

Modificaciones inducidas por la adición de puzolanas naturales zeolíticas en las pastas de cemento

Modifications induced by adding natural zeolitic pozzolans to cement paste

M. T. BLANCO-VARELA^(*), S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ^(*), M. GENER^(**), T. VÁZQUEZ^(*)

^(*)Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid

^(**)Centro Técnico de Desarrollo de Materiales de Construcción, La Habana

Persona de contacto/Corresponding author: blancomt@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 25-IV-05

Fecha de aceptación: 7-VI-05

ESPAÑA/CUBA

RESUMEN

La actividad de las puzolanas de origen volcánico procede fundamentalmente de la presencia de material vítreo o zeolítico rico en SiO_2 y Al_2O_3 , que son los que reaccionan con la portlandita producida en la hidratación del cemento generando geles amorfos con propiedades cementantes.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las modificaciones que produce la sustitución del 20% en peso de cemento por dos rocas zeolíticas cubanas finamente molidas, en la composición, estructura y microestructura de la pasta de cemento hidratada.

Se prepararon tres pastas de cemento hidratadas elaboradas con un cemento CEM I 35 y con la mezcla de dicho cemento con dos rocas zeolíticas cubanas (al 20% en peso). A los ocho meses de hidratación las pastas se caracterizaron mineralógica, química y microestructuralmente a través de DRX, FTIR, ^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR, ATD/TG, microscopía electrónica de electrones retrodispersados y porosimetría de mercurio.

La sustitución del 20% en peso de cemento por las dos rocas zeolíticas finamente molidas, modifica de modo importante la composición, estructura y cantidad de productos de reacción de las pastas de cemento hidratadas así como su microestructura.

Así se produce un aumento en la cantidad de gel C-S-H formado, cuya composición es diferente a la del cemento original. El gel C-S-H formado en la pasta de cemento exento de adición es más rico en Ca y más pobre en Al que el gel formado en las pastas con rocas zeolíticas, siendo, además, menor la longitud de sus cadenas de silicatos. Finalmente, la adición de las puzolanas produce pastas menos porosas y un refinamiento del tamaño de los poros.

SUMMARY

Volcanic pozzolans owe their pozzolanic activity chiefly to the presence of vitreous or zeolitic material rich in SiO_2 and Al_2O_3 , compounds that react with the portlandite produced during cement hydration to generate amorphous gels with cementitious properties.

The present study analyzes the modifications taking place in the composition, structure and microstructure of the hydrated cement paste when 20% of the cement by weight is replaced by two finely ground zeolitic rocks from Cuban deposits.

Hydrated cement pastes were prepared with a CEM I 35 cement, as well as with mixes of the cement and two Cuban zeolitic rocks (20% by weight). After eight months of hydration, the pastes were characterized -mineralogically, chemically and microstructurally- with XRD, FTIR, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, DTA/TG, back scattered electron microscopy and mercury porosimetry techniques.

The replacement of 20% by weight of the cement with two finely ground zeolitic rocks significantly modified the composition, structure, quantity and microstructure of the hydrated cement paste reaction product.

The C-S-H gel formed in these pastes differed in quantity, which was larger, and composition from the original cement gel. Moreover, the gel formed in addition-free cement had a higher Ca and a lower Al content and shorter silicate chains than the C-S-H product formed in the pastes made with zeolitic rocks. Finally, the pastes with pozzolan additions had fewer and smaller pores.

PALABRAS CLAVE: cemento, puzolanas, zeolitas, hidratación, gel CSH.

KEYWORDS: cement, pozzolans, zeolites, hydration, CSH gel.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de puzolanas como componente del cemento está avalado por razones económicas, medioambientales y técnicas, que, hoy día, no ofrecen discusión, de modo que todos los países desarrollados poseen directivas y normas que lo regulan (1). Muchas de las puzolanas utilizadas son residuos o subproductos industriales (cenizas volantes, humo de sílice, etc.) pero otras son de origen natural. Las puzolanas de origen volcánico están constituidas por un material vítreo o pobremente cristalizado, rico en SiO_2 y Al_2O_3 , que reacciona con la portlandita producida durante la hidratación del cemento para dar silicatos y aluminatos cálcicos hidratados de baja solubilidad y con propiedades cementantes (reacción puzolánica). La meteorización del vidrio volcánico puede producir zeolitas o arcillas. Se considera, generalmente, que la zeolitización del vidrio mejora las propiedades puzolánicas mientras que su argilización las reduce (2-6)

En Cuba existen potenciales yacimientos de tobas de origen volcánico, zeolitizadas en mayor o menor grado, que pertenecen principalmente al Cretácico y al Paleógeno. Las tobas vitroclásticas alteradas de edad cretácica tienen una distribución más amplia, éstas son las más abundantes al oeste de Santa Clara, en Sancti Spiritus y en Cienfuegos (Carolina). Las tobas de edad paleogénica, hasta la fecha, están determinadas en grandes volúmenes en la provincia de Oriente y, en menor cantidad, en la región occidental en Pinar del Río y La Habana (Los Congos).

En trabajos recientes (7,8) se caracterizaron química, mineralógica y microestructuralmente dos rocas zeolíticas cubanas de dos yacimientos, Carolinas y Los Congos, concluyéndose que ambas muestras presentan una fase amorfa y una cristalina. En el caso de Las Carolinas la fase cristalina es una puzolana tipo heulandita-clinoptilolite y en Los Congos la fase cristalina es un feldespato tipo albíta y faujasita. La capacidad puzolánica de ambas rocas ha sido demostrada. Los geles CSH producidos en dicha reacción cuando la puzolana está en contacto con una disolución permanentemente saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en periodos de hasta 90 días, fueron caracterizados.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las modificaciones que produce la sustitución del 20% en peso de cemento por las dos rocas zeolíticas finamente molidas, en la composición y microestructura de las pastas de cemento hidratadas.

2. EXPERIMENTAL

Los materiales usados en este estudio fueron: dos rocas zeolíticas de los depósitos de Carolinas y Los Congos, en

1. INTRODUCTION

Today no one questions the economic, environmental and technical benefits of using pozzolans as a component of cement and all developed countries have legislation in place to regulate such use (1). While the source of many of the pozzolans involved is industrial waste or by-products (fly ash, silica fume and so on), others are of natural origin. Volcanic pozzolans are vitreous or poorly crystallized materials rich in SiO_2 and Al_2O_3 that react with the portlandite generated during cement hydration to yield hydrated calcium silicates and aluminates with low solubility and good cementitious properties (pozzolanic reaction). Weathering can transform volcanic glass into zeolites or clays. The zeolitization of glass is generally believed to improve, and argillation to detract from, its pozzolanic properties (2-6).

There are potentially exploitable, more or less zeolitized tuff deposits of volcanic origin in Cuba, dating primarily from the Cretaceous and Palaeogene Periods. The altered Cretaceous vitroclastic rock is more widely distributed, being most abundant west of Santa Clara and around Sancti Spiritus and Cienfuegos (Carolina). To date, large volumes of Palaeogenic tuffs have been identified in the province of Oriente and smaller deposits in the western part of the island, around Pinar del Río and Havana (Los Congos).

In earlier papers (7,8) on the chemical, mineralogical and microstructural characterization of two zeolitic rocks from the Cuban deposits at Carolinas and Los Congos, it was concluded that both contained amorphous and crystalline phases. In Las Carolinas the crystalline phase consisted in a heulandite-clinoptilolite type pozzolan and in Los Congos an albite type feldspar and faujasite. Both rocks were shown to have pozzolanic properties. The C-S-H gels produced when the pozzolan was in contact with a continually saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for periods of up to 90 days were also characterized on the occasion of that research.

The present study aimed to analyze the modifications taking place in the composition and microstructure of the hydrated cement paste when 20% of the cement by weight was replaced by two finely ground zeolitic rocks.

2. EXPERIMENTAL

The materials used in this study were: two zeolitic rocks from deposits at Carolinas and Los Congos, Cuba, and a

Cuba y un cemento P-350 (equivalente al CEM I de característica resistente 35 Mpa) también de Cuba. Las dos rocas zeolíticas se molieron por debajo de 125 μm y se mezclaron con el cemento en proporción cemento: puzolana de 80:20.

Se prepararon tres pastas de cemento hidratadas con el cemento P-350 (pasta A), y con las mezclas de dicho cemento con la roca de Carolinas al 20% (pasta B) y la del cemento con la roca de Los Congos al 20% (pasta C), manteniendo, en los tres casos, una relación agua/cemento constante e igual a 0,4. Las pastas se amasaron en un rotor mecánico con una velocidad de giro aproximada de 650 rpm, durante un tiempo de un minuto y medio y, a continuación, se vertieron en un recipiente que se cerró, selló y se conservó a temperatura ambiente.

A los 8 meses de curado las tres pastas endurecidas se congelaron con acetona y alcohol, una parte de ellas se molió a tamaño inferior a 45 μm y se analizaron a través de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ATG), resonancia magnética nuclear (^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR).

Sobre la parte no molida se determinó la porosidad mediante porosimetría de mercurio y se embutió en resina cortó y pulió para su análisis por microscopía de electrones retrodispersados y microanálisis de energía dispersiva (BSE/EDX).

3. RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestra el análisis químico de las materias primas y la composición mineralógica del cemento de acuerdo a los cálculos de Bogue. El cemento portland contenía un 0,89% de CaO libre. Las rocas zeolíticas de Carolinas y Los Congos tenían un 59,43 y 24,97% en peso de sílice reactiva, respectivamente.

Los diagramas DRX del cemento anhidro y de las pastas hidratadas se muestran en la Figura 1. El primero de ellos

P-350 cement (equivalent to CEM I with a characteristic strength of 35 Mpa), likewise Cuban. The two zeolitic rocks were ground to a fineness of under 125 μm and mixed with the cement in a cement:pozzolan ratio of 80:20.

Three cement pastes were prepared: with the P-350 cement alone (paste A), and with 20% mixes of cement with the Carolinas (paste B) and Los Congos (paste C) pozzolans. The water/cement ratio was 0.4 in all three. The pastes were blended in a mechanical mixer at a speed of approximately 650 rpm for one and a half minutes, and then poured into a receptacle that was closed, sealed and stored at laboratory temperature.

After 8 months of curing the hardened pastes were frozen with acetone and alcohol, part of each was ground to a fineness of under 45 μm and analyzed with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TG) and nuclear magnetic resonance (^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR) techniques.

The non-ground part of the specimens was analyzed for porosity by mercury porosity technique and also embedded in resin, sliced and polished for backscattered electron microscopic analysis and X-ray energy dispersive microanalysis (BSE/EDX).

3. RESULTS

Table 1 gives the chemical composition of the prime materials and the mineralogical composition of cement as determined with the Bogue method. Free CaO accounted for 0.89% of the Portland cement. The Carolinas and Los Congos zeolitic rocks contained 59.43% and 24.97% reactive silica, respectively.

The XRD patterns for the anhydrous cement and hydrated pastes are shown in Figure 1. Peaks for the calcium

TABLA 1/TABLE 1

Análisis químico de las tres materias primas
Chemical análisis of the three prime materials

	P. F.	RI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Carolinas	13		64.38	12.05	1.76	0.58	4.32	0.21	2.57	1.42
Los Congos	11.1		51.07	14.16	9.66	3.97	5.61	0.11	3.32	1.15
P 350	0.91	1.75	21.42	4.62	3.94	1.88	62.94	2.26	-	-
	C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		CaO	
	46.78		26.2		5.62		11.97		0.89	

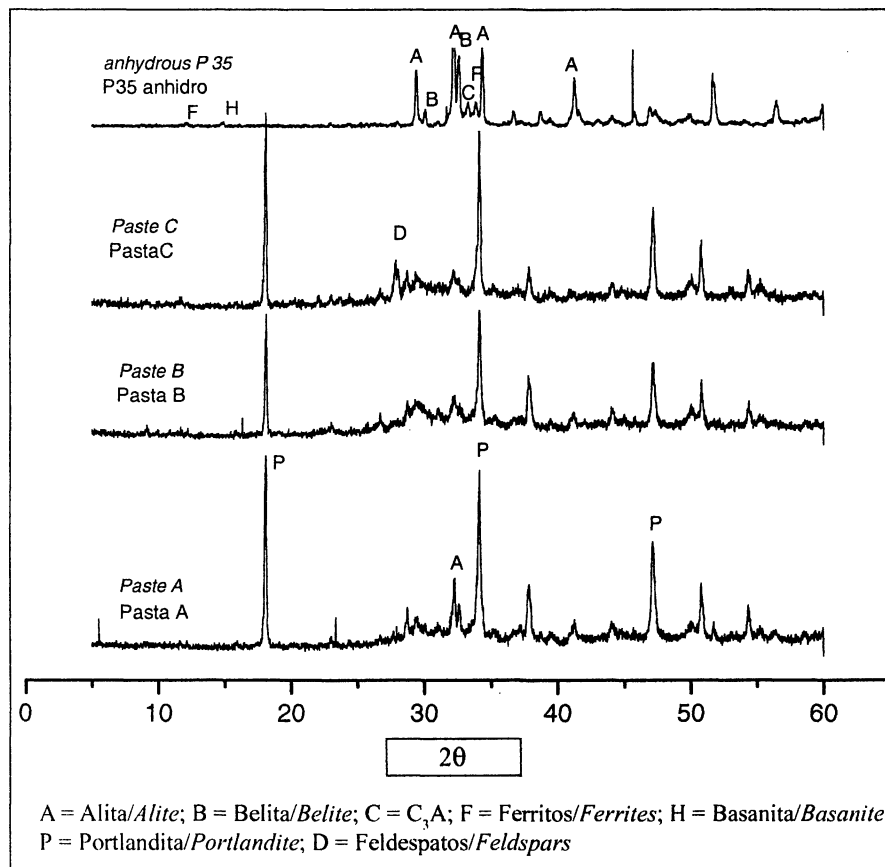


Figura 1.- Difractograma del cemento anhidro y de las pastas hidratadas.

Figure 1.- XRD patterns for anhydrous cement and hydrated cements paste.

muestra las reflexiones de los silicatos cálcicos alita y belita, y del aluminato tricálcico y ferrito aluminato tetra-cálcico del clinker. Se observan también las reflexiones de la basanita, de menor intensidad que las anteriores. Los diagramas DRX de las tres pastas muestran un halo característico de materiales escasamente cristalinos o amorfos hacia $2\theta = 25-35^\circ$, y una serie de reflexiones debidas a portlandita (las más intensas), alita, belita, ferritos y calcita. La intensidad de las dos principales reflexiones de la ettringita es muy pequeña y similar en las tres pastas. El diagrama de la pasta A es el que presenta la mayor intensidad en las reflexiones de la portlandita y silicatos cálcicos, que disminuyen en el diagrama de las pastas C y, aún más, en el de la pasta B, lo que sería una manifestación de la actividad pozzolánica desarrollada por las rocas zeolíticas en las pastas B y C, que consumen portlandita y, como consecuencia de ello, estimulan la hidratación de las partículas de cemento que todavía permanecen anhidras. Adicionalmente el difractograma de la pasta C presenta pequeñas reflexiones en la zona de $2\theta = 27-28^\circ$, que son asignables a la plagioclasa de la roca zeolítica de Los Congos, y, el de la pasta B, a otras que son debidas a la zeolita tipo heulandita.

silicates alite and belite, and the tricalcium aluminate and tetracalcium aluminate ferrite in the clinker can be seen in the first of these patterns. Less intense basanite peaks are likewise visible. The XRD patterns for the three pastes show a halo characteristic of scantily crystalline or amorphous materials at around $2\theta = 25-35^\circ$, as well as a series of peaks attributed to portlandite (the most intense), alite, belite ferrites and calcite. The intensity of the two main ettringite peaks is very low and similar in the three pastes. The portlandite and calcium silicate peaks, which are most intense in the paste A diffractogram, decline in the paste C spectrum and even more in the trace for paste B. These findings provide evidence of the pozzolanic reactions spurred by the zeolitic rocks in pastes B and C, which, by consuming portlandite, stimulate the hydration of the remaining anhydrous cement particles. There are, in addition, small peaks in the $2\theta = 27-28^\circ$ zone in the paste C pattern, attributable to the plagioclase in the Los Congos zeolitic rocks and others in the paste B diffractogram due to a heulandite-type zeolite.

Los espectros FTIR del cemento anhidro y de las tres pastas hidratadas se muestran en la Figura 2. El espectro del cemento anhidro presenta la banda más intensa en la zona de vibración de tensión Si-O (ν_3) de silicatos, a 923 cm^{-1} , solapada con otra a 889 cm^{-1} , características de la alita, así como un marcado hombro a 850 cm^{-1} , característico de la belita del clínker (9,10). Se observan también bandas muy definidas hacia 1152 , 1116 , 1093 cm^{-1} de vibraciones ν_3 del grupo SO_4 y, hacia 660 y 600 cm^{-1} , de vibraciones ν_4 del grupo SO_4 , que son características de sulfato cálcico hemihidratado o basanita (9,10). Hacia $720\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda ancha debida a vibraciones ν_1 del grupo AlO_4 del C_3A y del C_4AF . Finalmente, las dos bandas a 520 y 450 cm^{-1} , se asignan a vibraciones de flexión Si-O fuera del plano (ν_4) y en el plano (ν_2) de los silicatos (9,10).

Los espectros FTIR de las tres pastas presentan una banda aguda en 3642 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del grupo OH de la portlandita, una banda inten-

The FTIR spectra for the anhydrous cement and the three hydrated pastes are given in Figure 2. The most intense band on the anhydrous cement spectrum is found in the zone around the silicate Si-O stretching vibration (ν_3), at 923 cm^{-1} , overlapping with a band at 889 cm^{-1} characteristic of alite and a distinct shoulder at 850 cm^{-1} characteristic of the belite in the clinker (9,10). Very clear SO_4 ν_3 vibration bands are also observed at around 1152 , 1116 and 1093 cm^{-1} , along with SO_4 ν_4 vibration bands at around 660 and 600 cm^{-1} , characteristic of hemihydrated calcium sulphate or basanite (9,10). A wide band can be seen around $720\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ due to the C_3A and C_4AF AlO_4 group ν_1 vibrations. Finally, the two bands at 520 and 450 cm^{-1} are attributed to the silicate Si-O out-of plane (ν_4) and in-plane (ν_2) bending vibrations (9,10).

The FTIR spectra for the three pastes have a narrow band at 3642 cm^{-1} due to portlandite OH group stretching vibrations, as well as a wide and very intense band

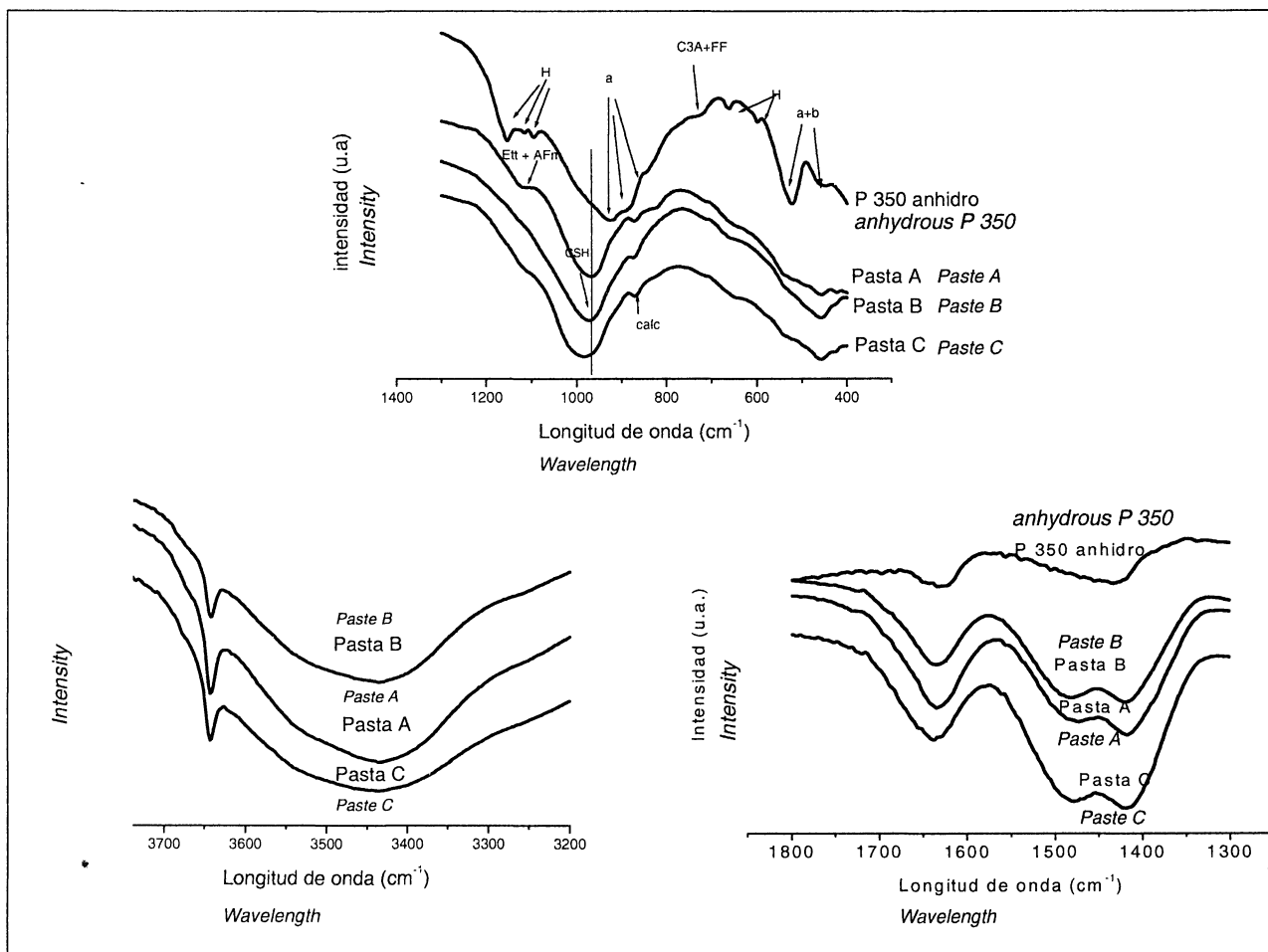


Figura 2.- FTIR del cemento anhidro y de las pastas A, B, y C (H = basanita, a = alita, b = belita, FF = C_4AF , Ett + AFm = ettringita + monosulfoaluminato cálcico hidratado, calc. = calcita).

Figure 2.- FTIR for anhydrous cement and pastes A, B, and C (H = basanite, a = alite, b = belite, FF = C_4AF , Ett + AFm = ettringite + hydrated calcium monosulphoaluminato, calc. = calcite).

ancha, con máximo en $3.434\text{-}3.436\text{ cm}^{-1}$, y otra, de intensidad media, hacia $1.634\text{-}1.638\text{ cm}^{-1}$ debidas, respectivamente, a vibraciones de tensión y de deformación H-O-H del agua. En la zona de vibraciones ν_3 del grupo CO_3 , se observan dos bandas en $1.473\text{-}1.481\text{ cm}^{-1}$ y $1.418\text{-}1.420\text{ cm}^{-1}$, la primera de ellas coincide con la del aragonito con una del doblete de la vaterita mientras que la segunda podría ser asignada a la calcita y a la vaterita (9,10); hacia 873 y 712 cm^{-1} , se observan otras pequeñas bandas debidas, respectivamente, a vibraciones ν_2 y ν_4 del grupo CO_3 , presentes en vaterita y calcita la primera de ellas y, en aragonito y calcita, la segunda.

La banda hacia $1.100\text{-}1.120\text{ cm}^{-1}$ de vibraciones de tensión S-O (ν_3) del grupo SO_4 se podría interpretar como debida al solapamiento de las correspondientes bandas de la etringita y al monosulfoaluminato cálcico hidratado (9-11) y es más intensa en las pastas A que en la C, donde se manifiesta como un hombro, siendo una inflexión en el espectro de la muestra B. En la zona de vibración de tensión Si-O y Si-O-Al hay una intensa absorción en los tres espectros, a 968 cm^{-1} en el de la pasta A, 972 cm^{-1} en el de la pasta B y 982 cm^{-1} en el de la C, característica del gel CSH (12,13). El desplazamiento observado en la frecuencia de esta banda respecto a la correspondiente del cemento anhidro, junto con las modificaciones en la intensidad relativa de las bandas a vibraciones de flexión Si-O fuera del plano (ν_1) y en el plano (ν_2) de los silicatos se asocia, generalmente, con la mayor polimerización de las cadenas de silicatos, cadenas más largas, o incluso ramificadas, darían lugar a los mencionados desplazamientos y modificaciones. Las dos rocas zeolíticas adicionadas al cemento en las pastas B y C, al reaccionar con la portlandita generan un gel C-S-H de cadenas muy largas y con cierta proporción de Al en su estructura (8), lo que podría justificar el desplazamiento. Sin embargo los espectros FTIR de las dos rocas zeolíticas de Carolinas y Los Congos presentan una absorción muy intensa en 1.020 cm^{-1} y 1.064 cm^{-1} respectivamente y dado que parte de la adición puzolánica de las pastas B y C permanece sin reaccionar, dichas absorciones también podrían contribuir al desplazamiento de la banda asignada a vibraciones Si-O y Al-O-Si del gel C-S-H en ambos espectros.

Los análisis de ATD de las tres pastas se muestran en la Figura 3 y en la Tabla 2 se muestran las pérdidas de peso en función de la temperatura medidas por ATG. Hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ los termogramas presentan dos señales endotérmicas con máximos hacia 130 y $180\text{ }^\circ\text{C}$ asociadas con pérdidas de agua de humedad ($100\text{ }^\circ\text{C}$), del gel CSH ($115\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$) (12,13), etringita ($135\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$) (10), monosulfoaluminato cálcico hidratado ($185\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) (12); C_2ASH_8 ($180\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$), C_4AH_{13} ($200\text{-}225\text{ }^\circ\text{C}$) (19). Ambas señales, pero sobre todo la de más baja temperatura, son más intensas en los ATD de las pastas B y C; las pérdidas de masa asociadas con la señal de $130\text{ }^\circ\text{C}$ de la pasta B es el doble que la de la pasta A y, aproximadamente, el 25% superior a la de la pasta C.

peaking at $3434\text{-}3436\text{ cm}^{-1}$ and a medium intensity band at around $1634\text{-}1638\text{ cm}^{-1}$ due, respectively, to the stretching and bending vibrations of the H-O-H groups in the water. Two bands are observed at $1473\text{-}1481\text{ cm}^{-1}$ and $1418\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ in the zone around the CO_3 group ν_3 vibrations: the first concurs with the aragonite and one of the double bands of vaterite, while the second may be attributed to calcite and vaterite (9,10); other small bands are observed at around 873 and 712 cm^{-1} due, respectively, to CO_3 group ν_2 and ν_4 vibrations present in vaterite and calcite, in the former case, and aragonite and calcite in the latter.

The S-O (ν_3) stretching vibration band at around $1100\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ from SO_4 group might be interpreted to be due to the overlapping of the respective bands for ettringite and hydrated calcium monosulphoaluminate (9-11); this band is more intense in paste A than C, where it takes the shape of a shoulder, and is a mere dent in sample B. Absorption is intense on all three spectra in the Si-O and Si-O-Al stretching vibration zone - located at 968 cm^{-1} in paste A, 972 cm^{-1} in paste B and 982 cm^{-1} in paste C - characteristic of C-S-H gel (12,13). The shift observed in the frequency of this band compared to the respective anhydrous cement spectrum, together with the modifications in the relative intensity of the silicate Si-O group out-of-plane (ν_1) and in-plane (ν_2) stretching vibration bands, is usually associated with the higher degree of polymerization of silicate chains: longer and/or branched chains would prompt such shifts and modifications. The two zeolitic rocks added to the cement in pastes B and C react with the portlandite to generate a C-S-H gel with longer chains and a certain proportion of Al in its structure (8), which may explain the shift. However, the FTIR spectra for the Carolinas and Los Congos zeolitic rocks show very intense absorption at 1020 cm^{-1} and 1064 cm^{-1} , respectively, and since part of the pozzolanic additions to pastes B and C remains unreacted, such absorption may also contribute to the shift - on the two spectra - in the band attributed to vibrations owing to Si-O and Al-O-Si in the C-S-H gel.

The DTA analyses of the three pastes are given in Figure 3, while Table 2 shows the weight loss with temperature measured by TGA. Up to temperatures of $200\text{ }^\circ\text{C}$, the thermograms show two endothermic signals with peaks at 130 and $180\text{ }^\circ\text{C}$, associated with losses of water ($100\text{ }^\circ\text{C}$), CSH gel ($115\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$) (12,13), ettringite ($135\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$) (10), hydrated calcium monosulphoaluminate ($185\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) (12), C_2ASH_8 ($180\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) and C_4AH_{13} ($200\text{-}225\text{ }^\circ\text{C}$) (19). Both signals, but particularly the one for the lower temperature, are more intense on the DTA for pastes B and C; the weight losses in paste B associated with the signal at $130\text{ }^\circ\text{C}$ are twice as large as in paste A and approximately 25% greater than in paste C.

Hacia 375 °C hay una señal endotérmica de pequeña intensidad que lleva asociada una pequeña pérdida de peso en las tres muestras que ha sido asignada al gel C-S-H (14). Hacia 437 °C comienza una intensa señal endotérmica, cuyo máximo se sitúa en 500 °C aproximadamente y que se debe a la descomposición térmica de portlandita, con pérdida de una molécula de agua. A mayores temperaturas se observa una señal con máximo hacia 735 °C que se interpreta como debida a pérdidas de

A low intensity endothermic peak at around 375 °C, associated with a slight weight loss in the three samples, is attributed to the C-S-H gel (14). The intense endothermic signal beginning at about 437 °C and peaking at approximately 500 °C is due to the thermal decomposition of portlandite, with loss of a water molecule. Another signal, peaking at around 735 °C, is interpreted to be due to losses of CO₂. Finally, when the weight loss curves are derived, a further increase in

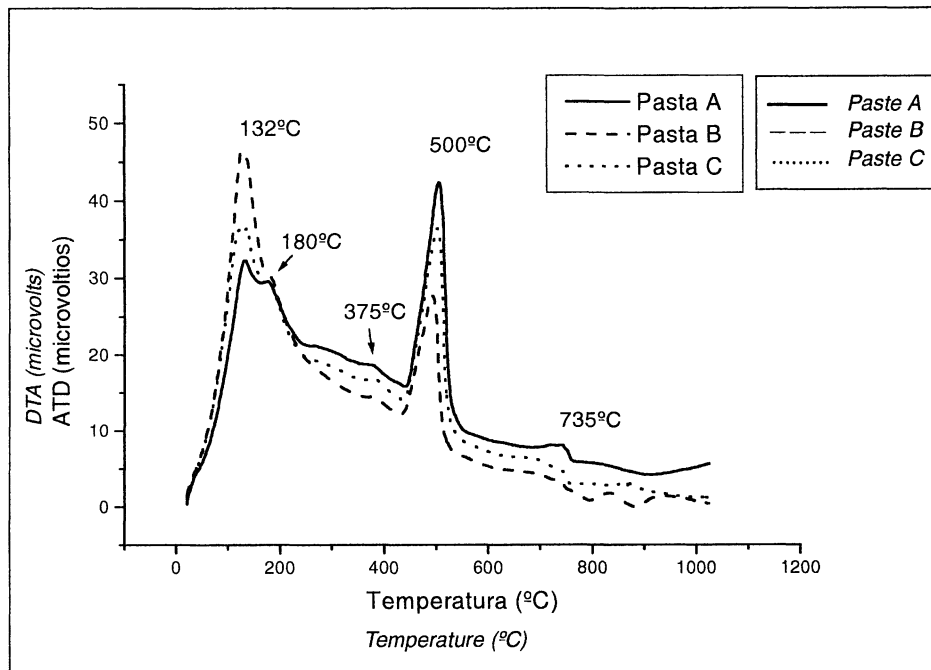


Figura 3.- Análisis térmico diferencial de las tres pastas.

Figure 3.- Results of differential thermal analysis for the three pastes.

TABLA 2/TABLE 2

Pérdidas de peso acumuladas a diversas temperaturas de cada una de las pastas (% en peso). - Δm = pérdidas de peso en algunos intervalos singulares
 Cumulative weight loss at several temperatures for each of the pastes (% by weight). - Δm = weight loss over specific intervals

T ^a (°C)	Pasta A Paste A	- Δm	Pasta B Paste B	- Δm	Pasta C Paste C	- Δm
100	-1.58		-3.75		-3.42	
151	-5.52	3.8	-11.06	4.62	-8.71	4.02
238	-9.32		-15.68		-12.73	
358	-11.78	0.86	-18.35	0.69	-15.27	0.93
400	-12.64		-19.06		-16.10	
437	-13.33	4.02	-19.53	2.63	-16.71	3.46
527	-17.35		-22.16		-20.17	
609	-17.86	2.0	-22.76	1.14	-20.71	1.34
759	-19.86		-23.90		-22.05	
958	-21.08	1.22	-24.67	0.77	-23	0.95

CO₂. Finalmente, derivando las curvas de pérdida de peso, se observa un nuevo incremento de velocidad de pérdida de peso, hacia 845 °C, que es más intenso en la curva de la pasta A y, bastante débil, en la de la pasta C.

Analizando los datos mostrados en la Tabla 2 se pone de manifiesto que la cantidad de masa perdida con la temperatura aumenta de la pasta A a la C y la B. La adición de las dos rocas zeolíticas a la pasta de cemento produce un aumento muy importante en las pérdidas de agua a temperaturas inferiores a 400 °C, es decir, aquellas debidas a la deshidratación del gel C-S-H, y de aluminatos cálcicos hidratados, sulfoaluminatos, carboaluminatos etc., pero disminuye las pérdidas debidas a la deshidroxilación de portlandita, y las debidas a pérdidas de CO₂.

El examen con microscopía electrónica BSE reveló que las tres pastas poseen partículas de cemento anhidras rodeadas de productos de hidratación, la Micrografía 1 muestra un aspecto general de la pasta A; el aspecto de las pastas B y C es similar, si bien se encuentran partículas oscuras de roca zeolítica sin reaccionar.

Los resultados de los análisis por EDX de la composición elemental del gel C-S-H de las tres pastas se representan en la Figura 4.

De acuerdo con los resultados del microanálisis, los geles C-S-H de la pasta A tienen una relación Ca/Si en el rango de valores de 1.6 a 1.8; la relación Si/Al presenta mayor variabilidad situándose en el rango de 11 a 22. En la pasta B se observa una mayor variabilidad en lo que se refiere a la relación Ca/Si de los geles CSH que se encuentran en el rango de 1.2 a 1.8, estando una gran parte de ellos por debajo de 1.5, mientras que la relación Si/Al es clara-

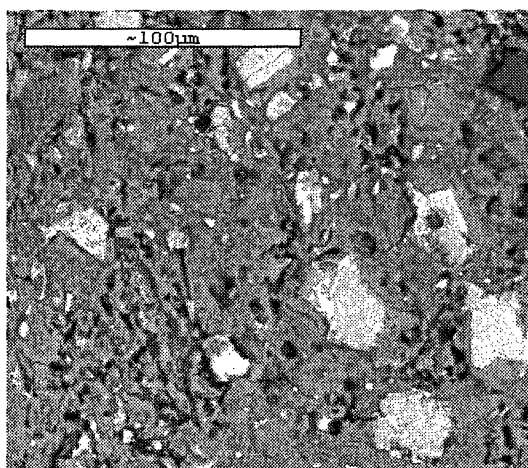
the rate of weight loss is observed at around 845 °C, which is steepest on the curve for paste A and very shallow on the curve for paste C.

Further to the data in Table 2, the amount of mass lost with temperature is lowest in A and highest in B. The addition of the zeolitic rocks to the cement paste prompts a substantial rise in water loss at temperatures of under 400 °C, i.e., due to dehydration of the C-S-H gel, hydrated calcium aluminates, sulphoaluminates, carboaluminates and so on, but a decline in the loss CO₂ and losses due to dehydroxylation of portlandite.

BSE electronic microscopy studies showed that the three pastes have anhydrous cement particles surrounded by hydration products. Micrograph 1 gives an overview of paste A; pastes B and C are very similar in appearance, except that they contain other dark particles corresponding to unreacted zeolitic rock.

The elementary composition of the C-S-H gel in the three pastes as determined by EDX analysis is set out in Figure 4.

Further to the microanalytical results, the C-S-H gels in paste A have a Ca/Si ratio ranging from 1.6 to 1.8; the Si/Al ratio is more variable, covering a range from 11 to 22. The Ca/Si ratio in the CSH gels in paste B vary over a wider range than in paste A, from 1.2 to 1.8, with many of the values under 1.5, whereas the Si/Al ratio is clearly smaller (from 4 to 11) than in paste A. Finally, the



Micrografía 1.- Imagen BSE de la pasta de cemento A donde se destacan, en color claro, las partículas de clínker de cemento anhidras.

Micrograph 1.- BSE image of cement paste A: the lighter colour grains are anhydrous particles of cement clinker.

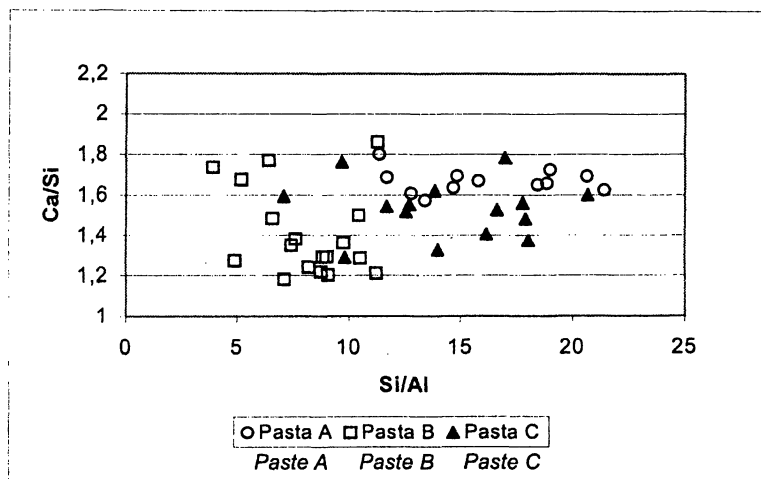


Figura 4.- Relaciones atómicas en los geles C-S-H de las tres pastas de cemento. Análisis EDX.

Figure 4.- Atomic ratios in the C-S-H gel in the three cement pastes. EDX analysis.

mente inferior (rango de 4 a 11) a la mostrada por los geles de la pasta A. Finalmente, los geles de la pasta C son algo menos ricos en calcio que los de la pasta A (relación Ca/Si 1.3 a 1.8), siendo su contenido en Al similar (relación Si/Al 7 a 21).

Los espectros ^{27}Al MAS RMN y ^{29}Si MAS RMN de las tres pastas se muestran en la Figura 5. Las tres pastas presentan señales en la zona de desplazamiento químico asignable a aluminio octaédricamente y tetraédricamente coordinado. En la zona asignada a Al tetraédrico las pastas presentan una banda ancha hacia 69 ppm que se interpreta como debida a las partículas de cemento anhidro que contiene la muestra y al Al que forma parte de la red de silicatos en el gel C-S-H (15); las pastas B y C presentan, además, una intensa señal hacia 55.6 ppm que se asigna al aluminio de las dos rocas zeolíticas adicionadas al cemento (7). La deconvolución de las bandas debidas a aluminio octaédricamente coordinado revela la presencia de tres bandas a 13.5, 9.1 y 4.8 ppm. La primera de ellas es asignada por diversos autores a la etringita (16) la segunda al monosulfoaluminato cálcico hidratado (16); la tercera, a 4.8 ppm, es asignada por algunos autores a Al^{3+} que sustituye al Ca^{2+} en la red del gel C-S-H (17), mientras que otros sugieren que esta resonancia se origina por la presencia de una fase independiente, probablemente una alúmina poco cristalina o un aluminato cálcico hidratado (18); en este caso también podría corresponder al aluminio octaédrico de los ferritos contenidos en las partículas de cemento que permanecen anhidras.

A su vez, en los espectros ^{29}Si MAS NMR de las tres pastas se observan bandas a -71.7, -79.5, -82.5 y -85.3 ppm, asignables respectivamente al silicio de grupo SiO_4 en forma monomérica Si (Q^0) de los silicatos de los granos de clinker que permanecen anhidros (18); y a sili-

paste C gels are somewhat less calcium-rich than the paste A gels (Ca/Si ratio 1.3 to 1.8), whilst their Al content is similar (Si/Al ratio ranging from 7 to 21).

The ^{27}Al MAS NMR and ^{29}Si MAS NMR spectra for the three pastes are reproduced in Figure 5. All three have signals in the chemical shift zone attributable to octahedrally and tetrahedrally co-ordinated aluminium. The pastes exhibit a wide band at around 69 ppm in the zone attributed to tetrahedral Al, which is interpreted to be due to the anhydrous cement particles in the sample, and the Al forming a part of the silicate network in the C-S-H gel (15); pastes B and C have a further intense signal at around 55.6 ppm, attributed to the aluminium in the two zeolitic rocks added to the cement (7). The deconvolution of the bands due to octahedrally co-ordinated aluminium reveals the presence of three bands, at 13.5, 9.1 and 4.8 ppm. The first is attributed by several authors to ettringite (16) and the second to hydrated calcium monosulphoaluminate (16); the third, at 4.8 ppm, is attributed by some authors to the Al^{3+} replacing the Ca^{2+} in the C-S-H gel network (17), whereas others suggest that this resonance is generated by an independent phase, very likely hydrated calcium aluminate or a poorly crystallized alumina (18); in this case it might also correspond to the octahedral aluminium in the ferrites present in the anhydrous cement particles.

The ^{29}Si MAS NMR spectra, in turn, contain bands at -71.7, -79.5, -82.5 and -85.3 ppm, attributable respectively to the monomeric Si (Q^0) in SiO_4 groups forming the silicates contained in the anhydrous clinker grains (18); Q^1 , dimeric or end-of-chain silicon atoms

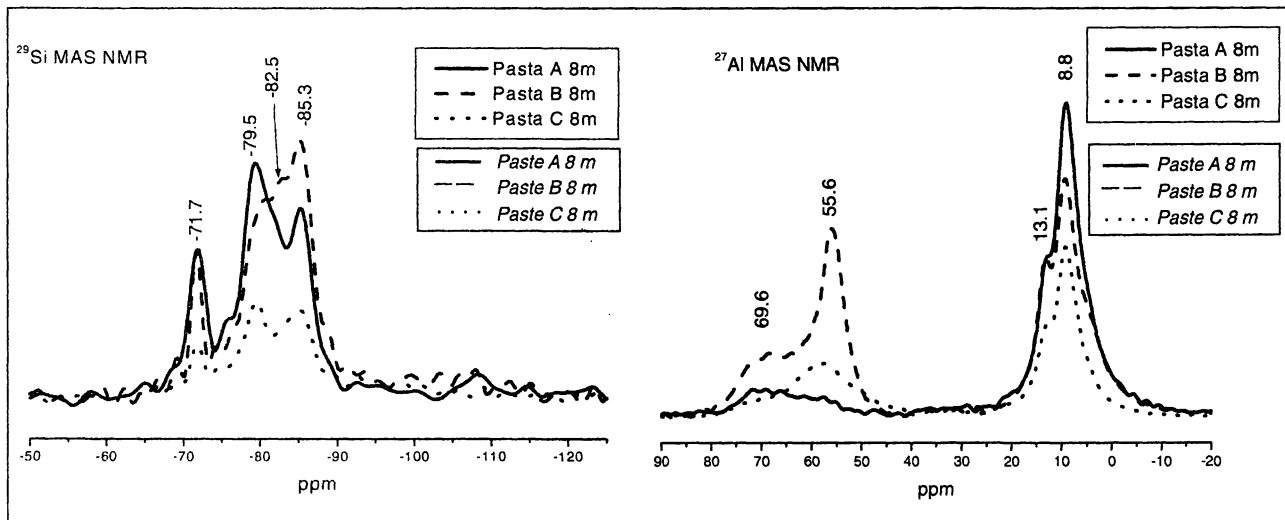


Figura 5.- ^{27}Al MAS NMR y ^{29}Si MAS NMR de las tres pastas.

Figure 5.- ^{27}Al MAS and ^{29}Si MAS NMR for the three pastes studied.

cios formando parte de la cadena del gel C-S-H: Q^1 , dimérico o final de cadena; silicios Q^2 (1Al) y Q^2 (0Al) intermedios en la cadena (19).

La intensidad de las bandas de las pastas A y B es comparable mientras que las de la pasta C es muy inferior, probablemente debido al mayor contenido de Fe de la puzolana de Los Congos, que dificulta la obtención del espectro.

Comparando las bandas de los espectros de ^{29}Si MAS NMR de las pastas A y B se observa que la intensidad de la señal a -71.5 ppm de la pasta B es ligeramente inferior a la de la pasta A lo que indica menor contenido en silicatos anhidros en la pasta B. A su vez, se observa una disminución de la señal Q^1 (-79.5 ppm), de silicios diméricos o final de cadena; y un claro aumento de silicios Q^2 (1Al) (-82.5 ppm) y Q^2 (0Al) (-85.3 ppm) intermedios en la cadena en el espectro de la pasta B respecto del de la pasta A, lo que indica un aumento de la longitud de las cadenas así como un incremento en la cantidad de átomos de aluminio que están sustituyendo al silicio en la cadena del gel C-S-H de la pasta B.

La porosidad de las pastas, y su tamaño medio de poro se muestran en la Tabla 3, la distribución del tamaño de poro se muestra en la Figura 6. La porosidad de las pastas se ve afectada por la adición del 20% en peso de las dos rocas zeolíticas al cemento, pero, sobre todo, se ve afectada la distribución del tamaño de poro, que se refina de manera sustancial en las pastas B y C respecto a la A.

4. DISCUSIÓN

La sustitución del 20% en peso de cemento por las dos rocas zeolíticas finamente molidas, modifica de modo im-

forming a part of the C-S-H gel chain; Q^2 (1Al) silicon atoms; and Q^2 (0Al) mid-chain silicon atoms (19).

Whilst the intensity of the paste A and B bands is comparable, it is much lower in paste C, probably due to the low NMR signal:noise ratio due to the higher Fe content in the Los Congos pozzolan.

The slightly lower intensity of the signal at -71.5 ppm on the paste B than on the paste A ^{29}Si MAS NMR spectrum is an indication of a lower anhydrous silicate content in paste B. The Q^1 signal (-79.5 ppm) for dimeric or end-of-chain silicon atoms, in turn, is observed to be lower, while the signals for Q^2 (1Al) (-82.5 ppm) and Q^2 (0Al) (-85.3 ppm) Si are clearly higher in paste B than paste A. This is symptomatic of longer chains and an increase in the number of aluminium atoms replacing the silicon on the C-S-H gel chain in paste B.

Paste porosity and pore size are given in Table 3, while the pore size distribution is shown in Figure 6. Paste porosity is affected by the addition of 20% by weight of the two zeolitic rocks to the cement, but the parameter most heavily impacted is pore size distribution, which is substantially more refined in pastes B and C than A.

4. DISCUSSION

The replacement of 20% by weight of the cement with two finely ground zeolitic rocks significantly modifies the

TABLA 3/TABLE 3
Porosidad total y diámetro medio de poro de las tres pastas
Total porosity and average pore size in the three pastes

	Pasta A <i>Paste A</i>	Pasta B <i>Paste B</i>	Pasta C <i>Paste C</i>
Porosidad/Porosity (% vol)	24,218	19,656	23,670
Φ medio de poro 4V/A (μm) <i>Average 4V/A pore Φ (μm)</i>	0,0465	0,0226	0,0253

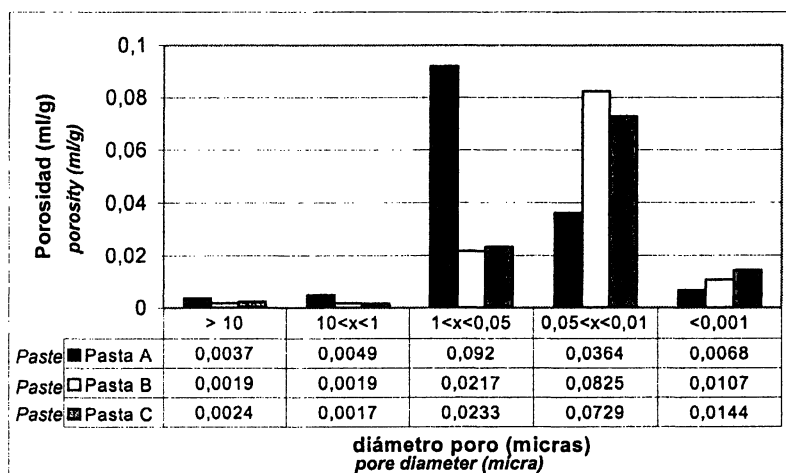


Figura 6.- Distribución de tamaño de poro en las tres pastas.

Figure 6.- Pore size distribution in the three pastes.

portante la composición, estructura y cantidad de productos de reacción de las pastas de cemento hidratadas así como su microestructura.

En cuanto a las modificaciones en su composición mineralógica cabe destacar los siguientes aspectos:

a) la fase cristalina más abundante en las tres pastas es la portlandita cuyo contenido desciende en las pastas B y C respecto de la A debido a la reacción puzolánica. De acuerdo con los resultados de TG el contenido en peso de portlandita en las pastas es: A = 19,8% y B = 14,22%, C = 16,5%. Dado que las tres pastas se curaron durante el mismo tiempo, este resultado indica que la actividad puzolánica de la roca zeolítica de Carolinas es superior a la de Los Congos.

b) Las tres pastas contienen partículas de clínker de cemento anhidras, cuya concentración es superior en la pasta A que en las B y C. La adición del 20% de las dos rocas zeolíticas estimuló el proceso de hidratación del cemento, ya que al consumir portlandita en la reacción puzolánica produjo un desplazamiento de la reacción de hidratación de los silicatos del clínker hacia la producción de más portlandita.

c) Los estudios de NMR revelan que las tres pastas contienen etringita y una segunda especie mineralógica, con

composition, structure, quantity and microstructure of hydrated cement paste reaction products.

The following are the most prominent changes taking place in their mineralogical composition:

a) While portlandite is the most abundant crystalline phase in the three pastes, its content is lower in pastes B and C than A due to the pozzolanic reaction. According to the TG results, the portlandite content by weight in the pastes is: A = 19.8%; B = 14.22%; C = 16.5%. Since the three pastes were cured for the same amount of time, this result may be interpreted to mean that pozzolanic activity is greater in the Carolinas than the Los Congos zeolitic rock.

b) The three pastes contain anhydrous cement clinker particles, at a higher concentration in A than B and C. The addition of 20% of either of the two zeolitic rocks stimulates the cement hydration process, since the portlandite-producing silicate hydration reaction in the clinker is driven by portlandite uptake in the pozzolanic reaction.

c) The NMR studies show that the three pastes contain ettringite and a more abundant second mineralogical

aluminio en coordinación octaédrica, en mayor proporción que la primera, que podría ser monosulfoaluminato cálcico hidratado; la evolución de estas señales en los espectros indica que la adición de las rocas zeolíticas produce una disminución en el contenido de las dos fases mencionadas. Los espectros FTIR indican que la pasta A contiene más ettringita/monosulfoaluminato cálcico hidratado que la pasta C y, ésta, más que la B. De acuerdo con los resultados de DRX las tres muestras contienen ettringita en pequeña proporción, cosa que cabía esperar dado el bajo contenido en C_3A del cemento, pero no se observa en los espectros las reflexiones del monosulfoaluminato, por lo que cabría pensar que su proporción es inferior al límite de detección de la técnica o el tamaño de sus cristales muy pequeño o bien su grado de cristalinidad bajo. Finalmente, la presencia de monosulfoaluminato justificaría la señal endotérmica registrada en la curva de ATD a 180 °C.

d) Las tres pastas están ligeramente carbonatadas, los difractogramas de todas ellas muestran pequeñas reflexiones de similar intensidad debidas a la calcita pero no aquéllas asignables a aragonito y vaterita. A través de FTIR se observan las bandas debidas a la calcita (1.418-1.420 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 712 cm^{-1}) y, además, otra, hacia 1.473-1.481 cm^{-1} , que se interpreta como debida a un carbonato cálcico no cristalino, ya que si bien esta banda se podría asignar a aragonito o vaterita las frecuencias a la que se sitúan las otras dos bandas (ν_2 y ν_3 del grupo CO_3) no confirmaría dicha asignación. Interpretando que las dos últimas señales endotérmicas de la curva de ATD fuesen pérdidas de CO_2 , y teniendo en cuenta las pérdidas de peso medidas por ATG se concluiría que la cantidad de carbonato cálcico amorfo y de calcita presente en las pastas sería: A = 7,3%, B = 4,3% y C = 5,2%. Por otra parte, las pastas que contienen más proporción de portlandita también poseen más proporción de calcita, por lo que la reducción del contenido en portlandita en las pastas con adición de rocas zeolíticas ha de interpretarse como debida a la reacción puzolánica y no a una carbonatación diferencial.

e) Las pastas contienen gel C-S-H como fase mayoritaria, no habiéndose encontrado ningún otro producto de reacción puzolánica. De acuerdo con los resultados mostrados por ATD/TG, las pérdidas hasta 400 °C se incrementan en torno a un 50% en la pasta B y a un 27% en la pasta C respecto de la pérdida mostrada por la pasta A. Dado que de acuerdo con los resultados de FTIR y ^{27}Al MAS RMN la cantidad de sulfoaluminatos disminuye en las pastas B y C respecto de la A, se podría deducir que las pastas B y C contienen más gel C-S-H que la pasta A, y que la mayor parte de los mencionados incrementos de pérdidas de peso se deben a un incremento de la cantidad de gel C-S-H. Sin embargo, esto no quiere decir que la cantidad de gel C-S-H haya aumentado en las proporciones mencionadas ya que una parte del agua elimi-

species with octahedrally co-ordinated aluminium, which might be hydrated calcium monosulphoaluminate; the evolution of these signals in the spectra is an indication that the addition of zeolitic rocks reduces the content of these two phases. On the grounds of the FTIR spectra, the ettringite/hydrated calcium monosulphoaluminate content was highest in paste A, followed in descending order by C and B. The XRD studies, in turn, show that the three samples contain small proportions of ettringite, as would be expected given the cement's low C_3A content. The absence of monosulphoaluminate peaks on the spectra may be interpreted to mean that the content of this species is lower than the detection limit of the technique, or that its crystals are very small or its crystallinity low. Finally, the presence of monosulphoaluminate would explain the endothermic signal recorded on the DTA curve at 180 °C.

d) The three pastes are slightly carbonated; the XRD patterns of all three contain small peaks, which are of similar intensity where due to calcite but not where attributable to aragonite or vaterite. Bands due to calcite (1418-1420 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 712 cm^{-1}) are visible on the FTIR spectra, along with a band at 1473-1481 cm^{-1} , which are interpreted to be due to a non-crystalline calcium carbonate. Although the highest frequency band might also be attributed to aragonite or vaterite, the frequencies of the other two bands (ν_2 and ν_3 in the CO_3 group) provide no support for such an attribution. Assuming the last two endothermic signals on the DTA curve to be CO_2 losses and bearing in mind the weight losses measured by TGA, the amount of amorphous calcium carbonate and calcite that may be deduced to be present in the pastes would be: A = 7.3%, B = 4.3% and C = 5.2%. Moreover, since the pastes with a higher portlandite content also have larger proportions of calcite, the reduction of the amount of portlandite in pastes with zeolitic rock additions must be interpreted to be due to the pozzolanic reaction, and not to differential carbonation.

e) The majority phase in the pastes is the C-S-H gel, no other pozzolanic reaction product having been detected. In keeping with the results of DTA/TG, the losses at up to 400 °C are around 50% higher in paste B and 27% higher in paste C than in paste A. The lower sulfoaluminate content in pastes B and C than in paste A found with the FTIR and ^{27}Al MAS NMR results provides evidence that pastes B and C contain more C-S-H gel than paste A and that most of the difference in weight loss is due to such increased amounts of C-S-H gel. This does not mean, however, that the amount of C-S-H gel rises proportionally to weight loss, since part of the water eliminated in this

nada en este rango podría proceder del agua de constitución y del agua zeolítica de las dos rocas adicionadas en las pastas B y C (7).

En lo que se refiere a la composición química y a la estructura de los geles C-S-H de las tres pastas, cabe mencionar:

a) La composición del gel C-S-H se ve modificada de distinto modo en función de la roca zeolítica añadida a la pasta. Así, los geles de la pasta B son más ricos en Al y más pobres en calcio que los de las pastas A y C. A su vez, los geles de la pasta C son algo menos ricos en calcio que los de la pasta A.

La adición de material puzolánico a pastas de cemento produce un incremento de la concentración de silicio en la disolución acuosa en contacto con los sólidos y, consecuentemente, los geles que precipitan son menos ricos en calcio y más ricos en silicio (8). De acuerdo con Alcántara *et al* (20) el gel C-S-H que obtuvieron por la reacción de la una zeolita natural tipo heulandita (clinoptilolita) con portlandita en medio acuoso tienen una relación Ca/Si en el rango de 0.8 a 1.2.

El gel C-S-H de la pasta hidratada de cemento sin adición tiene una relación Ca/Si en el rango de 1.6 a 1.8, es decir, son geles ricos en Ca; la pasta B contiene un 20% de roca zeolítica tipo heulandita y su gel C-S-H tiene, sin embargo, una composición variable, con relaciones Ca/Si en el rango de 1.2 a 1.8, es decir, superior al encontrado por Alcántara *et al* en sus trabajos pero inferior al de la pasta A de cemento sin adición. Esta variabilidad en la composición de los geles C-S-H se justifica por la propia microheterogeneidad de las pastas y la diferente composición de las disoluciones en contacto con los distintos sólidos.

Así, en zonas próximas a los granos de clínker, la disolución en contacto con éstos estará sobresaturada en portlandita, lo que, por efecto del ion común, disminuirá la solubilidad de los silicatos cálcicos y, por lo tanto, la concentración de Si será baja y los geles que precipiten tendrán altas relaciones Ca/Si. En otras zonas de la pasta próximas a un grano de roca zeolítica la disolución acuosa también estará sobresaturada en portlandita, pero, debido a su carácter fuertemente básico, sus iones hidroxilo romperán los enlaces Si-O y Al-O del vidrio y de la zeolita, aumentando, de modo importante, la concentración de iones Si en la disolución, lo que da lugar a la precipitación de geles con relaciones Ca/Si menores.

Dado que el contenido en sílice soluble de la roca de Carolinas es más del doble que el de la de Los Congos, la obtención de geles más ricos en Si en la pasta B que en la C es un resultado que cabría esperar. Por otra parte, los geles de la pasta B son también más ricos en Al, a pesar

temperature range may be chemically combined water and the zeolitic water in the two rocks added to pastes B and C (7).

The chief changes in chemical composition and structure of the C-S-H gels of the three pastes are:

a) The modification affecting the composition of the C-S-H gel varies depending on the zeolitic rock added to the paste. The paste B gels have a higher Al and lower Ca content than the gels in pastes A and C. Paste C gels in turn have a somewhat lower calcium content than the paste A product.

*As a result of the increased silicon concentration in the aqueous solution in contact with the solids mediated by the addition of pozzolanic material to cement pastes, the gels precipitating have lower calcium and higher silicon contents (8). Alcántara *et al.* (20) reported that the Ca/Si ratio in a C-S-H gel obtained in the reaction between a natural heulandite-type zeolite (clinoptilolite) and portlandite in an aqueous medium ranged from 0.8 to 1.2.*

*The Ca/Si ratio found in this study in the C-S-H gels in hydrated cement pastes with no additions ranged from 1.6 to 1.8, i.e., these are Ca-rich gels; the gel precipitating in paste B, with 20% heulandite-type zeolitic rock, had an intermediate composition, with Ca/Si ratios ranging from 1.2 to 1.8: that is to say, higher than found by Alcántara *et al.* but lower than in addition-free cement paste A. This variability in C-S-H gel composition can be explained by the microheterogeneity of the pastes and the differences in the composition of the solutions in contact with the various solids.*

Since the solution in contact with clinker particles is portlandite-saturated, the solubility of the calcium silicates declines due to the common ion effect. As a result, the Si concentration is low and the gels precipitating have high Ca/Si ratios. In other areas of the paste, the aqueous solution around zeolitic rock particles is also portlandite-saturated, but due to the very basic nature of the solution its hydroxyl ions the Si-O and Al-O bonds in the glass and zeolite, substantially increasing the concentration of the Si ions in the solution. This in turn gives rise to the precipitation of gels with lower Ca/Si ratios.

Since the soluble silica content in the Carolinas rock is more than twice the content in the Los Congos material, the paste B gels would be expected to be richer in Si than the paste C product. The paste B gels also have a higher Al content, despite the fact that the Si/Al ratio in Carolinas

de que la relación Si/Al en Carolinas es superior a 5 y, en Los Congos, inferior a 4. Dado que parte de ese aluminio se encuentra en forma de plagioclasa en la muestra de Los Congos y que este mineral es menos soluble en medios básicos que la heulandita, zeolita de la roca de Carolinas, la cantidad de Al soluble en la roca de Los Congos podría ser muy inferior. Estos resultados están, por otra parte, de acuerdo con los obtenidos en un estudio previo donde se demostró que el contenido de Al soluble en disoluciones saturada de portlandita de la roca de Los Congos fue inferior al de Carolinas hasta una edad de ensayo de 90 días (8).

b) Los geles C-S-H de las tres pastas están constituidos por cadenas de silicatos cálcicos hidratados. Los resultados obtenidos a través de RMN indican que al añadir el 20% de roca de Carolinas al cemento se obtiene un gel C-S-H con mayor contenido en Al (aumento de la señal de 69.6 ppm y -82.5 ppm en los espectros ^{27}Al y ^{29}Si MASRMN respectivamente), lo que confirma los resultados de EDX en el sentido de que la relación Si/Al del gel C-S-H es inferior en la pasta B que en la A. Por otra parte, la disminución relativa de la señal Q^1 , y el aumento de las señales Q^2 (1Al) y Q^2 (0Al) en el espectro de ^{29}Si MAS RMN indican un incremento en la longitud de la cadena del gel en la pasta B respecto a la del gel de la pasta A, lo que confirma también el resultado de EDX en el que los geles de la pasta B son más pobres en calcio. El desplazamiento de la banda de vibración de tensión Si-O (ν_3), de silicatos observado por FTIR, corrobora la mayor polimerización de la pasta con zeolitas respecto a la pasta sólo con cemento.

En lo que se refiere a las modificaciones de la porosidad de las pastas, cabe mencionar:

a) La porosidad total y el tamaño medio de poro de la pasta de cemento disminuyen con la adición del 20% de las dos rocas zeolíticas, siendo mayor la disminución al adicionar la roca de Carolinas (pasta B) que la de Los Congos (pasta C). La disminución de la porosidad total en las pastas B y C se justifica por la reacción pozzolánica de las rocas zeolíticas con la portlandita, que disminuye la cantidad de dicha fase en las pastas, haciendo éstas más homogéneas. Dicha reacción genera más gel C-S-H y estimula la hidratación de los granos de cemento anhidro más abundantes en la pasta del cemento sin adición (pasta A).

b) La distribución del tamaño de poro se ve intensamente modificada por la adición del 20% de las dos rocas zeolíticas; así, el volumen de los poros capilares superiores a 50 nm queda reducido a una cuarta parte, mientras que el volumen de poros entre 50 nm y 10 nm aumenta al doble. El volumen de poros de tamaño gel sufre también un aumento considerable. Todas estas modificaciones se justifican también por la reacción pozzolánica de las rocas

is over 5 and under 4 in Los Congos. Inasmuch as part of this aluminium is in the form of plagioclase in the Los Congos sample and this mineral is less soluble in basic media than heulandite, the zeolite in the Carolinas rock, the amount of soluble Al in the Los Congos rock may be much smaller. Furthermore, these results concur with the findings of a previous study, where the soluble Al content in portlandite-saturated solutions was shown to be smaller in the Los Congos than the Carolinas rock, throughout the 90-day trial period (8).

b) Calcium silicate chains are the constituents of the C-S-H gels in all three pastes. The NMR results infer that when 20% of Carolinas rock is added to the cement, the C-S-H gel obtained has a higher Al content (increase in the 69.6 ppm and -82.5 ppm signals on ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectra, respectively), confirming the EDX findings to the effect that the Si/Al ratio in the C-S-H gel is lower in paste B than in paste A. In addition, the relative decline in the Q^1 signal and the rise in the Q^2 (1Al) and Q^2 (0Al) signals on the ^{29}Si MAS NMR spectrum are indicative of a longer gel chain in paste B than in paste A and likewise confirm the EDX finding whereby the gels in paste B have lower calcium contents. The shift in the silicates Si-O (ν_3) stretching vibration band observed in FTIR further corroborates the higher degree of polymerization in zeolite-containing than zeolite-free paste.

The changes in paste porosity include:

a) Total porosity and average pore size in the cement paste decline with the addition of 20% zeolitic rock, more prominently in the case of the Carolinas (paste B) than the Los Congos (paste C) material. The drop in total porosity in pastes B and C can be explained by the pozzolanic reaction between the zeolitic rocks and portlandite which, by lowering the amount of that phase, makes the pastes more homogeneous. The reaction, in turn, generates more C-S-H gel and stimulates the hydration of the anhydrous cement particles, which are therefore more abundant in the cement paste with no additions (paste A).

b) Pore size distribution is intensely modified by the addition of 20% of either of the two zeolitic rocks; the volume of capillary pores of over 50 nm drops to one fourth of the count in addition-free paste, while the volume of pores between 50 nm and 10 nm doubles. The volume of gel-size pores also increases considerably. All these changes can likewise be explained by the pozzolanic reaction between the zeolitic rocks and portlandite which,

zeolíticas con la portlandita, que, como ya se ha mencionado, aumenta la cantidad de productos de reacción y hace más homogénea la pasta, rellenando los poros en las interfases pasta/portlandita, refinando su tamaño y aumentando, por tanto, el volumen de poros más pequeños. El aumento de volumen de poros capilares de menor tamaño (50 a 10 nm) y de gel (< 10 nm) se justifica también por la aportación que la fracción que no ha reaccionado de las propias zeolitas hace, debido a su gran porosidad interna (22,23).

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del trabajo son:

- 1) La sustitución del 20% en peso de cemento por rocas zeolíticas produce un aumento en la cantidad de gel C-S-H formado, cuya composición es diferente a la del cemento original. No se ha caracterizado ningún otro producto de la reacción puzolánica.
- 2) El gel C-S-H formado en la pasta de cemento exento de adición es más rico en Ca y más pobre en Al que el gel formado en las pastas con rocas zeolíticas, siendo, además, menor la longitud de sus cadenas de silicatos.
- 3) La mayor cantidad de gel C-S-H en las pastas con 20% de cemento sustituido por las rocas de tipo zeolítico objeto de estudio, hace que se forme una pasta más homogénea, rellenando los poros de la interfase pasta-portlandita, disminuyendo su porosidad total y refinando el tamaño de los poros.

AGRADECIMIENTOS

Este artículo se ha realizado gracias a la financiación del proyecto N° 2003CU0005 del convenio 01CU002 CSIC/CITMA y del proyecto MAT2003-08343 del Plan Nacional de Investigación Científica e Innovación Tecnológica. La Dra. Sagrario Martínez-Ramírez da las gracias al Ministerio de Ciencia y Tecnología y la Unión Europea que han cofinanciado el proyecto Ramón y Cajal que posee.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Norma UNE-EN197-1: *Cemento. Parte 1: composición, especificaciones y criterios de los cementos comunes* (2000).
- (2) Lea's: *Chemistry of Cement and Concrete*. Ed. Peter C. Hewlett, Arnold, UK (1999).
- (3) Th. Perraki, G. Kakali, F. Kontoleon: *The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement*. *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003), pp. 205-212.
- (4) C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou and Z. S. Lin: *A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes*. *Construction and Building Materials* 13 (1999), pp. 427-432.
- (5) V. Rahhal, R. Talero: *Efecto de tres puzolanas naturales en la hidratación del cemento portland*. *Mater Construcc.* Vol. 53, n° 269 (2003), pp. 29-40.

as mentioned, increases the amount of reaction product and makes the paste more homogeneous by filling in the pores in the paste/portlandite interfaces; the concomitant refinement in pore size increases the volume of the smaller pores. The rise in the volume of smaller size capillary pores (50 to 10 nm) and gel pores (< 10 nm) can also be explained by the presence of the unreacted fraction of the zeolites themselves, due to their high internal porosity (22,23).

5. CONCLUSIONS

The chief conclusions of this paper are:

- 1) The replacement of 20% by weight of cement with zeolitic rocks raises the amount of C-S-H gel formed, and modifies the composition of the reaction product. No other pozzolanic reaction product was characterized.
- 2) The gel formed in addition-free cement has a higher Ca and a lower Al content and shorter chains than the C-S-H product formed in the pastes made with zeolitic rocks.
- 3) The greater amount of C-S-H gel in pastes in which 20% of the cement is replaced by the type of zeolitic rock studied leads to the formation of a more homogeneous paste in which the gaps formed by the pores along the paste-portlandite interface are stopped. This, in turn, reduces total porosity and refines pore size.

ACKNOWLEDGEMENTS

This article benefited from CSIC/CITMA Convention Number 01CU002 funding of project number 2003CU0005, as well as funding from the National Scientific Research and Technological Innovation Plan under project MAT2003-08343. Dr. Sagrario Martínez-Ramírez participated in this study under a Ramon y Cajal contract awarded by the Ministry of Science and Technology and co-funded by the European Social Fund

- (6) I. Janotka, S. C. Mojumdar: *Hidratación y resistencia al ataque por sulfatos de cementos pórtland y cementos de ceolita natural*. Mater Construcc. Vol. 53, nº 269 (2003), pp. 17-27.
- (7) M. T. Blanco-Varela; S. Martínez Ramírez, I. Ereña, M. Gener, P. Carmona: *Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits: Part I. Applied Clay Science* (aceptado) (2005).
- (8) S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, I. Ereña, M. Gener: *Pozzolanicity of two zeolitics rocks from Cuba: characterization of reaction products. Part II. Applied Clay Science* (en revisión).
- (9) T. Vázquez Moreno, O. Fernández Peña: *Contribución al conocimiento del falso fraguado*. Mater Construcc. Vol. 182 (1981), pp. 23-29.
- (10) T. Vázquez Moreno, M. T. Blanco-Varela: *Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química de los cemento*. Mater Construcc. Vol. 182 (1981), pp. 31-48.
- (11) J. Bensted, S. Prakash Varma: *The low-sulphate form of calcium sulphoaluminate (monosulphate)*. Cement Technology. 4, nº 3 (1973) pp.112-116.
- (12) J. Bensted, S. Prakash Varma: "Some applications of infrared and Raman spectroscopy In cement chemistry" Cement Technology. 4, nº 5 (1974), pp. 440-450.
- (13) M. Frias Rojas, J. Cabrera: *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems*". Cem. Concr. Res. 32 (2002), pp. 133-138.
- (14) F. Puertas, M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, T. Vázquez: *Behaviour of a new cement fabricated with raw materials containing CaF_2 and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Part I. Hydration Processes*. Zement Kalk Gips, nº 4 (1997), pp. 232-239.
- (15) M. D. Andersen, H.J. Jacobsen, J. Skibsted: *Incorporation of aluminium in calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation*. Inorg. Chem. 42 (2003), pp. 2.280-2.287.
- (16) J. Skibsted, E. Henderson, H.J. Jacobsen: *Characterization of calcium aluminate phases in cements by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy*. Inorg. Chem. 32 (1993), pp. 1.013-1.027.
- (17) P. Faucon, A. Delagrave; J.C. Petit, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni: *Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si Ratio*. J. Phys. Chem. B 103 (1999), pp. 7796-7802.
- (18) M. D. Andersen, H.J. Jacobsen, J. Skibsted: *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*. Cem. Concr. Res. 34 (2004), pp. 857-868.
- (19) E. Lippmaa; M. Mägi, M. Tarmak: *A high resolution ^{29}Si NMR study of the hydration of tricalciumsilicate*. Cem. Concr. Res. 122 (1982), pp. 597-602.
- (20) M. D. Andersen, H. Jakobsen, J. Skibsted: *Incorporation of Aluminium in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation*" (2003).
- (21) Elena Alcantara Ortega, Chris Cheeseman, Jonathan Knight and Maria Loizidou: *Properties of alkali-activated clinoptilolite*. Cem. Concr. Res. Vol. 30 (2000), pp. 1.641-1.646.
- (22) A. Alberti: *On the crystal structure of the zeolite heulandite*. *Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen*. Vol. 18 (1972), pp. 129-146.
- (23) G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowacki: *Über die Kristallstrukturen des Faujasites*. Jb. Miner. Mh. (1958), pp. 193-200.

* * *