roca antes de los ensayos de compresión, a una velocidad de 3°C/min. Los pasos de temperatura (rampa) corresponden a 100, 200, 300, 400, 500 y 600°C.

### 3.2.7 Cultivo y preparación de los inóculos del hongo *Penicillium oxalicum*

Se trabajó con un modelo fúngico, el cual fue seleccionado por su particularidad de producir grandes cantidades de ácidos orgánicos, este modelo fue *Penicillium oxalicum* Currie & Thom (TM1H52), el cual fue aislado de una biopelícula de una piedra de Chichen-Itzá y que tiene la capacidad de solubilizar los carbonatos de calcio de una roca caliza y por su capacidad de biomineralización produciendo cristales de oxalatos de calcio (weddellita y whewellita). El hongo se cultivó en cajas de Petri con Agar de Papa Dextrosa (PDA, Difco) durante cuatro días a 27°C. Una vez que el hongo cubrió en su totalidad las cajas y se observó la presencia de esporas, se depositaron 5 mL de solución salina (0.85%) adicionada con 0.2% de Tween 80 (v/v). El micelio y la espora se suspendieron suavemente

---

---

con un hisopo estéril. La suspensión resultante del hongo se extrajo con una pipeta y se transfirieron a tubos estériles.

Las concentraciones de esporas se contabilizaron con la ayuda de una cámara de Neubauer y se ajustaron a una concentración de  $8.6 \times 10^7$  esporas/mL en un caldo de extracto de malta (2%) (Fluka) y 0.05% de Tween 20. Para esta prueba se prepararon un total de 10 muestras por los cuatro tipos de roca, por los cuatro periodos de crecimiento en la cámara ambiental (4, 6 y 8 meses más un testigo o control) dando un total de 160 cupones de roca, conservando una relación de altura:base de 2:1, como exige la norma [35]. Las rocas se esterilizaron mediante la exposición a luz UV durante 48 horas y después fueron colocados en la autoclave a 120°C por 6 horas y finalmente secados en un horno a 115°C durante 24 horas [36]. Los pasos previos se realizaron en ese orden específico, debido a que se ha comprobado que este método favorece la esterilización óptima de los materiales pétreos [22]. Las rocas fueron inoculadas sumergiendo los cupones en una solución de 50 mL ( $8.6 \times 10^7$  esporas/mL) por 15 min, para asegurar que los hongos penetren los poros de la roca; luego las muestras fueron retiradas de la solución y se dejaron secar a temperatura ambiente dentro de la campana. Las muestras control (10 rocas) fueron sumergidas en una solución con nutrientes (extracto de malta 2% y Tween 20 al 0.05%) por un periodo de 15 min. Todas las muestras se incubaron a 27°C en una cámara ambiental con 80% de humedad, posteriormente fueron retiradas y analizadas a diferentes lapsos de tiempo de 4, 6 y 8 meses.

Las pruebas microbiológicas y los periodos de crecimiento de la cepa fúngica se realizaron en el Departamento de Microbiología Ambiental y Biotecnología de la Universidad Autónoma de Campeche (UAC), bajo la dirección de la Dra. Susana del Carmen De la Rosa García junto con el apoyo del MC. Sergio Gómez Cornelio.

### **3.2.8 Análisis termogravimétrico**

Se determinó la pérdida de masa de las muestras en función de la temperatura utilizando un equipo termogravimétrico (TG, por sus siglas en inglés *Thermogravimetry*), de la serie Discovery TGA (TA Instruments). Las muestras se calentaron en un intervalo de temperatura a partir de 50°C hasta llegar a 1000°C, con una rampa de temperatura de 10°C  $\text{min}^{-1}$ . La cantidad de muestra usada por cada prueba fue de aproximadamente 10 mg.

### **3.2.9 Mediciones del color**

Para medir los cambios de color, se usó la técnica de reflectancia difusa en las piedras calizas en función del tratamiento térmico aplicado. Las muestras se iluminaron con una fuente de luz de deuterio-halógeno (AvaLight DH-S-BAL) utilizando una fibra óptica, la luz reflejada se recogió utilizando una esfera de integración (Labsphere USRS-99-010) y se envía a un espectrómetro (AvaSpec-2048) equipado con una fibra óptica dentro del espectrómetro. Los espectros de reflectancia fueron capturados a partir de 400 nm a 1000 nm; el cambio del color se determinó mediante la aplicación del modelo de la *Commission*

*Internationale de l'Eclairage* (CIE) [37], utilizando como iluminante estándar D<sub>65</sub> bajo un ángulo de 10° [38, 39]. Las mediciones se normalizaron utilizando un material estándar de color blanco (Ocean Optics WS-1-SL) y se realizaron de tal manera que después de cada tratamiento térmico fue colocada en la misma posición, para observar los cambios de color dentro de un área determinada aproximadamente de 8 mm en cupones de roca de 21 mm x 15 mm x 10 mm. El color se describe en términos de  $L^*a^*b^*$  del espacio de color (CIE, 1976), donde el valor de  $L^*$  representan luminosidad ( $L^* = 0$ : negro y  $L^* = 100$ : blanco),  $a^*$  y  $b^*$  representan la cromaticidad ( $+a^* =$  rojo y  $-a^* =$  verde;  $+b^* =$  amarillo y  $-b^* =$  azul). Además, se calculó la saturación del color correspondiente a la  $C^* =$  croma que está dada por la ecuación 3.3 y la tonalidad (matiz)  $H^* =$  tono, por la ecuación 3.4, que es el grado de estímulo para describir los colores amarillo, azul, rojo y verde [40, 41]:

Si etiquetamos con  $m$  al color considerado la copia o muestra, procedente de un conjunto, y con  $r$  al color considerado de referencia o estándar, y con los valores colorimétricos CIE- $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^*$  para cada color, la diferencia visual ( $\Delta E$ ) entre ellos se puede estimar con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} = \sqrt{(L_m^* - L_r^*)^2 + (a_m^* - a_r^*)^2 + (b_m^* - b_r^*)^2} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2} \\ &= \sqrt{(L_m^* - L_r^*)^2 + (C_m^* - C_r^*)^2 + \left[2\sqrt{C_m^* \cdot C_r^*} \sin\left(\frac{H_m^* - H_r^*}{2}\right)\right]^2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Propiedades físicas

Los resultados de las mediciones de las propiedades físicas para las cuatro rocas calizas se resumen en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Propiedades físicas de las cuatro piedras calizas, mediciones realizadas aplicando la norma UNE-EN y ISRM [33].

Propiedades físicas	XCA	CH	LB	LR
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.00 ± 0.12	1.98 ± 0.04	2.36 ± 0.10	2.30 ± 0.15
Contenido de agua (%)	0.22 ± 0.08	1.06 ± 0.07	0.14 ± 0.02	0.16 ± 0.02
Absorción de agua (%)	12.20 ± 0.95	11.58 ± 0.80	3.96 ± 0.70	2.38 ± 0.48
Porosidad efectiva (%)	20.05 ± 1.50	18.60 ± 1.12	6.02 ± 1.35	4.05 ± 0.58

Como se aprecia la densidad de las cuatro rocas va entre 1.98 a 2.36 g/cm<sup>3</sup>, estos valores son similares a los ya reportados en la literatura para las rocas calizas [11, 42, 43]. El

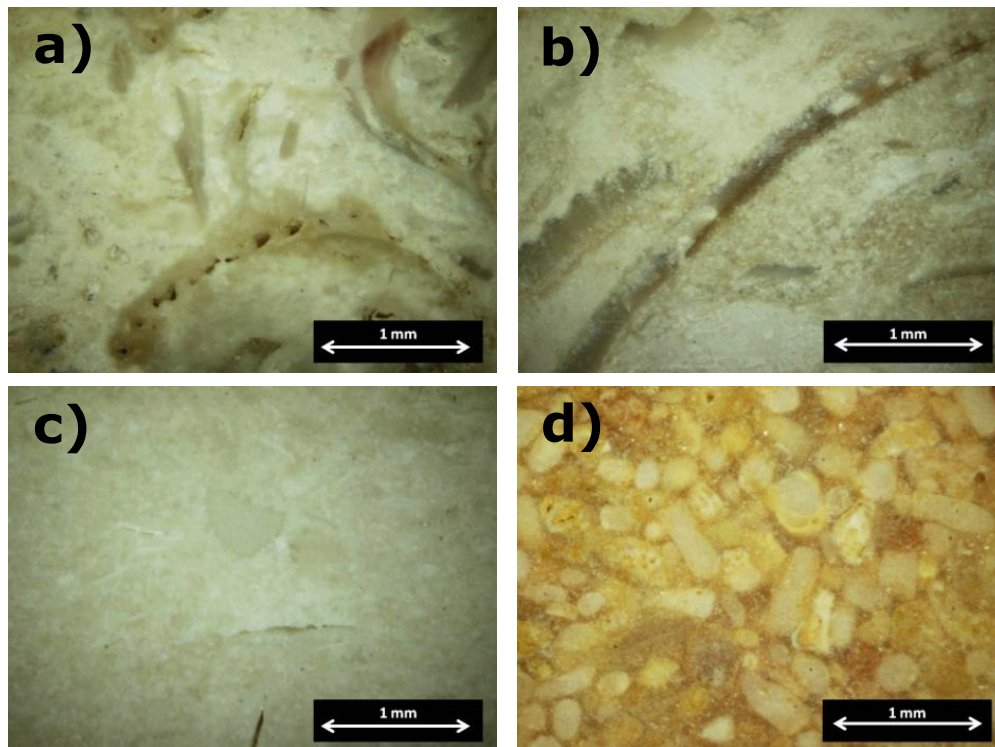
---

contenido de agua reveló que la roca CH fue la de mayor porcentaje con 1.06%, a diferencia de las tres rocas restantes que presentaron valores más pequeños entre 0.22 a 0.14%. Con respecto a los resultados obtenidos para el valor de la absorción de agua, las muestra XCA y CH tiene valores cercanos al 12%, a diferencia de las rocas LB y LR que es tres veces menor con valores de 3.96 y 2.38%. Esta diferencia se debe al grado de porosidad que presentan estos materiales pétreos, con una mayor porosidad efectiva para las rocas XCA y CH con 20.05 y 18.60%, respectivamente, y para las rocas LB y LR tienen una baja porosidad con 6.02 y 4.05%.

### 3.3.2 Análisis morfológico

#### 3.3.2.1 Microscopia óptica

Con el microscopio óptico fue posible observar diferentes tonalidades en la superficie de las rocas. En la muestra XCA, presenta un color blanco con fragmentos de microorganismos, pero también se observan algunas zonas color crema e incluso roja, esta roca contiene una alta porosidad (Fig. 3.2a). Para CH, es una roca que tiene pequeñas zonas de color gris con fragmentos de organismos marinos (conchas y caracoles) y una alta porosidad (Fig. 3.2b). En contraste, la muestras LB y LR tienen una baja porosidad. LB tiene un color blanco formada de partículas compactas y cristalinas, con pequeñas áreas de color crema (Fig. 3.2c) y LR presenta dos tipos de zonas, algunas áreas de color café y otras de color blanco con algunos fragmentos de microorganismos (Fig. 3.2d).



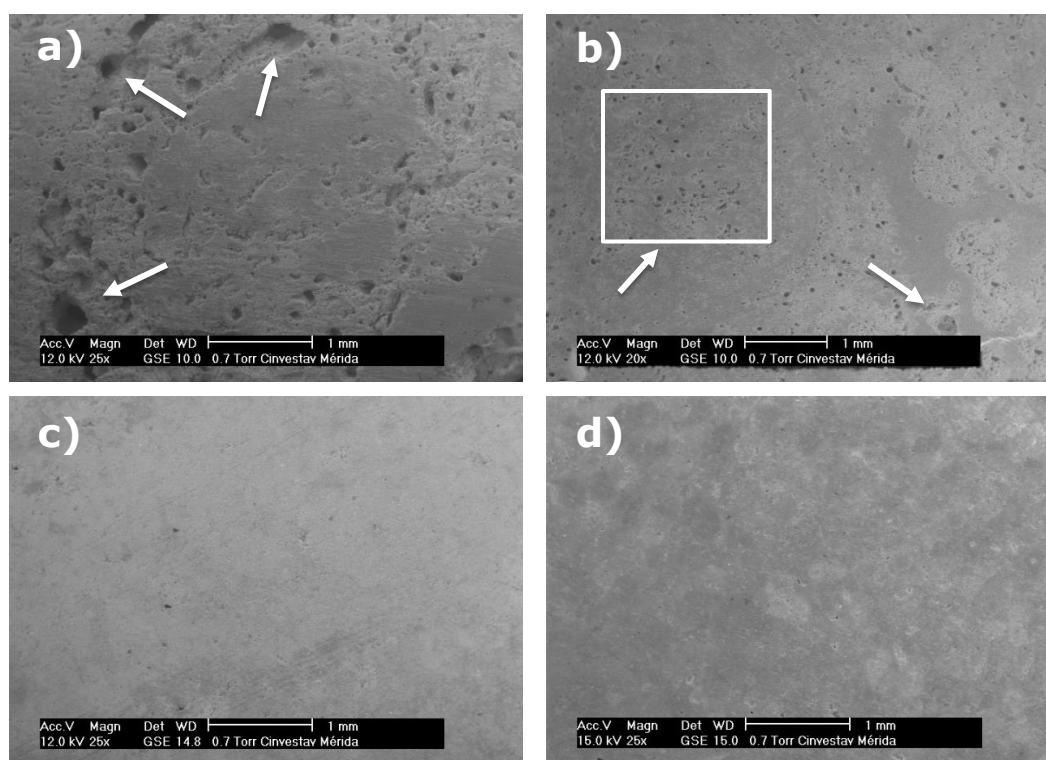
**Figura 3.2.** Imágenes del microscopio óptico (3X), empleando una iluminación blanca para las muestras de roca: a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR.

---

---

### 3.3.2.2 Microscopio electrónico de barrido y análisis de composición química

El análisis morfológico de la superficie de las rocas por SEM, son en la modalidad de electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés *Secondary Electrons*) utilizando un detector de electrones secundarios gaseosos (GSE, por sus siglas en inglés *Gaseous Secondary Electron*), que evita el efecto de la carga, así como también se realizó un análisis de composición química (EDS) en cada una de ellas. Las muestras XCA y CH presentaron una gran cantidad de poros en toda la superficie, con poros de diversos tamaños (20 a 300  $\mu\text{m}$ ) como se indican en la Figura 3.2a y 3.2b. A diferencia de las muestras LB y LR que presenta en la superficie una baja porosidad, el tamaño de los poros es entre 5 a 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.2c y 3.2d). Con la finalidad de conocer la composición química de las rocas, se realizó un análisis de EDS en la superficie de las láminas de las rocas, en un área de 600  $\mu\text{m}^2$ . La Tabla 3.2 contiene el porcentaje en peso de los elementos determinados para cada tipo de roca. En las cuatro láminas los elementos predominantes son C, O y Ca. En muestras naturales de XCA y CHB se detectó la presencia de trazas menores al 1% de Mg y Al.



**Figura 3.2.** Imágenes de SEM de la superficie de las rocas: a) XCA, b) CH, c) LR y d) LB.

Al realizar el análisis EDS a las láminas de las rocas, los porcentajes de los carbonatos de calcio son muy altos, lo que dificultó poder detectar otros elementos. Por tal motivo, fue necesario moler en un mortero las láminas naturales y eliminar los carbonatos por disolución con HCl (5 %, v/v). La Tabla 3.2 presenta el porcentaje en peso de los elementos presentes después de la disolución. En general, para todos los polvos obtenidos después de

la disolución de carbonatos los elementos mayoritarios fueron C y O, los elementos intermedios son: Al, Si, Cl, Ca y Fe, en tanto que el Mg, S, K y Ti son los elementos trazas con cantidades menores al 1%. El porcentaje de C en XCA, CH y LB es mayor del 40%, que indica un alto contenido de material orgánico excepto LR que contiene 10% (Tabla 3.2). En las cuatro rocas hay presencia de Ca, pero en LB hay un mayor contenido con 6.61% que proviene de los feldespatos y arcillas, para el resto de las muestras es menor que el 2%. La roca LR está constituida principalmente de calcita con algunas zonas de tonalidad roja debida a los óxidos e hidróxidos de Fe, sin embargo, con el análisis de EDS en la lámina natural no fue posible detectar Fe, y después de eliminar los carbonatos fue posible detectar un contenido Fe mayor al 20%, a diferencias de las otras rocas que presentaron un porcentaje menor al 2% (Tabla 3.2). El Ti solo se detectó con una proporción menor a 0.6% en todos los polvos excepto en LR que no contiene.

**Tabla 3.2.** Composición química (% en peso), de los polvos de las rocas antes y después de la disolución de carbonatos con HCl (5%, v/v).

Elementos	<i>Láminas naturales</i>				<i>Polvos después de la disolución</i>			
	XCA	CH	LB	LR	XCA	CH	LB	LR
<b>C</b>	20.96	30.93	21.02	22.58	48.33	50.90	41.77	10.94
<b>O</b>	39.86	36.98	42.68	40.08	33.48	32.60	32.63	42.11
<b>Mg</b>	0.37	0.30	0	0	0.48	0.50	0.74	0.77
<b>Al</b>	0.33	0	0	0	4.06	3.94	4.42	9.12
<b>Si</b>	0	0	0	0	7.60	8.30	7.95	13.27
<b>S</b>	0	0	0	0	0.24	0.27	0	0
<b>Cl</b>	0	0	0	0	2.58	0	4.02	1.09
<b>K</b>	0	0	0	0	0.55	0.63	0.50	0.59
<b>Ca</b>	38.48	31.79	36.30	37.35	1.72	0.55	6.61	0.43
<b>Ti</b>	0	0	0	0	0.25	0.48	0.59	0
<b>Fe</b>	0	0	0	0	0.71	1.82	0.77	21.68

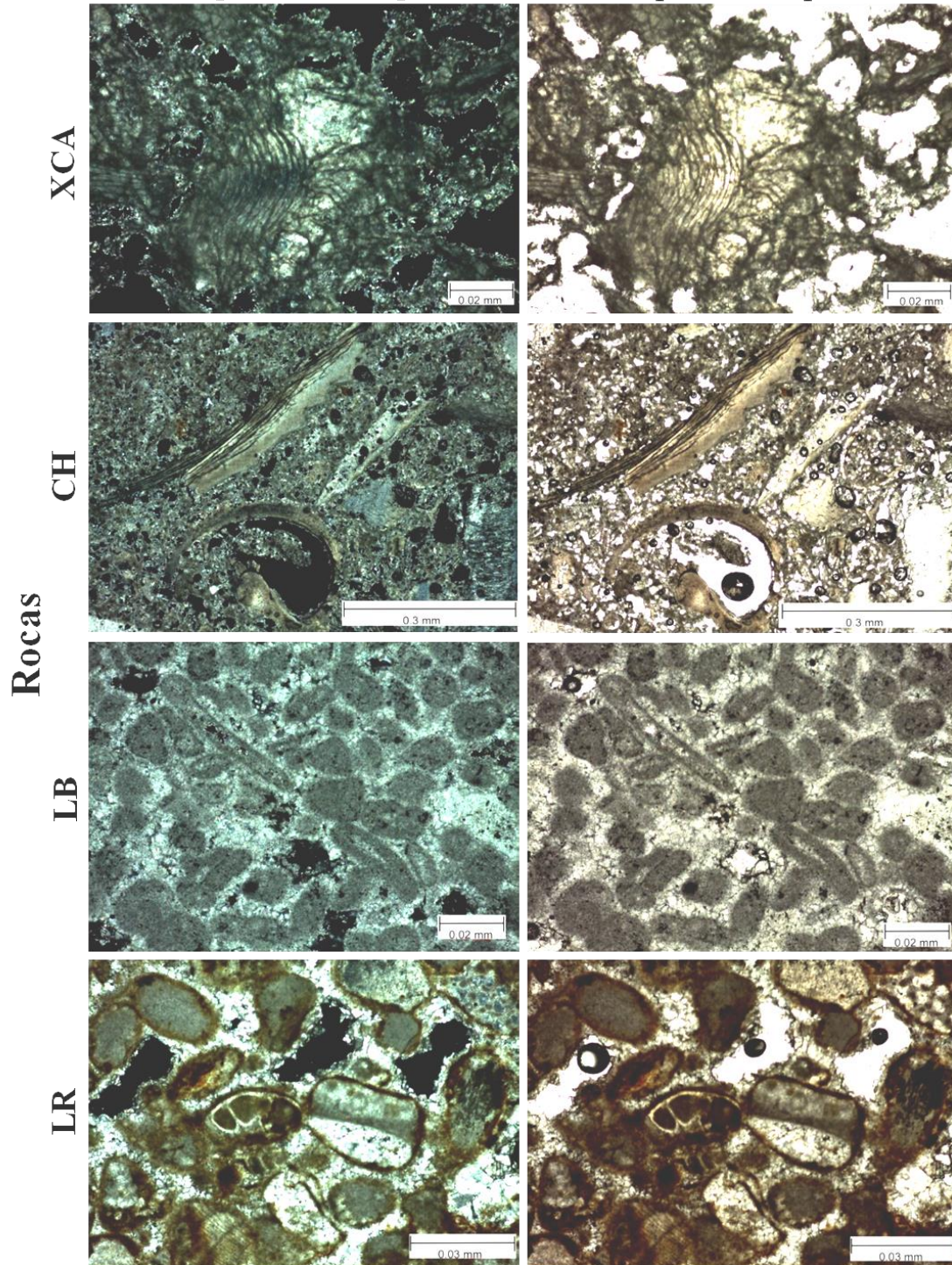
### 3.3.2.3 Análisis petrográfico

La descripción microscópica y la clasificación petrográfica de las cuatro rocas calcáreas se describen en el Cuadro 4.2. Se puede observar, que todas las muestras son rocas carbonatas y que están constituidas por una matriz esparítica, con excepción de CH que está constituida por una matriz micrítica. Entre los microfósiles y bioclastos encontrados en la mayoría de las rocas, generalmente son foraminíferos, corales y gasterópodos como se observa en las Figura 3.3.

## Fotomicrografías

Luz polarizada al plano

Luz paralela al plano



**Figura 3.3.** Fotomicrografías de los cuatro tipos de roca calcárea con luz polarizada y luz paralela.

**Cuadro 4.2.** Descripción petrográfica y clasificación de las rocas calizas.

Roca	Descripción petrográfica	Clasificación
XCA	Es una roca carbonatada constituida de bioclastos como bivalvos, gasterópodos, foraminíferos bentónicos y algunos corales, embebidos en una matriz esparítica, con una porosidad de ~50%.	Bioesparita* Packstone**
CH	Es una roca constituida por bioclastos, representados por fragmentos de bivalvos y gasterópodos con diferentes dimensiones que va entre 0.3 a 3 mm, embebidos en una matriz micrítica, con una porosidad de ~40%.	Biomicro* Boundstone**
LB	Es una roca carbonatada constituida en su mayor parte por pellets redondeados a elipsoides menores a 0.03 mm, ocasionales bivalvos indeterminados y restos de equinodermos, con una porosidad ~10%.	Pelsparita* Grainstone**
LR	Esta roca constituida por una alta ocurrencia de pellets y la presencia de foraminíferos, bivalvos indeterminados y restos de equinodermos, embebidos en una matriz esparítica, con una porosidad de ~5%.	Pelsparita* Roca cementada**

\* Clasificación de Folk [44] \*\* Clasificación de Dunham [45].

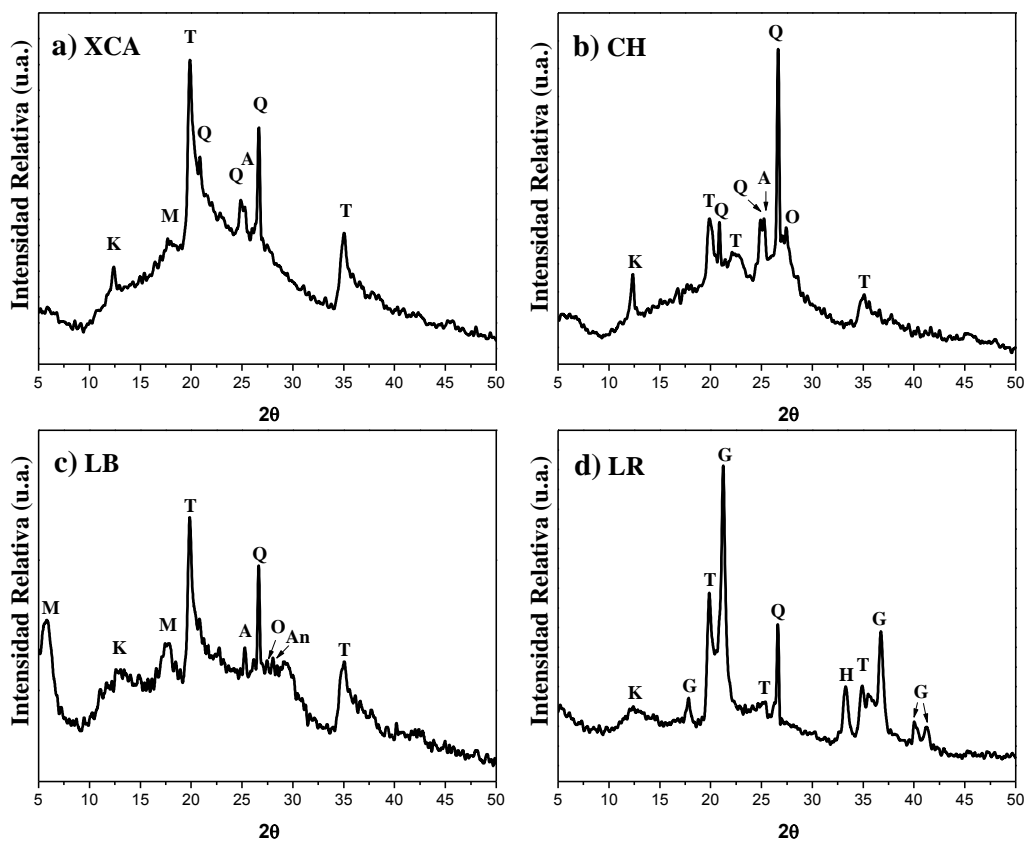
### 3.3.3 La composición mineralógica de las rocas calizas

El estudio del análisis mineralógico de los cuatro litotipos calcáreos se efectuó con la técnica de difracción de rayos X (DRX), antes de someterlas a un tratamiento térmico. Inicialmente, se estudiaron los cortes de las rocas calcáreas y se identificó como una única fase al carbonato de calcio, llamada calcita ( $\text{CaCO}_3$ , ICDD No 05-0586), por lo tanto, para detectar otras fases se decidió hacer un registro de rayos X de las rocas molidas. Los difractogramas para las muestras en forma de polvo, mostraron como fase mayoritaria la calcita con el pico principal a  $29.40^\circ$ ,  $2\theta$ . Además, se detectaron trazas de dipingita ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ICDD No 29-0857) a  $15.04^\circ$ ,  $2\theta$  y el sulfato de calcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ , ICDD No 23-0128) a  $14.64^\circ$ ,  $2\theta$ ; en la mayoría de las muestras, excepto para la muestra CH que presenta otro polimorfo del carbonato de calcio, la aragonita a  $26.21^\circ$ ,  $2\theta$  ( $\text{CaCO}_3$ , ICDD No 41-1475). Como el contenido de los carbonatos de calcio es muy elevado, ya que representa el 98 o 99% del total del volumen de las muestras, se disolvieron los carbonatos con una solución de HCl al 5% (v/v), lo que nos permitió identificar los minerales minoritarios o trazas como son los feldespatos y las arcillas que contiene la roca.

El análisis de los DRX, después de la disolución de los carbonatos, mostró la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) a  $26.64^\circ$ ,  $2\theta$  en todas las muestras (Fig. 3.4), este mineral es un componente fundamental, dado que está relacionado directamente con algunas propiedades físicas, como la dureza y la resistencia [46]. Se encontró la presencia de arcillas como la tosudita ( $(\text{K,Ca})_{0.8}\text{Al}_6(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) a  $19.95^\circ$ ,  $2\theta$  y la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) en  $12.47^\circ$  a  $2\theta$  para todas las rocas (Fig. 3.4). El óxido de titanio en forma de anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) a  $25.3^\circ$ ,  $2\theta$ ; fue identificada en todas las muestras con excepción en la muestra LR. La anatasa es común encontrarla en calizas metamórficas o dolomitas debido al cambio de



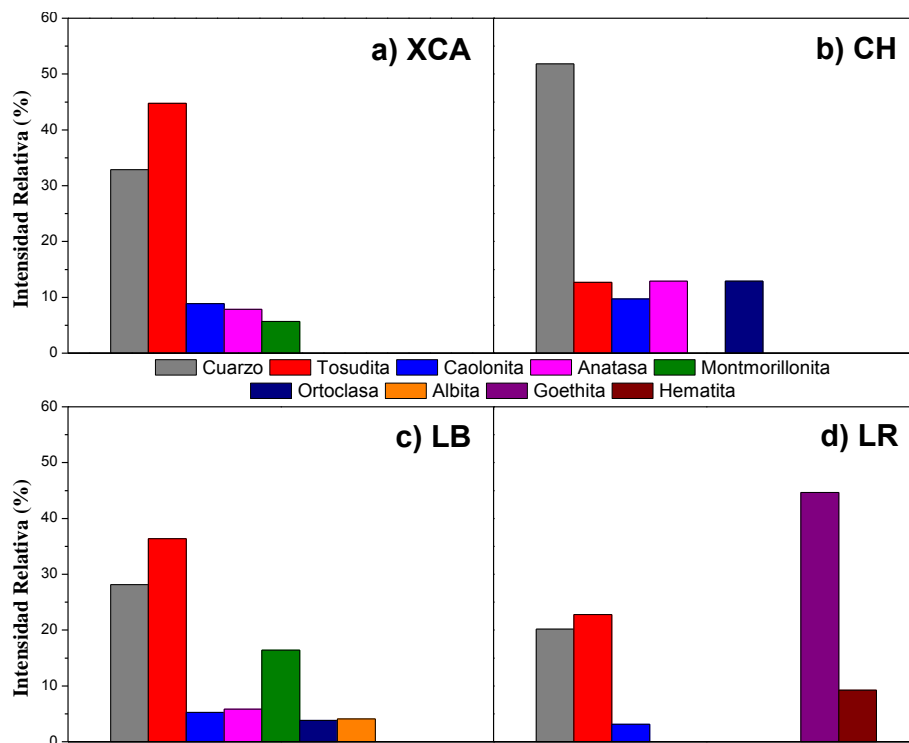
temperatura o presión. El mineral ortoclasa ( $K(Al,Fe)Si_2O_8$ ) a  $27.53^\circ$ ,  $2\theta$  solo está presente en las rocas LB y CH. El feldespato albita ( $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$ ) a  $28.09^\circ$ ,  $2\theta$  está presente solo en LB; así como también la arcilla montmorillonita ( $Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ) que está en  $5.89^\circ$ ,  $2\theta$  (Fig. 3.4c). La muestra LR es la única que contiene minerales de hierro en forma de hidróxido óxido de hierro, la goethita ( $FeO(OH)$ ) a  $24.71^\circ$ ,  $2\theta$  y como óxido de hierro, la hematita ( $Fe_2O_3$ ) a  $33.15^\circ$ ,  $2\theta$  debido a la presencia de estos dos minerales le confieren el color rojo característico (Fig. 3.4d). La elevación de la línea base alejándose del eje horizontal, se puede asociar a la presencia de material amorfo que contiene cada muestra relacionada en este caso, con el contenido de carbono como materia orgánica. Tomando esto en consideración, se puede indicar que las muestras XCA, CH y LB presentan una línea base con una mayor curvatura, dado que incrementa considerablemente la intensidad de la curva y la extensión de las abscisas entre  $10$  a  $35^\circ$  ( $2\theta$ ) [42]; por consiguiente, estas tres rocas contienen un porcentaje alto de carbono amorfo (materia orgánica) como se detectó en los EDS (Tabla 3.2). La roca LR no presenta este tipo de comportamiento.



**Figura 3.4.** Difractogramas de los polvos después de la disolución de carbonatos con HCl (5%, v/v): (a) XCA, (b) CH, (c) LB y (d) LR. (Donde Q=Cuarzo, T=Tosudita, K=Caolinita, A=Anatasa, An=Albita, O=Ortoclasa, M=Montmorillonita, G=Goethita y H=Hematita). Los patrones de difracción corresponden a los ICDD: No 46-1045, No 46-1463, No 29-1488, No 21-1272, No 10-0393, No 08-0048, No 13-0135, No 29-0713 y No 33-0664, respectivamente.

Una vez identificadas las reflexiones características de los minerales, se efectuó el análisis semicuantitativo de las muestras después de la disolución de los carbonatos, aplicando la ecuación de la sección 3.2.3. Los porcentajes obtenidos de cada mineral se presentan en la Figura 3.5. Es importante señalar que la proporción entre los componentes es relativa y no corresponden a los porcentajes en peso.

En la muestra XCA, se observa un 32% con respecto al contenido de cuarzo, mientras que la arcilla tosudita con un 45%, seguida de la caolinita con un 9% y la esmectita (montmorillonita) con un 6% y la anatasa se encuentra con un porcentaje de 8%. En CH, se aprecia que el mayor porcentaje de su contenido corresponde al cuarzo con un 52%, mientras que los minerales restantes (tosudita, anatasa y ortoclasa) contienen un promedio de 13% cada uno, y finalmente la caolinita con un 9%. Para LB el 36% corresponde a la tosudita, el cuarzo con 28% y la montmorillonita con 16% y los minerales restantes (caolinita, anatasa, ortoclasa y albita) se mantiene alrededor de 5%. Para la muestra LR, la goethita es la fase principal con 45%, el cuarzo y la tosudita con 22%, la hematita con un 8% y la caolinita con un 3%.

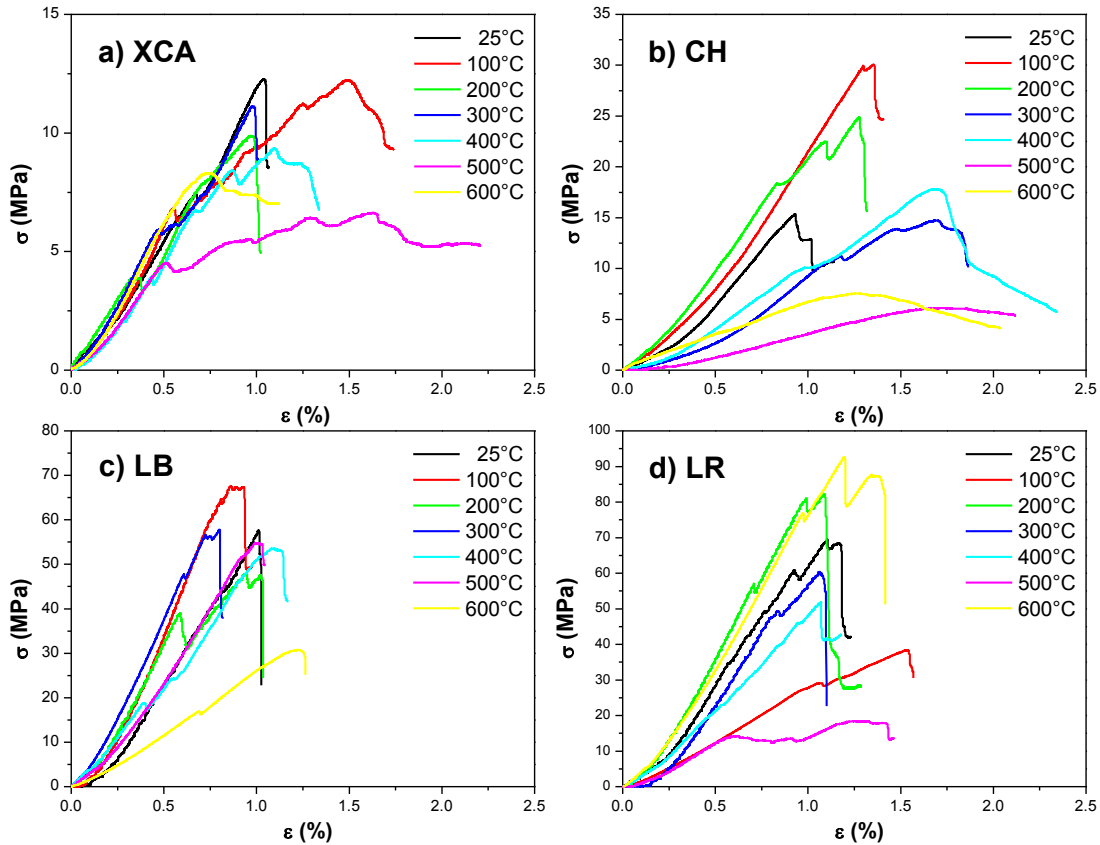


**Figura 3.5.** Análisis semicuantitativo (%) por DRX de las rocas: a) XCA, b) CH, c) LR y d) LB. Después de una disolución de carbonatos con HCl (5%, v/v).

### 3.3.4 Efecto de la temperatura en las propiedades de compresión

Las curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) representativas de las diez repeticiones de los ensayos de compresión uniaxial para cada tratamiento térmico de las cuatro rocas calizas se muestran en la Figura 3.6. Los resultados de la influencia térmica en las propiedades de

compresión de las rocas, presentaron algunas tendencias importantes que definen el comportamiento mecánico, con una alta desviación estándar inherente a la heterogeneidad natural de la roca. A partir de estas curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  se puede obtener el valor correspondiente a la resistencia a la compresión ( $\sigma_{\max}$ ), su deformación al esfuerzo máximo ( $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ ), la deformación máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) y el módulo de elasticidad ( $E$ ) de cada una de ellas, como se describe en el Capítulo II. Estas propiedades se resumen en la Figura 3.7, la cual muestra los valores promedio y la desviación estándar de las propiedades mecánicas medidas en función de la temperatura.

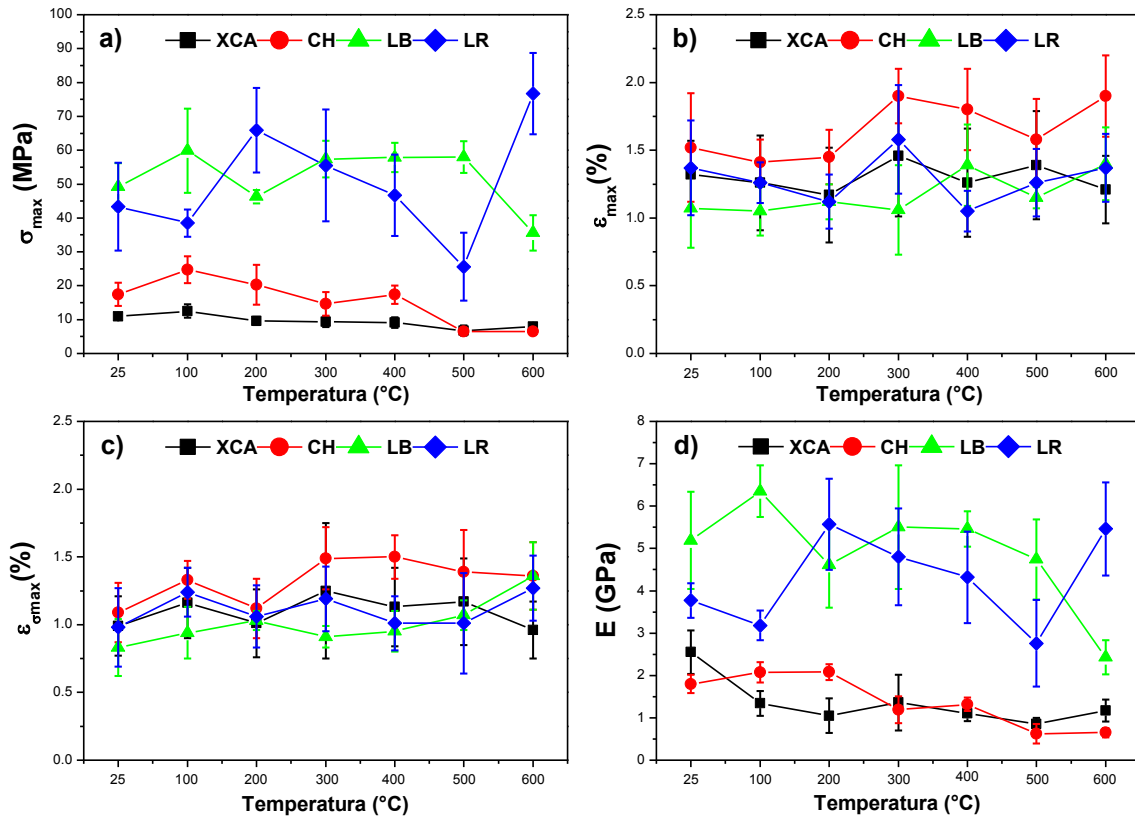


**Figura 3.6.** Las curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) para las rocas a distintas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400, 500 y 600°C. a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR.

El primer grupo de rocas tipo *lajas* (LB y LR) mostraron una mayor resistencia mecánica ( $\sigma_{\max}$ ) y este valor se mantuvo en los tratamientos a temperaturas elevadas como se observa en la Figura 3.7a. A diferencia del grupo de roca calizas que contiene restos de conchas y otros fósiles, XCA y CH, que mostraron valores de resistencia menores y con una tendencia decreciente a medida que incrementa la temperatura del tratamiento (Fig. 3.7a). Por consiguiente, a partir de estos resultados las cuatro rocas calizas se clasifican de la siguiente manera de acuerdo a su resistencia mecánica: LB y LR son rocas con una resistencia media a la compresión, pero frágiles cuando pasa el límite de resistencia aparecen defectos en la

superficie (como grietas, poros, etc.) y se rompen, mientras que XCA y CH son rocas de resistencia muy baja (ISRM, 1981) [47].

Los valores obtenidos para  $\epsilon_{\max}$  y  $\epsilon_{\sigma_{\max}}$  con el tratamiento térmico fueron similares para las cuatro rocas calizas analizadas y no mostraron alguna tendencia en función del tratamiento térmico como se observa el Figura 3.7b y 3.7c. Los valores de  $\epsilon_{\sigma_{\max}}$  para las cuatro rocas son inferiores a los valores de  $\epsilon_{\max}$ , lo que nos demuestra que las cuatro rocas tienen una pequeña tenacidad, la cual se conserva en todas las temperaturas.

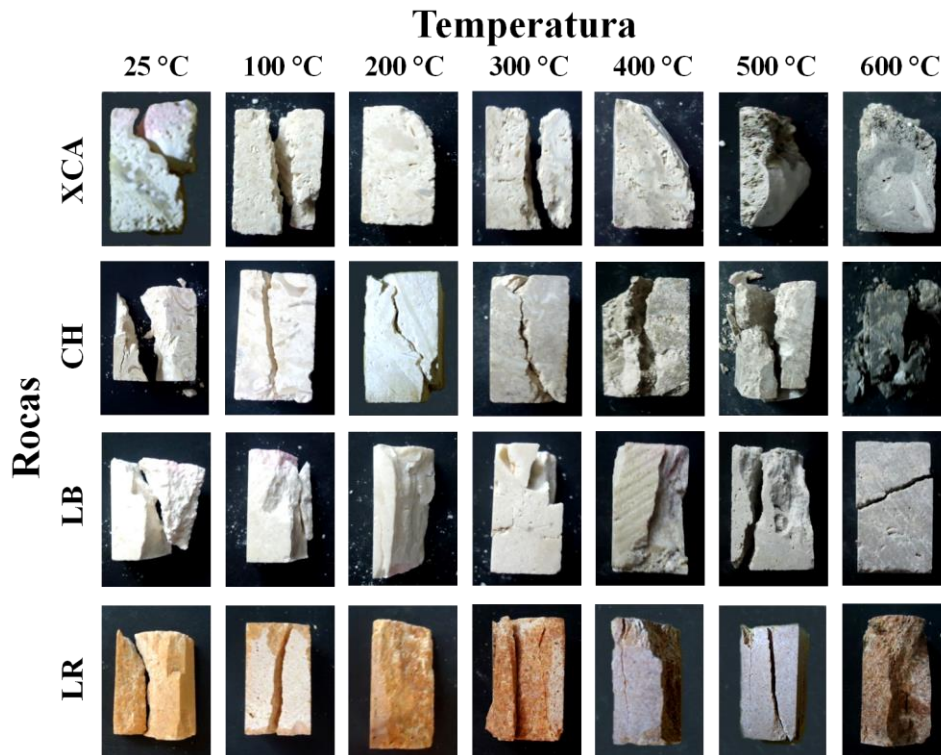


**Figura 3.7.** Propiedades mecánicas de las rocas: a) resistencia a la compresión ( $\sigma_{\max}$ ), b) deformación al esfuerzo máximo ( $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ ), c) deformación máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) y d) módulo de elasticidad (E) a distintas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400, 500 y 600°C.

El módulo de elasticidad (E) a 25°C (Fig. 3.7d), es también significativamente mayor para las rocas más frágiles (LR y LB) que para el caso de las rocas XCA o CH. Hay una tendencia de disminución ligera en los valores de E con el aumento de temperatura para las muestras XCA y CH, y ligeramente mayor para la roca LB. Sin embargo, este comportamiento no se observó para la roca LR que muestra un aumento en el módulo de elasticidad, este caso de endurecimiento de una roca por un tratamiento térmico ha sido reportado en algunos trabajos de Allison, en sus estudios del efecto de calentamiento en piedras areniscas, rocas calizas y granito [48, 49]. Estos resultados de compresión muestran una buena correlación con los valores de la porosidad relativa que se presentaron en la

Tabla 3.1, debido a que la temperatura influye en la porosidad y la resistencia de las rocas [50, 51]. Las rocas LB y LR con una porosidad menor tienen una mayor resistencia a la compresión, pero son más frágiles. Estos valores de compresión obtenidos para las rocas LB y LR son más bajos, según lo reportado para rocas calizas originarias de China con porosidades similares [52, 53].

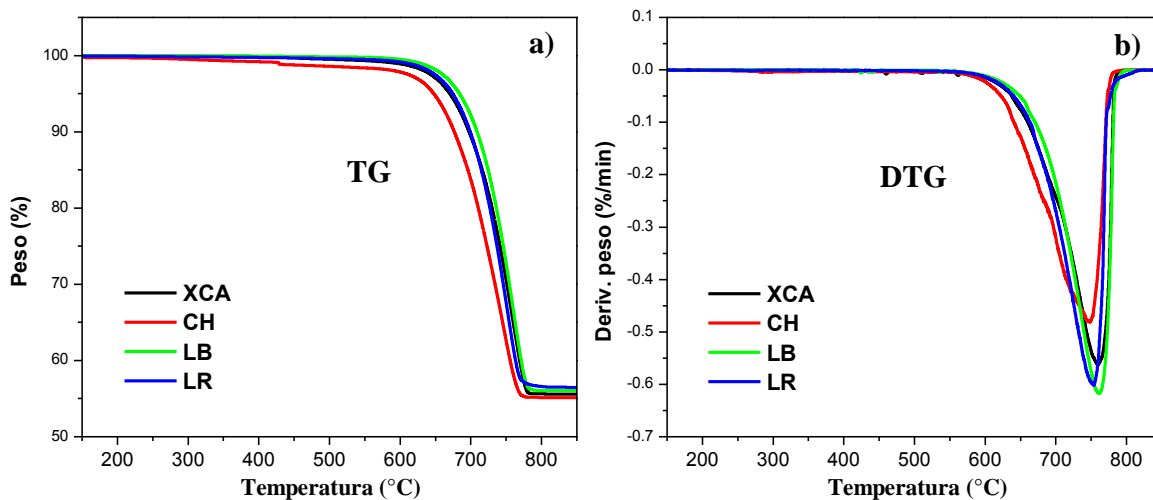
Con el fin de visualizar mejor los comportamientos mecánicos, en la Figura 3.8 se muestran las fotografías de las rocas, donde se observan las fracturas representativas a los diferentes tratamientos térmicos. En general, las rocas LB y LR muestran una sola grieta corriendo a lo largo de la dirección de carga (vertical) o ligeramente inclinada, lo que indica un fallo dominado por tensiones normales y se encuentran típicamente en materiales frágiles. Las rocas CH y XCA, presentan una fractura con una inclinación a 25°C, con la dirección de carga (vertical), lo que indica la influencia de tensiones de cizallamiento (deformación lateral que se produce por una fuerza externa) en el modo de fallo. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento, la influencia de tensiones de cizallamiento en el modo de fallo de CH y XCA se hace más prominente, que se observa por la inclinación de la grieta principal dentro del cupón. Para temperaturas superiores a 400°C, las rocas CH y XCA se pulverizan en caso de fallo, indicando la falta de cohesión granular de estas rocas a temperaturas altas. Este comportamiento no se detecta para las rocas LR y LB.



**Figura 3.8.** Fotografías mostrando el modo de fallas en las probetas en las cuatro rocas, posterior a las pruebas de compresión a diferentes temperaturas.

### 3.3.5 El análisis termogravimétrico de las rocas calizas

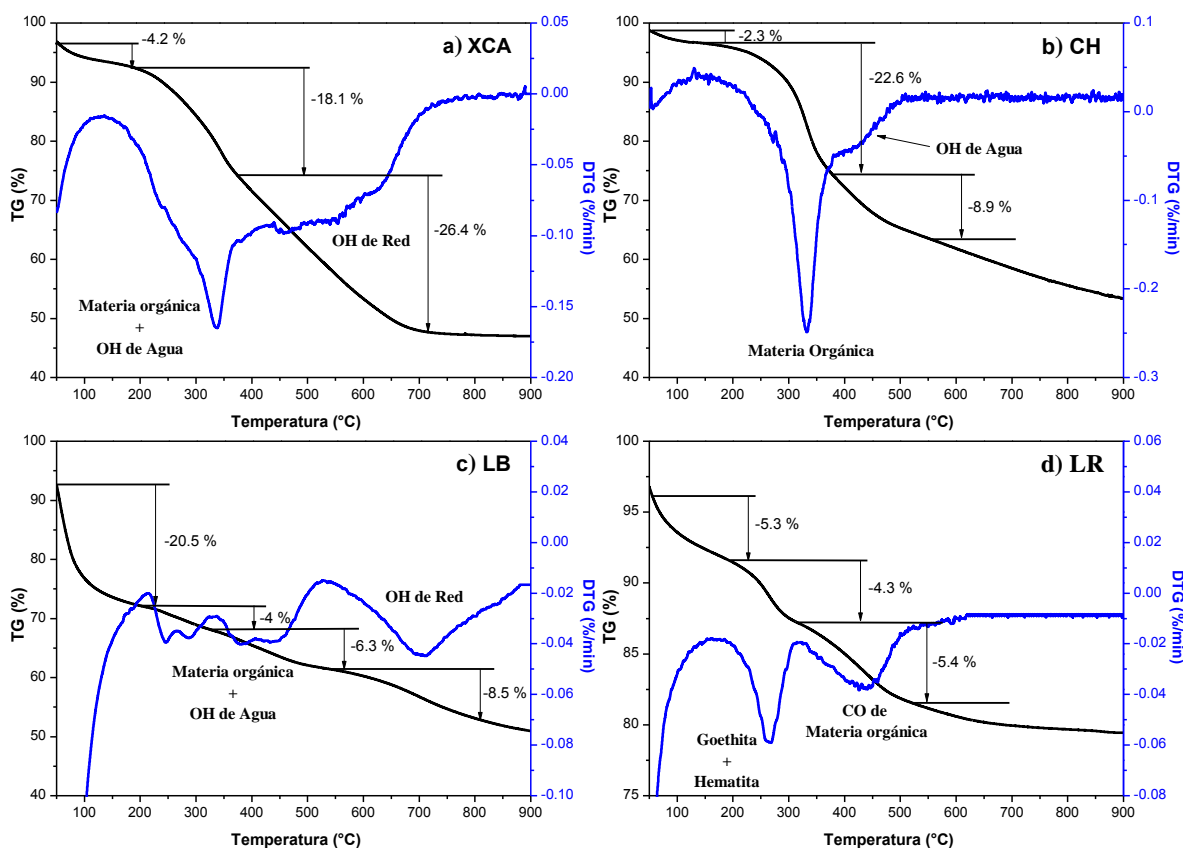
Los resultados de termogravimetría (TG), mostró que la pérdida de masa en todas las rocas calizas fue de aproximadamente de 45% en el rango de temperatura entre 0 a 775°C. Estos valores de pérdida de masa son similares a los reportados en la literatura sobre la cinética de calcinación y la superficie de partículas de piedra caliza que son alrededor de 45 a 55% [54, 55]. Sin embargo en la roca CH, se observó una pérdida de 1% en masa entre 250°C y 400°C correspondiente a la descomposición de materia orgánica, a diferencia de las otras rocas que no presentaron un punto de inflexión en ese rango de temperatura, como se presenta en la Figura 3.9a. La derivada de la curva termogravimétrica (DTG, por sus siglas en inglés *Derivative Thermogravimetric Analysis*) exhibió que los cuatro tipos de piedras naturales, tienen un punto de inflexión entre 600°C y 800°C que corresponde a la degradación de los carbonatos de calcio y la formación de óxido de calcio y gas carbónico (CO<sub>2</sub>), con un máximo alrededor de 750°C como se observa en los termogramas de la Figura 3.9b, excepto para la roca CH que su reacción inicia a 585°C y tiene un punto de inflexión menor a 745°C por el contenido de materia orgánica.



**Figura 3.9.** Termogramas de las muestras naturales de las rocas: a) TG y b) DTG.

Dada las pequeñas diferencias que se encontraron en las rocas naturales, se realizó un análisis termogravimétrico con los cuatro tipos de calizas después de eliminar los carbonatos. Las curvas que representan el análisis termogravimétrico (TG, eje vertical izquierdo) y la derivada del termograma (DTG, eje vertical derecho) se observan en la Figura 3.10. El análisis de los termogramas de TG, mostró que XCA tiene una mayor pérdida de masa total con un 48.7%, seguida de la roca LB con 39.5%, luego le sigue la CH con 33.8% y por último LR con un 15%. La curva DTG de XCA, muestra inicialmente la pérdida de agua por la humedad o la adsorbida en las arcillas, con una pérdida de masa del 22.2% por la descomposición de la materia orgánica a 330°C, seguido de la eliminación de agua estructural que se observa en el intervalo de temperatura de 380°C hasta 650°C [56], con una pérdida de masa de 26.4% (Figura 3.10a). En el caso de CH el comportamiento fue

similar a XCA (Figura 3.10b). La pérdida de masa fue de 24.8% pero en un intervalo de temperatura menor entre 240 a 400°C, con un máximo a 330°C por el contenido de materia orgánica de restos de microorganismos marinos que son inherentes a la matriz de la roca [57, 58]. La segunda pérdida de masa es de 9.9% y termina a 500°C, atribuido a la deshidroxilación de arcillas, debido a la presencia de caolinita [59].



**Figura 3.10.** Termogramas de TG/DTG de las rocas: a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR. Después de una disolución de carbonatos con HCl (5%, v/v).

El comportamiento térmico de LB muestra dos pérdidas de masa dentro del intervalo de temperatura de 230 a 530°C, que corresponde a la eliminación de la materia orgánica y la eliminación de los grupos hidroxilo entre las capas intermedias de las arcillas mixtas (caolinita, montmorillonita y tosudita) con una pérdida de masa total de 30% (Figura 3.10c). Posteriormente, una pérdida de masa de 8.5 % en el intervalo de temperatura de 550 a 850°C (con una inflexión a 705°C) corresponde a la eliminación del agua estructural en los aluminosilicatos [56]. La curva DTG para LR durante el proceso de calentamiento (Fig. 3.10d), presenta la señal correspondiente a la eliminación del agua de 25 a 150°C, seguido de una pérdida de masa a 260°C debido a la deshidroxilación de goethita que se transforma en hematita; la temperatura de transformación por lo general depende de la cristalinidad y la sustitución del hierro por el aluminio [60, 61]. La segunda pérdida de masa es a 430°C que se relaciona con la eliminación de la materia orgánica y el OH de las arcillas, con una pérdida de masa total del 15%.

---

---

### 3.3.6 Efecto de la temperatura en los espectros de reflectancia difusa

La técnica de espectroscopia por reflectancia difusa ha sido utilizada para estudiar la variación del color en distintos tipos de rocas [61]. Los resultados de la reflectancia difusa de las rocas calizas después de cada tratamiento térmico se observan en la Figura 3.11. Los espectros fueron graficados en la región visible del espectro óptico de 500 nm hasta 900 nm. Analizando todas las curvas, se puede apreciar que los espectros no presentan cambios al iniciar el tratamiento térmico, sin embargo, los cambios más significativos se detectaron a partir de 300°C. En la mayoría de las muestras no se observó ninguna banda de absorción, debido a que están constituidas principalmente por carbonatos de calcio (calcita y aragonita), solo la muestra LR tiene la presencia de las bandas de absorción que están relacionados a los óxidos de hierro (goethita y hematita).

Varios investigadores han estudiado estas bandas de absorción del óxido de hierro y su desplazamiento a una mayor longitud de onda, cuando la concentración de estos óxidos aumenta por efecto del tratamiento térmico [62–64]. La hematita sintética presenta una banda 565 a 575 nm dependiendo de su concentración, en cambio para la goethita sintética, la banda primaria es de 535 nm y la secundaria se encuentra a 435 nm [62]. Un estudio demostró que el color de la goethita y hematita pura es debido a la transición de la transferencia de carga del ligando al metal [65].

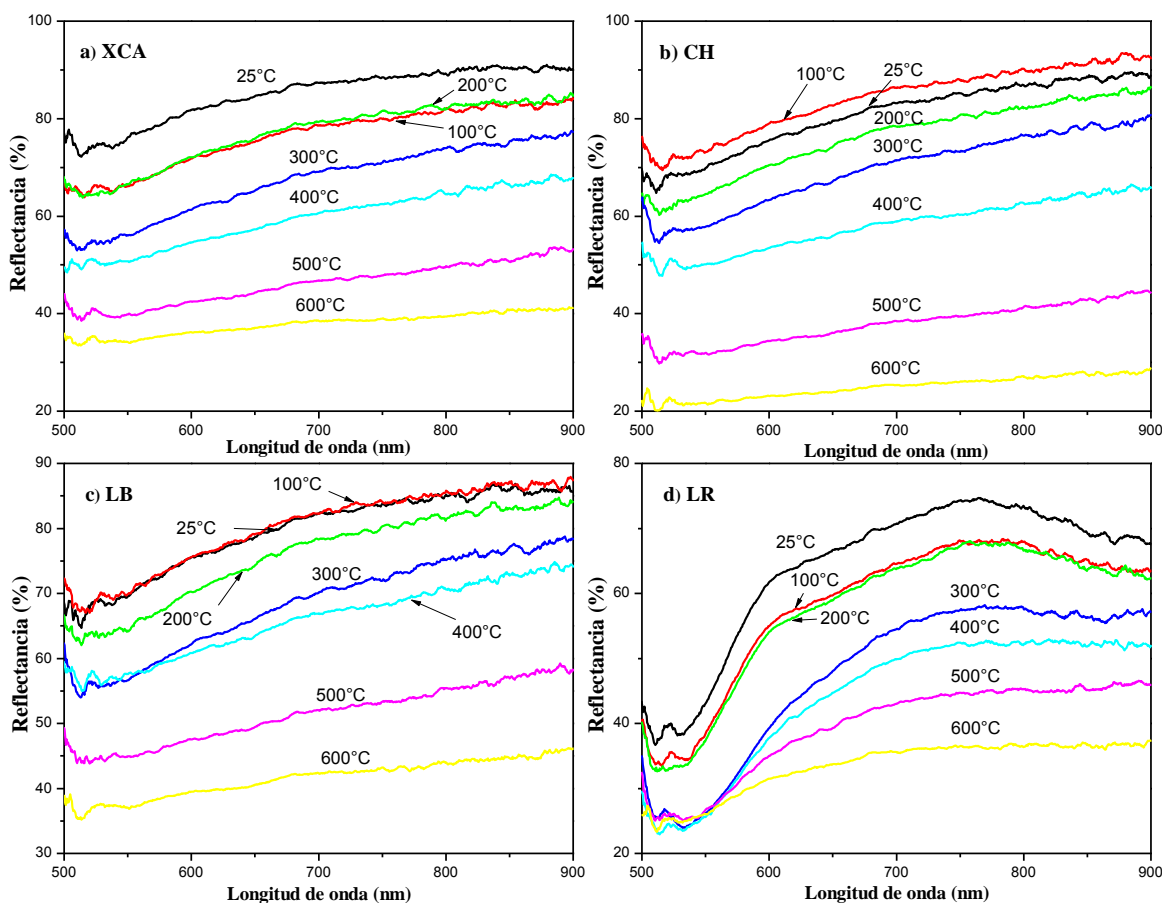
Cuando el tratamiento térmico llega a los 300°C, se puede observar en la Figura 3.11d que el espectro de la muestra LR cambia ligeramente y la banda primaria de la goethita ya no se detecta, debido a que alcanzó la temperatura de transición a 230°C, de la goethita a la hematita [56, 62, 63], por lo que, a 300°C el patrón es similar al de la hematita conservándose hasta los 400°C. En el rango de 400°C a 600°C la materia orgánica empieza a quemarse y el color de la roca se oscurece originando que la reflectancia decaiga hasta un porcentaje aproximado de 20% [66]. En las muestras XCA, CH y LB, el comportamiento de la reflectancia son muy similares, hay pequeños cambios a bajas temperaturas, pero por arriba de los 300°C sus porcentajes de la reflectancia disminuyen fuertemente de 10 a 40% dependiendo del cambio de coloración que presenta cada litotipo. A partir de los espectros de reflectancia para LR fue posible analizar sus propiedades ópticas con relación a la variación en la proporción de los óxidos de hierro por efecto de la temperatura. La parametrización de estos espectros permite cuantificar estos minerales en suelos, como muestran algunos estudios realizados por Scheinost en 1998 [67], con la aplicación de la función de Kubelka-Munk (K-M) cuando se tienen los espectros estándares de la hematita y la goethita.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (3.5)$$

Donde los valores de reflectancia (R), se utilizan para obtener la función F(R) que permite, a su vez, el cálculo de los coeficientes de absorción (K) y la dispersión (S) correspondiente



a los dos fenómenos que intervienen en la interacción entre el proceso de luz-muestra. Debido a que la transformación de las derivadas es especialmente sensible al ruido instrumental de alta frecuencia, uno debe adoptar procedimientos de filtrado adecuado, para el análisis de estas curvas espectrales de K-M, el filtrado utilizado fue de Savitzky-Golay sin que se degrade la forma de los espectros originales [68].

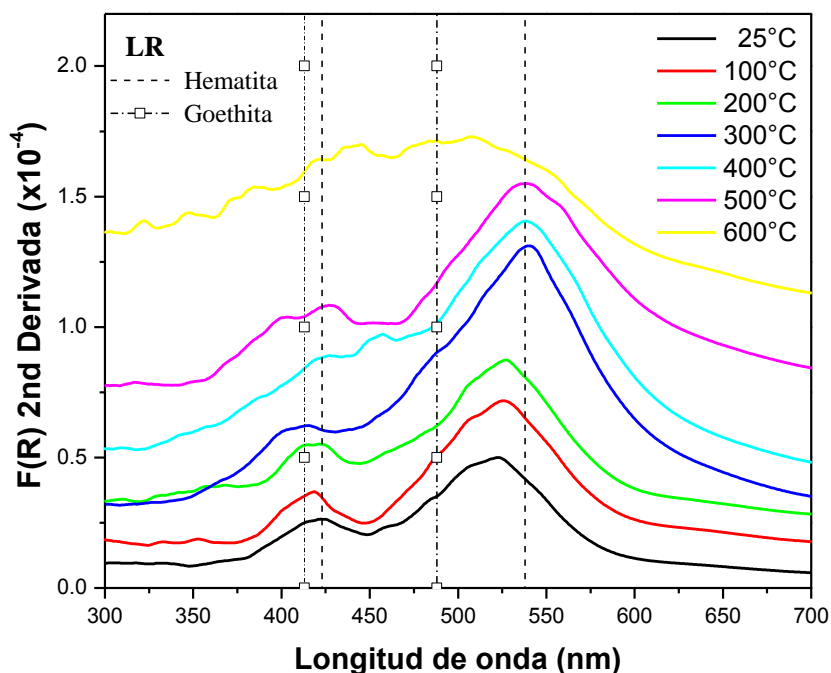


**Figura 3.11.** Variación del espectro de reflectancia difusa en función del tratamiento térmico: (a) XCA, (b) CH, (c) LB y (d) LR.

La segunda derivada de los espectros de la reflectancia de los óxidos de hierro muestra cuatro bandas en el rango de 350 a 1030 nm, debido a tres transiciones de electrones individuales:  ${}^4T_1 \leftarrow {}^6A_1$  de 870 a 1030 nm,  ${}^4T_2 \leftarrow {}^6A_1$  de 650 a 710 nm, y  ${}^4E; {}^4A_1 \leftarrow {}^6A_1$  de 405 a 410 nm, así como la transición del par de electrones (EPT, del inglés *Electron Pair Transition*) de 488 a 493 nm, de acuerdo con Sherman y Waite [69]. Los eventos del EPT son los bordes de absorción más intensa, dado que, a su vez están estrechamente relacionados con la tonalidad. Los eventos del EPT para la hematita se producen alrededor de 521 a 565 nm, claramente diferenciada de los EPT de los otros óxidos de hierro que están de 479 a 499 nm [69].

La segunda derivada de los espectros de la roca LR, que contiene goethita y hematita reveló señales en el rango de 400 a 1000 nm, donde se pueden identificar bandas de óxidos de

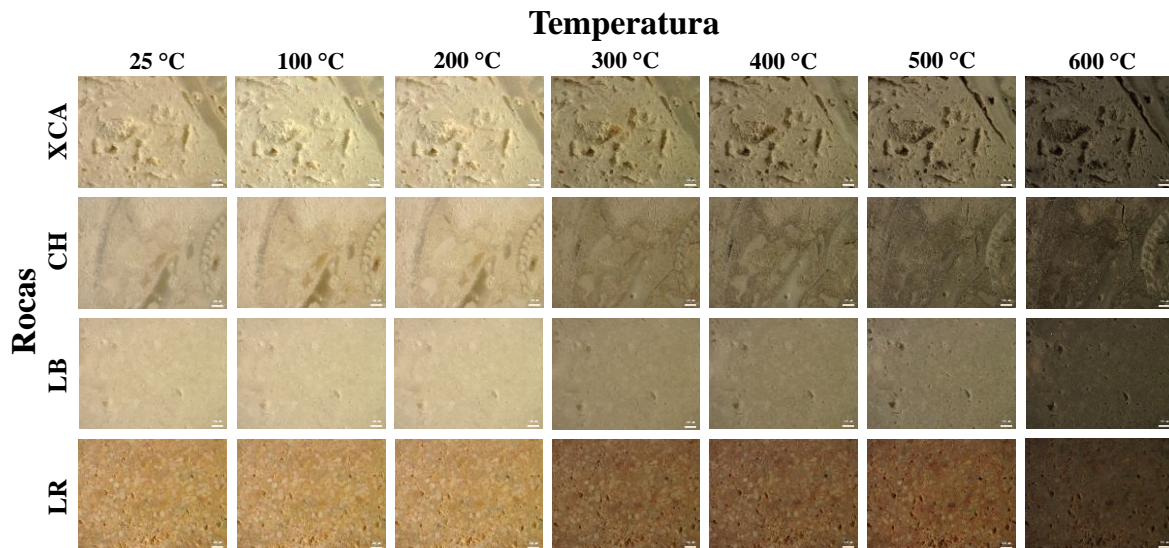
hierro presentes en las muestras que van cambiando en función con la temperatura como se observa en la Figura 3.12. La hematita tiene dos señales en 538 y 423 nm que dan el color rojo característico de la roca y para la goethita que está asociado a tonalidades amarillas tiene las señales en 488 y 413 nm, que corresponde a los reportados en la literatura [62, 67, 69]. Analizando los espectros se puede identificar cómo las señales de la hematita y goethita están presentes a temperatura ambiente (25°C). Al aumentar la temperatura, hay un desplazamiento de las señales hacia la derecha a longitudes de onda mayores debido a la transformación de goethita a hematita y después de los 300°C no hay señales de la goethita el único óxido de hierro que contiene la roca es la hematita. Finalmente, a 600°C, no se pudo obtener un buen espectro ya que la muestra se vuelve completamente oscura.



**Figura 3.12.** Gráfica de la segunda derivada de K-M de la roca LR con las bandas de la hematita y la goethita.

### 3.3.7 Efecto de la temperatura en el color de las rocas calizas

Los valores colorimétricos de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$  y  $\Delta E$  para las cuatro rocas calizas tratadas térmicamente se muestran en la Tabla 3.3. Se utilizó como valor estándar a los valores colorimétricos de las rocas naturales a temperatura ambiente (25°C), para calcular la diferencia visual ( $\Delta E$ ) del color de la roca que se va modificando con los tratamientos térmicos como se observa en la Figura 5.13. Los cambios en las propiedades físicas y el color en muchos monumentos de piedra, se producen después de varios años de ciclos de temperatura, como se ha reportado en la literatura [70–72]. Los cambios de color pueden estar asociados a cambios químicos, por ejemplo: la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ .

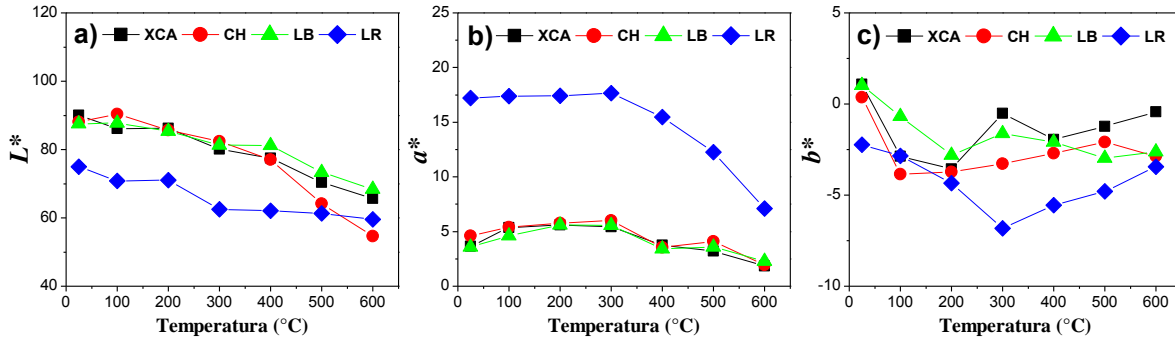


**Figura 3.13.** Imágenes de la variación del color en la misma zona de la superficie a diferentes temperaturas con el microscopio óptico (2X), para los cuatro tipos de roca. La escala es de 500  $\mu\text{m}$ .

La representación gráfica de los valores de luminosidad ( $L^*$ ) y los cambios de color en función del tratamiento térmico, son muy similares en las cuatro rocas (Fig. 3.14a). A la temperatura ambiente (25°C), se obtiene el valor más elevado, cerca del 90, excepto para la LR con un valor de 70, se puede observar que el valor de  $L^*$  permanece constante de 25 a 200°C, sin embargo,  $L^*$  disminuye cuando la temperatura es mayor de 300°C para todas las rocas como se puede observar en la Figura 3.13. La disminución del valor  $L^*$  indica que la luminosidad decrece cuando se someten a un tratamiento térmico, mostrando una tonalidad más oscura.

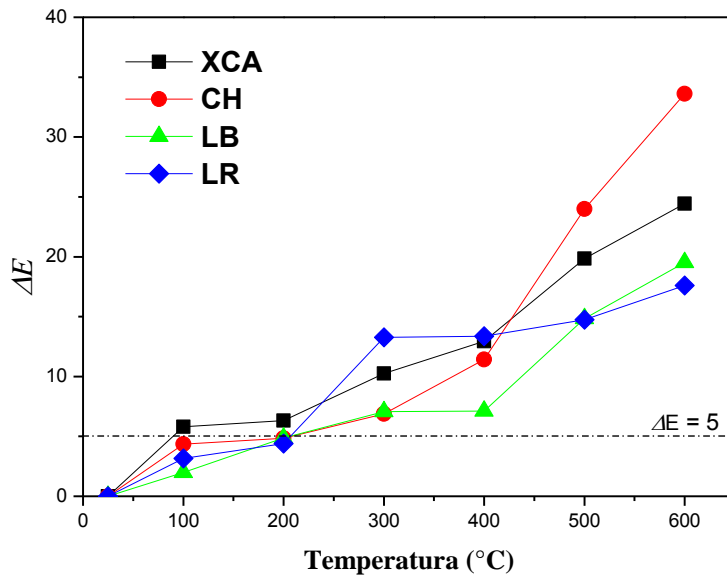
Los valores de  $a^*$  positivos, indica que las rocas antes del tratamiento tienden hacia el rojo (Fig. 3.14b) y sus valores son muy similares de 25 a 200°C, posteriormente disminuyen a temperaturas mayores de 300°C. LR tiene los valores más altos de  $a^*$ , debido a la tonalidad rojiza de la roca por la presencia de óxidos de hierro (goethita y hematita) y presentan una mayor variación. Cuando la temperatura alcanza 300°C, LR presenta un incremento en el valor de  $a^*$  (hacia el rojo) debido a la transición de la goethita a la hematita (Fig. 3.13). Pero a temperaturas mayores de 400°C, disminuye notablemente, indicando que la roca tiende a ser más oscura perdiendo su tonalidad rojiza.

Los valores de  $b^*$  para todas las rocas a una temperatura de 25°C son positivos cercanos a 0, excepto para LR que es negativo. Con los tratamientos térmicos disminuyen de 25°C a 300°C, posteriormente, hay un ligero incremento en el intervalo entre 300°C a 600°C (Fig. 3.14c), debido a que la materia orgánica y algunas arcillas empiezan a descomponerse y esto ocasiona un cambio en la tonalidad de la roca.



**Figura 3.14.** Variación de los valores del color en las rocas a diferentes tratamientos térmicos: a)  $L^*$ , b)  $a^*$ , y c)  $b^*$ .

Por último, los valores de  $\Delta E$  señalan los cambios de color en las rocas por los tratamientos térmicos (Fig. 3.15). Se considera que un valor de  $\Delta E$  menor de 5 unidades, indica que la diferencia entre el estándar y la muestra no es perceptible para el ojo humano. Un valor de  $\Delta E$  superior a 5 unidades significa que la diferencia entre el estándar y la muestra es percibida, mientras más grande sea el valor de  $\Delta E$ , más es la diferencia entre los colores. De 25°C a 200°C no se observa ningún cambio de color, porque los valores de  $\Delta E$  son menores a 5 unidades. El primer cambio de tonalidad más oscura ocurre a 300°C para todas las rocas y a medida que la temperatura aumenta el valor de  $\Delta E$  es mayor (Fig. 3.15). El segundo cambio ocurre a 500°C cuando se elimina la materia orgánica, ocasionando una tonalidad gris y el último cambio es a 600°C donde todas las rocas muestran un color gris oscuro (Fig. 3.13).



**Figura 3.15.** Grafica de la diferencia visual ( $\Delta E$ ) en función del tratamiento térmico, para los cuatro tipos de roca.

**Tabla 3.3.** Valores colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$  y  $\Delta E$ ) para las rocas con diferentes tratamientos térmicos.

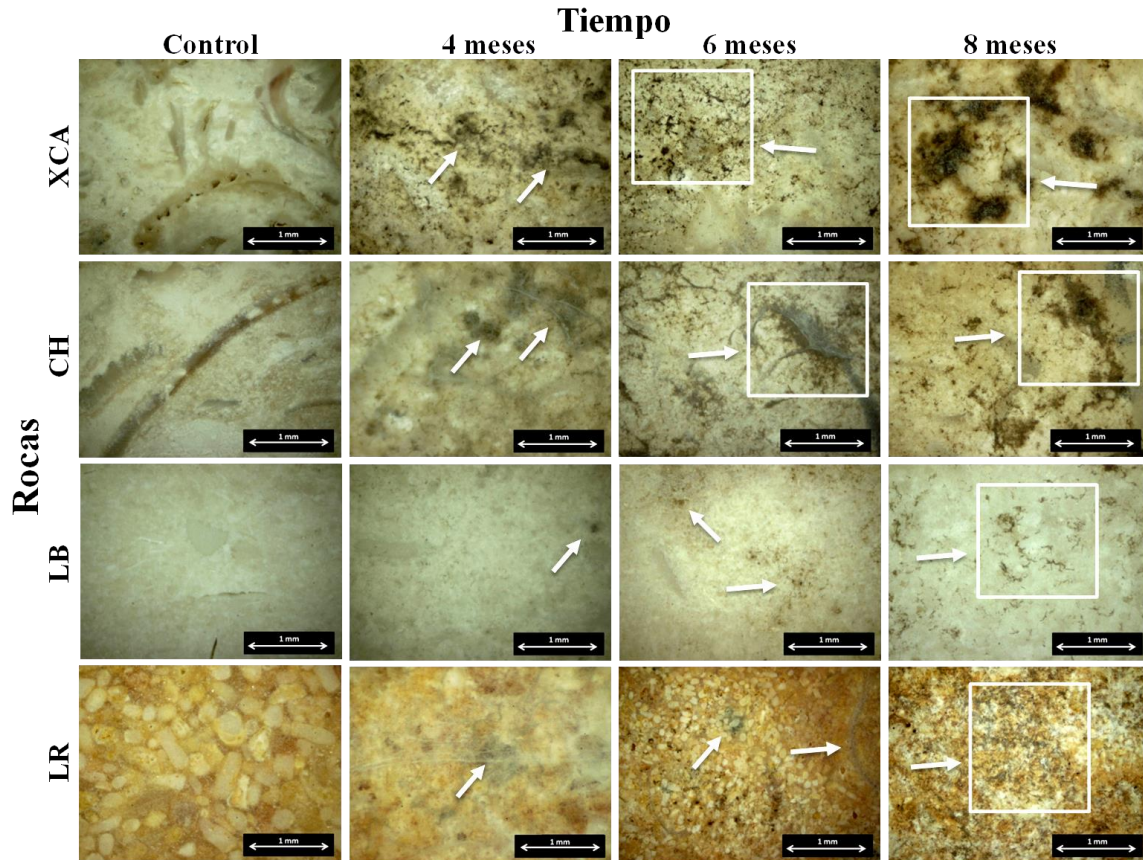
Roca	Temperatura	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^*$	$\Delta E$
XCA	25°C	90.05	3.64	1.08	3.80	16.53	0
	100°C	86.13	5.35	-2.86	6.07	331.87	5.81
	200°C	86.25	5.61	-3.57	6.65	327.53	6.32
	300°C	80.07	5.43	-0.52	5.45	354.53	10.26
	400°C	77.47	3.76	-1.94	4.23	332.71	12.94
	500°C	70.35	3.20	-1.22	3.42	339.13	19.84
	600°C	65.73	1.86	-0.44	1.91	346.69	24.43
CH	25°C	88.05	4.60	0.36	4.61	4.47	0
	100°C	87.33	5.41	-3.85	6.64	324.56	4.35
	200°C	85.70	5.76	-3.72	6.86	327.14	4.85
	300°C	82.37	6.02	-3.28	6.86	331.42	6.89
	400°C	77.10	3.54	-2.7	4.45	322.67	11.42
	500°C	64.20	4.09	-2.09	4.59	332.93	23.98
	600°C	54.69	1.95	-2.87	3.47	304.19	33.62
LB	25°C	87.58	3.59	1.03	3.73	16.01	0
	100°C	87.78	4.60	-0.67	4.65	351.71	1.99
	200°C	85.32	5.61	-2.80	6.27	333.48	4.88
	300°C	81.33	5.58	-1.61	5.81	343.91	7.07
	400°C	81.19	3.42	-2.08	4.00	328.69	7.11
	500°C	73.30	3.60	-2.98	4.67	320.38	14.83
	600°C	68.46	2.30	-2.63	3.49	311.17	19.51
LR	25°C	74.92	17.20	-2.23	17.34	352.61	0
	100°C	71.81	17.39	-2.84	17.62	350.72	3.17
	200°C	71.07	17.41	-4.34	17.94	346.00	4.40
	300°C	62.49	17.67	-6.83	18.94	338.87	13.26
	400°C	62.09	15.46	-5.56	16.43	340.22	13.37
	500°C	61.26	12.26	-4.79	13.16	338.66	14.75
	600°C	60.17	7.65	-3.44	8.39	335.79	17.61

### 3.3.8 Efecto de una colonización fúngica en rocas calizas

#### 3.3.8.1 Microscopia óptica

Para determinar el crecimiento del hongo se inspeccionó mediante un microscopio óptico la superficie de las rocas inoculadas (Fig. 3.16), se puede observar que a los 4 meses de crecimiento del hongo. Los litotipos que contienen una gran cantidad de micelio y esporas de un color verde aceitunado son XCA y CH. En contraste, LB y LR tienen una menor cantidad de micelio e hifas (delgadas e incoloras). A los 6 meses de crecimiento en XCA y CH, se observa una colonización en toda la superficie de las rocas con una biopelícula filamentosa con esporas, que cubre todas sus caras (Fig. 3.16). En cambio, en LB y LR se observan algunas hifas y esporas en la superficie de las rocas, pero en pequeñas zonas. A los 8 meses en los cupones de XCA y CH, se pueden distinguir zonas oscuras en la

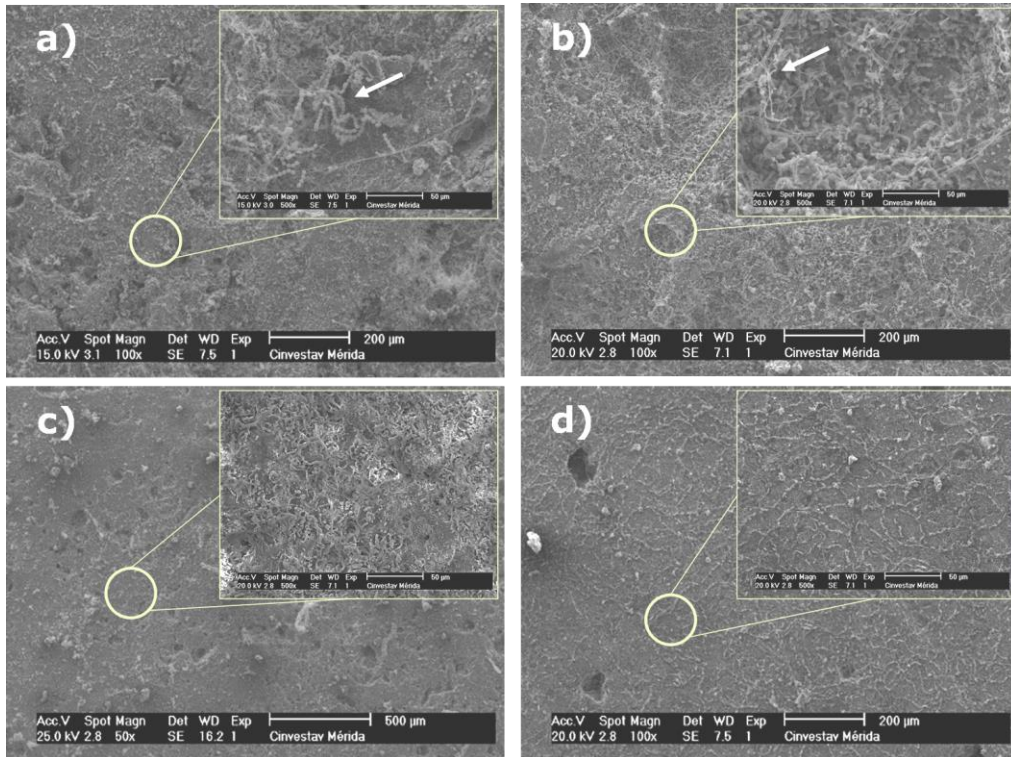
superficie por la gran cantidad de micelio y esporas. En contraste, LB y LR tienen un escaso micelio y esporas en forma de pequeños puntos negros en la superficie (Fig. 3.16).



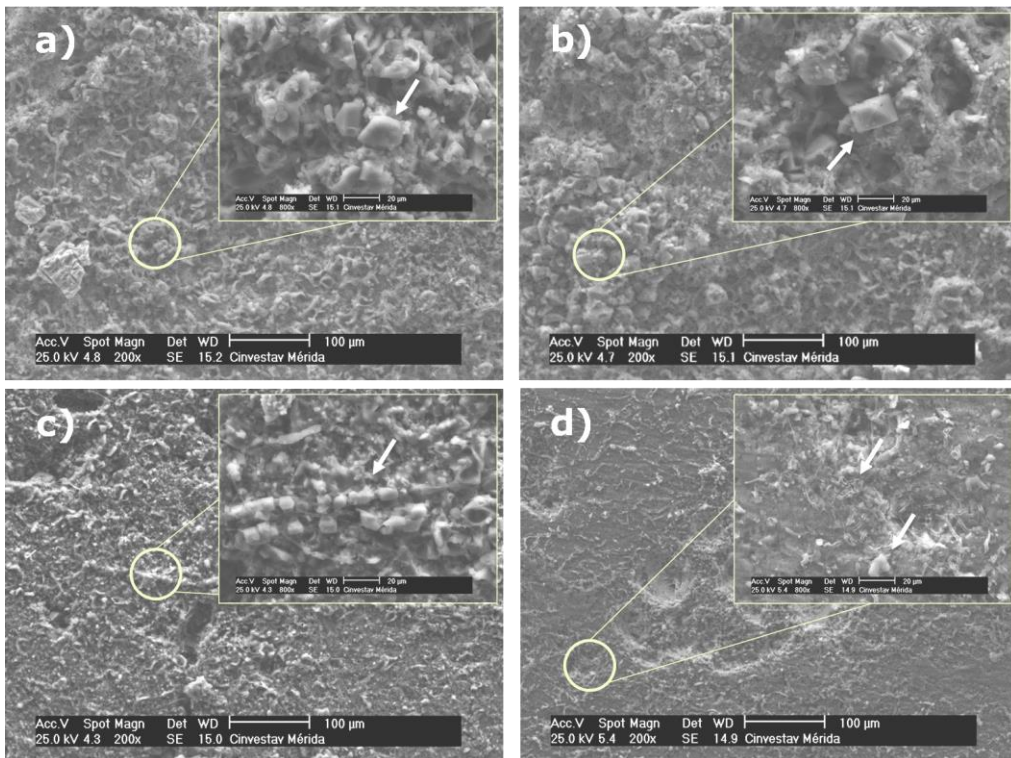
**Figura 3.16.** Imágenes del microscopio óptico (3X), en los cuatro tipos de roca con diferentes periodos de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum*.

### 3.3.8.2 Microscopio electrónico de barrido

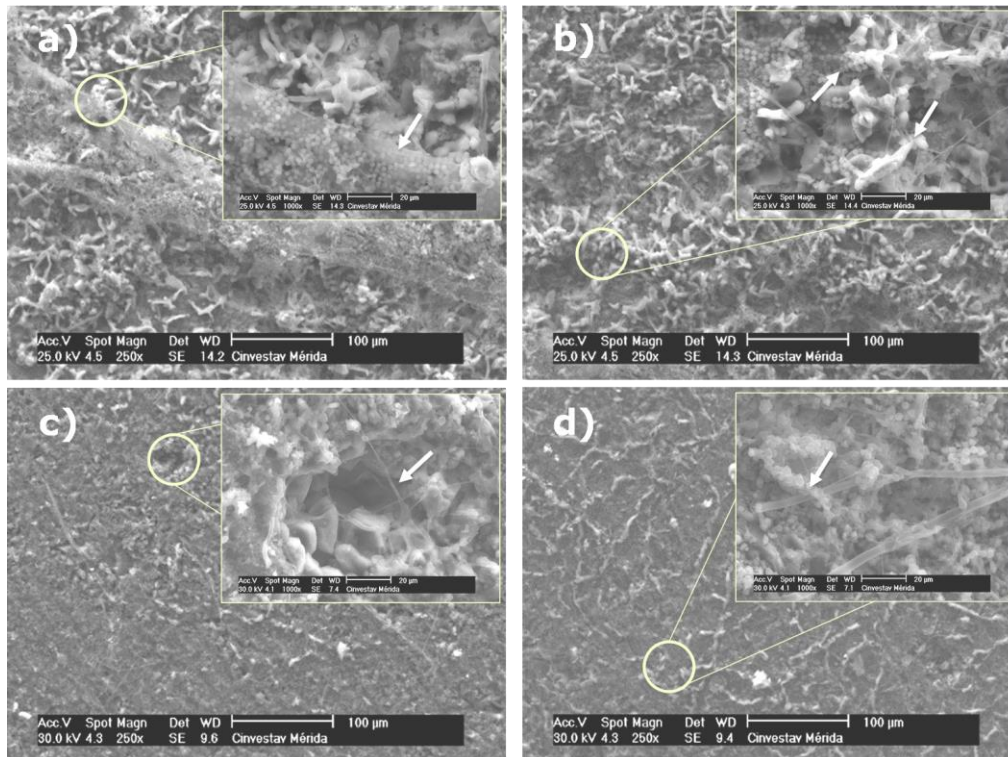
Se inspeccionó por SEM, la superficie de las rocas, antes y después de la inoculación del hongo. A los 4 meses de crecimiento del hongo muestran una textura filamentosa con los conidióforos fáilides y conidios ramificados en toda la superficie (Fig. 3.17a y 3.17b), el volumen de la biopelícula es aproximadamente 100-120  $\mu\text{m}$ . En la superficie de las rocas XCA y CH se observa una gran cantidad de micelio en todas las caras, a diferencia de LB y LR que mostraron un micelio muy delgado (Fig. 3.17c y 3.17d). A los 6 meses de crecimiento del hongo en XCA y CH, se detectaron la presencia de cristales de oxalato de calcio (bipiramidal con tamaño de 20  $\mu\text{m}$ ), que corresponden a la weddellita (Fig. 3.18a y 3.18b) [73, 74]. En contraste, LB y LR solo se detecta una gran cantidad de esporas y micelio, con la presencia de pequeños cristales de oxalatos (Fig. 3.18c y 3.18d). A los 8 meses, XCA y CH presentan una mayor susceptibilidad al biodeterioro, están cubiertas por completo en toda su superficie de micelio, esporas y oxalatos (whewellita y weddellita) (Fig. 3.19a y 3.19b) [73, 74]. En cambio, LB y LR tienen una menor cantidad de micelio y oxalatos (Fig. 3.19c y 3.19d), debido a su baja porosidad.



**Figura 3.17.** Imágenes de SEM de la superficie de las rocas con 4 meses de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum*: a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR.



**Figura 3.18.** Imágenes de SEM de la superficie de las rocas con 6 meses de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum*: a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR.



**Figura 3.19.** Imágenes de SEM de la superficie de las rocas con 8 meses de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum*: a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR.

Con la finalidad de estudiar la profundidad de penetración de las hifas y obtener información acerca de la evolución del daño en la microestructura hacia el interior de la roca, los cupones se cortaron (con una cortadora con un disco de diamante) eligiendo una superficie arbitraria definida como la parte superior horizontal. Con este procedimiento se eliminó la capa superficial del cupón de roca, revelando una nueva superficie situada a una distancia de penetración ( $\xi$ ) la cual fue analizada por SEM. Los resultados de los cortes se presentan como un conjunto de imágenes de las capas internas para todas las rocas a varias distancias de penetración  $\xi$  ( $\xi = 0$ , siendo la superficie superior original), con los diferentes periodos de crecimiento de 4, 6 y 8 meses del hongo.

Para la roca CH, con un crecimiento de 4 meses del hongo las hifas forman una película delgada, la cual está adherida a los granos de la roca como se observa a  $\xi = 2$  mm (Fig. 3.20). A una distancia de penetración  $\xi = 4$  mm las hifas tienen pequeños granos de roca adheridos a sus paredes celulares. A mayor distancia a  $\xi = 6$  mm y 8 mm las hifas son hilos muy delgados que rodean los cristales rectangulares. A los 6 meses de crecimiento de la cepa fúngica, se observan hifas abultadas a  $\xi = 2$  mm y 4 mm (Fig. 3.21). A  $\xi = 6$  mm, el micelio del hongo rodea los granos de la roca y en la última distancia de penetración  $\xi = 8$  mm, la imagen muestra al micelio con cristales de oxalato. Finalmente, con un periodo de crecimiento de 8 meses del hongo, en los poros cercanos a la superficie a la distancia de penetración de  $\xi = 2$  mm y 4 mm, se observa el micelio con cristales de oxalatos (Fig.



3.22). A mayor penetración a  $\xi = 6$  mm y 8 mm, las hifas en forma filamentosa se unen entre sí, contienen cuerpos fructíferos, esporas maduras y biominerales (oxalatos).

En la muestra LR en un periodo de crecimiento de 4 y 6 meses del hongo (Fig. 3.23 y 3.24) se observa la presencia de hifas en forma de filamentos delgados solamente en los poros de la roca, en todas las distancias de penetración. A los 8 meses de crecimiento, las hifas son más voluminosas en todas las distancias de penetración (Fig. 3.25). En el apéndice se pueden observar las imágenes de los cortes para las muestras XCA y LB que muestran el mismo comportamiento a las rocas CH y LR, respectivamente.

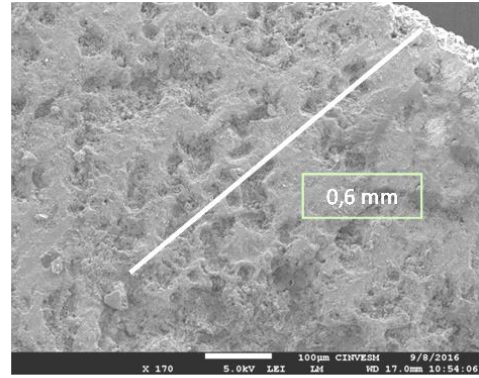
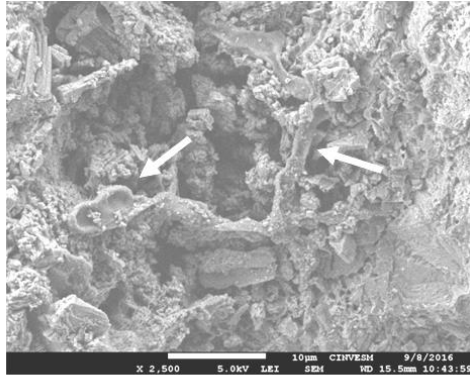
En la Tabla 3.4 se presenta el promedio (de cuatro mediciones en diferentes sitios) de la penetración del micelio del hongo en los cuatro tipos de roca con los diferentes periodos de crecimiento, y se detecta que hay una mayor penetración de las hifas en las rocas con baja porosidad LB y LR. Estos resultados son opuestos a los observados por microscopia óptica y difracción de rayos X (que son técnicas de análisis de la superficie exterior), y mostraron que presentaron un mayor crecimiento de micelio en las rocas más porosas XCA y CH. Sin embargo, las imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración mostraron que en las rocas porosas XCA y CH hay un mayor deterioro debido a la presencia de cristales de oxalato adheridos a las hifas del hongo. A diferencia en las rocas LB y LR solo se detectaron hifas muy delgadas en los poros de la roca. Se ha encontrado que los hongos son capaces de penetrar de 4 a 9 mm, a través de grietas y microfisuras de las piedras, después de 6 meses de cultivo [75].

**Tabla 3.4.** Distancia de penetración del micelio del hongo *Penicillium oxalicum* en los cupones de roca obtenidos en cortes internos a través de imágenes de SEM.

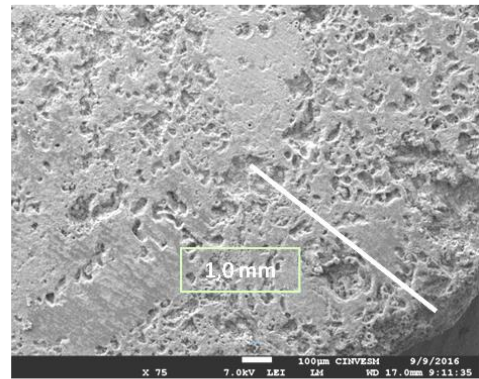
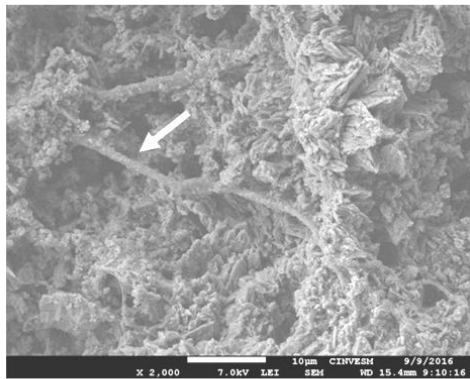
Meses	XCA	CH	LB	LR
4	1.30 ± 0.52 mm	0.72 ± 0.41 mm	1.35 ± 0.93 mm	1.90 ± 0.60 mm
6	1.60 ± 0.70 mm	0.62 ± 0.48 mm	2.47 ± 0.97 mm	1.22 ± 0.25 mm
8	1.00 ± 0.40 mm	1.75 ± 0.86 mm	1.50 ± 0.82 mm	1.00 ± 0.87 mm

CH  
4 Meses

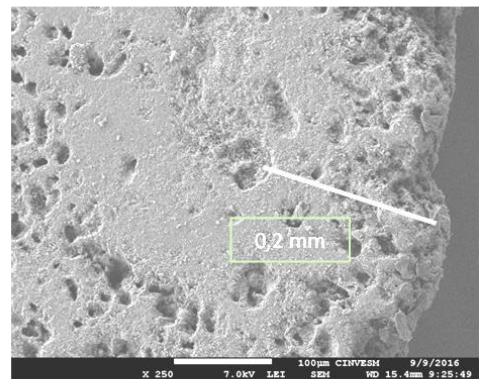
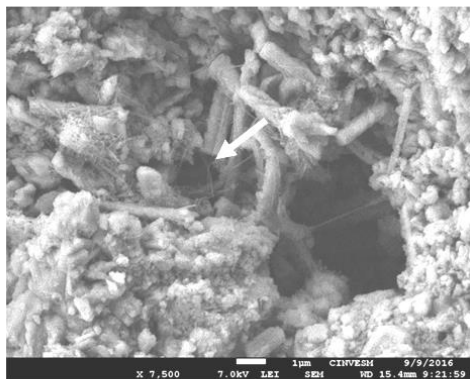
$\xi = 2 \text{ mm}$



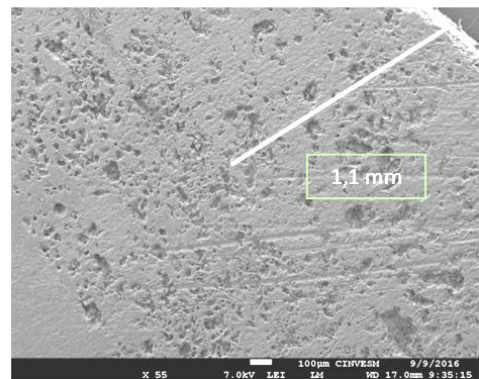
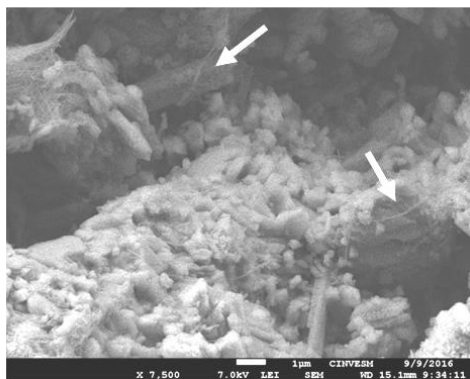
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



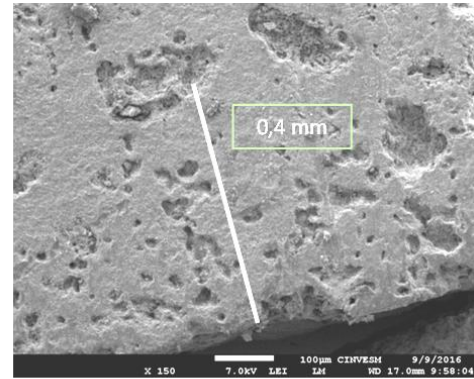
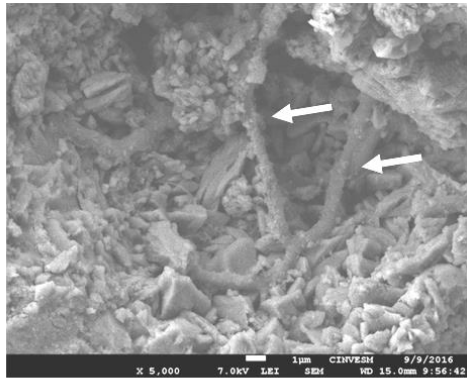
$\xi = 8 \text{ mm}$



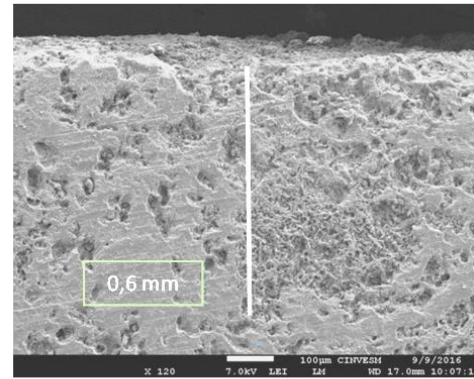
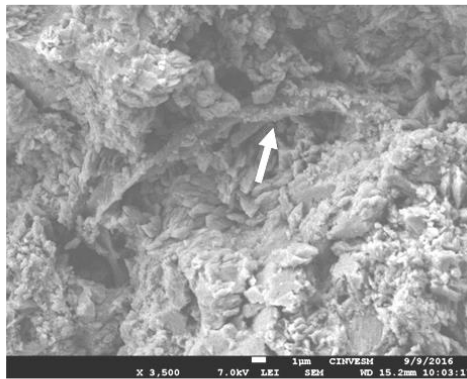
**Figura 3.20.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca CH con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 4 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

CH  
6 Meses

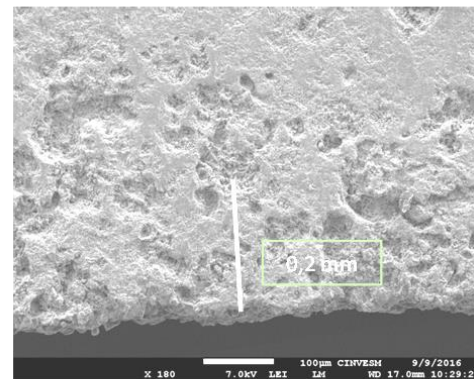
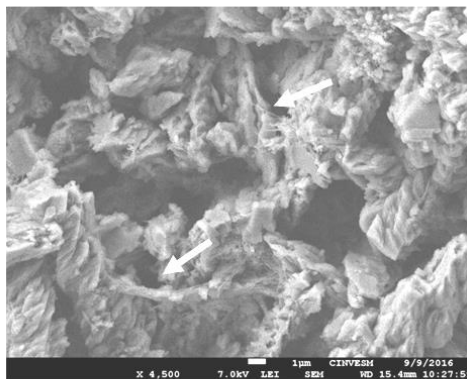
$\xi = 2 \text{ mm}$



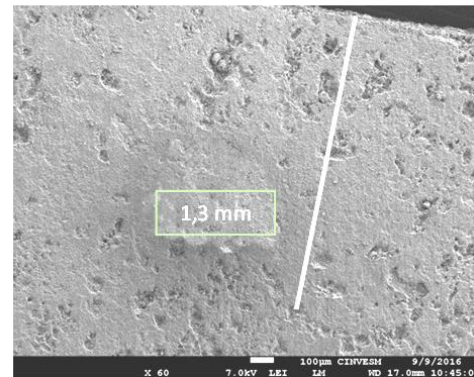
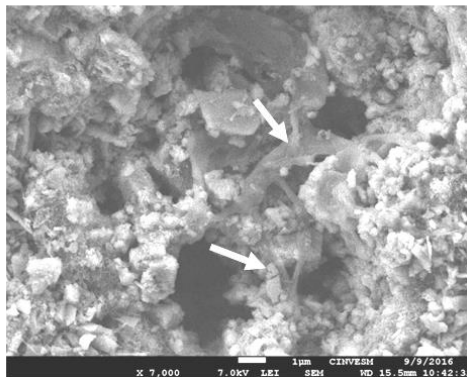
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



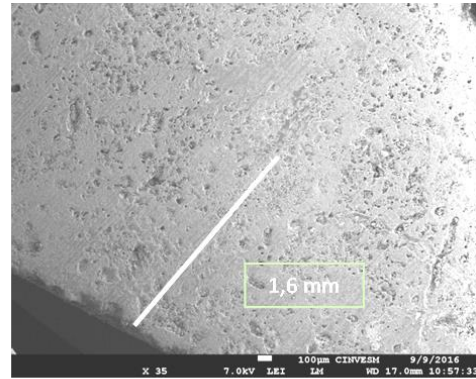
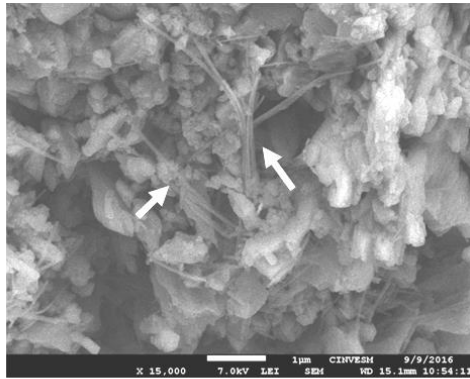
$\xi = 8 \text{ mm}$



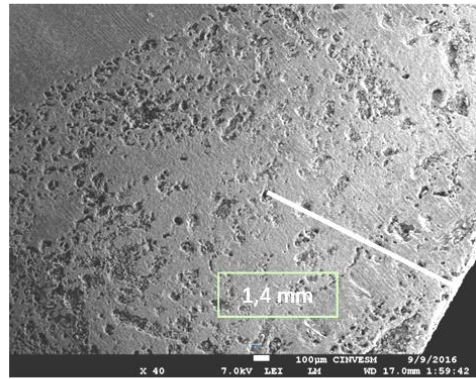
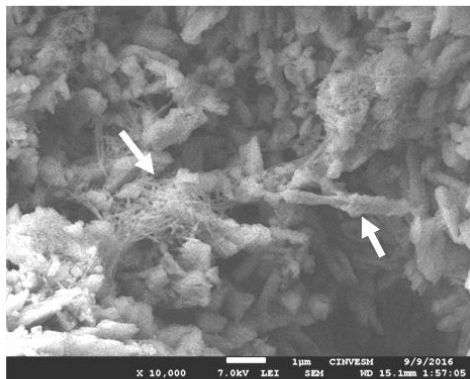
**Figura 3.21.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca CH con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 6 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

CH  
8 Meses

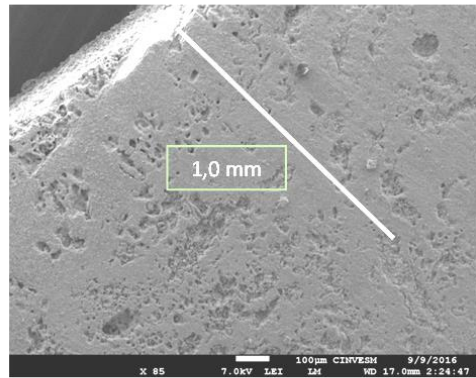
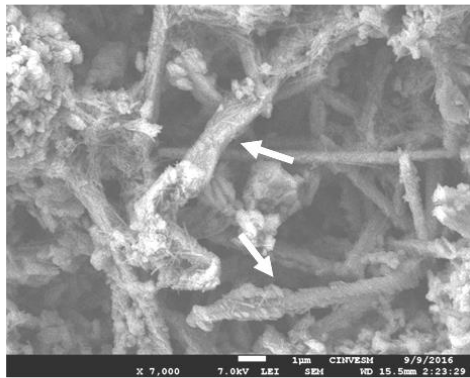
$\xi = 2 \text{ mm}$



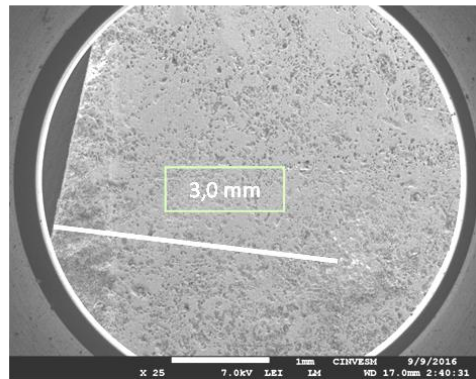
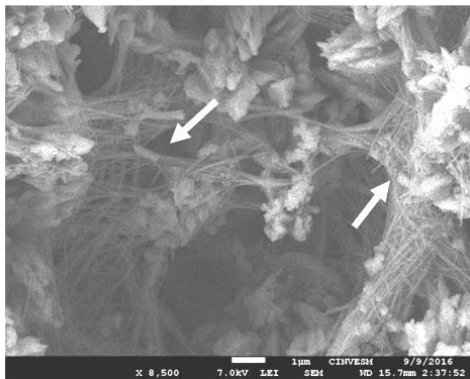
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



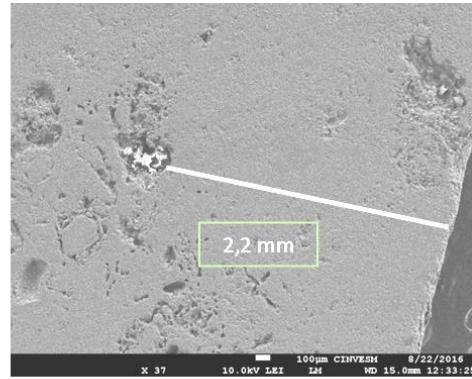
$\xi = 8 \text{ mm}$



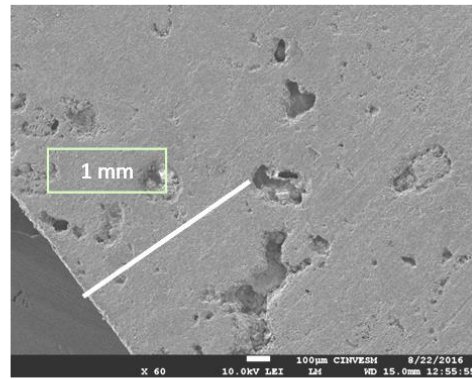
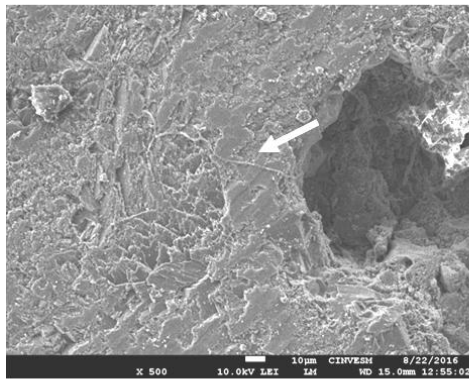
**Figura 3.22.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca CH con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 8 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

LR  
4 Meses

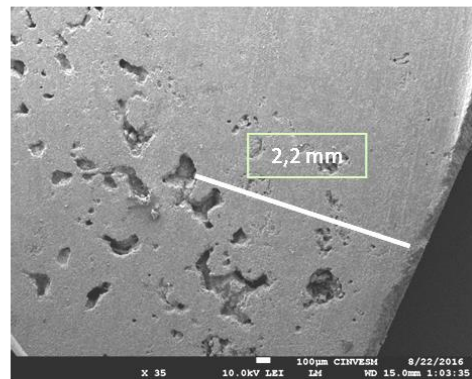
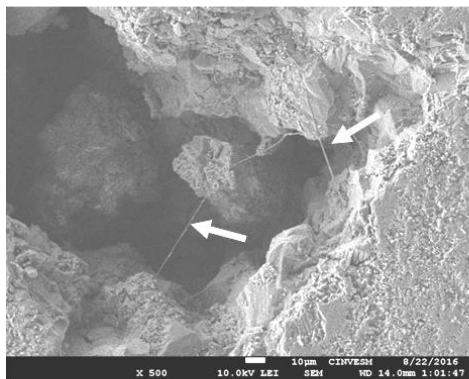
$\xi = 2 \text{ mm}$



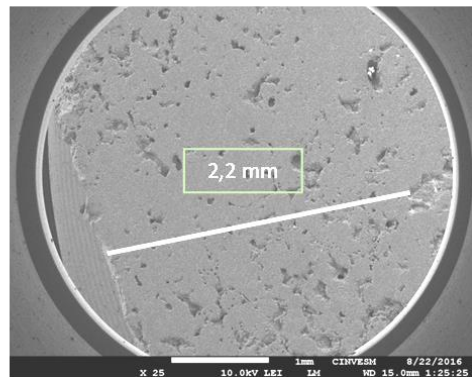
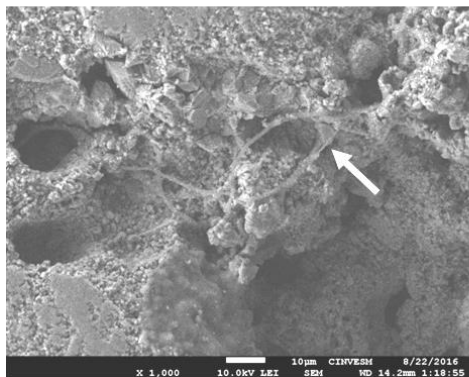
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



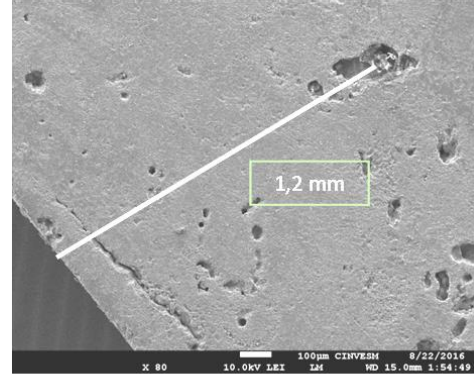
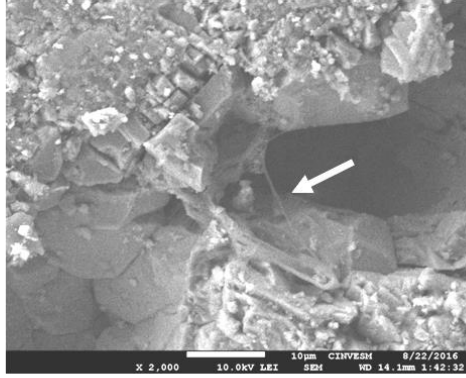
$\xi = 8 \text{ mm}$



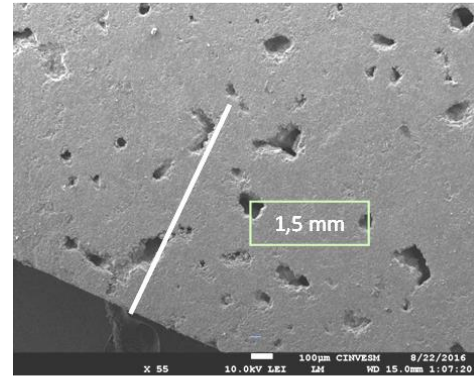
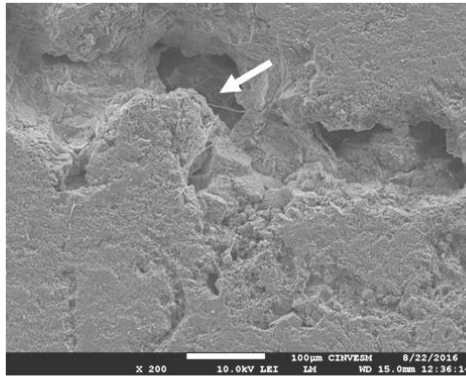
**Figura 3.23.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca LR con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 4 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

LR  
6 Meses

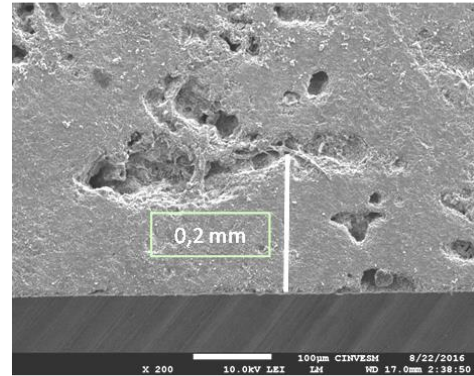
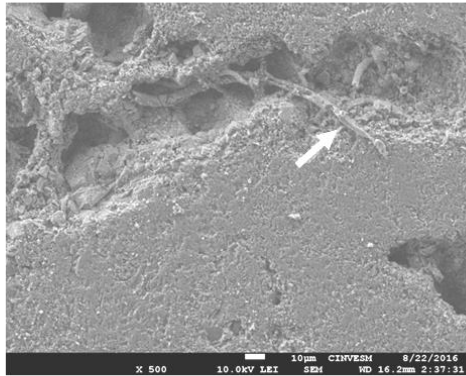
$\xi = 2 \text{ mm}$



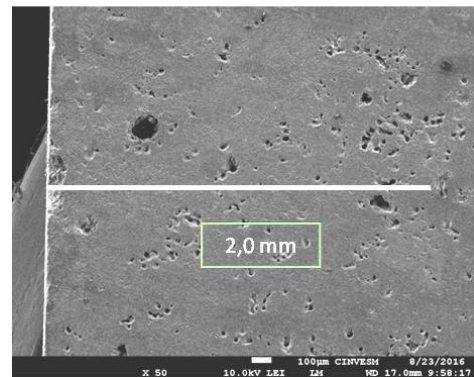
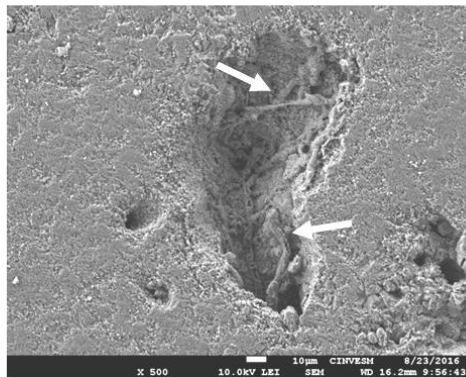
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



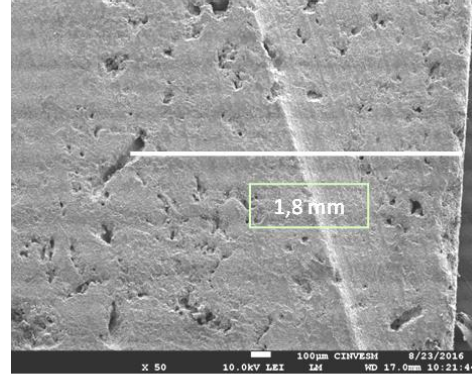
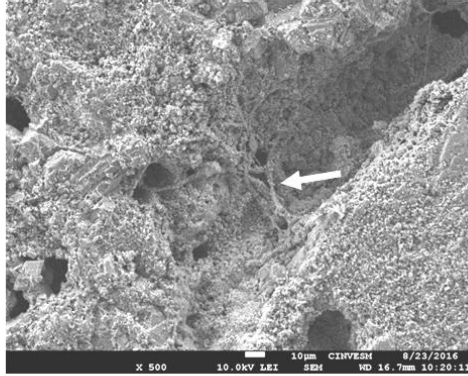
$\xi = 8 \text{ mm}$



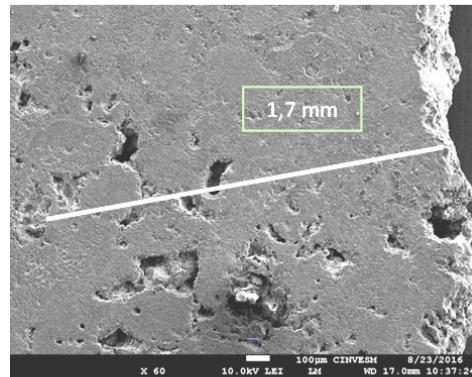
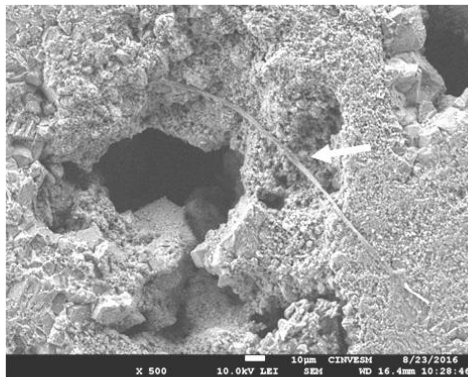
**Figura 3.24.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca LR con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 6 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

LR  
8 Meses

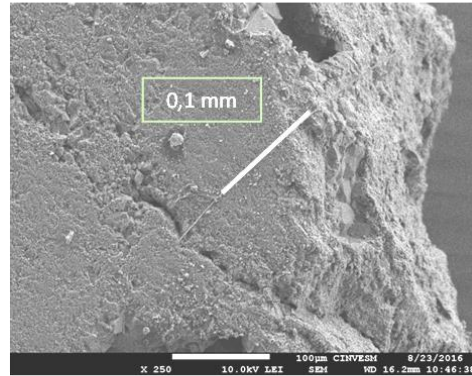
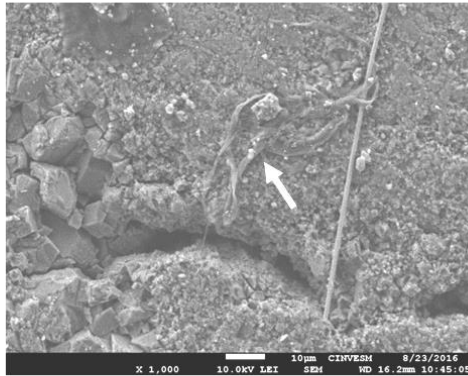
$\xi = 2 \text{ mm}$



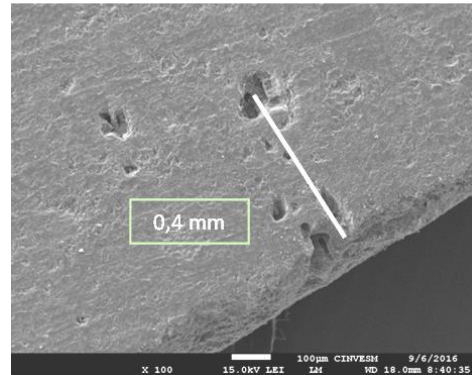
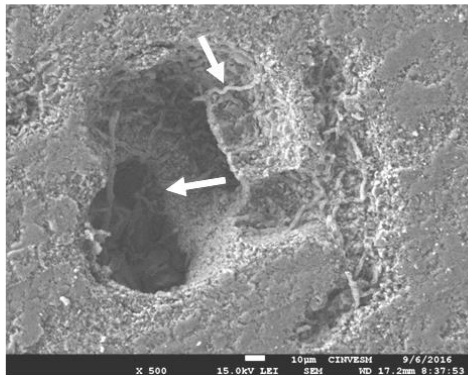
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



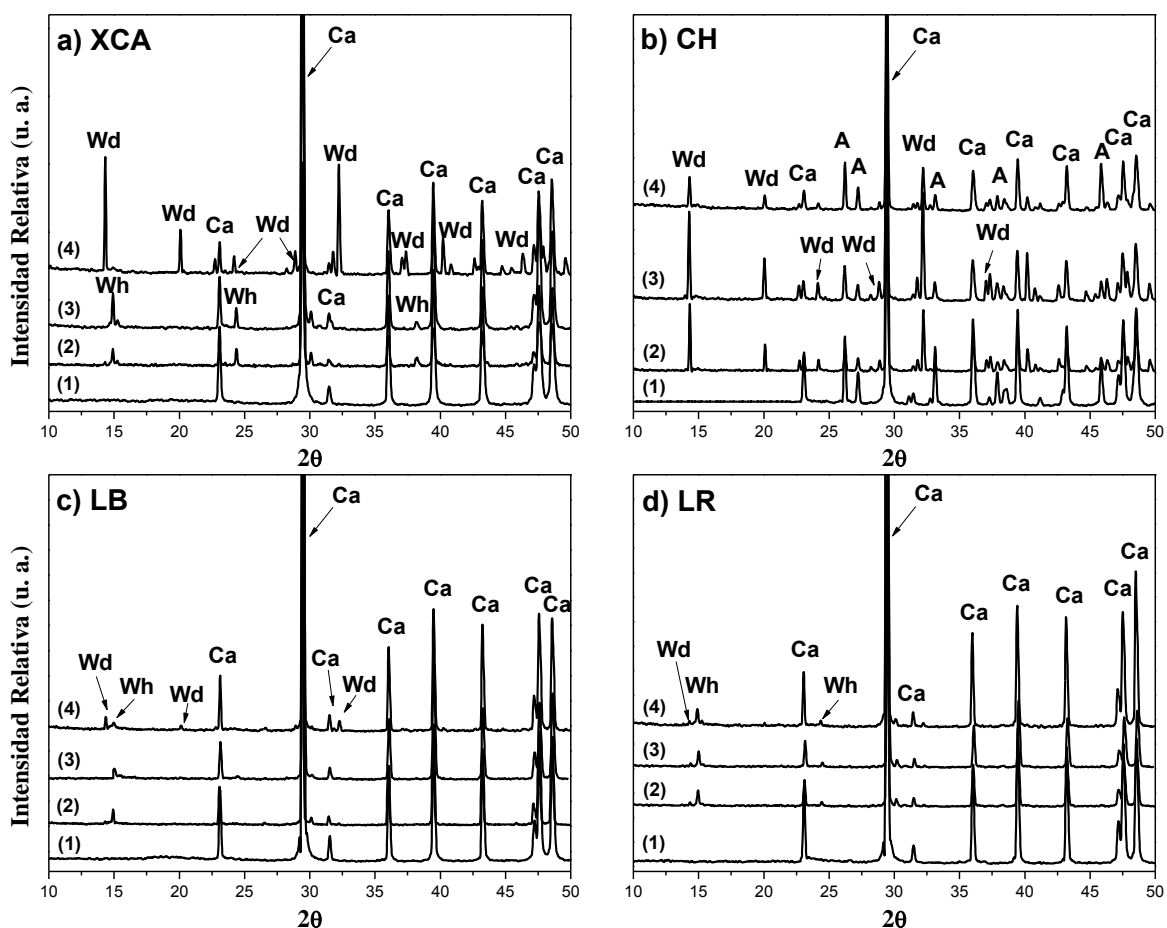
$\xi = 8 \text{ mm}$



**Figura 3.25.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca LR con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 8 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

### 3.3.9 Efecto de una colonización fúngica en la composición mineralógica de las rocas calizas

Los diferentes tipos de rocas fueron analizados por DRX antes y después de la inoculación, con la finalidad de caracterizar los cambios de composición relacionados con la interacción del hongo con las rocas (Figura 3.26). La composición mineralógica de las rocas antes de la interacción con el hongo, consiste principalmente en polimorfos de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ , tales como calcita (C) y aragonita (A) como se observan en los difractogramas (1) de la Figura 3.26. Después de inocular los cupones pétreos se obtiene principalmente calcita con pequeñas cantidades de oxalatos de calcio: el monohidratado  $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , conocido como whewellita (Wh) y el dihidratado weddellite (Wd).



**Figura 3.26.** Difractogramas de las rocas antes y después de la inoculación del hongo: a) XCA; b) CH; c) LB y d) LR. Los cuatro difractogramas en cada panel corresponden a: (1) roca natural, los siguientes corresponden a las rocas con diferentes periodos de crecimiento del hongo: (2) 4 meses, (3) 6 meses y (4) 8 meses. Las fases de los materiales observados fueron: calcita (Ca), whewellita (Wh), weddellita (Wd) y aragonita (A). Los patrones de referencia corresponde a ICDD: No 05-0586, No 20-0231, No 17-0541, No 41-1475, respectivamente.



---

---

En la Figura 3.26, los difractogramas (2), después de 4 meses de crecimiento con *Penicillium oxalicum*, se observa la calcita y whewellita, excepto para la muestra CH, donde se detectó una gran cantidad de weddellita. En los difractogramas (3), corresponden a los cupones con un periodo de crecimiento de la cepa fúngica de seis meses, hay una mayor cantidad de oxalatos en las rocas XCA y CH, a diferencia de las rocas LB y LR donde la proporción de los oxalatos permanece constante con respecto a la de cuatro meses de crecimiento (Fig. 3.26). Finalmente, a los 8 meses de crecimiento los patrones de rayos X (4), muestra la presencia de los dos oxalatos de calcio (whewellita y weddellita) en los cupones de LB y LR, en cambio para XCA y CH solo hay la presencia de la weddellita (Fig. 3.26). Frecuentemente, los depósitos de oxalatos de calcio se encuentran en costras tomadas de monumentos históricos, y en muchos casos su presencia está asociada con la actividad de la erosión y la disolución de la roca [3, 76]. Los oxalatos se forman a través de metabolismos producto de la reacción de ácidos orgánicos que secreta el hongo en sus paredes celulares y otras superficies externas con los cationes de la roca [23, 25]. Este tipo de interacciones entre los hongos y las rocas son de importancia para la estabilización de los minerales y puede resultar en la formación de micro-tejidos biogénicos en los sustratos pétreos [77].

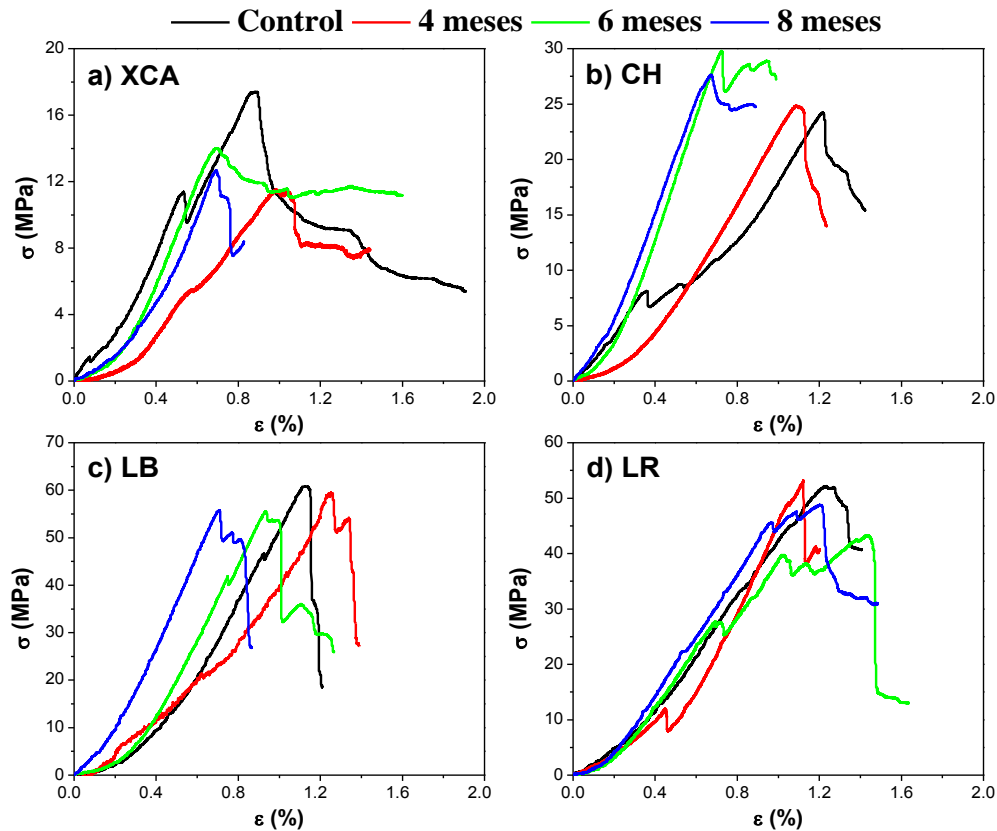
Los oxalatos de calcio se pueden considerar que se forman en un equilibrio metaestable y la única evolución diagenética sub-espontánea de oxalato de calcio es una posible transformación de weddellita a whewellita por deshidratación [78, 79]. Pero este proceso no ocurre en este caso, ya que las condiciones para el desarrollo de las cepas fúngicas eran las óptimas para su crecimiento en el laboratorio. En el apéndice, se puede observar un análisis semicuantitativo de los espectros de difracción de rayos X, ilustrando una mayor formación de oxalatos en las rocas XCA y CH.

### **3.3.10 Efecto de una colonización fúngica en las propiedades de compresión**

Las curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) representativas de los resultados de las diez repeticiones de los ensayos de compresión con los diferentes periodos de crecimiento del hongo de las cuatro rocas se muestran en la Figura 3.27. Se analizaron los valores de la resistencia a la compresión ( $\sigma_{\max}$ ), su deformación al esfuerzo máximo ( $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ ), la deformación máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) y el módulo de elasticidad (E) de cada una de las muestras. En la Figura 3.28, se presentan los valores promedio y la desviación estándar de la compresión con los diferentes tiempos de crecimiento de la cepa fúngica.

Las rocas LB y LR mostraron una mayor resistencia mecánica ( $\sigma_{\max}$ ) y este valor de la resistencia tiene una tendencia decreciente con los periodos de mayor tiempo de exposición con el hongo (Fig. 3.28a), debido al debilitamiento de la superficie de la roca, producto de los procesos químicos del hongo como la acidólisis, quelación y redox que puede

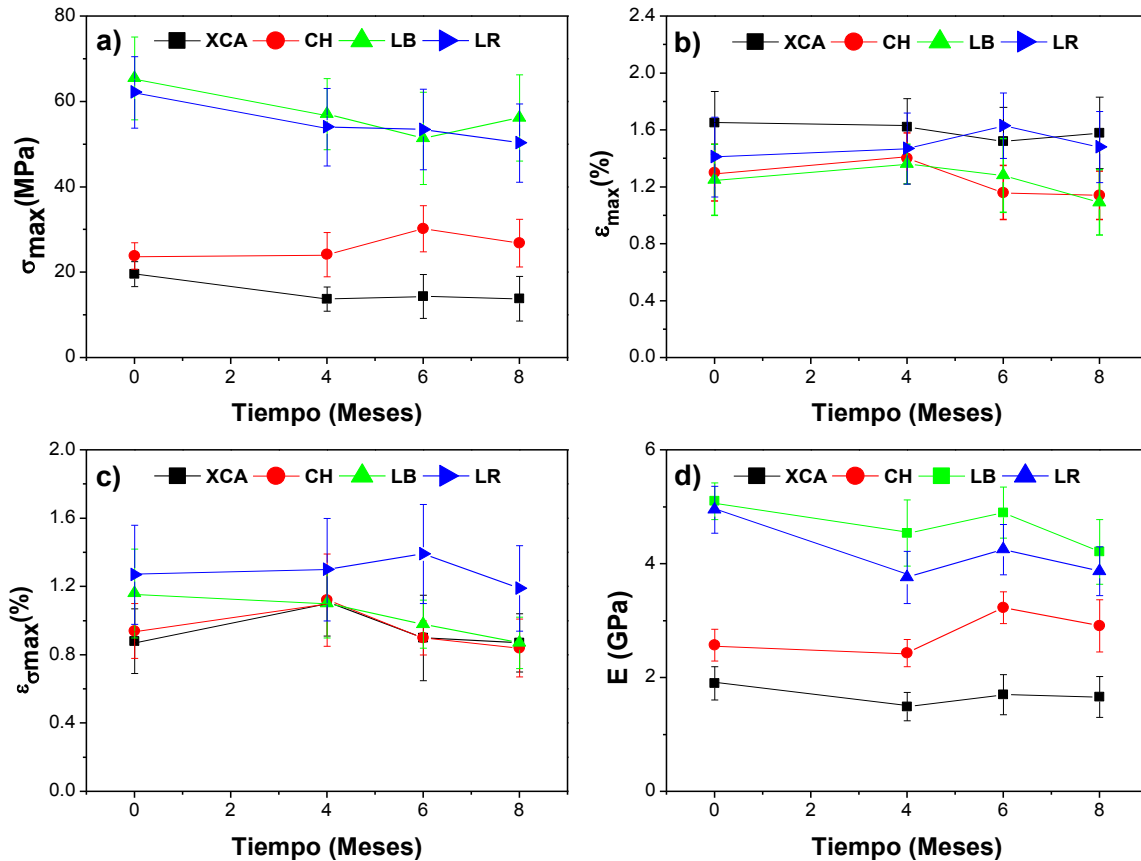
solubilizar minerales y compuestos metálicos de hierro y aluminio [80], y físicos por el crecimiento y la penetración de las hifas del hongo hacia el interior de los litotipos [81].



**Figura 3.27.** Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) representativas de las pruebas de compresión para las rocas a los diferentes periodos de exposición al hongo *Penicillium oxalicum*. a) XCA, b) CH, c) LB y d) LR.

Las rocas de mayor porosidad que son XCA y CH, mostraron valores de resistencia menores en todos los periodos de crecimiento del hongo. Sin embargo, para la roca CH este valor de resistencia se mantuvo constante en todos los periodos y los valores de resistencia para XCA mostraron una ligera tendencia decreciente. Estos resultados pueden ser consecuencia de una recalificación en el interior de estas dos rocas por el hongo. El ataque fúngico sobre rocas carbonatadas (dolomías y calizas) pueden dar lugar a una diagénesis microbiana significativa de estos sustratos a la formación de biominerales como carbonatos (calcita, aragonita o dolomita), oxalatos (weddellita, whewellita o glushinskita), y puede generar el proceso de micritización, alrededor de los granos esqueléticos produciendo microperforaciones que son luego rellenadas de micrita, favoreciendo la permeabilidad de la roca [82, 83]. Etapas avanzadas de diagénesis se caracterizaron por la disolución y el reemplazo de los minerales originales por nuevos sustratos (biominerales) producidos por los hongos [84]. Con relación a la deformación máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) y la deformación al esfuerzo máximo ( $\epsilon_{\sigma_{\max}}$ ), los valores obtenidos para ambos en los periodos de crecimiento del hongo fueron similares en todas las rocas calizas, con ninguna tendencia significativa como se

observa en las Figuras 3.28b y 3.28c. Los valores obtenidos de  $\epsilon_{\sigma_{max}}$  en todas las rocas son inferiores a los valores obtenidos para  $\epsilon_{max}$ , que indica que la tenacidad se conserva en las cuatro muestras. El módulo de elasticidad (E), es mayor para las rocas con menor porosidad LR y LB, y disminuyen ligeramente en función del periodo de exposición con el hongo (Fig. 3.28d). Para el caso de las rocas con una mayor porosidad XCA y CH presentan valores menores de E, que se mantienen constantes después de los periodos exposición.

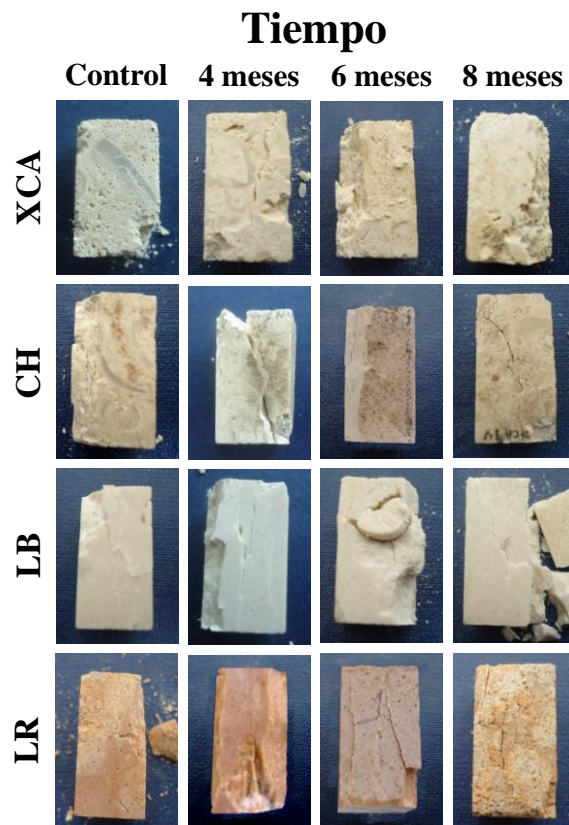


**Figura 3.28.** Propiedades mecánicas de las rocas calizas con su correspondiente: a) resistencia a la compresión ( $\sigma_{max}$ ), b) deformación al esfuerzo máximo ( $\epsilon_{\sigma_{max}}$ ), c) deformación máxima ( $\epsilon_{max}$ ) y d) módulo de elasticidad (E) a distintos periodos de exposición al hongo *Penicillium oxalicum*.

Estos resultados muestran una buena correlación con los resultados de la sección 3.3.4, confirmando que las rocas tipo laja LB y LR tiene una mayor resistencia, sin embargo, son susceptibles al ataque de un hongo, ocasionado una disminución en sus resistencias. En cambio XCA y CH tienen una resistencia menor con una mayor porosidad (sección 3.3.4). Los valores obtenidos de la compresión muestran una ligera disminución en las propiedades mecánicas, esto puede indicar una recalificación de la roca por parte del hongo. Las imágenes SEM en XCA y CH mostraron una mayor colonización en el interior de las rocas, con la presencia de una gran cantidad de cristales de oxalatos que puede ocasionar una micritización y generar microfisuras con el tiempo.

Los resultados obtenidos en estas pruebas de compresión en las rocas, se observan una disminución ligera en  $E$  y  $\sigma_{max}$  por efecto de la actividad fúngica, debido a que esta prueba es volumétrica y no superficial. Para poder detectar un efecto mayor es necesario exponer las rocas en un tiempo más largo (1 a 3 años).|

En la Figura 3.29, nos indica el comportamiento de las muestras a los diferentes periodos de exposición al hongo, y las fracturas representativas en las pruebas de compresión. En general, LB y LR en el control, mostraron una sola grieta a lo largo de la dirección de carga (vertical) o ligeramente inclinada, lo que indica un fallo por las tensiones normales y se encuentran típicamente en materiales frágiles (Fig. 3.29). En cambio, CH y XCA en el control, presentaron una fractura con un ángulo de inclinación, con la dirección de carga (vertical), lo que indica la influencia de las tensiones de cizallamiento en el modo de fallo (Fig. 3.29). A los 4 meses de exposición con el hongo en XCA y CH, el modo de fallo muestra una inclinación en la fractura con un desprendimiento de material cercanas a las superficies (Fig. 3.29). En periodos de exposición largos (6-8 meses) el desprendimiento de material es mayor indicando un mayor deterioro en las rocas XCA y CH. Para las rocas LB y LR con 4 meses de exposición se observa el mismo fallo que en las rocas control (Fig. 3.29). A mayor tiempo de exposición (6 y 8 meses) se observa un mayor desprendimiento de material indicando que el hongo ha colonizado zonas cercanas a su superficie.



**Figura 3.29.** Fotografías mostrando el modo de fallas de las probetas de los cuatro tipos de roca, en las pruebas de compresión a los diferentes periodos de exposición al hongo.

---

---

### 3.4 Conclusiones

Se analizó el efecto del gradiente térmico y la colonización fúngica sobre las propiedades físicas y químicas de cuatro litotipos calcáreos naturales del estado de Yucatán. La composición mineralógica indican que están conformadas principalmente de carbonato de calcio (98%) y trazas de dipingita, sulfato de calcio, anatasa, óxidos de hierro, feldespatos y arcillas. La petrografía indica que las de alta porosidad (XCA y CH) están constituidas por bioclastos embebidos en una matriz bioesparítica y biomicrítica. Las otras dos rocas de baja porosidad (LB y LR) son de tipo pelsparita. Los valores del porcentaje de absorción de agua indican que están directamente relacionadas con la porosidad efectiva de cada roca.

El estudio de compresión en función de los tratamientos térmicos, permitió clasificarlas con relación a la compresión uniaxial en dos grupos, de acuerdo a los promedios del esfuerzo máximo. El primer grupo formado por rocas de baja porosidad (LB y LR) mostraron una resistencia media a la compresión, aunque frágiles (cuando pasan el límite de resistencia se rompen), además tienen valores altos en el módulo elástico (E), y estos valores se mantienen constantes con el aumento de la temperatura. Por el contrario, el segundo grupo formado por rocas de alta porosidad (XCA y CH), se clasifican como rocas de resistencia muy baja, con valores bajos de E y con el aumento de temperatura estos valores muestran una tendencia decreciente. Estos comportamientos mecánicos están fuertemente relacionados con los cambios que surgen con la porosidad, densidad y mineralogía de las rocas, como se observa un cambio en sus propiedades en LR, debido a la transformación de la goethita a la hematita a 260°C.

Con relación a los estudios de las propiedades ópticas en las rocas cuando se aplica un tratamiento térmico mostraron que los porcentajes de reflectancia decaen de un 10 a 40%, por el cambio de coloración (oscurecimiento) debido al aumento de la temperatura. En todos los litotipos no se observaron bandas de absorción debido a que están constituidas por carbonatos, excepto la LR que presentó bandas de absorción definidas (análisis Kubelka-Munk), que se desplazan a valores de longitud de onda mayores con el aumento de la temperatura debido a la transformación de goethita a hematita. Por último, la variación del color (CIELAB) mostró un cambio significativo a temperaturas mayores de 300°C como señala los valores de  $\Delta E$ , las rocas empiezan a tener una coloración oscura y por consiguiente el valor de  $L^*$  disminuye al aumentar la temperatura.

Cuando las rocas son sometidas a una exposición de la cepa fúngica (*Penicillium oxalicum*) a diferentes periodos de crecimiento, el comportamiento en las propiedades de compresión están relacionadas a la densidad y la porosidad, de tal manera que las rocas LB y LR presentan una resistencia media a la compresión, aunque son susceptibles a un biodeterioro por efecto de la cepa fúngica originando una ligera disminución en sus propiedades mecánicas a periodos más largos de exposición. Por otro lado, las rocas porosas (XCA y CH) tienen una resistencia muy baja, hay una pequeña tendencia decreciente, que evidenció

---

---

una recalcificación (micritización) por parte de la actividad fúngica, que con el paso del tiempo puede provocar un cambio en el interior de las rocas, que puede alterar su matriz por completo induciendo la formación de fisuras.

Este fenómeno se observó claramente dado que se detectó la formación de oxalatos de calcio (whewellita y weddellita) por DRX producto de la interacción de los ácidos orgánicos que secreta el hongo con la roca y que aumenta a mayor exposición con la cepa fúngica. Por otro lado, por SEM reveló que en las rocas de baja porosidad presentaron menor cantidad de hifas en forma de filamentos delgados aunque su penetración fue mayor; en cambio para las rocas de mayor porosidad presentaron una mayor cantidad de micelio y de cristales de oxalatos de calcio en el interior de la roca.

---

---

### 3.5 Referencias

- [1] Cabadas H.V., Solleiro E., Sedov S., Pi T. y Alcalá J.R. (2010). *The complex genesis of red soils in Peninsula de Yucatán, México: Mineralogical, micromorphological and geochemical proxies*. Eurasian Soil Science, 13: 1439–1457.
- [2] Kilic Ö. (2006). *The influence of high temperatures on limestone P-wave velocity and Schmidt hammer strength*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 43: 980–986.
- [3] Kumar R. and Kumar A.V. (1999). *Biodeterioration of stone in tropical environments*. An overview, in Research in Conservation Series. The Getty Conservation Institute, USA.
- [4] Yavuz H., Demirdag S. and Caran S. (2010). *Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 47:94–103.
- [5] Brotóns V., Tomás R., Ivorra S. and Alarcón J.C. (2013). *Temperature influence on the physical and mechanical properties of a porous rock: San Julian's calcarenite*. Engineering Geology, 167: 117–127.
- [6] Jansen D.P., Carlson S.R., Young R.P. and Hutchins D.A. (1993). *Ultrasonic-imaging and acoustic-emission monitoring of thermally-induced microcracks in lac-du-bonnet granite*. Journal Geophysical Research Solid Earth, 98: 22231–22243.
- [7] Glover P.W.J., Baud P., Darot M., Meredith P.G., Boon S.A., Leravalec M., Zoussi S. and Reuschle T. (1995). *Alpha/beta phase-transition in quartz monitored using acoustic emissions*. Geophysical Journal International, 120: 775–782.
- [8] Faust B.B. (2001). *Maya environmental successes and failures in the Yucatan Peninsula*. Environmental Science and Policy, 4 (4–5): 153–169.
- [9] Eastmond A. and Faust B.B. (2006). *Farmers, fires, and forests: a green alternative to shifting cultivation for conservation of the Maya forest?* Landscape Urban Plan, 74: 267–284.
- [10] McCabe S., Smith B.J. and Warke P.A. (2010). *Exploitation of inherited weakness in fire-damaged building sandstone: the 'fatiguing' of 'shocked' stone*. Engineering Geology, 115: 217–22.
- [11] Alonzo-Salomón L. (2010). *Características geotécnicas de suelos y rocas de los estados de Yucatán y Campeche*. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán, México.
- [12] Ozsoy E.A., Yilmaz G. and Arman H. (2010). *Physical, mechanical and mineralogical properties of ophiolitic rocks at the Yakakayi dam site, Eskisehir, Turkey*. Scientific Research and Essays, 5: 2579–2587.
- [13] Maldonado L., Veleza L. and Díaz-Ballote L. (2011). *Characterization of limestone for building in the Yucatan Peninsula*. Applied Physics A, 103: 1105–1110.

- 
- 
- [14] Aurangzeb L.A.K. and Maqsood A. (2007). *Prediction of effective thermal conductivity of porous consolidated media as a function of temperature: a test example of limestone*. Journal of Physics D Applied Physics, 40: 4953–4958.
- [15] Chaki S., Tarkali M. and Agbodjan W.P. (2008). *Influence of thermal damage on physical properties of a granite rock: porosity, permeability and ultrasonic wave evolutions*. Construction and Building Materials, 22: 1456–1461.
- [16] Myrow P.M. (1990). *A new graph for understanding colors of mudrocks and shales*. Journal of Geological Education, 38: 16–20.
- [17] Dionísio A., Sequeira-Braga M.A. and Waerenborgh J.C. (2009). *Clay minerals and iron oxides-oxyhydroxides as fingerprints of firing effects in a limestone monument*. Applied Clay Science, 42: 629–638.
- [18] Sheu D.D. and Presley B.J. (1986). *Variations of calcium carbonate, organic carbon and iron sulfides in anoxic sediment from the Orca Basin, Gulf of Mexico*. Marine Geology, 70:103–118.
- [19] Chakrabarti B., Yates T. and Lewry A. (1996). *Effect of fire damage on natural stonework in buildings*. Construction and Building Materials, 10: 539–544.
- [20] Allsopp D., Seal K.J. and Gaylarde C.C. (2004). *Introduction to biodeterioration*. Published by Cambridge University Press.
- [21] Gaylarde C.C., Ortega-Morales B.O. and Bartolo-Pérez P. (2007). *Biogenic black crusts on buildings in unpolluted environments*. Current Microbiology 54: 162–166.
- [22] Gómez-Cornelio S., Mendoza-Vega J., Gaylarde C.C., Reyes-Estebanez M., Morón-Ríos A., De la Rosa-García S.C. and Ortega-Morales B.O. (2012). *Succession of fungi colonizing porous and compact limestone exposed to subtropical environments*. Fungal Biology 116 (10): 1064–1072.
- [23] Gadd G.M. (2007). *Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation*. Mycological Research 111: 3–49.
- [24] Sterflinger K. (2000). *Fungi as geologic agents*. Geomicrobiology Journal 17: 97–124.
- [25] Burford E.P., Kierans M. and Gadd G.M. (2003). *Geomycology: fungal growth in mineral substrata*. Mycologist 17: 98–107.
- [26] Bennett P.C., Rogers J.R. and Choi W.J. (2001). *Silicates, silicate weathering, and microbial ecology*. Geomicrobiology Journal 18: 3–19.
- [27] Barker W.W. and Banfield J.F. (1998). *Zones of chemical and physical interaction at interfaces between microbial communities and minerals: a model*. Geomicrobiology Journal 15: 223–244.
- [28] Arocena J.M., Zhu L.P. and Hall K. (2003). *Mineral accumulations induced by biological activity on granitic rocks in Qinghai Plateau, China*. Earth Surface Processes and Landforms 28: 1429–1437.
- 
-



- 
- 
- [29] Gadd G.M. (1999). *Fungal production of citric and oxalic acid: importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes*. *Advances in Microbial Physiology* 41: 47–92.
- [30] Cockell C.S., Fike D.A., Osinski G.R. and Lee P. (2006). *Geomicrobiology of impact-altered rocks*. In: Cockell C, Koeberl C, Gilmour I (eds), *Biological Processes Associated with Impact Events*. Springer, Germany, pp. 21–39.
- [31] Gadd G.M. (2006). *Fungi in Biogeochemical Cycles*. Cambridge University Press, Cambridge, UK ed.
- [32] Estrada-Medina H., Valdez S., Zanatta A. y Casolco S.R. (2008). *Análisis de compresión de rocas calizas de Yucatán*. Memorias del 14 Congreso Internacional Anual de la SOMIM. Puebla, México.
- [33] ASTM D2216-98. (2007). *Standard test method for laboratory determination of water (Moisture) content of soil and rock by mass*. West Conshohocken (PA, USA): ASTM International.
- [34] Moore D.M. and Reynolds R.C. (1997). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Second Edition, Oxford University Press, New York.
- [35] ASTM D3148. (2007). *Standard test for elastic moduli of intact rock core specimens in uniaxial compression*. West Conshohocken (PA, USA): ASTM international.
- [36] Burford E.P., Hillier S. and Gadd G.M. (2006). *Biomineralization of fungal hyphae with calcite (CaCO<sub>3</sub>) and calcium oxalate mono- and dihydrate in carboniferous limestone microcosms*. *Geomicrobiology Journal* (23): 599–611.
- [37] CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). (1976). *Recommendations on uniform color spaces, color difference equations, psychometric color terms*. Supplement No 2 to CIE Publication No 15, Colorimetry, Bureau Central de la CIE, Paris.
- [38] Yokoyama T. and Nakashima S. (2005). *Color developed of iron oxides during rhyolite weathering over 52,000 years*. *Chemical Geology*, 219: 309–320.
- [39] Yamanio Y., Takeuchi S., Okumura S., Nakashima S. and Yokoyama T. (2008). *Color measurements of volcanic ash deposits from three different styles of summit activity at Sakurajima volcano, Japan: Conduit processes recorded in color of volcanic ash*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178: 81–83.
- [40] Pospíšil J., Hrdý J. and Hrdý J.Jr. (2007). *Basic methods for measuring the reflectance color of iron oxides*. *Optik–International Journal for Light and Electron Optics*, 118: 278–288.
- [41] Grossi C.M., Brimblecombe P., Esbert R.M. and Alonso F.J. (2007). *Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning*. *Color Research and Application*, 32 (4): 320–331.
- [42] May-Crespo J., Martínez-Torres P., Alvarado-Gil J.J., Quintana P. and Vilca-Quispe L. (2012). *Photothermal Radiometry Characterization of Limestone Rocks from the Península of Yucatán*. *International Journal of Thermophysics*, 33: 1908–1915.
- 
-

- 
- 
- [43] Ozguven A. and Ozcelik Y. (2013). *Investigation of some property changes of natural building stones exposed to fire and high heat*. Construction and Building Materials, 38: 813–821.
- [44] Folk R.L. (1962). *Spectral subdivision of limestone types*. In: Ham, W.E. (ed.): Classification of carbonate rocks. A symposium American Association of Petroleum Geologist Memoir 1: 62–84.
- [45] Dunham R.J. (1962). *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*. In: Ham, W.E. (ed.): Classification of carbonate rocks. A symposium American Association of Petroleum Geologists Memoir 1: 108–171.
- [46] Özkahraman H.T., Selver R. and Işık E.C. (2004). *Determination of the thermal conductivity of rocks from P-wave velocity*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 41: 703–708.
- [47] ISRM. (1981). *Rock characterization testing and monitoring*. In: E.T. Brown (Ed.), ISRM suggested methods Pergamon Press, Oxford, 113–116, 135–140.
- [48] Allison R.J. and Goudie A.S. (1994). *The effect of fire on rock weathering: an experimental study*. Robinson, D.A. Williams, R.B.G. (Eds), Rock Weathering and Landform Evolution, John Wiley & Sons, Chichester, 41–56.
- [49] Allison R.J. and Bristow G.E. (1999). *The effects of fire on rock weathering: some further considerations of laboratory experimental simulation*. Earth Surface Processes and Landforms 24: 8: 707–713.
- [50] Allison R.J. (1988). *A non-destructive method of determining rock strength*. Earth Surface Processes and Landforms, 13: 729–736.
- [51] Moses C., Robinson D. and Barlow J. (2014). *Methods for measuring rock surface weathering and erosion: A critical review*. Earth-Science Reviews, 135: 141–161.
- [52] Mao X.B., Zhang L.Y., Li T.Z. and Liu H.S. (2009). *Properties of failure mode and thermal damage for limestone at high temperature*. Mining Science and Technology (China), 19: 0290–0294.
- [53] Tang F., Mao X., Zhang L., Yin H. and Li Y. (2011). *Effects of strain rates on mechanical properties of limestone under high temperature*. Mining Science and Technology (China), 21: 857–861.
- [54] Ar I. and Doğu G. (2001). *Calcination kinetics of high purity limestones*. Chemical Engineering Journal, 83: 131–137.
- [55] Mustakimah M., Yusup S. and Maitra S. (2012). *Decomposition of calcium carbonate in cockle shell*. Journal of Engineering Science and Technology, 7: 1–10.
- [56] Rizov B. (2012). *Phase transformations from goethite to hematite and thermal decomposition in various nickeliferous laterite ores*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 47: 207–210.
- [57] Lee J.T., Keener T.C., Knoderera M. and Khang S.J. (1993). *Thermal decomposition of limestone in a large scale thermogravimetric analyzer*. Thermochemica Acta, 213: 223–240.
- 
-

- 
- 
- [58] Salehi M.H., Beni O.H., Harchegani H.B., Borujeni I.E. and Motaghian H.R. (2011). *Refining Soil Organic Matter Determination by Loss-on-Ignition*. *Pedosphere*, 21 (4): 473–482.
- [59] Gualtieri A.F. and Venturelli P. (1999). *In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction*. *American Mineralogist*, 84: 895–904.
- [60] Cornell R.M. and Schwertmann U. (2003). *The iron oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses*. 2nd ed. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. Weinheim.
- [61] Benavente D., Martinez-Verdú F., Bernabéu A., Viqueira V., Fort R., Garcia del Cura M.A., Illueca C. and Ordoñez S. (2003). *Influence of surface roughness on color changes in building stones*. *Color Research and Application*, 28 (5): 343–351.
- [62] Torrent J. and Barrón V. (2002). *Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides*. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science Volume 1* by Marcel Dekker, 1438–1446.
- [63] Zhou W., Chen L., Zhou M. and Balsam W.L. (2010). *Thermal identification of goethite in soils and sediments by diffuse reflectance spectroscopy*. *Geoderma*, 155, (3-4): 419–425.
- [64] Liu Q. S., Torrent J., Barrón V., Duan Z.Q. and Bloemendal J. (2011). *Quantification of hematite from the visible diffuse reflectance spectrum: effects of aluminum substitution and grain morphology*. *Clay Minerals*, 46, 137–147.
- [65] Elias M., Chartier C. Prévot G., Garay H. and Vignaud C. (2006). *The color of ochres explained by their composition*. *Materials Science and Engineering: B*, 127, 70–80.
- [66] May-Crespo J.F. (2012). *Análisis petrográfico y mineralógico y estudio de las propiedades físicas en materiales pétreos procedentes del estado de Yucatán*. Tesis de doctorado. CINVESTAV. Unidad-Mérida.
- [67] Scheinost A.C., Chavernas A., Barron V. and Torrent J. (1989). *Use and limitations of second-derivate diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils*. *Clays and Clay Minerals*, 46 (5): 528–536.
- [68] Savitzky A. and Golay M.J.E. (1964). *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. *Analytical Chemistry*, 36: 1627–1639.
- [69] Sherman D.M. and Waite T.D. (1985). *Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV*. *American Mineralogist*, 70: 1262–1269.
- [70] Hajpál M. (2006). *The behavior of natural building stones by heat effect*. In: Kourkoulis SK. (ed.) *Fracture and Failure of Natural Building Stones*. Springer, Dordrecht, 439–445.
- [71] Obojes U., Tropper P., Mirwald P.W. and Saxer A. (2006). *The effects of fire and heat on natural building stones: first results from the Gröden Sandstone*. In: Fort R., Alvarez De Buergo, M, Gomez-Heraz M. and Vazques-Calvo C. (eds) *Heritage, Weathering and Conservation*. Taylor and Francis/ Balkema, Leiden, 521–524.
- 
-

- 
- 
- [72] Sippel J., Siegesmund S., Weiss T., Nitsch K.H. and Korzen M. (2007). *Decay of natural stones caused by fire damage*. In: Prikriil R. & Smith B.J. (eds) *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London, Special Publications, 271, 139–151.
- [73] Osterrieth M.L., Oyarbide F. and Bordas V. (2000). *Biominales de oxalato de calcio en suelos de Laguna de los Padres, Buenos Aires, Argentina*. *Ciencia del Suelo* 18, (1): 50–58.
- [74] Giordani P., Modenesi P. and Tretiach M. (2003). *Determinant factors for the formation of the calcium oxalate minerals, weddellite and whewellite, on the surface of foliose lichens*. *Lichenologist*, 35, (3): 255–270.
- [75] Gómez-Ortiz N.M. (2013). *Síntesis, caracterización y funcionalización de nanomateriales*. Tesis de Doctorado. CINVESTAV. Unidad-Mérida.
- [76] Gadd G.M. (2004). *Mycotransformation of organic and inorganic substrates*. *Mycologist*, 18: 60–70.
- [77] Goudie A.S. (1996). *Organic agency in calcrete development*. *Journal of Arid Environments*, 32: 103–110.
- [78] Frey-Wyssling A. (1981). *Crystallography of the two hydrates of crystalline calcium oxalate in plants*. *American Journal of Botany* 68: 130–41.
- [79] Verrecchia E.P., Dumont J.L. and Verrecchia K.E. (1993). *Role of calcium oxalate biomineralization by fungi in the formation of calcretes: a case study from Nazareth, Israel*. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63: 1000–6.
- [80] Burgstaller W. and Schinner F. (1993). *Leaching of metals with fungi*. *Journal of Biotechnology* 27: 91–116.
- [81] Watts H.J., Very A.A., Perera T.H.S., Davies J.M. and Gow N.A.R. (1998). *Thigmotropism and stretch-activated channels in the pathogenic fungus *Candida albicans**. *Microbiology* 144: 689–695.
- [82] Gadd G.M. (2010). *Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation*. *Microbiology* 156: 609–643.
- [83] Arche-Miralles A. (2010). *Sedimentología del proceso físico a la Cuenca Sedimentaria*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.
- [84] Kolo K., Keppens E., Preat A. and Claeys P. (2007). *Experimental observations on fungal diagenesis of carbonate substrates*. *Journal of Geophysical Research* 112: 1–20.

---

---

# CAPÍTULO IV

## ANÁLISIS MINERALÓGICO Y PROPIEDADES FÍSICAS DE JADES DE GUATEMALA

### 4.1 Introducción

El jade por varios siglos ha fascinado al hombre en varias culturas del mundo, debido a su importancia por razones gemológicas, mitológicas, sociológicas, estéticas o puramente comerciales. Es una roca que en su estado natural o como una obra de arte puede seducir por sus tonalidades y brillo. La admiración de esta roca, su misterio y su importancia histórica, no disminuye con profundizar sobre los conocimientos académicos en su origen geológico y en sus propiedades. En general, se asocia el origen de la palabra jade con el lejano Oriente, sin embargo, el término proviene de la frase española “piedra de ijada”, debido a su reputación en el siglo XVI en la Nueva España, de tener propiedades curativas, sobre todo para aliviar el dolor del hígado o riñón [1]. Con el paso del tiempo, la palabra española se fue modificando hasta alcanzar su expresión actual: jade, término que se usa también en inglés y francés. Artefactos de las grandes sociedades antiguas de América Central han demostrado que el jade era una parte importante de su cultura. Los mayas, olmecas y aztecas usaban el jade extensamente en máscaras funerarias, colgantes, anillos, collares, orejeras y discos.

El jade es una piedra preciosa única, los historiadores del arte están fascinados por su lugar especial en diferentes civilizaciones; los filósofos se maravillan de las cualidades místicas asignados a esta "piedra del cielo" y los gemólogos luchan para poder definir sus rasgos únicos y un sistema de valoración [2]. Otra característica que hace especial el jade es su inusual textura que da lugar a una transparencia diferente en piezas de joyería valiosas. Mientras que un rubí, zafiro o esmeralda de alta calidad, serían muy probablemente transparentes, una pieza de jade será en el mejor de los casos semitransparente.

El jade se refiere a dos rocas metamórficas extremadamente resistentes, generalmente monominerálicas de dos tipos: la nefrita y la jadeíta. El jade nefrítico es una roca encontrada particularmente en Asia y Europa [3], es un silicato de calcio y magnesio del grupo de los anfíboles  $[\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ , perteneciente a la familia de la tremolita-actinolita, que se caracteriza por ser compacto, de grano fino y presentarse con intercrecimientos de cristales fibrosos, con coloraciones verde esmeralda, verde grisáceo y negro verdoso. A diferencia de la jadeíta es un silicato de sodio y aluminio, del grupo de los piroxenos  $[\text{NaAlSi}_2\text{O}_6]$ , esta roca es una mezcla de texturas granulares y agregados policristalinos fibrosos, su rango de tonalidad va de un blanco al verde muy oscuro, la coloración verde se debe a la presencia de hierro o cromo [3]. El jade jadeíta es más raro que el jade nefrítico solo se conocen 12 depósitos en el mundo, esta roca es propia de

---

---

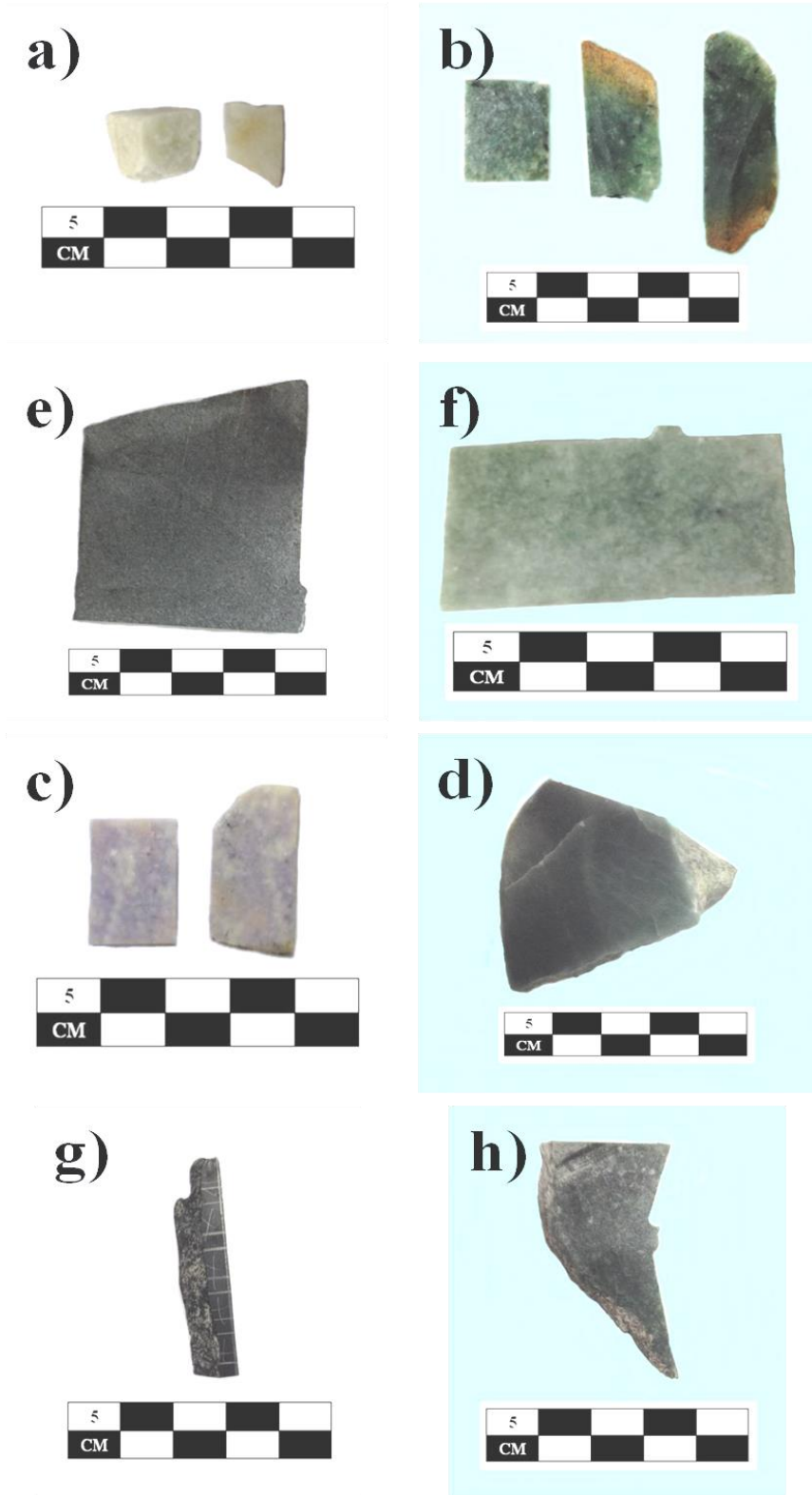
Mesoamérica y es considerada como la segunda zona más importante de jade jadeíta a nivel mundial localizada en medio del Valle de Motagua, en Guatemala [4].

El jade jadeíta es típicamente considerado como una roca jadeitita si contiene al menos un 90% en moles de piroxeno sódico de jadeíta que puede originar una tonalidad blanca. El color verde esmeralda “jade imperial” de gran valor para los joyeros y artesanos, es debido a la presencia de  $\text{Cr}^{3+}$  por kosmochlor ( $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ); con porcentajes muy bajos de 2 o 3% de  $\text{Cr}^{3+}$  puede producir intensos colores de verde en la roca. Las tonalidades verde pálido tiene mayor contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  que de  $\text{Fe}^{3+}$ ; el azul-verde es por el igual contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  pero con porcentajes muy bajos; el verde amarillento contiene baja concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $>\text{Fe}^{2+}$ ); el color lila por la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$  [5]. Las tonalidades azul zafiro encontrados en depósitos de jades en zonas de Itoigawa en Japón y Jalapa en Guatemala, está correlacionado por el contenido de Ti y la presencia de ompacita ( $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ ) con  $\text{TiO}_2 \leq 6$  (% en peso), sin embargo en los espectros de absorción óptica estas muestras se asemeja a la riebeckita ( $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ ) que están coloreadas por la transferencias de carga de valencias de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . La jadeíta negra contiene microinclusiones de grafito en la roca.

## 4.2 Materiales y métodos

### 4.2.1 Descripción de las muestras

Ocho rocas naturales de jade provenientes de Guatemala, se cortaron y se pulieron para hacer varios estudios. Los materiales conocidos comercialmente por su tonalidad se denominaron como: Jade blanco #1 (JB), Jade verde #6 (JV), Jade lila #14 (JL), Jade verde olmeca (JO), Jade verde aguacate (JA), Jade verde menta #2 (JM), Jade negro #13 (JN) y Jade verde veteadado (JD) como se observa en la Figura 4.1. Las propiedades físicas como la densidad aparente, el contenido de agua, la absorción de agua y la porosidad efectivas se midieron según la norma ASTM D2216-98 [6]. Para el análisis de la difusividad térmica de los jades por medio de la técnica de radiometría infrarroja, se cortaron láminas pétreas con espesores entre 550  $\mu\text{m}$  y 650  $\mu\text{m}$ . Las mediciones de color por reflectancia difusa se efectuaron en muestras de 1.5 cm x 1.5 cm x 1 cm. Para ello, se utilizó una cortadora de precisión con un disco de diamante. Posteriormente, se pulieron con papel de lija iniciando con un tamaño de grano de 200 y finalizando con una lija 2000. Todas las muestras se limpiaron con agua desionizada en un baño de ultrasonido durante 2 minutos.



**Figura 4.1.** Imágenes de los ocho tipos de jade de Guatemala los cuales son: (a) JB, (b) JV, (c) JL, (d) JO, (e) JA, (f) JM, (g) JN y (h) JD.

---

---

#### **4.2.2 Análisis morfológico**

La morfología de las rocas fueron analizadas bajo el microscopio óptico digital Labtronic Scientific (DIN-125), con magnificaciones de 20X a 120X con un iluminador de intensidad alta. Los jades analizados fueron láminas pétreas, que previamente se limpiaron con agua desionizada en ultrasonido por 2 minutos y finalmente se secaron a 100°C por 2 horas. La morfología de las rocas, también fue observada por un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HR-SEM, Jeol JSM-7600F), equipado con EDS.

#### **4.2.3 Análisis de difracción de rayos X**

La composición de las fases de los jades fue analizada empleando difracción de rayos X (D8-Advance, Bruker), con una geometría Bragg-Brentano y radiación monocromática de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) empleando el tamaño del paso del escaneo de 0.02°, tiempo = 3s,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

#### **4.2.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier**

Para el análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), se mezclaron aproximadamente 5 mg de cada muestra en un mortero de ágata con 195 mg de bromuro de potasio (KBr) hasta su homogeneización. Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro FTIR modelo Thermo Nicolet Nexus 670 equipado con un detector DTGS KBr con un generador de gas de purga y un multirango espectral (400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) con una resolución de 0.09  $\text{cm}^{-1}$  y una precisión del espectro de 0.01  $\text{cm}^{-1}$ . Cada espectro (32 barridos) se adquirió en una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.5 Espectroscopia Raman**

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural. Se realizó el análisis con un microscopio Confocal Raman modelo WITec Alpha 300, para ello no fue necesario aplicar un tratamiento previo por lo que se estudiaron directamente. Las mediciones se realizaron con un láser verde (488 nm) a 20 mW con un tiempo de 50 segundos de conteo; utilizamos lentes del objetivo con un aumento de 50X y una apertura de 50 micras. La identificación de minerales se realizó utilizando la base de datos RRUFF [7].

#### **4.2.6 Radiometría fototérmica**

Para la determinación de la difusividad térmica se utilizó la técnica de radiometría fototérmica infrarroja (PTR) descrita en la sección 2.5.2. Para excitar la muestra se utilizó una luz modulada de un láser de 635 nm, a una potencia de 500 mW y con una frecuencia de modulación  $f$  variable de 3 a 200 Hz. Como consecuencia del calentamiento debido al láser, se generan ondas térmicas en la muestra, que a su vez generan radiación periódica en el infrarrojo. La radiación se colecta mediante un sistema de dos espejos parabólicos y se dirige a un detector infrarrojo HgCdTe (Mercurio-Cadmio-Teluro, EG & G Judson J15D12-M204-S01M-60-WE) que se enfría con nitrógeno líquido a una temperatura de



77°K, el rango de este detector está en la región 2 – 12  $\mu\text{m}$ . Frente a ese detector se coloca una ventana con un recubrimiento antireflectivo de germanio con una banda de transmisión de 2 – 14  $\mu\text{m}$  con la finalidad de bloquear la luz proveniente del láser. La señal obtenida por el detector amplificado (PA-300 Judson) es dirigida al amplificador Lock-In (Stanford Research System, modelo SR850). La adquisición de datos en fase en función de la frecuencia de modulación fue automatizada mediante un programa elaborado en Lab-View™. La capacidad calorífica de los jades se midió utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de la serie Discovery de TA Instruments con un sistema de enfriamiento RCS90 en un intervalo de 0 a 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>, utilizando como referencia el zafiro.

#### 4.2.7 Mediciones del color

Para la medición de color en las muestras de los jades por la técnica de reflectancia difusa, se seleccionó la configuración de la CIE descrita en la Sección 3.2.9 del Capítulo III.

### 4.3 Resultados

#### 4.3.1 Propiedades físicas

Los resultados de las mediciones de las propiedades físicas de las rocas de jade se muestran en la Tabla 4.1. Los valores de las densidades de los jades varían de 2.80 a 3.37 g/cm<sup>3</sup>, sin embargo, los valores reportados para los jades jadeíta en la literatura originarias de China es de 3.30 a 3.36 g/cm<sup>3</sup>, solo los jades JO y JA tienen valores similares [8-10]. El contenido de agua en todos los jades es menor al 0.1%. Los valores de la absorción de agua son muy semejantes para todas las rocas alrededor del 0.2%, que están muy relacionados a los valores de porosidad efectiva, los cuales son bajos con un intervalo de 0.29 a 0.41%. La JB que tiene la mayor porosidad con un 0.41% es también el jade que tiene el valor más alto de absorción de agua con un 0.29%.

**Tabla 4.1.** Propiedades físicas de las ocho rocas de jade.

Muestras	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Contenido de agua (%)	Absorción de agua (%)	Porosidad efectiva (%)
JB	2.80 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.29 ± 0.03	0.41 ± 0.04
JV	3.16 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.15 ± 0.04	0.33 ± 0.07
JL	3.00 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.21 ± 0.03	0.34 ± 0.04
JO	3.37 ± 0.05	0.04 ± 0.01	0.21 ± 0.02	0.32 ± 0.02
JA	3.29 ± 0.05	0.08 ± 0.02	0.22 ± 0.05	0.34 ± 0.03
JM	3.21 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.19 ± 0.05	0.31 ± 0.08
JN	3.03 ± 0.05	0.07 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.30 ± 0.03
JD	3.11 ± 0.06	0.03 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.29 ± 0.03

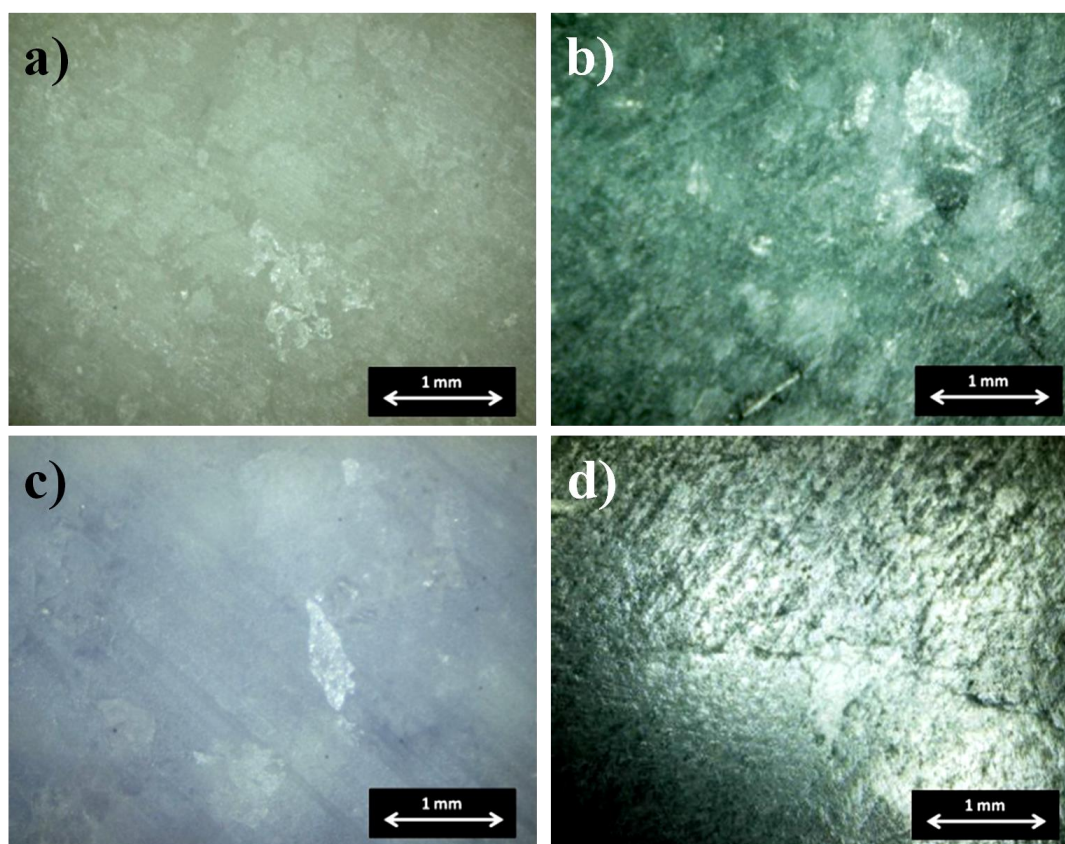
---

---

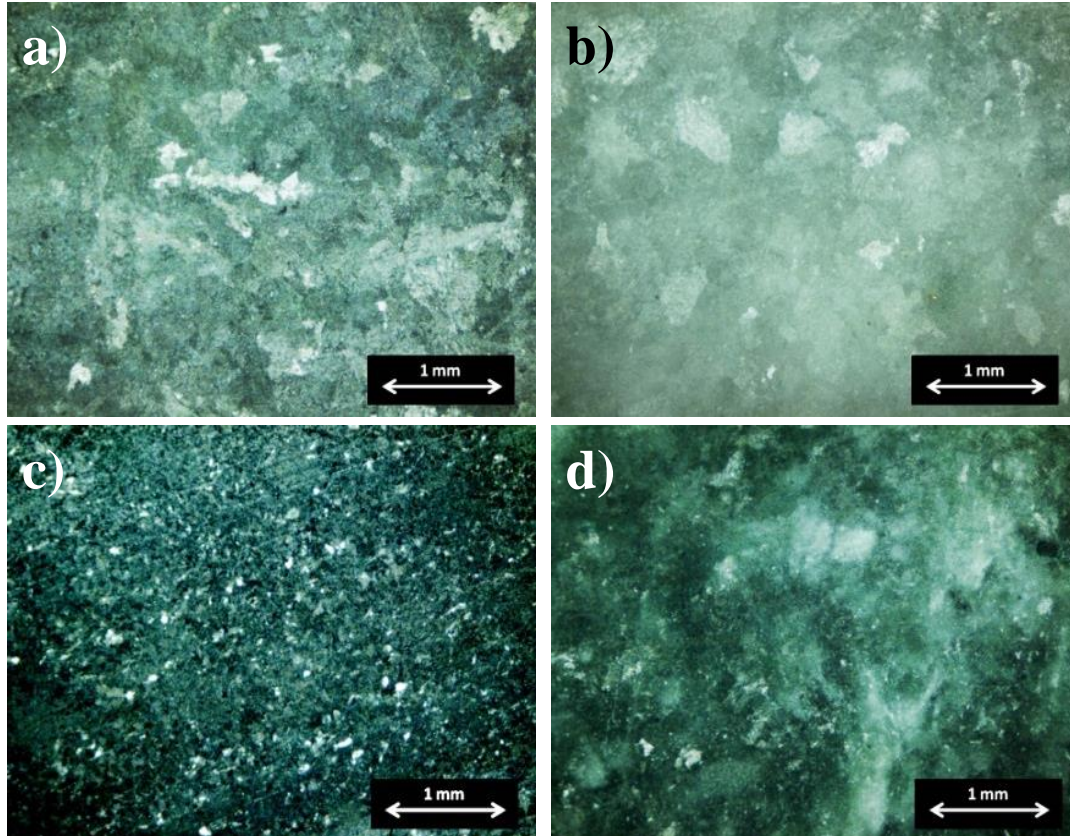
## 4.3.2 Análisis morfológico

### 4.3.2.1 Microscopia óptica

Con el microscopio óptico fue posible observar diversas zonas con diferentes tonalidades en la superficie de los jades como se presenta en la Figura 4.2. Estas rocas presentan algunas áreas muy brillantes y no hay presencia de grandes poros. Las imágenes de las superficies muestran que el jade blanco (JB) presentan áreas de diferentes tonalidades de blancos debido a la presencia de feldespatos de calcio o sodio (Fig. 4.2a). El jade verde (JV) se pueden observar áreas con tres tonalidades de verde pero también se detectan algunas zonas blancas (Fig. 4.2b). Para el jade lila (JL) presenta una baja porosidad con la presencia de áreas con un intenso color lila señalando un mayor contenido de silicio (Fig. 4.2c). En el jade olmeca (JO) tiene dos tonalidades de color verde (Fig. 4.2d). Las rocas de jade verde aguacate (JA), jade verde menta (JM) y jade verde veteado (JD) presentan una tonalidad muy similar a JV con tres diferentes tonalidades un verde pálido, verde esmeralda y verde oscuro (Fig. 4.3a, 4.3b y 4.3d). Por último para el jade negro (JN), con tonalidad azul-negro se observaron ciertas zonas pequeñas blancas distribuidas aleatoriamente en la muestra (Fig. 4.3c).



**Figura 4.2.** Imágenes del microscopio óptico (1.5X) para las muestras de jades: a) JB, b) JV, c) JL y d) JO

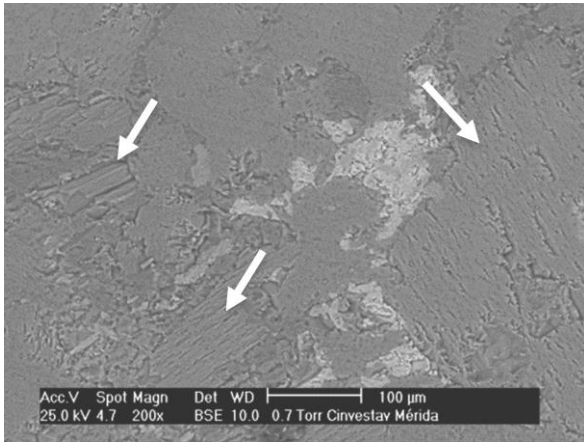


**Figura 4.3.** Imágenes del microscopio óptico (1.5X) para las muestras de jades: a) JA, b) JM, c) JN y d) JD.

#### 4.3.2.2 Microscopio electrónico de barrido y análisis de composición química

El análisis morfológico de la superficie por SEM de cada una de los jades se describe a continuación así como también la composición química fue determinada en un área de estudio aproximadamente de  $500 \mu\text{m}^2$ . De acuerdo con Franz et al [11] menciona que al aplicar electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés *Back-Scattered Electrons*), es posible identificar las áreas ricas en jadeíta [ $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ] con un color gris oscuro cuya composición es rica en Na y las que contienen ompacita [ $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ ] son zonas brillantes (claras) cuya composición contiene Na, Mg y Fe. En el jade JB se observa una superficie compacta mostrando zonas de maclas con diferentes orientaciones, como se indican con flechas en la Figura 4.4.

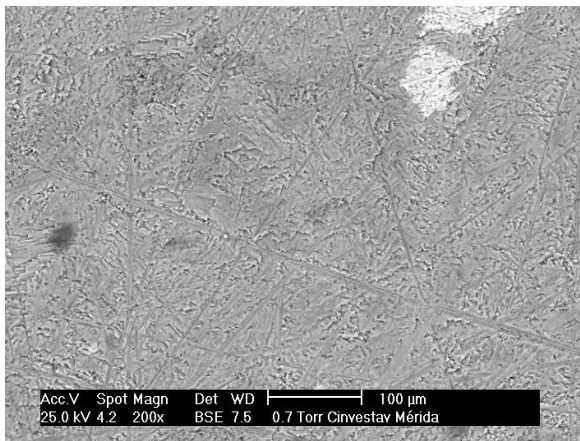
El EDS general de JB aparecen los elementos C, O, Na, Al y Si que conforman la jadeíta, con trazas de Ca. Al hacer una comparación de los EDS entre zonas, la gris muestra una composición similar a la general con trazas de Fe con 0.40%, y en la blanca se detectan los elementos de Mg, K y Fe con 6.99, 4.69 y 2.05%, respectivamente.



Elementos	General	Blanca	Gris
C	14.02	3.92	4.20
O	39.90	39.40	41.57
Na	8.20	4.59	9.32
Mg	0.00	6.99	0.00
Al	10.34	11.82	13.11
Si	27.11	26.54	30.67
Ca	0.42	0.00	0.73
K	0.00	4.69	0.00
Fe	0.00	2.05	0.40

**Figura 4.4.** Imagen de SEM del jade JB y su EDS (% en peso).

Para la roca JV (Fig. 4.5) la imagen presenta tres zonas diferentes en la superficie de la muestra, una zona blanca (brillante), una gris y una oscura. En el EDS general se observa un mayor contenido de C, O y Si con 39.14, 26.72 y 17.11%, respectivamente con trazas de Na, Mg, Al, Ca y Fe. En la zona blanca se detectaron los mismos elementos que el análisis general (excepto con menor cantidad de C), esta composición corresponde a la ompacita, como lo reportado por Franz en jades de Myanmar por BSE [11]. En la zona oscura su color es debido al elevado contenido del C con 51.99%.

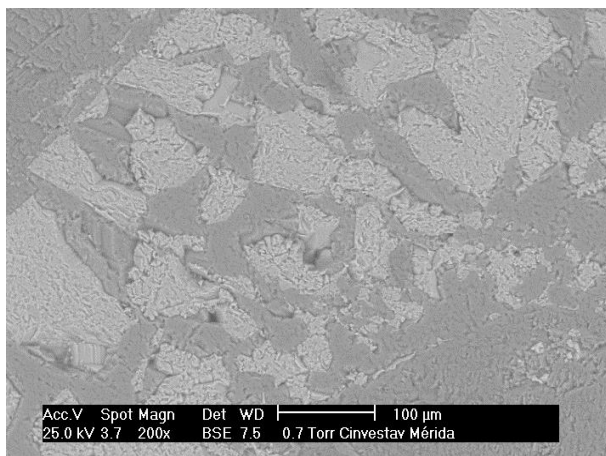


Elementos	General	Blanca	Gris	Oscuro
C	39.14	0.00	5.21	51.99
O	26.72	39.95	41.21	27.33
Na	4.51	5.93	7.32	2.45
Mg	1.51	4.25	1.13	1.21
Al	5.61	7.63	9.56	2.44
Si	17.11	30.71	31.77	9.67
Ca	3.67	8.04	2.57	3.48
Fe	1.73	3.49	1.24	1.43

**Figura 4.5.** Imagen de SEM del jade JV y su EDS (% en peso).

Para la muestra JL se observan escasos poros menores de 10 μm (Fig. 4.6). La imagen presenta dos zonas con diferentes tonalidades de grises: un gris claro y un gris oscuro. El EDS general presenta un elevado contenido de O, Si y Al con 41.09, 28.67 y 12.65%, respectivamente, un porcentaje menor de Na y el Ca con 9.55 y 7.30%, respectivamente, con trazas de Cl. El elevado contenido de Si y Al proporciona la tonalidad lila a la roca. La diferencia entre ambas zonas es que en la gris claro tiene un elevado contenido de Ca con 23.06% y se detectó P con 12.91%, por otro lado el contenido de C (10.20%), es cuatro

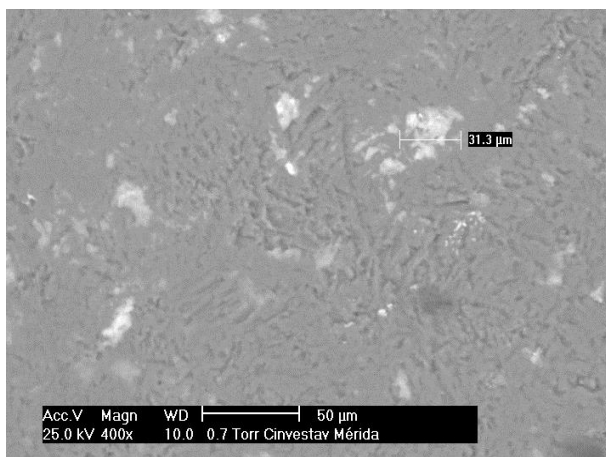
veces menor que en la zona oscura (48.73%). Por último, los porcentajes de los elementos principales de la jadeíta Al, Si, Na y Al son similares en ambos casos.



Elementos	General	Blanca	Gris
C	7.30	10.20	48.73
O	41.09	38.10	25.59
Na	9.55	3.58	4.15
Al	12.65	4.17	6.25
Si	28.67	8.00	13.82
P	0.00	12.91	0.00
Cl	0.00	0.00	0.69
Ca	0.73	23.05	0.79

**Figura 4.6.** Imagen de SEM del jade JL y su EDS (% en peso).

El análisis para la roca JO muestra una superficie compacta con pequeñas zonas brillantes (blancas) aisladas de  $\leq 32 \mu\text{m}^2$  (Fig. 4.7). Los tres análisis de EDS, el general, zona blanca y gris) muestran un contenido similar en O, Si, Al, Na y Ca, indicando principalmente que está constituida por jadeíta. Las diferencias que se observan es que la zona blanca presenta un contenido muy bajo de O (1.59%) en comparación con la oscura (7.50%), y además presenta trazas de Ti que no se detectan en la oscura y esta zona muestra trazas de fe que no se detectan en la blanca.

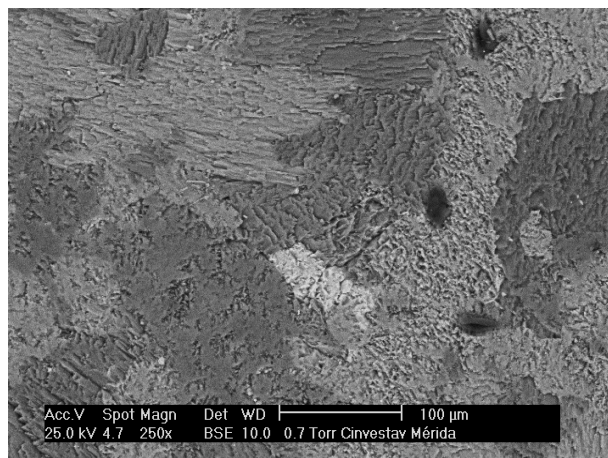


Elementos	General	Blanca	Gris
C	9.10	1.59	7.50
O	40.23	50.21	51.42
Na	8.50	9.04	8.13
Mg	0.54	0.00	0.21
Al	11.87	10.95	11.29
Si	27.50	25.89	19.72
Ca	1.06	1.70	1.16
Ti	0.00	0.65	0.00
Fe	1.21	0.00	0.57

**Figura 4.7.** Imagen de SEM del jade JO y su EDS (% en peso).

La muestra JA se observa una superficie compacta con zonas de maclas en diferentes orientaciones, con diferentes tonalidades de grises desde pequeñas áreas oscuras hasta un blanco brillante (Fig. 4.8). Comparando los contenidos de elementos entre las tres zonas (blanca, gris y oscura) se observan las siguientes similitudes y/o diferencias: Los contenidos en general de todos los elementos de la zona gris y oscura son similares

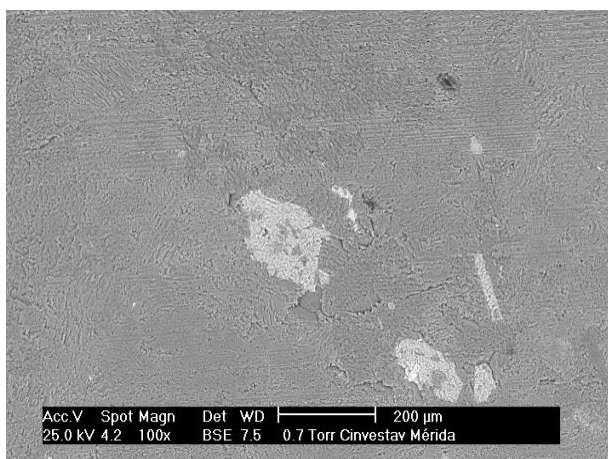
indicando que tienen una composición química similar, en promedio contienen el C (16.03%), O (35.27%) y Si (23.55%), excepto la gris que muestra trazas de Ti (0.63%). Sin embargo, en las zonas blancas las concentraciones de Al (3.23%), Na (2.68%), Mg (0.57%) y Fe (2.15%) son aproximadamente la mitad de lo que presentan las otras áreas. Por otro lado, la concentración de Ca (13.30%) es aproximadamente el doble que en las zonas gris y oscura y muestra una elevada cantidad de Ti (12.91%).



Elementos	General	Blanca	Gris	Oscuro
C	16.03	11.04	17.01	24.09
O	35.27	36.75	33.96	33.70
Na	5.73	2.68	4.59	4.50
Mg	1.48	0.57	1.88	1.55
Al	6.81	3.23	5.00	4.73
Si	23.55	17.37	22.72	19.40
Ca	5.51	13.30	7.34	6.00
Ti	0.00	12.91	0.63	0.00

**Figura 4.8.** Imagen de SEM del jade JA y su EDS (% en peso).

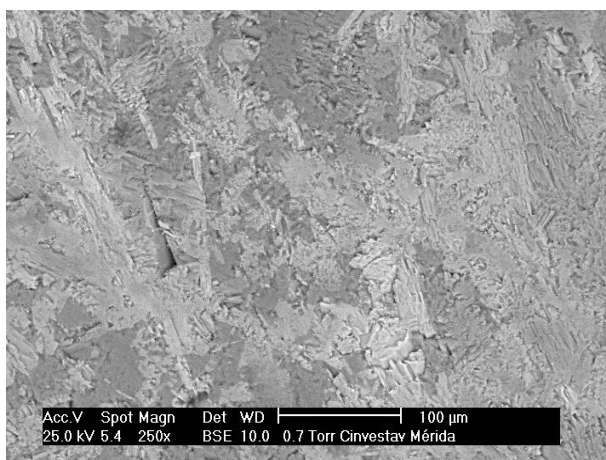
En la muestra de jade JM se observa una superficie con baja porosidad y con tres tonalidades que van de un blanco brillante, una gris y pequeñas áreas oscuras aisladas (Fig. 4.9). Los porcentajes atómicos de los elementos presentan grandes diferencias entre las tres zonas. El EDS general presenta un mayor contenido de O (40%) y Si (30.42%), luego el Al y Na disminuyen a 11.60 y 8.72%, respectivamente y trazas de Ca y Fe con un porcentaje menor al 2%. En la zona blanca la proporción de Na, Al y Si disminuyen aproximadamente a la mitad pero se detectó un alto contenido de Ti y de Ca con alrededor de 15.33%. En los puntos oscuros hay un elevado contenido de C (42.04%) y trazas de S, Cl, Fe, Ca y K con porcentaje cercanos al 1%.



Elementos	General	Blanca	Oscuro
C	6.45	5.03	42.04
O	40.00	38.18	29.48
Na	8.72	3.78	5.07
Al	11.60	4.36	5.86
Si	30.42	17.61	13.61
Ca	1.39	15.00	0.81
S	0.00	0.00	0.85
Cl	0.00	0.00	1.16
K	0.00	0.00	0.48
Ti	0.00	15.33	0.00
Fe	1.43	0.72	0.65

**Figura 4.9.** Imagen de SEM del jade JM y su EDS (% en peso).

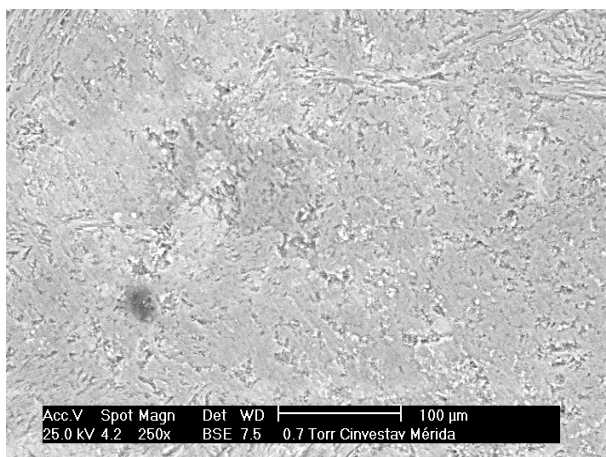
En la roca JN se observa en la superficie dos regiones con diferente tonalidad de gris con maclas en diferentes orientaciones (Fig. 4.10). Analizando el EDS general y las zonas claras y oscuras muestran una composición muy similar C (12.21%), O (38.17%) y Si (24.70%), en menor proporción se encuentra el Na, Al y Fe con promedios aproximados de 6.5% (excepto la zona oscura contiene 1.52% de Fe) y Ca y Mg con 3.62 y 1.53%, respectivamente, (excepto las zonas oscuras contienen menor al 1%). Probablemente la composición corresponde a las ompacitas.



Elementos	General	Blanca	Oscuro
C	12.21	11.31	15.99
O	38.17	35.81	37.78
Na	6.17	5.90	6.74
Mg	1.53	1.74	0.00
Al	7.06	6.89	8.67
Si	24.70	25.56	28.30
Ca	3.62	5.42	1.00
Fe	6.53	7.37	1.52

**Figura 4.10.** Imagen de SEM del jade JN y su EDS (% en peso).

La imagen de SEM del jade JD muestra una superficie homogénea con una tonalidad gris con pequeñas áreas oscuras y puntos de color blanco (Fig. 4.11). Los elementos de mayor contenido son C, O y Si con 10.45, 36.93 y 25.54%, respectivamente, seguido de Na, Al y Ca alrededor de 7% y Mg, Ti y Fe menor del 3%. En los puntos blancos se detectó un mayor contenido de Ca (15.02%) y Ti (13.52%). El EDS en la zona oscura indicó que hay un elevado contenido de C (48.64%) y menor cantidad de Si (13.03%) y se detectaron trazas de Cl.



Elementos	General	Blanca	Oscuro
C	10.45	6.53	48.64
O	36.93	35.64	22.61
Na	6.41	3.23	3.10
Mg	2.43	1.23	1.68
Al	7.57	3.97	3.88
Si	25.54	19.55	13.03
Ca	6.45	15.02	4.47
Cl	0.00	0.00	1.07
Ti	1.32	13.52	0.00
Fe	2.91	1.31	1.50

**Figura 4.11.** Imagen de SEM del jade JD y su EDS (% en peso).

### 4.3.3 La composición mineralógica de los jades

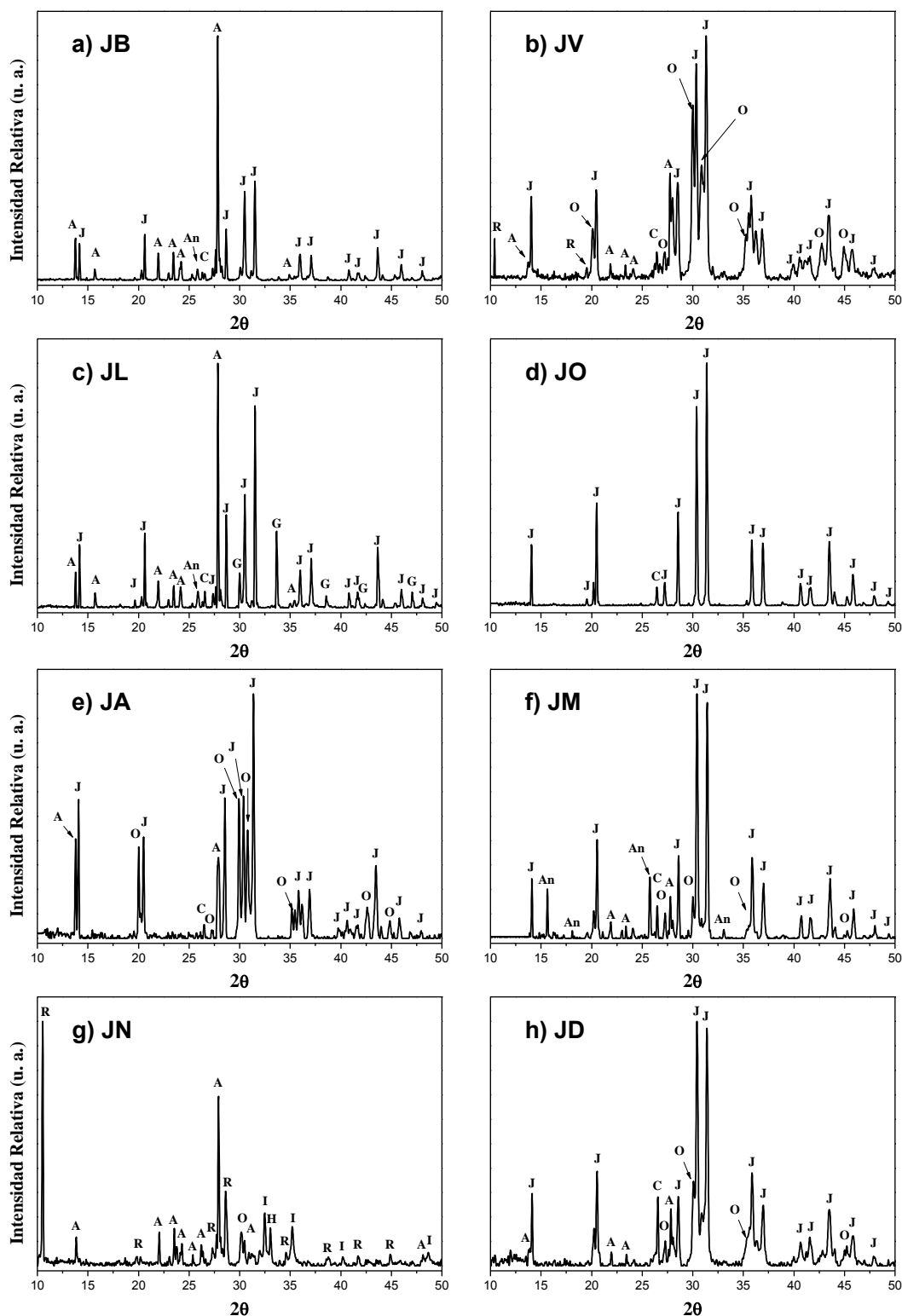
El análisis mineralógico en los jades se realizó con la técnica de DRX, inicialmente se estudiaron los cortes de las rocas, pero las intensidades eran muy bajas y mostraban reflexiones de los planos con orientación preferencial. Por tal motivo, se decidió registrar los difractogramas con las muestras en forma de polvo que se presentan en la Figura 4.12. La fase principal en la mayoría de las rocas es la jadeíta ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) con el pico principal a  $31.57^\circ$  ( $2\theta$ ); solo en la muestra JN no se detectó. La fase principal de la roca JN es la riebeckita ( $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Fe}_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$ ) a  $10.52^\circ$  ( $2\theta$ ) en la Figura 4.12g. El feldespato, la albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) a  $27.89^\circ$  ( $2\theta$ ); es una fase secundaria en la mayoría de las muestras excepto en JB y JO. El cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) a  $26.63^\circ$  ( $2\theta$ ); fue identificado en todas las rocas excepto para JN que contiene óxidos de hierro, la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a  $53.88^\circ$  ( $2\theta$ ) y la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) a  $32.48^\circ$  ( $2\theta$ ). Otra de las fases secundarias identificadas es la analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a  $25.93^\circ$  ( $2\theta$ ); para JB, JV, JL y JM. El mineral piroxeno ompacita ( $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ ) a  $30.20^\circ$  ( $2\theta$ ), está presente en las rocas JV, JA, JM, JN y JD. Por último, la fase mineralógica grosularia ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ) a  $33.78^\circ$  ( $2\theta$ ) solo está presente en la roca JL.

Una vez identificadas los patrones de los minerales, se efectuó el análisis semicuantitativo de las fases. Los porcentajes obtenidos de cada mineral se presentan en la Tabla 4.2. La jadeíta tiene una proporción mayor del 40% en todas las muestras, excepto para la JN y la albita varía del 12 al 52% en los jades, pero no está presente en la JO. Se puede apreciar que el contenido de ompacita que varía del 8 al 26% proporciona la tonalidad verde característico de los jades JV, JA, JM y JD. El cuarzo es una fase minoritaria y tiene una proporción menor de 5% con excepción de JN. El jade JN presenta el mayor contenido de feldespatos con la riebeckita (58.8%) y además contiene óxidos de hierro la hematita y la ilmenita con aproximadamente 7.8%. Por último, JV contiene un 27.5% del silicato analcima, que también lo muestran JB, JL y JM con porcentajes menores al 8% y la grosularia se detecta en JL con 11.5%.

**Tabla 4.2.** Porcentaje del análisis semicuantitativo de los ocho jades

Fases	Muestras							
	JB	JV	JL	JO	JA	JM	JN	JD
Jadeíta	44.7	45.8	62.9	97.7	51.6	65.9	0.0	63.0
Albita	52.4	17.3	20.6	0.0	21.1	12.1	17.7	13.3
Cuarzo	0.9	1.2	2.0	2.3	1.0	2.5	0.0	4.8
Ompacita	0.0	8.2	0.0	0.0	26.3	11.0	7.8	18.9
Analcima	2.0	27.5	3.0	0.0	0.0	8.5	0.0	0.0
Riebeckita	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	58.8	0.0
Hematita	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	0.0
Ilmenita	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	0.0
Grosularia	0.0	0.0	11.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0





**Figura 4.12.** Difractogramas de los polvos de los jades: a) JB, b) JV, c) JL, d) JO, e) JA, f) JM, g) JN y h) JD. (Donde J=Jadeita, A=Albita, R=Riebeckita, O=Ompacita, Q=Cuarzo, G=Grosularia, An=Analcima, H=Hematita y I=Ilmenita). Los patrones corresponde a los ICDD: No 22-1338, No 09-0466, No 19-1061, No 01-071-1068, No 46-1045, No 01-077-5248, No 04-009-3254, No 03-0800 y No 29-0733, respectivamente.

### 4.3.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

El análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) de los jades se muestra en la Figuras 4.13 y 4.14. A valores elevados de número de onda, presentan una banda ancha de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  en todas las rocas, la cual indica la presencia de OH que se encuentra entre las láminas de los aluminosilicatos [12]. El jade JL tiene dos señales a 3609 y 3557  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 4.13c) que pertenecen a los grupos hidroxilos de la estructura de los silicatos (OH-Si). En cambio JN tiene una señal a 3675  $\text{cm}^{-1}$  de los hidroxilos (OH) inherentes al grupo de los anfíboles (Fig. 4.14c) [13]. A menor número de onda se detectan las bandas a 2920 y 2852  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces de C-H. En la región de 1700 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  hay pequeñas señales que son atribuidas a las vibraciones de flexión de H-O-H a 1625 y 1697  $\text{cm}^{-1}$  y cercanas a 1400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-OH [12]. En el rango entre 1300 a 750  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda intensa y ancha [13]. El máximo a 1045 o 1055  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace Si-O-Si, en 1105, 1145, 998 y 940  $\text{cm}^{-1}$ . El jade JN tiene su pico máximo a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales de 845, 756, 635 y 580  $\text{cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de Si-O. Finalmente a menor número de onda, las bandas entre 560 y 400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al enlace Si-O, donde las vibraciones son de tipo flexión [14].

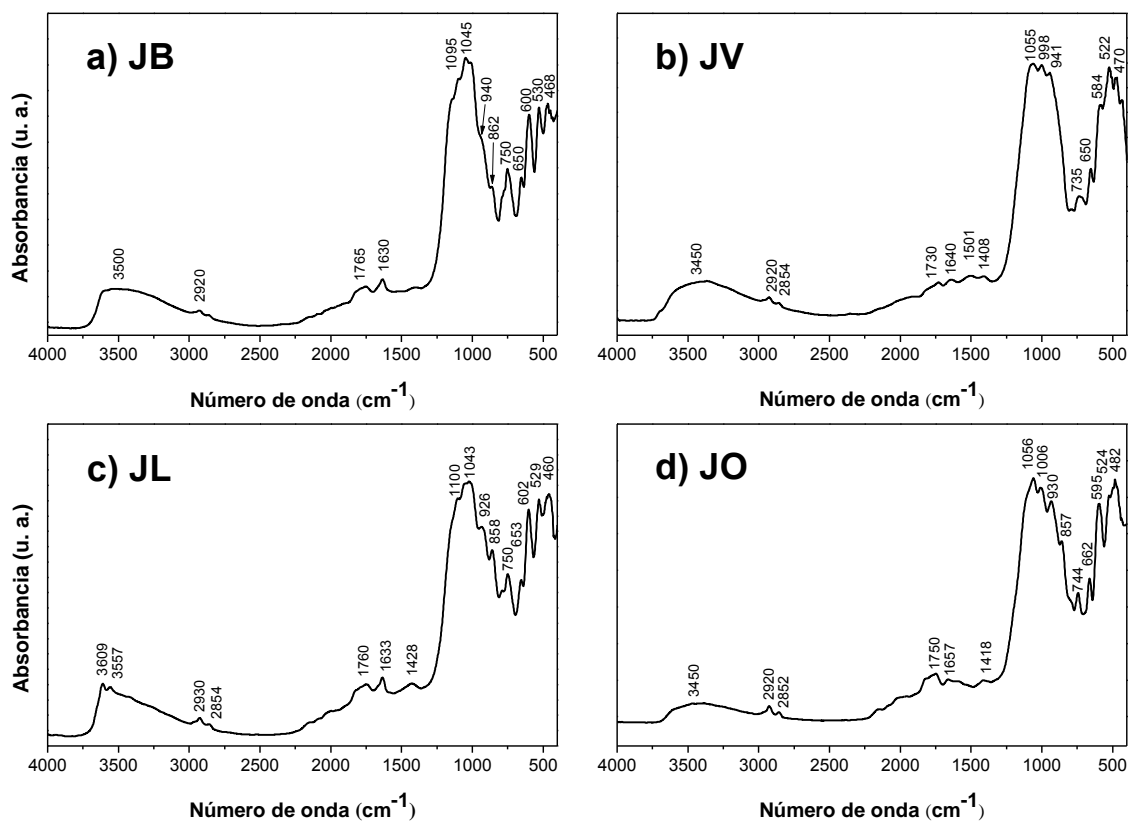
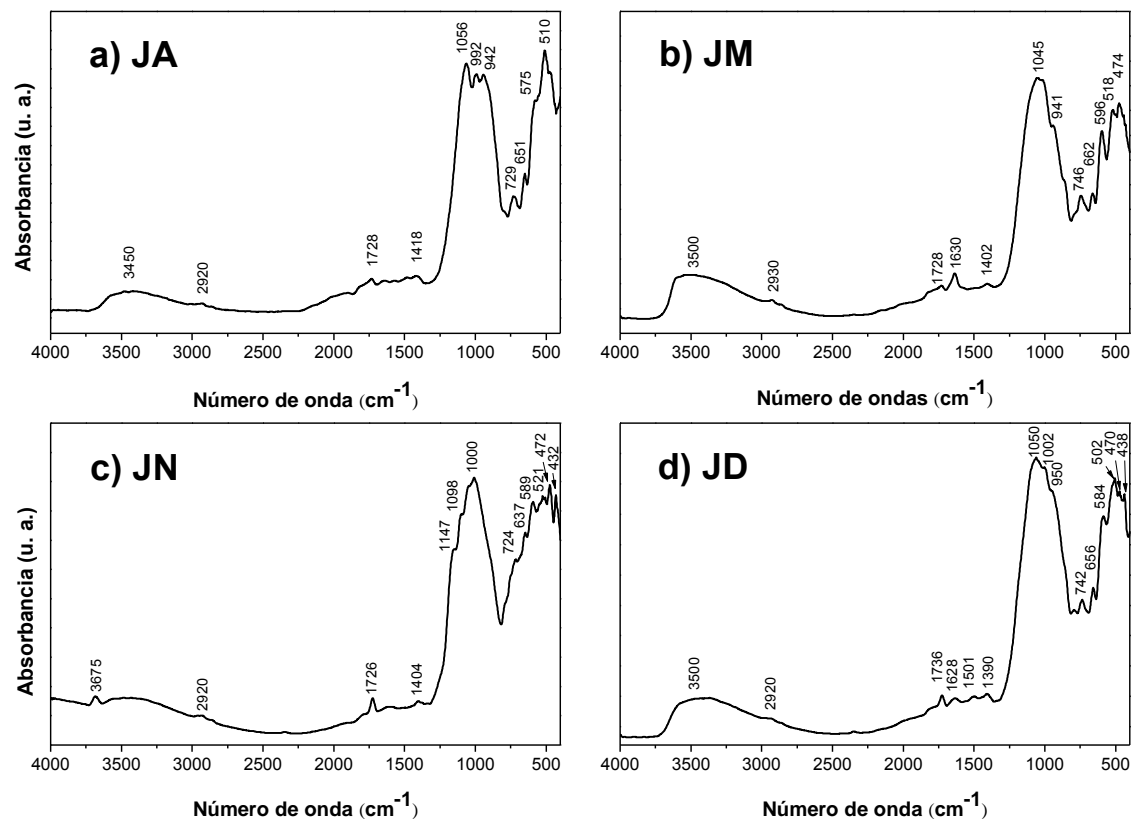


Figura 4.13. Los espectros de infrarrojo (FTIR) de los polvos de los jades: a) JB, b) JV, c) JL y d) JO.



**Figura 4.14.** Los espectros de infrarrojo (FTIR) de los polvos de los jades: a) JA, b) JM, c) JN y d) JD.

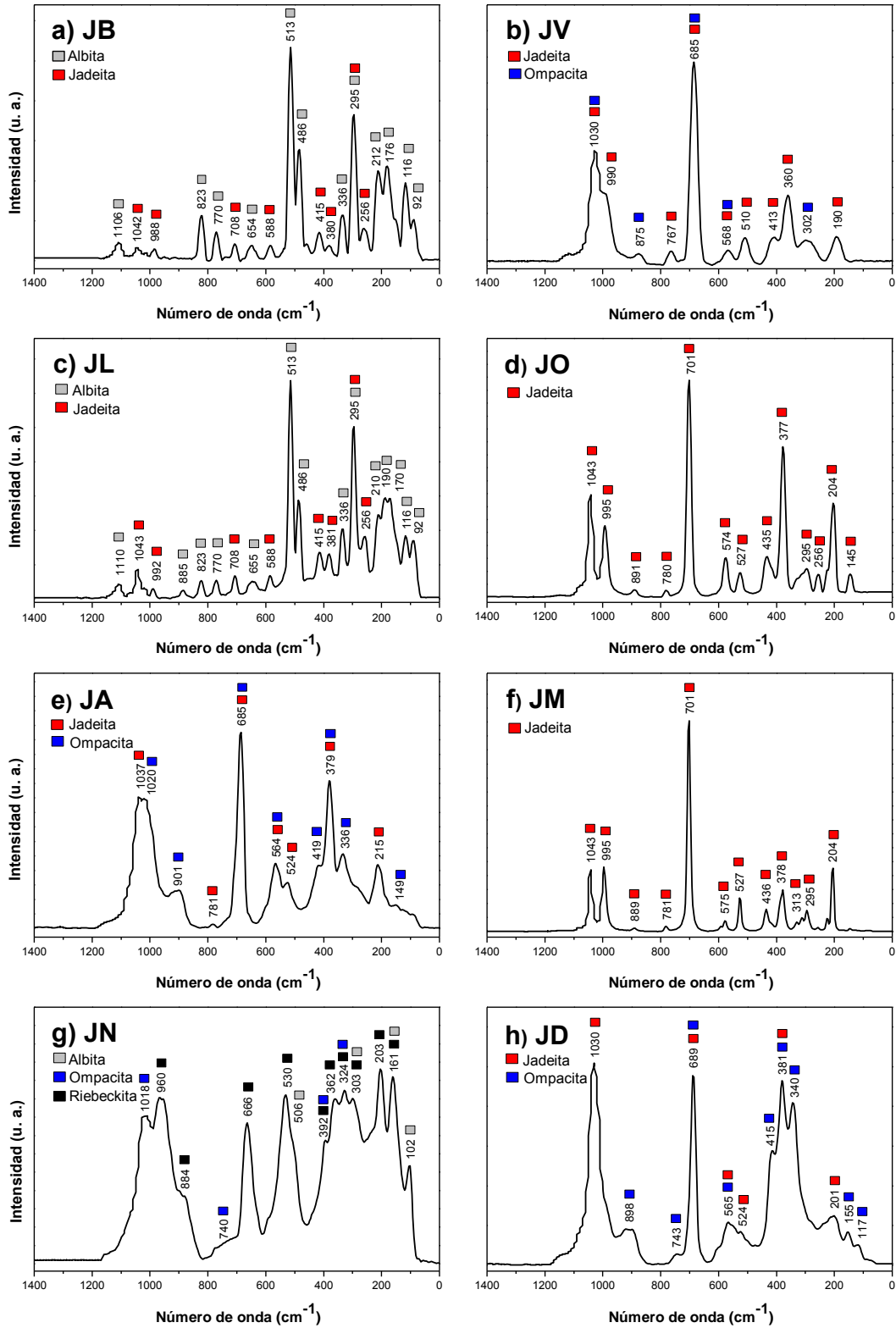
### 4.3.5 Espectroscopia Raman

Por la técnica de espectroscopia Raman se pudo confirmar algunos de los minerales identificados por DRX en los jades como se observa en la Figura 4.15. La jadeíta tiene una banda máxima a 700 cm<sup>-1</sup> por el estiramiento simétrico de Si–O–Si [13], con bandas más débiles presentadas en la Tabla 4.3. Por el contrario, la ompacita tiene una banda principal a 684 cm<sup>-1</sup> por el estiramiento simétrico Si–O–Si [14], en cambio la riebeckita se detecta a 666 cm<sup>-1</sup> [15]. Finalmente, la albíta tiene dos bandas características a 513 y 486 cm<sup>-1</sup> por la deformación de los anillos O–Na–O [16] (Tabla 4.3). En los espectros de JB y JL se observó que la fase mayoritaria es la albíta con pequeñas bandas de jadeíta (Fig. 4.15a y 4.15c). A diferencia del espectro de JO y JM que solo está presente la jadeíta (Fig. 4.15d y 4.15f). Para los jades JV, JA y JD se observan que las bandas están ligeramente desplazadas con respecto a los valores de la Tabla 4.3 debido a la presencia de la ompacita y un menor contenido de jadeíta (Fig. 4.15b, 4.15e y 4.15h) [17]. Finalmente para JN se tiene un mayor contenido de riebeckita con la presencia de albíta y ompacita (Fig. 4.15g).

**Tabla 4.3.** La asignación de las bandas observadas en el Raman (0–1400cm<sup>-1</sup>) de los jades.

<b>Riebeckita</b>		<b>Jadeíta</b>		<b>Ompacita</b>		<b>Albita</b>	
Posición de la banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Posición de la banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Posición de la banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Posición de la banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
140, 171, 198, 222, 244	modos de la red	145, 204, 256, 295	M1–O	76, 144, 314, 336	M1–O	92, 116, 176, 212	flexión de la jaula tetraédrica
325, 363, 431	T(Fe <sup>2+</sup> , Mg–OH) T(Fe <sup>2+</sup> –OH)	377, 435, 524	flexión de Si–O Si–O–Si	382, 415, 567	flexión de O–Si–O	295, 336	rotación y traslación del anillo de O–Na–O
537, 576	deformación de Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	575	$\nu_s$ de Si–O y Si–O–Si			<b>486, 513</b>	<b>deformación del anillo de O–Na–O</b>
<b>666</b>	$\nu_s$ Si–O–Si	<b>700</b>	$\nu_s$ Si–O y Si–O–Si	<b>684</b>	$\nu_s$ Si–O y Si–O–Si	655	$\nu_s$ Al–O–Si y Na–O
885	$\nu_s$ O–Si–O	780, 891	$\nu_s$ Si–O–Si y O–Si–O	750, 900,	$\nu_s$ de Si–O	770, 823	deformación tetraédrica de Si–O–Si
966, 980, 1084	$\nu_{as}$ O–Si–O y Si–O–Si	995, 1043	$\nu_s$ Si–O–Si y O–Si–O	1018	$\nu_s$ Si–O	885, 1110	$\nu_s$ (Si, Al)–O

$\nu_s$  = modo de tensión simétrico;  $\nu_{as}$  = modo de tensión asimétrico; T = vibración traslacional; M1 = octaedro no distorsionado



**Figura 4.15.** Imágenes de los espectros de Raman de los jades: a) JB, b) JV, c) JL, d) JO, e) JA, f) JM, g) JN y h) JD.

---

---

### 4.3.6 Propiedades térmicas

Los parámetros térmicos obtenidos de la conductividad térmica ( $k$ ), la difusividad térmica ( $\alpha$ ), el calor específico ( $c$ ), la capacidad térmica volumétrica y la efusividad térmica ( $\epsilon$ ) para las rocas de jades se presentan en la Tabla 4.4. Estos parámetros térmicos dependen de varios factores en cada tipo de roca, los más importantes son: la composición mineralógica, las características estructurales y la textura (tamaño de grano, distribución del mineral en zonas, presencia de poros y microfracturas) [18, 19]. La conductividad térmica ( $k = \alpha\rho c$ ) y la efusividad térmica ( $\epsilon = (k\rho c)^{1/2}$ ) se pueden obtener de las mediciones de la difusividad térmica y la capacidad térmica volumétrica ( $\rho c$ ).

La muestra JN presenta el valor de conductividad térmica de  $1.71 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  muy inferior a los encontrados para los demás jades, debido a que contiene la riebeckita que es un anfíbol, cuya estructura cristalina son largas cadenas dobles tetraédricas de Si y O, además que contiene una alta proporción de átomos de hierro. A diferencia de los jades que contienen la jadeíta, que es un piroxeno, con una estructura cristalina que consiste en cadenas simples de tetraedros de Si y O. Los valores de conductividad térmica para los jades que contiene jadeíta se encuentran entre  $4.27$  a  $5.30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  muy similares a los reportados en la literatura para jades originarios de California y Japón [20, 21]. La variación de la conductividad térmica en los jades que tienen la misma composición mineralógica, es debido a que la conductividad térmica aumenta con el contenido de Si, que se refleja con el contenido de cuarzo detectado por DRX, mientras que los otros minerales de filosilicatos (micas y minerales de arcilla) originan que la conductividad térmica disminuya a medida que su cantidad relativa aumenta, por otro lado la presencia de óxidos en los filosilicatos y los carbonatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , y  $\text{K}_2\text{O}$ ) disminuyen la conductividad térmica [22].

El valor más alto de difusividad térmica se obtuvo en la muestra JO con  $2.230 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , seguido de las muestras JM y JL con  $2.186 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  y  $2.020 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , respectivamente. En contraste, los demás jades tienen valores alrededor de  $1.667 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , estos valores son muy similares a lo reportado en la literatura para jades naturales [20, 21]. La difusividad térmica más baja es para JN con  $1.226 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , aunque tiene una menor densidad y un porcentaje de porosidad menor que los otros jades (ver Tabla 4.1); además la baja conductividad térmica origina una disminución en su difusividad térmica. Por otro lado, JN tiene el calor específico más bajo con  $461.15 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , con valores medios están JL, JO y JM entre  $636.94$  a  $705.88 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y los valores más altos van desde  $850.44$  hasta  $986.80 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para los jades JB, JV, JA y JD. Los valores de la capacidad térmica volumétrica se encuentran en el intervalo de  $1.397 \times 10^6$  a  $3.068 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ , el valor más elevado se obtuvo para el jade JD y el más bajo para JN. Los valores de la efusividad térmica se encuentran entre  $3006.70$  hasta  $3962.39 \text{ Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ , es decir que resisten fuertemente los cambios de temperatura y producen bajas oscilaciones de temperatura. En cambio, JN mostró un valor de  $1547.14 \text{ Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$  que comparada con los otros jades es

menos resistente a los cambios de temperatura debido a que contiene la riebeckita y los óxidos de hierro (hematita e ilmenita).

**Tabla 4.4.** Propiedades térmicas de los jades

Muestra	Conductividad térmica $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Difusividad térmica ( $\times 10^{-6}$ ) $\text{m}^2\text{s}^{-1}$	Calor específico $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Capacidad térmica volumétrica ( $\times 10^6$ ) $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$	Efusividad térmica $\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$
JB	-	-	954.70	2.673	-
JV	5.01	1.742	910.76	2.878	3798.52
JL	4.27	2.020	705.17	2.115	3006.70
JO	5.30	2.230	705.88	2.378	3552.33
JA	4.54	1.624	850.44	2.797	3565.59
JM	4.46	2.186	636.94	2.044	3022.93
JN	1.71	1.226	461.15	1.397	1547.14
JD	5.11	1.667	986.80	3.068	3962.39

### 4.3.7 Color

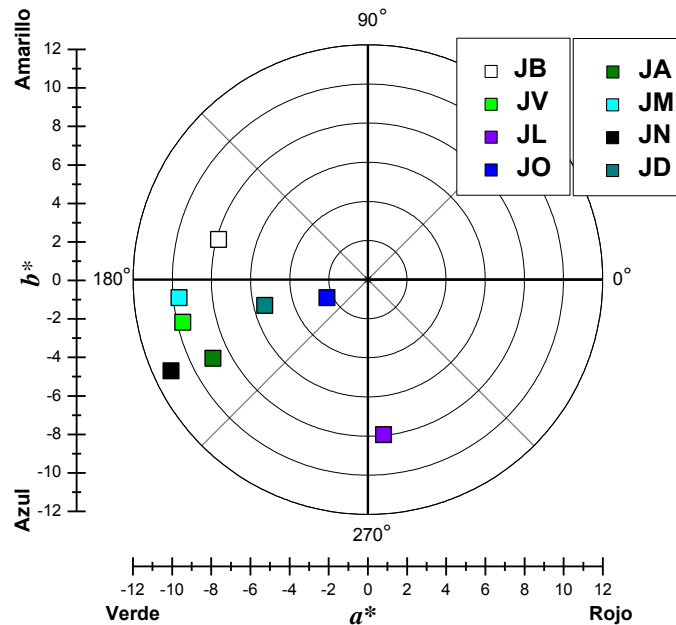
Los valores colorimétricos de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^*$  para cada tipo de jade se muestran en la Tabla 4.5. El color está asociado a los componentes mineralógicos de cada roca, así como el contenido de ciertos elementos químicos. Los valores más elevados de  $L^*$  fueron para los jades JB y JL con valores cercanos al 75. El JB por su gran contenido de albita y JL que además de la albita contiene grosularia (Tabla 4.3), tienen zonas con diferentes tonalidades de blanco en su superficie (Fig. 4.2) debido a la presencia de estos minerales. La tonalidad lila o lavanda característica de JL es por la sustitución del Na por  $\text{Mn}^{3+}$  en los octaedros en la estructura de la jadeíta [22], la presencia de Mn en la roca no fue posible detectarlo por EDS, ya que se encuentra en concentraciones a nivel de trazas que no puede registrar el equipo. Se ha reportado que la concentración de Mn en jades es menor de 100 ppm determinada por ICP [22]. El siguiente valor más alto de  $L^*$  le corresponde a JM con 61.23, esta roca contiene la jadeíta, la albita y la ompacita su color es un verde esmeralda con pequeñas zonas blancas. Los demás jades su valor para  $L^*$  son cercanos a 45.

**Tabla 4.5.** Valores colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^*$ ) de los jades.

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^*$
JB	77.26	-7.59	1.89	7.90	164.96
JV	49.40	-9.45	-2.19	9.70	193.00
JL	75.55	0.89	-7.90	7.97	275.79
JO	45.29	-2.04	-0.82	2.28	204.16
JA	46.47	-7.90	-4.01	8.87	206.94
JM	61.23	-9.64	-0.93	9.69	185.53
JN	44.61	-10.06	-4.66	11.08	204.88
JD	46.02	-5.26	-1.53	5.43	194.12

Los valores de  $a^*$  en todas las muestras son negativos, excepto para la JL que tiene un valor positivo de 0.89 (Fig. 4.16). La mayoría de los jades tiene una tendencia al color verde, los

jades que presentan diferentes tonalidades de verde son JV, JA, JM y JD, debido a que contienen la jadeíta y la ompacita. Los análisis por EDS mostraron zonas que contienen pequeñas trazas de Ti y algunas áreas ricas de Ca que le dan la tonalidad de un verde pálido [23], así como algunas áreas con diferentes concentraciones de hierro ( $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ ) que proporciona el color azul-verde a un verde oscuro [24]. A diferencia de la JO que presenta una tonalidad verde gris en toda la superficie debido a que contiene una gran cantidad de jadeíta con un pequeño contenido de cuarzo. Los valores obtenidos de  $b^*$  son también negativos y pequeños a excepción para el jade JB que es positivo, por consiguiente hay una tendencia hacia el color azul como se observa en la Figura 4.16. La muestra JL es la que tiene el valor más negativo con -7.90, seguido de las muestras JN y JA cercanas a -4. El jade JN es la roca que tiene una tonalidad azul-verde por el contenido de la riebeckita y los óxidos de hierro (hematita e ilmenita).

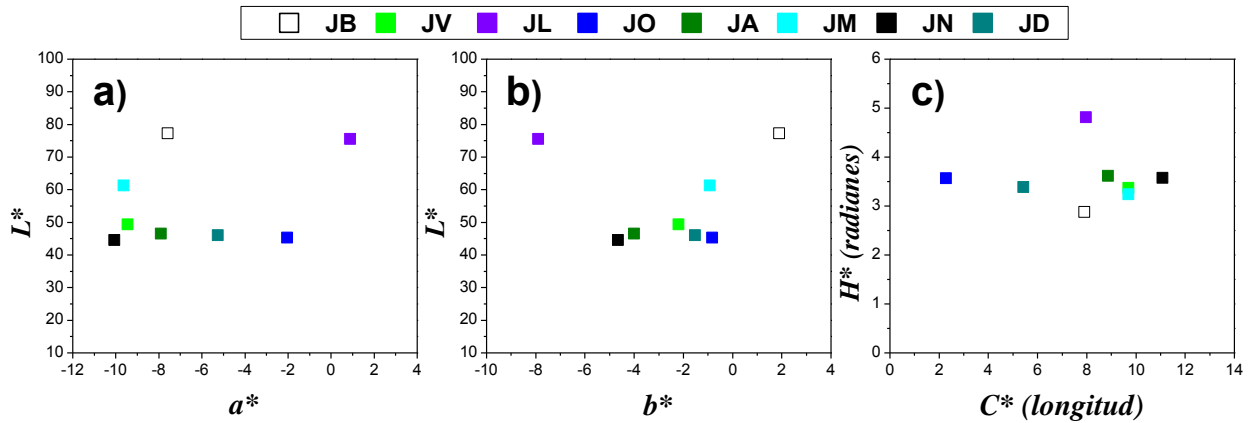


**Figura 4.16.** Diagrama cromático de los valores  $a^*$ - $b^*$  para las diferentes muestras de jade.

Por otro lado, la relación de los valores  $a^*$  vs  $L^*$ ,  $b^*$  vs  $L^*$ , y  $C^*$  y  $H^*$  (en radianes) se presentan en la Figura 4.17. El diagrama cromático de  $a^*$ - $L^*$  (Fig. 4.17a) muestra que JB, JL y JM tienen un valor más elevado de  $L^*$  a diferencia del resto de las muestras que su valor de  $L^*$  es muy similar y en la gráfica aparecen alineados con relación a  $L^*$ , debido a que sus valores de  $a^*$  son diferentes. El diagrama cromático de  $b^*$ - $L^*$  (Fig. 4.17b) tiene un comportamiento similar a la gráfica 4.17a, en cambio los jades JB, JL y JM tienen valores mayores de  $L^*$  por lo que se alejan del resto de las muestras de jade. El diagrama cromático de  $C^*$ - $H^*$  (Fig. 4.17c) presenta una variación de la longitud del color en  $C^*$  (de 2 a 12), lo que indica una amplia cromaticidad en los jades, que depende de las fuentes mineralógicas y de las diferentes concentraciones de algunos elementos (Ca, Ti y Fe). Los valores con



relación a la tonalidad ( $H^*$ ) para el rango de ángulo de dirección va desde 2.5 hasta 5. Por lo tanto, los ángulos de tonalidad en grados varían entre  $165^\circ$  a  $275^\circ$ . En esta grafica se puede apreciar que los jades JV y JM tiene una tonalidad muy similar.



**Figura 4.17.** Diagramas cromáticos de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^*$  (radianes) para las diferentes muestras de jade.

#### 4.4 Conclusión

En este capítulo se estudiaron las propiedades físicas y químicas de las rocas de jade que provienen de Guatemala que se utilizan con fines decorativos y joyas. Los valores obtenidos de las mediciones de sus propiedades físicas relacionadas con la densidad, el contenido y absorción de agua y porosidad efectiva son muy similares entre sí. Los estudios de composición mineralógica y morfología presentan una heterogeneidad química y textura superficial. El análisis de los jades utilizando las técnicas de espectroscopia Raman, FTIR y DRX se identificó que los minerales más abundantes en JB y JL son *albita-jadeíta*, los jades JA, JM y JD contienen *jadeíta-ompacita*, el JO es principalmente la *jadeíta*, en JN *riebeckita-albita* y la JV *jadeíta-analcima*. Los parámetros térmicos obtenidos por radiometría infrarroja, son muy similares a los reportados en la literatura excepto el JN que mostraron valores bajos debido a que contiene la *riebeckita* y los óxidos de hierro (*hematita* e *ilmenita*).

Los jades muestran una amplia gama de contenido mineral, que le proporciona una tonalidad diferente en cada una de ellas, así como en el contenido de ciertos elementos químicos (Fe, Ti, Ca). La mayoría de los jades tiene una tendencia al color verde, los jades que presentan diferentes tonalidades de verde son JV, JA, JM y JD, debido a que contienen la *jadeíta* y la *ompacita*. La tonalidad lila o lavanda característica de JL es por la sustitución del Na por  $Mn^{3+}$  en la estructura de la *jadeíta*. El jade JO presenta una tonalidad verde gris por su contenido de *jadeíta* y *cuarzo*. El jade JN muestra una tonalidad azul-verde por el contenido de la *riebeckita* y óxidos de hierro (*hematita* e *ilmenita*).

---

---

## 4.5 Referencias

- [1] Foshag W.F. (1957). *Mineralogical studies on Guatemalan jade*. Smithsonian Miscellaneous Collections, 135(5), Publication 4307, pp. 60.
- [2] Bishop R.L., Lange F.W. and Kennedy Easby E. (1991). *Jade in Mesoamerica*. In *Jade* (Keverne R., ed.): p. 316–341. Edit. Anness Publishing, London.
- [3] Harlow G.E. and Sorensen S.S. (2005). *Jade (Nephrite and Jadeitite) and Serpentinite: Metasomatic Connections*. *International Geology Review*, 47, 113–146.
- [4] Seitz R., Harlow G.E., Sisson V.B. and Taube K.A. (2001). “*Olmec Blue*” and formative jade sources: *New discoveries in Guatemala*. *Antiquity*, 87, 687–688.
- [5] Ou Yang C.M. (2001). *Characteristics of violet jadeite jade and its coloration mechanism*. *Journal of Gems and Gemmology*, v. 3, 1, pp. 1–6.
- [6] ASTM D2216-98. (2007). *Standard test method for laboratory determination of water (Moisture) content of soil and rock by mass*. West Conshohocken (PA, USA): ASTM International.
- [7] Downs R.T. (2006). *The RRUFF Project: An integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals*. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 23–28 July, Abstract O03-13, 117.
- [8] Klein C., Hurlbult C.S. and Dana J.D. (2002). *The 22<sup>nd</sup> edition of the manual of mineral science: Volume 1 Manual of Mineralogy*. Publisher J. Wiley.
- [9] Schumann W. (2006). *Gemstones of the world*. Publisher Sterling.
- [10] O’Donoghue M. (2006). *Gems: Their Sources, Descriptions and Identification*. Sixth Edition. Publisher Butterworth-Heinemann.
- [11] Franz L., Tay Thye Sun, Hänni H.A., de Capitani C., Thanasuthipitak T. and Atichat W. (2014). *A comparative study of jadeite, omphacite and kosmochlor jades from Myanmar, and suggestions for a practical nomenclature*. *The Journal of Gemmology*, 34 (3), pp. 210–229.
- [12] Kloprogge J.T., Mahmutagic E. and Frost L.R. (2006). *Infrared and Infrared Emission Spectroscopy of Cu-Exchanged Montmorillonite*. *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2), pp. 640–646.
- [13] Tan T.L., NG L.L. and Lim L.C. (2013). *Studies on nephrite and jadeite jades by fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopic techniques*. *Cosmos*, (9) No 1, 47–56.
- [14] Apopei A.I., Buzgar N. and Buzatu A. (2011). *Raman and infrared spectroscopy of kaersutite and certain common amphiboles*. *AUI Geologie*, 57, 35–58.
- [15] Katerinopoulou A., Musso M. and Amthauer G. (2008). *A Raman spectroscopic study of the phase transition in omphacite*. *Vibrational Spectroscopy* 48, 163–167.
- [16] McKeown D.A. (2005). *Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25°C through the melting temperature*. *American Mineralogist*, 90, 1506–1517.
- [17] Gendron F., Smith D.C. and Gendron-Badou A. (2002). *Discovery of Jadeite-Jade in Guatemala confirmed by non-destructive Raman microscopy*. *Journal of Archaeological Science*, 29: 837–851.

- 
- 
- [18] Glover P.W.J., Hole M.J. and Pous J. (2000). *A modified Archie's law for two conducting phases*. Earth and Planetary Science Letters, 180, 369–383.
- [19] Özkahraman H.T., Selver R. and Işık E.C. (2004). *Determination of the thermal conductivity of rocks from P-wave velocity*. International Journal of Rock Mechanics and Mining, 41, 703-708.
- [20] Hoover D.B. (1983). *The gem diamondmaster and the thermal properties of gems*. Gem and Gemology, 19: 77–86.
- [21] Wang C, Yoneda A, Osako M, Ito E, Yoshino T and Jin Z.M. (2014). *Measurement of thermal conductivity of omphacite, jadeite, and diopside up to 14 GPa and 1000 K: implication for the role of eclogite in subduction slab*. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 119: 6277–6287.
- [22] Lu R. (2012). *Color origin of lavender jadeite: an alternative approach*. Gems and Gemology, 48, 4, 273–283.
- [23] Morishita T. (2005). *Occurrence and chemical composition of barian feldspars in a jadeitite from the Itoigawa-Ohmi district in the Renge high-P/T-type metamorphic belt, Japan*. Mineralogical Magazine, 69, 39–51.
- [24] Harlow G.E. and Sorensen S.S. (2001). *Jade: Occurrence and metasomatic origin*. Australian Gemmologist, 21, 7–10.

---

---

# TRABAJOS AL FUTURO

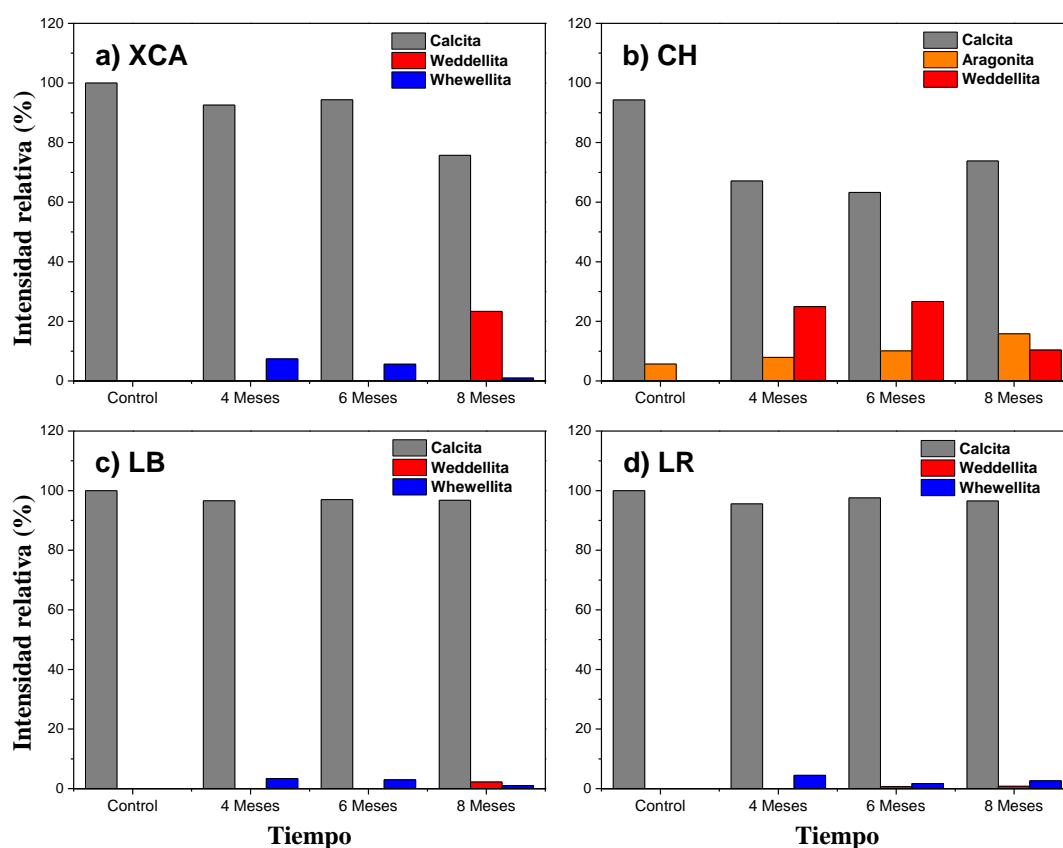
- Realizar una recopilación de los datos de las canteras o bancos de rocas más representativas de los estados de Yucatán, Campeche y Quintana Roo.
- Realizar una exposición *in-situ* de rocas calcáreas con el hongo *Penicillium oxalicum* en tres ambientes diferentes: la costa de Yucatán en el puerto de Telchac, en la ciudad de Mérida (centro histórico o la zona industrial) y en el sitio arqueológico de Kabáh.
- Evaluar el efecto en un ambiente salino en las propiedades físicas y químicas de las rocas calcáreas.
- Estudiar las incrustaciones de piedras preciosas (jade y turquesa) en dientes en los funerales mayas.
- Caracterizar de joyería de jade (aretes, collares, etc.) utilizada en los funerales mayas

---

---

# APÉNDICE

Análisis semicuantitativo de DRX ilustrando la formación de las fases relacionadas a la interacción del hongo y los recubrimientos en portaobjetos de vidrio, mostrados en la Figura S1:

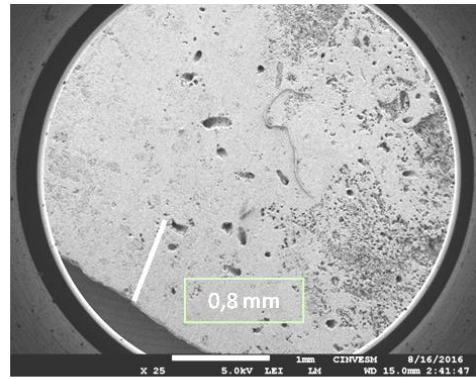
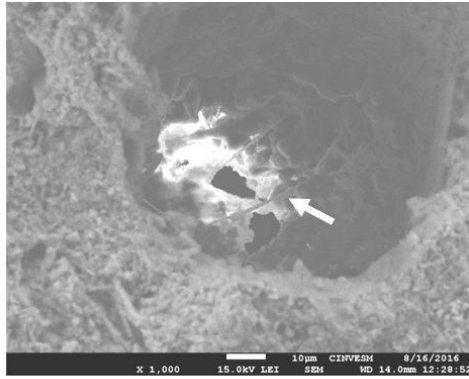


**Figura S.1.** Análisis semicuantitativo (%) por DRX de las rocas: a) XCA, b) CH, c) LR y d) LB. Antes y después de la inoculación con el hongo *Penicillium oxalicum* a diferentes periodos de exposición.

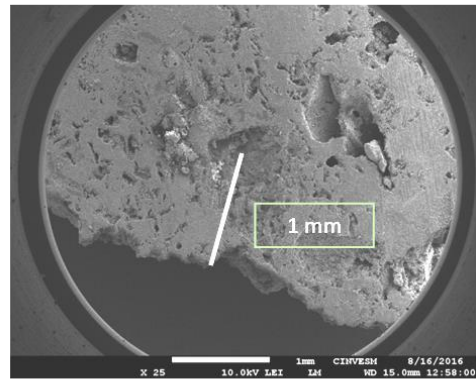
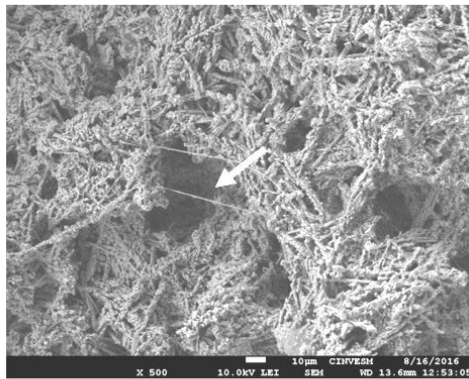
Las Figuras S2, S3, S4, S5, S6 y S7 muestran las imágenes de los cortes transversales de las rocas XCA y LB a diferentes periodos de exposición al hongo, se observa la penetración de las hifas del hongo *Penicillium oxalicum* al interior de cada roca

XCA  
4 Meses

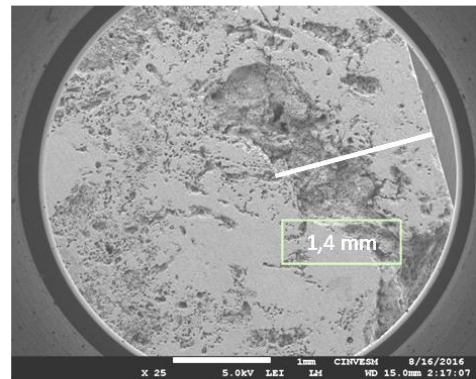
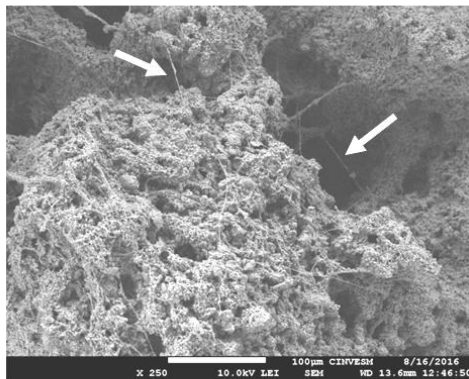
$\xi = 2 \text{ mm}$



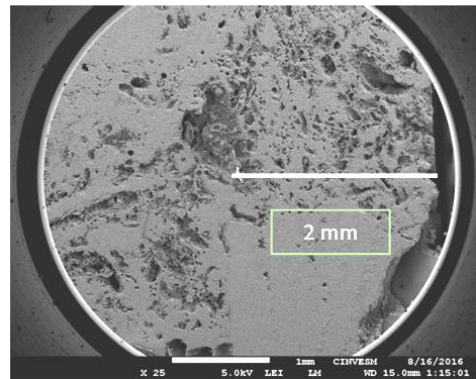
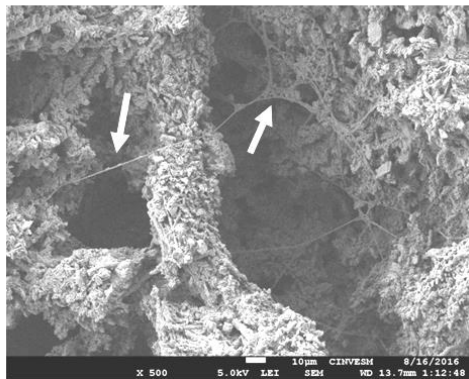
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



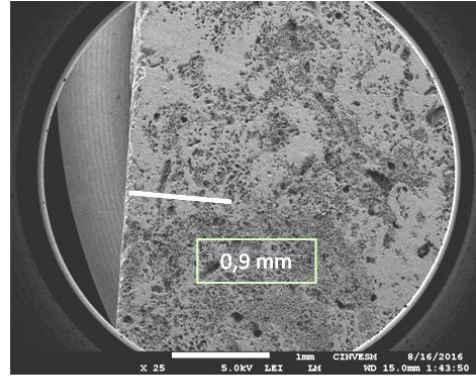
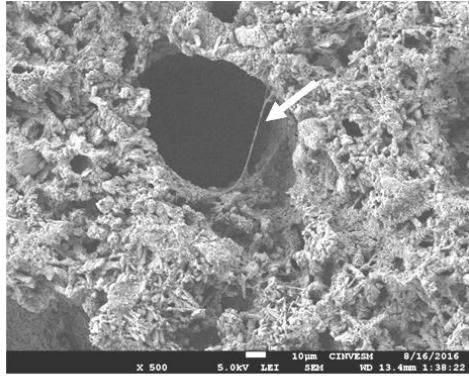
$\xi = 8 \text{ mm}$



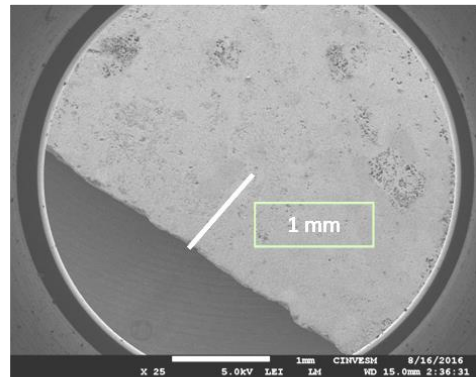
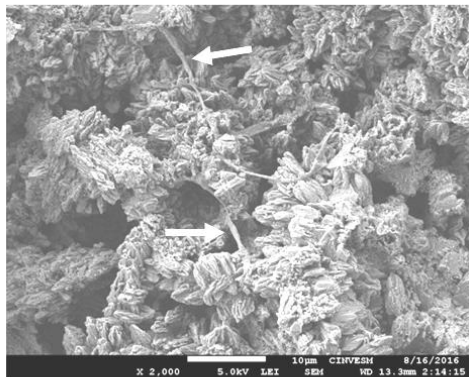
**Figura S2.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca XCA con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 4 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

XCA  
6 Meses

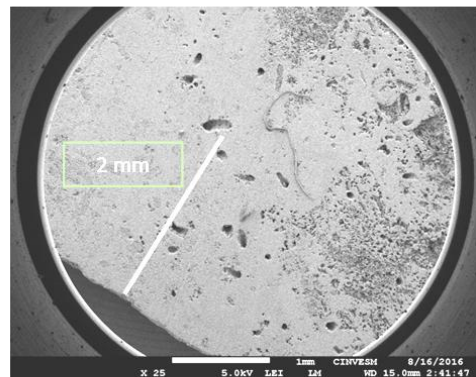
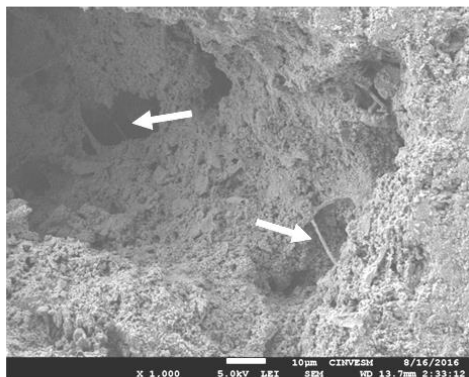
$\xi = 2 \text{ mm}$



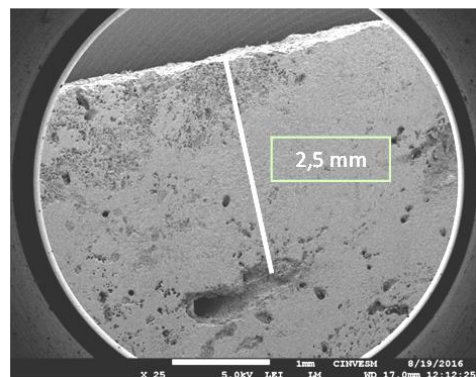
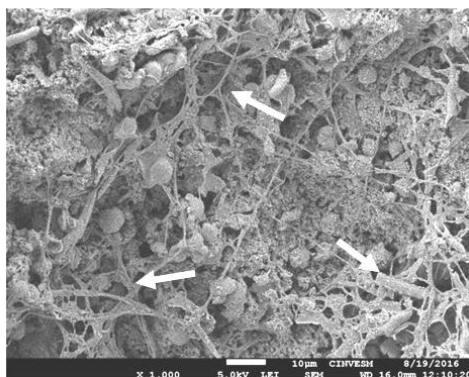
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



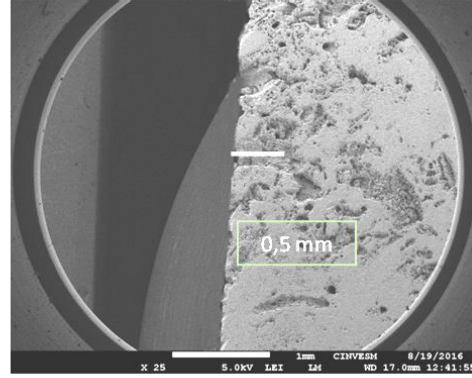
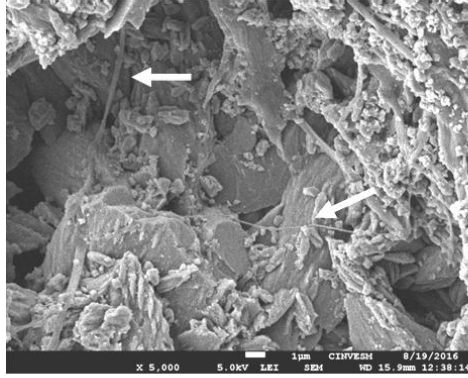
$\xi = 8 \text{ mm}$



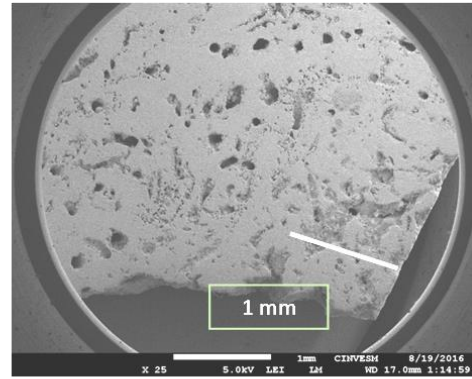
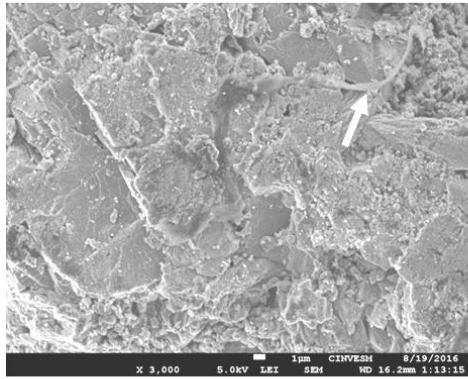
**Figura S3.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca XCA con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 6 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

XCA  
8 Meses

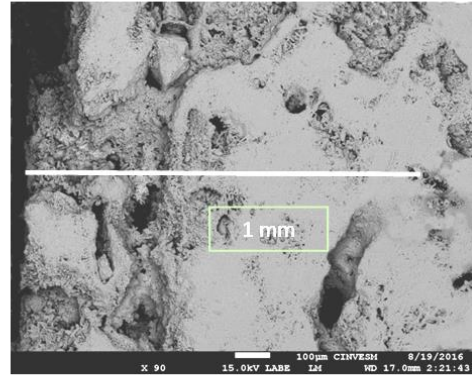
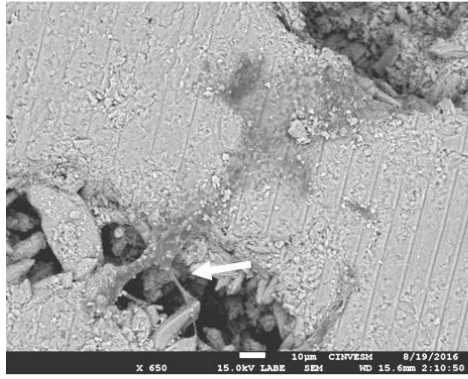
$\xi = 2 \text{ mm}$



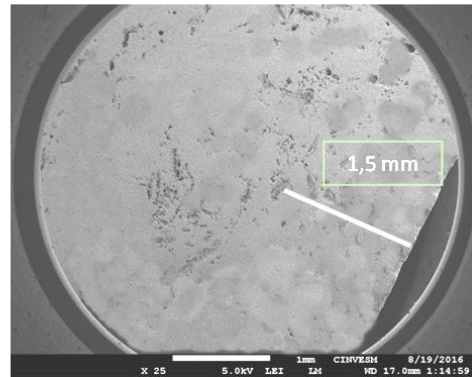
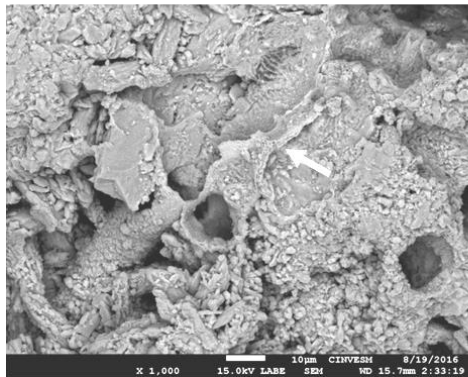
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



$\xi = 8 \text{ mm}$

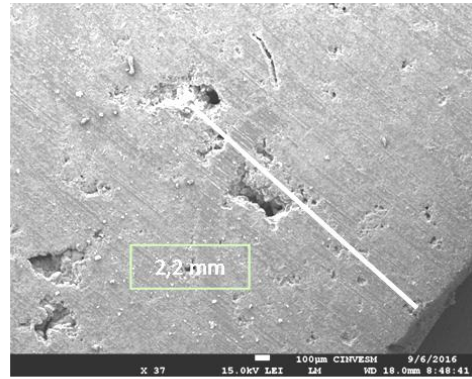
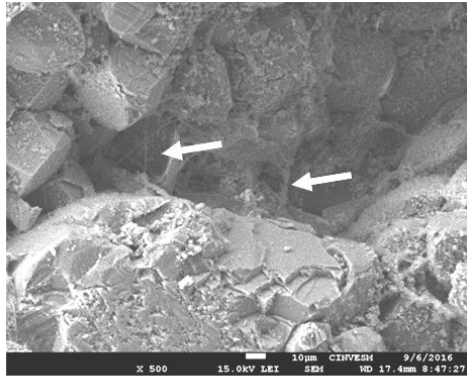


**Figura S4.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca XCA con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 8 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

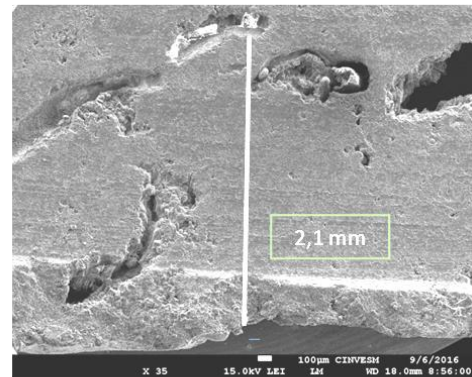


LB  
4 Meses

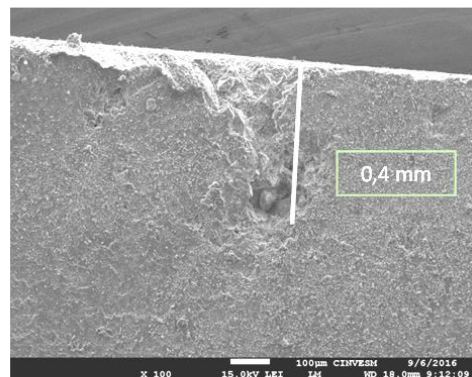
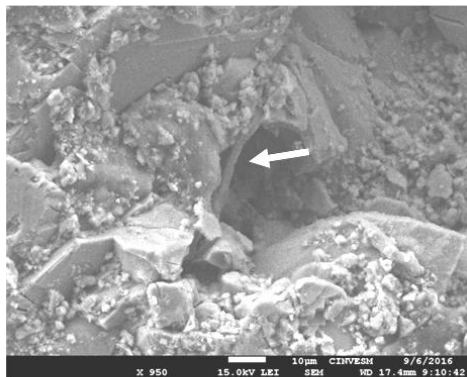
$\xi = 2 \text{ mm}$



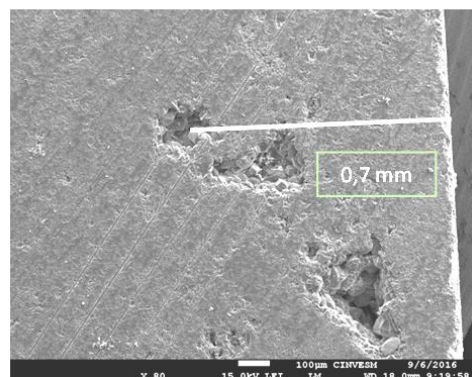
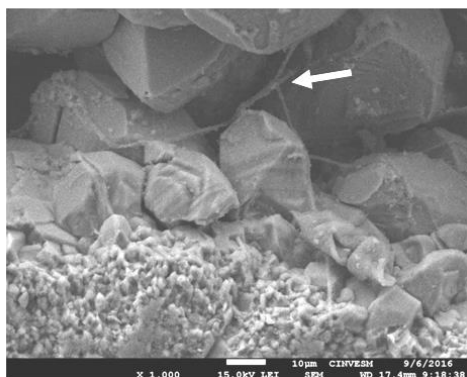
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



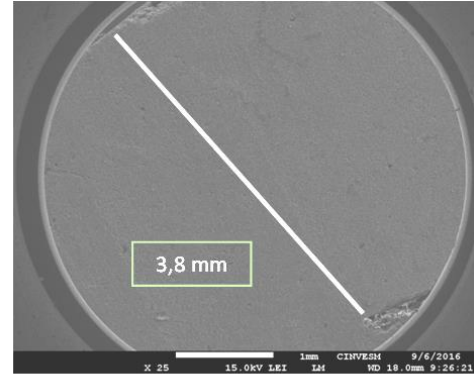
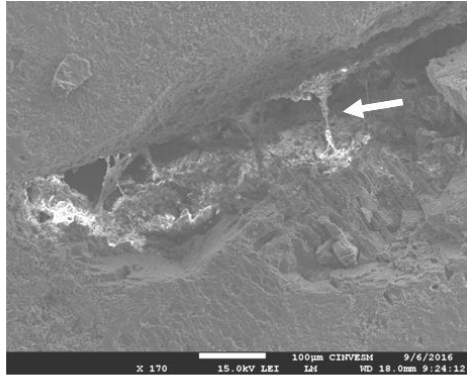
$\xi = 8 \text{ mm}$



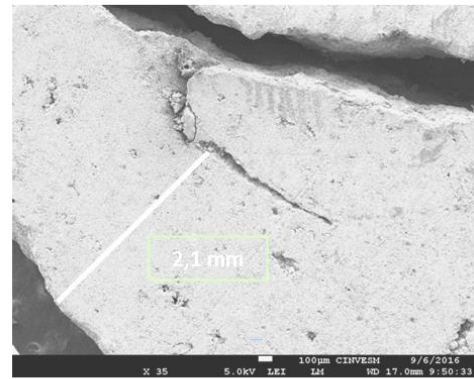
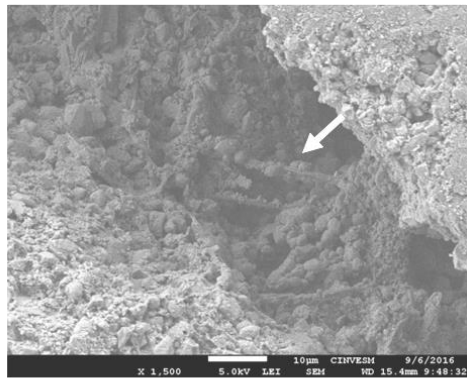
**Figura S5.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca LB con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 4 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

LB  
6 Meses

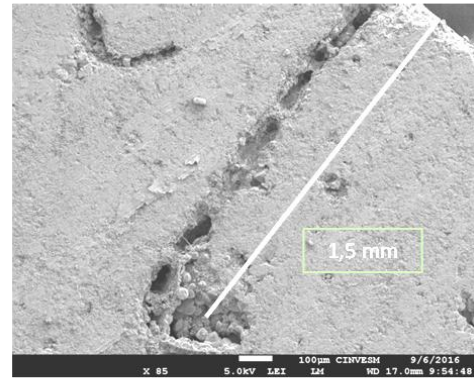
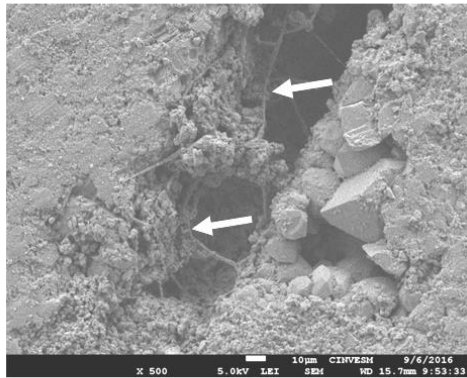
$\xi = 2 \text{ mm}$



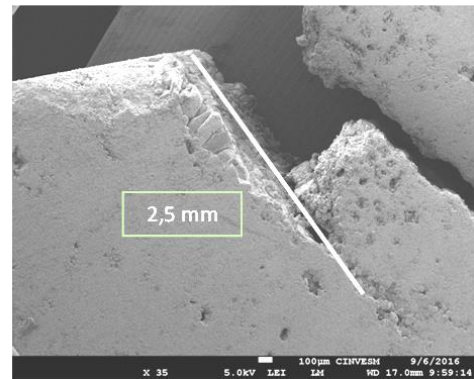
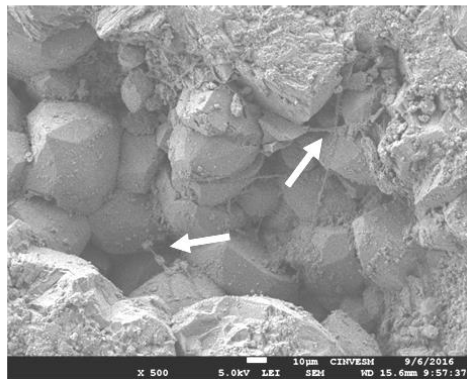
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



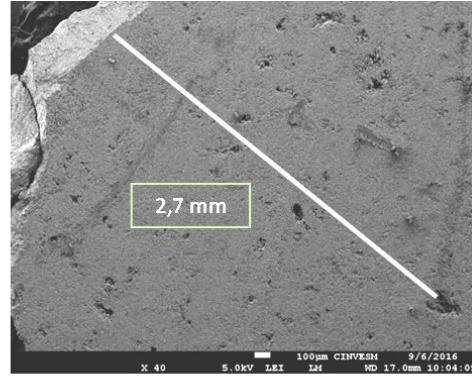
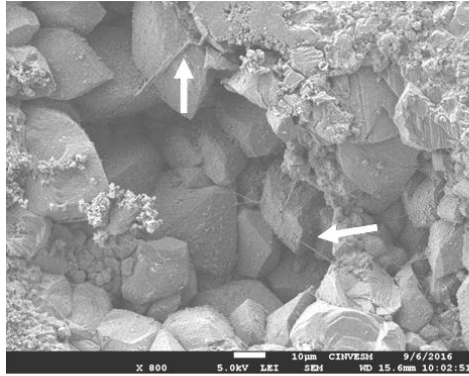
$\xi = 8 \text{ mm}$



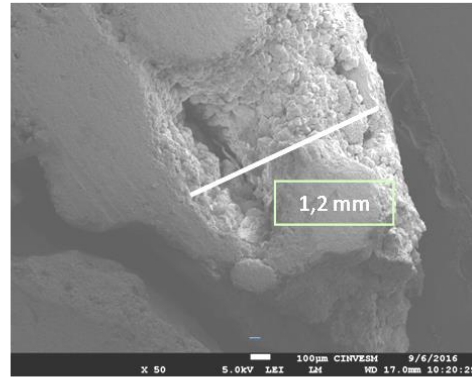
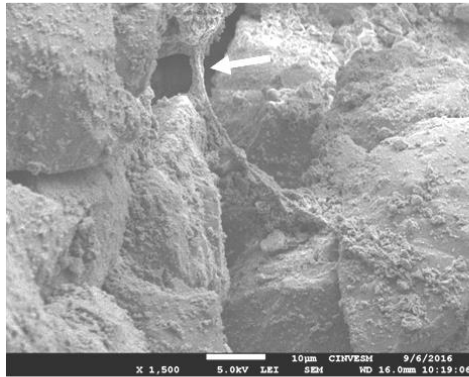
**Figura S6.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca LB con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 6 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.

LB  
8 Meses

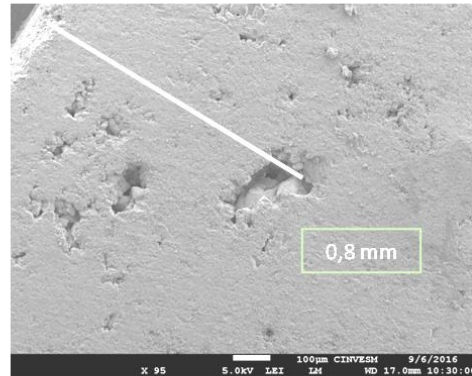
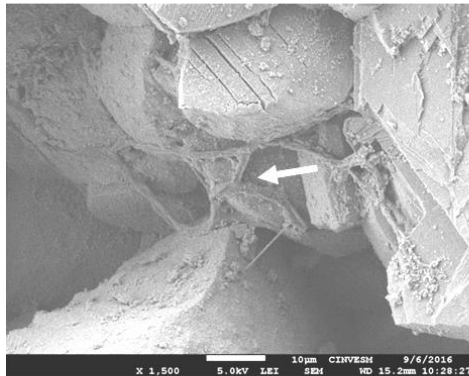
$\xi = 2 \text{ mm}$



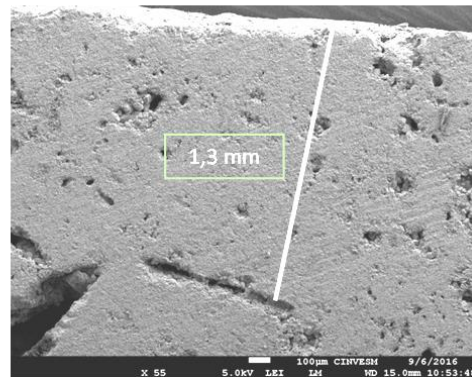
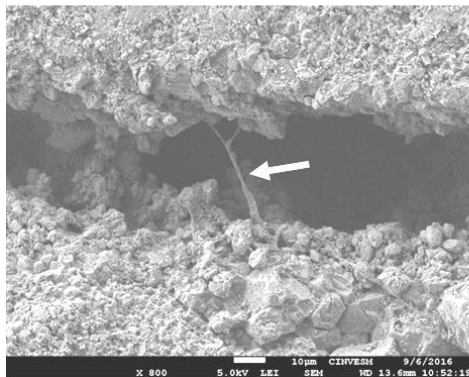
$\xi = 4 \text{ mm}$



$\xi = 6 \text{ mm}$



$\xi = 8 \text{ mm}$



**Figura S7.** Imágenes de SEM de los cortes a diferentes distancias de penetración ( $\xi$ ) de la roca LB con un periodo de crecimiento del hongo *Penicillium oxalicum* de 8 meses. En las imágenes de lado izquierdo se muestra un acercamiento de las hifas del hongo y en el lado derecho la distancia que hay al borde de la superficie.