

Procesos de alteración de materiales pétreos en edificios de interés histórico

J.L. PRADA*, A. VALENCIANO* y A. NAVARRO**

* Departamento de Petrología, Geoquímica y Prospección Geológica.

Facultad de Geología- Universidad de Barcelona.

** SAXUM Diagnosi i Tractament de la Pedra. Departamento de Geología Universidad Autónoma de Barcelona.

RESUMEN

Sin pretender ser un trabajo exhaustivo, se exponen las bases generales y las fases de estudio que se realizan actualmente en los trabajos técnicos de diagnosis sobre el estado de conservación de un monumento, como paso previo a la restauración.

Los estudios de diagnosis se centran habitualmente en la acción de la contaminación (como factor extrínseco) y en el estudio de la porosidad de la roca y sus propiedades hídras (como factores intrínsecos). Además de estos factores existen otros procesos de alteración que tienen su origen en la naturaleza mineralógica y sus características cristalóquímicas (fábricas cristalinas, fases de cemento); se trata de mecanismos que pueden ser determinantes en alteración y que pueden pasar desapercibidos si no se realiza un estudio petrológico y cristalóquímico en profundidad, especialmente con las nuevas técnicas de microscopía electrónica y de análisis puntual con sonda de electrones.

En este sentido se describe el caso de una roca de edad miocénica, procedente de unas canteras denominadas las "Covas del Llorito", próximas a Tarragona. Se trata de una calcisilita, parcialmente dolomitizada, que presenta una fábrica idiótipa zonada, con una distribución intracristalina anómala de calcio y magnesio, de carácter no estequiométrico y deficitario en magnesio. Estos cristales sufren una disolución diferencial de sus núcleos, lo que genera la formación de abundante porosidad móldica intracristalina y la consiguiente disgregación y arenización. Esta predisposición a la alteración, de origen diagénético, se ve acelerada por la presencia de yeso, extrínseco a la roca.

Palabras clave: Alteración, costras, dedolomitización, eflorescencias, fábrica dolomítica, petrofísica, porosidad, propiedades hídras.

ABSTRACT

Processes of alteration of rock materials in buildings of historical interest.

This is a general survey of the different stages in the technical-diagnostic activities carried out at present on the conservation state of monuments previous to restoration.

Diagnostic studies are commonly based on the effects of pollution (external factor), and on the study of rock porosity and its hydric properties (internal factors). Other alteration processes may also be caused by the mineralogical nature, as well as the crystallochemical characteristics of the rock. These mechanisms may be determining factors that can go unnoticed if no in-depth petrological and crystallochemical studies are carried out, especially those using the new techniques of electron microscopy and electron drilling.

Here a rock of Miocenic age from the "Covas del Llorito" near Tarragona quarries is described. This partially dolomitized calcisiltite presents a zoned idiotypic fabric, with an anomalous intracrystalline distribution of calcium and magnesium, non-stoichiometric and deficient in magnesium. These crystals undergo a differential dissolution of their nuclei, which produces abundant intracrystalline moldic porosity, and subsequent disaggregation and the formation of sand. This predisposition to alteration, of diagenetic origin, is speeded up by existing gypsum efflorescences, external to the rock.

Keywords: Alteration, crusts, dedolomitization, efflorescences, dolomitic fabric, petrophysics, petrophysics, porosity, hydric properties.

1.- DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN DE UN MONUMENTO: FASES DE ESTUDIO.

La restauración es una actividad antigua, que ha evolucionado, desde los conocimientos de las artes y oficios, hacia el conocimiento técnico y científico. Paralelamente se han desarrollado nuevas técnicas instrumentales de análisis y métodos de restauración, lo cual significa que la conservación del patrimonio cultural arquitectónico se ha beneficiado de los avances conseguidos en la ciencia de los materiales.

La restauración de un monumento comienza por una fase previa de documentación y diagnosis, seguida por la posterior intervención (limpieza, desalación, consolidación, hidrofugación, etc.), que lógicamente se realiza bajo los criterios adquiridos durante el proceso de diagnosis.

Establecer el estado de conservación de un monumento es en sí un proceso complejo; si lo centramos en los materiales pétreos, podríamos definir las siguientes fases de estudio:

- Documentación histórico-arquitectónica del monumento, que nos indica la edad, las fases de edificación, de restauración y las técnicas constructivas utilizadas.
- Realización de un "mapping" litológico de los materiales del edificio o construcción.
- Determinación del origen de los materiales y la localización de las canteras de procedencia. En esta fase es donde se combinan los datos histórico-arqueológicos con la cartografía geológica de la zona.
- Elaboración de un estudio geológico-estratigráfico de las áreas de extracción.
- Realización del estudio petrológico de los materiales de cantera y de monumento.
- Caracterización petrofísica de la roca (porosidades, densidades, propiedades hídras y propiedades mecánicas).
- Determinación de la naturaleza de los otros materiales empleados (morteros, cerámicas y metales) y su interacción con la roca.
- Identificación de los recubrimientos pictóricos y de las pátinas cromáticas.
- Realización de un "mapping" de formas de alteración.
- Determinación de los agentes externos que interactúan con la roca: recubrimientos biogénicos, flujo de humedades y parámetros ambientales.

Pero todo este conocimiento no es un listado simple de tareas y datos. Una diagnosis, con carácter científico, debe dar lugar a una modelización dinámica, donde se vea cómo interaccionan todos los materiales constructivos con su entorno (tanto físico como biológico), llegando a correlacionar las lesiones que aquellos presentan con los procesos que las generan. Además, se debe comparar la evolución alterológica del material en cantera y, una vez puesto en obra, determinar si la nueva ubicación del material en el monumento favorece una aceleración del proceso de degradación (Zhender, 1979).

2.- PROCESOS DE ALTERACIÓN DE LA PIEDRA UTILIZADA EN UN EDIFICIO HISTÓRICO.

2.1.-Evolución natural de la piedra de cantera

La roca ubicada en la cantera está afectada por agentes externos (agua y temperatura, principalmente) que la alteran, dando lugar, frecuentemente, a un endurecimiento superficial que se conoce con el nombre de "pátina natural". El agua que circula por la red porosa o fisural de la roca es capaz de modificar los minerales susceptibles de ser alterados, generando sales solubles.

Posteriormente a su extracción, la roca pierde parte del agua que contenía en su red porosa (agua de imbibición). Las sales solubles presentes en este agua precipitan rápidamente sobre la superficie, generando una pátina de envejecimiento similar a la "pátina natural", pero que afecta a las nuevas superficies creadas durante la talla. Así, pues, se producen pátinas carbonatadas por neoformación de calcita en rocas calcáreas, pátinas ferruginosas de oxidación en rocas silíceas que contienen minerales arcillosos (por ejemplo la piedra de Villamayor en Salamanca), etc.

Algunas técnicas de extracción antiguas utilizaban agua durante el proceso de talla y extracción. Este agua lixiviaba sales del entorno de la cantera, introduciéndolas en la red porosa de la roca. Una vez extraído el material, se producía una evaporación rápida del agua de imbibición, con la consiguiente cristalización salina en superficie, generándose una pátina denominada "sal petra"(Jeanette, 1979), constituida principalmente por nitrato sódico y potásico (mezcla de nitrato, NaNO_3 , y Nitro, KNO_3). Esta pátina endurece la roca a nivel externo, protegiéndola.

Independientemente de estos procesos, la roca puede además desarrollar formas de alteración similares a las

observadas en el monumento (Zenhder, 1979). Esto es en parte debido a las características texturales y composicionales de la roca, que puede tener cierta tendencia a desarrollar formas de alteración características; pero además ha de tenerse en cuenta que las labores de extracción han creado una nueva superficie, no natural, que al quedarse sin protección sufre con similar intensidad que el muro de un edificio la agresividad del medio atmosférico. Debe, por tanto, establecerse un estudio comparativo entre cantera y monumento.

2.2.- Alteración en monumento

Tras la puesta en obra, la evolución alterológica de la roca dependerá de los nuevos parámetros ambientales y de la interacción con los demás materiales utilizados en la construcción (morteros, etc.).

2.2.1.- La polución atmosférica y los mecanismos de deposición superficial.

La alarma que existe en distintos sectores sociales sobre el estado actual del patrimonio histórico-artístico, reside en los cambios que ha introducido la sociedad industrial moderna, que ha provocado una acción agresiva sobre los materiales y ha deteriorado gravemente los monumentos.

Actualmente, en las grandes concentraciones urbanas con elevada densidad de circulación rodada, los principales agentes polucionantes no se deben tan sólo a las emisiones industriales o de las calefacciones domésticas, sino que los productos generados por los motores de explosión adquieren una importancia principal o predominante.

El modelo propuesto por la escuela científica de Berkeley, desarrollado sobre el "smog" de los Angeles en California, expone que la mayor intensidad del ataque ácido y la deposición de polvo tiene lugar en una fase nocturna. Durante el día se produce la emisión de una serie de precursores o contaminantes primarios (SO_2 , CO , NH_3 , etc), entre los que destaca la presencia de óxidos de nitrógeno, generados fundamentalmente por los motores de explosión. Estas sustancias, así como otros contaminantes primarios, sufren una serie de procesos químicos, en gran parte catalizados por la acción de la luz solar ("Smog fotoquímico"), que produce una serie de contaminantes secundarios, algunos fuertemente oxidantes como el ozono (Seinfeld, 1987, Domenech, 1994). El ozono cataliza, durante la noche, la acidificación de la niebla de condensación nocturna y la deposición de partículas sólidas que están en suspensión en la niebla.

Tan importante como el proceso de formación de los contaminantes, sea cual sea su génesis, es la forma de transporte y deposición de éstos sobre la roca. Se han descrito dos mecanismos: la deposición seca y la deposición húmeda (Garland, 1972; Lewry et al., 1992).

- La deposición seca indica un transporte por aire de contaminantes, que se depositan sobre una superficie seca o húmeda, afectando al conjunto del edificio. Su resultado es una simple deposición de partículas sólidas y/o una transformación mineral y textural producto de la interacción entre los gases atmosféricos y los materiales del edificio.
- En cambio, la deposición húmeda comporta un transporte y deposición mediante la lluvia o el agua de escorrentía, y sólo afecta a determinadas partes del edificio. El resultado es la transformación mineral y textural como consecuencia de las reacciones que se producen con los iones presentes en el agua.

La deposición húmeda es difícil de evaluar a causa de la multiplicidad de factores que intervienen en ella (cantidad de precipitación, orientación de la superficie, velocidad del viento, temperatura, presión atmosférica, etc.).

La deposición seca puede evaluarse más fácilmente, ya que se queda acumulada en las zonas resguardadas y sufre escasa removilización. En el caso de precipitación de sulfatos, se puede establecer una buena correlación entre el "depósito de azufre seco" y la concentración de SO_2 atmosférico (así, por ejemplo, Milán era una ciudad muy contaminada en 1969, con una concentración de SO_2 atmosférico de 600 microgramos de SO_2/m^3 ; se pudo calcular un flujo o deposición seca de azufre de 50 $\text{gr}/(\text{m}^2 \cdot \text{año})$ (Furlan y Girardet, 1993).

Es evidente que esta concentración de contaminantes, que define la capacidad o potencialidad degradante de un entorno atmosférico, afectará a un edificio en función de la reactividad específica de la piedra. Esta reactividad se puede determinar teóricamente, utilizando un cociente entre la deposición seca de azufre seco, para cada tipo de piedra, y la concentración atmosférica de SO_2 en una ciudad o entorno urbano (Furlan y Girardet, 1992).

Los resultados recientes demuestran que la contaminación por SO_2 ha disminuido notablemente en muchas ciudades, dado que existe mayor control sobre las emisiones industriales y ha variado el tipo de combustible doméstico. En cambio, se empieza a detectar otros fenómenos más activos, como el efecto sinérgico del NO_2 (procedente de

los motores de explosión) sobre el SO₂ contaminante (Vassilakos y Salta, 1993), que refuerza su efecto.

2.2.2.- *Importancia del control de la textura petrográfica en los mecanismos de alteración.*

Uno de los principales mecanismos internos de deterioro de las rocas es debido a la presión ejercida por la cristalización (Evans, 1970) o hidratación (Winkler, 1973) de las sales existentes en la red porosa de la roca, ya que se produce un incremento de volumen y unos esfuerzos que generan la rotura de la roca (Arnol y Zhen-der, 1989; Grossi y Esbert, 1994). Estas sales pueden tener diversos orígenes. A veces pueden partir de la propia cantera, pero más frecuentemente proceden directa o indirectamente de la deposición de contaminantes atmosféricos, de las filtraciones o de la ascensión capilar de suelo. También pueden venir del lixiviado de los morteros o de otros materiales de construcción.

No obstante, hay investigadores que ponen en duda la efectividad real de estos cambios volumétricos de las sales dentro de los poros de la roca (Pühringer, 1983) y hablan de cambios estructurales en la sal y en sus finos agregados cristalinos superficiales, debidos a mecanismos de hidratación-deshidratación. Algunos trabajos publicados indican que el principal factor de daño es el rápido crecimiento cristalino de las sales a partir de la sobresaturación, sea cual fuere su composición mineralógica (Arnold y Zenhder, 1985), modificando de forma notable el hábito cristalino y creciendo los cristales de forma más unidireccional, como por ejemplo las eflorescencias tipo "wiskers", que ejercen una fuerza muy intensa sobre las paredes de grietas y poros.

Por supuesto, estos mecanismos no restan importancia a otros factores intrínsecos, derivados de la composición mineralógica de la roca (especialmente la fracción arcillosa, que condiciona la fatiga mecánica debido al hinchamiento hídrico), o extrínsecos (como la acción mecánica del hielo en la red porosa de la roca), que en ciertos casos pueden ser tanto o más destructivos. En cualquier caso, existe un parámetro intrínseco de gran importancia: la porosidad de la roca. La determinación, por porosimetría de mercurio, de la distribución del rango de acceso al poro y la proporción de porosidad libre y atrapante (Pellerin, 1980) permite interpretar mejor el comportamiento de la roca frente al agua.

Desde finales de los años 50 la investigación se centra en determinar la influencia de este factor textural en los procesos de alteración. Los congresos internacionales

(Paris, 1978; Venecia, 1979; Bolonia, 1981; Laussane, 1985; etc.) y numerosas publicaciones (Torraca, 1988; Stambolov, 1979) a partir de entonces, se centran en desarrollar lo que podríamos denominar un modelo hidroporosimétrico de la acción del agua. La porosidad controla no solamente la circulación del agua (tanto en fase líquida como de vapor), sino también la intensidad de la acción mecánica producida por la cristalización, tanto de las sales que van disueltas como de los cristales de hielo, así como otros mecanismos que comporten ciertos cambios mineralógicos (disolución de cemento, de matriz, de cristales inestables) o estructurales (hinchamiento) propios de la roca.

El control que ejercen las características texturales sobre el proceso de cristalización de sales (Torraca, 1988) es muy importante. No basta que una roca sea más porosa que otra para que sea más alterable; el rango de distribución de acceso al poro y el grado de comunicación efectiva entre poros inciden en el proceso. La cristalización se inicia en los poros grandes, pero la máxima presión se ejerce cuando la sal cristaliza en los poros pequeños. Por otra parte, la alterabilidad parece claramente aumentar cuando la conexión entre poros es tortuosa y la roca tiene tendencia a retener la humedad. Así pues, las rocas serán más alterables si son microporosas, succionan agua con facilidad y la retienen en su interior o desorben con dificultad.

Paralelamente a estas investigaciones se establecen una serie de normas y recomendaciones específicas para llevar a cabo ensayos de laboratorio, orientados a obtener parámetros físicos de la roca, principalmente los relacionados con la porosidad. Las más conocidas son las "NORMAL" de CNR-ICR (Centro National del Restau-ro - Instituto Central del Restau-ro) y las "RILEM" (Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions. Com-mission 25-PEM).

2.2.3- *La incidencia del biodeterioro.*

El biodeterioro es otro mecanismo muy importante en la alteración. Los microorganismos no suelen vivir aislados, sino que suelen formar ecosistemas que se desarrollan a partir de la interacción con factores relacionados con el entorno: entre otros el clima, la intensidad y duración de la luz, los nutrientes y la naturaleza de los componentes del aire, etc. Se ha discutido sobre la cuantificación real del daño que producen, pero es evidente que modifican parcialmente la textura y la mineralogía de la superficie de la roca (Caneva, 1991). Sus efectos más es-

pectaculares son la formación de costras, depósitos y pátinas cromáticas, principalmente debidas a líquenes, hongos y algas, aunque existen otros procesos de degradación mineral, especialmente los de sulfatación, que pueden estar relacionados con la presencia de bacterias. Quizás una de las controversias más importantes sobre el biodeterioro sea la formación de pátinas de oxalatos, que para algunos investigadores tendrían un origen exclusivamente líquénico (Del Monte, 1990), mientras que para otros su origen sería más diverso (contaminación, tratamientos conservativos, biodeterioro de recubrimientos pictóricos. Lazzarini, 1989). Frecuentemente el problema reside no solo en determinar la incidencia del biodeterioro, sino en diferenciar entre lo que son pátinas o biodepositos naturales y el "patinado" producido por la aplicación de un tratamiento de acabado o de carácter protector.

2.2.4. Los indicadores de la alteración.

Los estudios actuales sobre las formas de alteración de la piedra en monumentos, presentan tres líneas de trabajo muy significativas:

- a.- La sistematización terminológica y la "estandarización" de la simbología para realizar de la cartografía de las formas de alteración en un monumento .
- b.- El estudio de la microtextura con nuevas técnicas de observación microscópica (Montoto, 1995): microscopía electrónica de barrido y de transmisión, microscopía láser-confocal, microscopía acústica, etc.
- c.- La determinación de compuestos y de asociaciones minerales singulares (paragénesis salinas), que pueden indicar la existencia de mecanismos químicos de alteración especiales o poco conocidos.

Respecto al primer apartado se han realizado diversos trabajos que intentan sistematizar el método a seguir para realizar un "mapping" de las formas de alteración, y emplear la terminología adecuada (Normal 1/88 del CNR-ICR; Fitsner, 1990; Martín, 1990; Ebert y Ordaz, 1990), aunque su aplicación es difícil por la diversidad de formas existentes.

Respecto al segundo punto, los estudios actuales complementan la observación óptica habitual con otro tipo de técnicas ya mencionadas, entre las que destaca la microscopía electrónica de barrido (MEB), con capacidad de análisis mediante el sistema dispersivo de energías (SDE). La versatilidad del método, el poder trabajar con escasa cantidad de muestra (aproximándola a una

técnica no destructiva), y la posibilidad de observar las costras y eflorescencias sin manipulación, la convierten en una herramienta muy importante para analizar la naturaleza y la estructura de las formas de alteración. La obtención de imágenes analíticas, tanto si son de contraste químico de número atómico (Z) medio por retrodispersados ("Back scattered"-BSEM) o por el "mapping" de elementos mediante imágenes de rayos X ("X-ray map"), completan la información analítica. Todo ello permite avanzar en el estudio de los mecanismos de alteración cristalina que, aunque se generen a escala microscópica, pueden tener importantes repercusiones macroscópicas (descementación, arenización, etc.).

La tercera línea de investigación mencionada tropieza frecuentemente con el problema de que la identificación de la composición de las eflorescencias y costras es difícil e incompleta, pues muchos cristales son muy minoritarios y, por tanto, no son detectables por difracción de rayos X. Además, si bien muchas de estas eflorescencias pueden ser observadas en MEB, el análisis elemental por espectrometría de rayos X por el sistema dispersivo de energías (SDE) no permite en muchas ocasiones determinar el tipo de compuesto, principalmente por tratarse de fases hidratadas.

Este problema ha llevado al uso de otras técnicas complementarias, como el espectroscopio de infrarrojos con microscopio acoplado (IR-FTIR) o la espectroscopía de RAMAN.

La composición química de las eflorescencias es más variada y compleja que la que constituye las costras y, en ciertas ocasiones, su naturaleza química permite deducir mejor los procesos de alteración. Además de cloruros y sulfatos hay numerosas sales dobles (Bloedita Na-Mg, Singenita K-Ca, Glauberita Na-Ca, Jarosita K-Fe, etc. Arnold y Zhender, 1990; Lazzarini, 1986) que son producto de diversos mecanismos, tales como contaminación, filtraciones, ascensión capilar, microorganismos, reacción con cementos hidráulicos o materiales cerámicos, etc., a los que hay que sumar otros más específicos de degradación mineral, como por ejemplo la dedolomitización, que genera sales magnésicas secundarias. Es importante señalar que, a veces, esta paragénesis salina es muy significativa en determinados procesos alterológicos, como por ejemplo la cristalización de thaumasita y de ettringita (Roscher, 1985) que son indicadores de una reacción entre los sulfatos cálcicos del ladrillo (producidos durante la cocción) y el cemento hidráulico tipo portland (que contiene trialuminato cálcico, y puede contener hasta un 1% de álcalis solubles); estas eflorescen-

cias tienen un gran poder destructivo ya que, al cristalizar, dan lugar a un aumento notablemente de volumen, (unas cinco veces aproximadamente en el caso de la ettringita) .

Si las eflorescencias salinas son buenos indicadores de los procesos de alteración, las costras son más representativas de la dinámica de evapo-transpiración, especialmente en rocas porosas, y la transformación que esto genera.

Se pueden distinguir dos tipos de costras: externas e internas (Iñiguez, 1961).

- Las externas se generan cuando la evaporación predomina sobre la penetración de agua hacia el interior del muro. En este caso el flujo de humedad arrastra hacia el exterior las disoluciones salinas, precipitando junto con los aportes externos y formándose así las costras.
- Si la penetración de la humedad predomina sobre la evaporación, la roca se va transformando desde la superficie hacia el interior, y se produce una precipitación de sales en el contacto con la roca sin alterar (criptoeflorescencias). La parte más interna de esta costra queda arenizada. Cuando ésta se desprende, el retroceso superficial es considerable.

Todo lo expuesto anteriormente sobre los procesos de deterioro de un monumento, se puede resumir en los siguientes puntos:

- Las rocas, como material arquitectónico o de construcción, se alteran fundamentalmente por dos factores: la acción del agua, en sus diferentes estados físicos, y la acción de sales solubles.
- En ambientes urbanos, la deposición seca y húmeda de compuestos procedentes de la polución son el principal factor de alteración o la causa de su aceleración. Estos procesos llevan frecuentemente a la formación de costras de yeso.
- La textura de la roca, y especialmente las características de la red porosa (porosidad libre y atrapante, distribución de rango de poro y forma), controlan la intensidad y desarrollo de los procesos de degradación de la piedra.
- Existen otros factores de carácter intrínseco -propios de la composición de la roca, como la presencia de arcillas expansivas- o extrínseco -como la interacción con otros materiales de construcción, acción eólica, etc.- que pueden tener un efecto adicional y a veces sinérgico.

3.- IMPORTANCIA DE LOS FACTORES PETROLÓGICOS Y DIAGENÉTICOS EN LOS PROCESOS DE ALTERACIÓN EN MONUMENTOS.

A partir de estas premisas generales muchos estudios de diagnóstico sobre el estado de conservación de un monumento se basan fundamentalmente en la acción de la polución atmosférica y la caracterización petrofísica de la roca (porosidad y propiedades hídricas, principalmente), pero esto puede ser en algunos casos una simplificación errónea, ya que pueden existir mecanismos de deterioro de naturaleza intracristalina en algunos minerales, que afecten a las fábricas cristalinas o las fases de cemento.

En este sentido se expone, a modo de ejemplo, un resumen del estudio realizado sobre las fábricas dolomíticas, de edad miocénica, de los sillares del área monumental romana de Tarragona, que presentan un extraordinario grado de alteración (Prada, 1995).

Se ha estudiado el fenómeno en varios edificios históricos de época romana (Circo, Anfiteatro, Muralla), pertenecientes a la antigua ciudad de "Tarraco". La realización del "mapping" de las formas de alteración en estos monumentos permite observar que las formas de degradación más intensas se dan en las facies de tipo calci-dolosilítico, especialmente en la litología procedente de las canteras de las "Covas del Llorito". Así, por ejemplo, en el sector de la muralla del Paseo de San Antonio, se detectan sillares con una pérdida del 60 o el 70% de volumen (Figura 1).

Los materiales de las canteras romanas (Covas de la Pedrera y Covas del Llorito) presentan tres tipos de fábricas que se pueden describir en los siguientes términos:

- Idiográfica: constituida por cristales euhédricos y poli-modales (su tamaño oscila entre 30 y 60 micras) de dolomita, zonados y con bandas de crecimiento que indican su carácter polifásico (Figura 2).
- Hipidiográfica: es una fábrica de microdolomita (dolomicrosparita), de cristales subeuhédricos, de tamaño bastante uniforme y en torno a 10 micras.
- Dolomicrita: una fábrica muy minoritaria, de tamaño micrita, que ha sustituido la textura original carbonatada de ciertos bioclastos, fundamentalmente fragmentos de algas, y de naturaleza dolomítica.

Aunque las fases de formación son diferentes, dan un espectrograma muy parecido en difracción de rayos X, con desplazamiento de ciertas líneas y en especial la de



Figura 1.- Sillares alterados de la calcisiltita tipo "Llorito" de la muralla de Tarragona, sector del Paseo San Antonio.

máxima intensidad (espaciado de reflexión $d.104$ de los carbonatos) que se sitúa en los 2.90 \AA , y no en 2.88 \AA como es el caso más estequiométrico. Estos espaciados pueden ser interpretados de dos maneras diferentes: ankeritas, en las que se da una sustitución de magnesio por hierro (Mg:0.67 y Fe:0.33) (Vendrell et al, 1992), o dolomitas cálcicas, en las que hay una sustitución de magnesio por calcio (Tucker, 1990). Según la ecuación de Lumsden (1980), la fracción molar del calcio de las dolomitas con la línea 2.90 \AA sería del 55%.

Se puede argumentar que no son ankeritas, sino que son precisamente dolomitas cálcicas, por los siguientes motivos:

- Los tres tipos de fábricas no se tiñen de rojo (como correspondería a una calcita pura) (Figura 2) ni de azul (como correspondería a una ankerita) al emplear la disolución ácida de ferrocianuro potásico pigmentada con alizarina (Dickson, 1965), y permanecen sin color definido, como corresponde a las dolomitas.
- Las calcisiltitas parcialmente dolomitizadas, de las Co-

vas del Llorito, muestran algo de hierro en fluorescencia de rayos X, pero el espectrograma de difracción de rayos X, obtenido tras una cocción a 300°C , presenta claras diferencias respecto al crudo (Figura 3): la línea 2.68 \AA de la dolomita, que solapa a la de gohetita, se desdobra al transformarse este mineral en hematites, por causa de la cocción; además, la muestra adquiere tonos rojizos, indicando que el hierro procede de los minerales de la matriz y no de la fábrica dolomítica.

- Los resultados del análisis intracristalino de estas fábricas, realizados mediante espectrometría de rayos X con sonda de electrones (efectuados tanto en MEB como en microsonda EPMA), no muestran tampoco la presencia significativa de hierro, salvo en algunas inclusiones silíceas muy pequeñas, y evidencian un generalizado déficit de magnesio, confirmando el carácter de dolomitas cálcicas.

Para determinar la naturaleza química de la zonación en estas dolomitas cálcicas se realizaron perfiles de concentración de calcio y magnesio mediante la espectrometría de rayos X por sistema dispersivo de energías

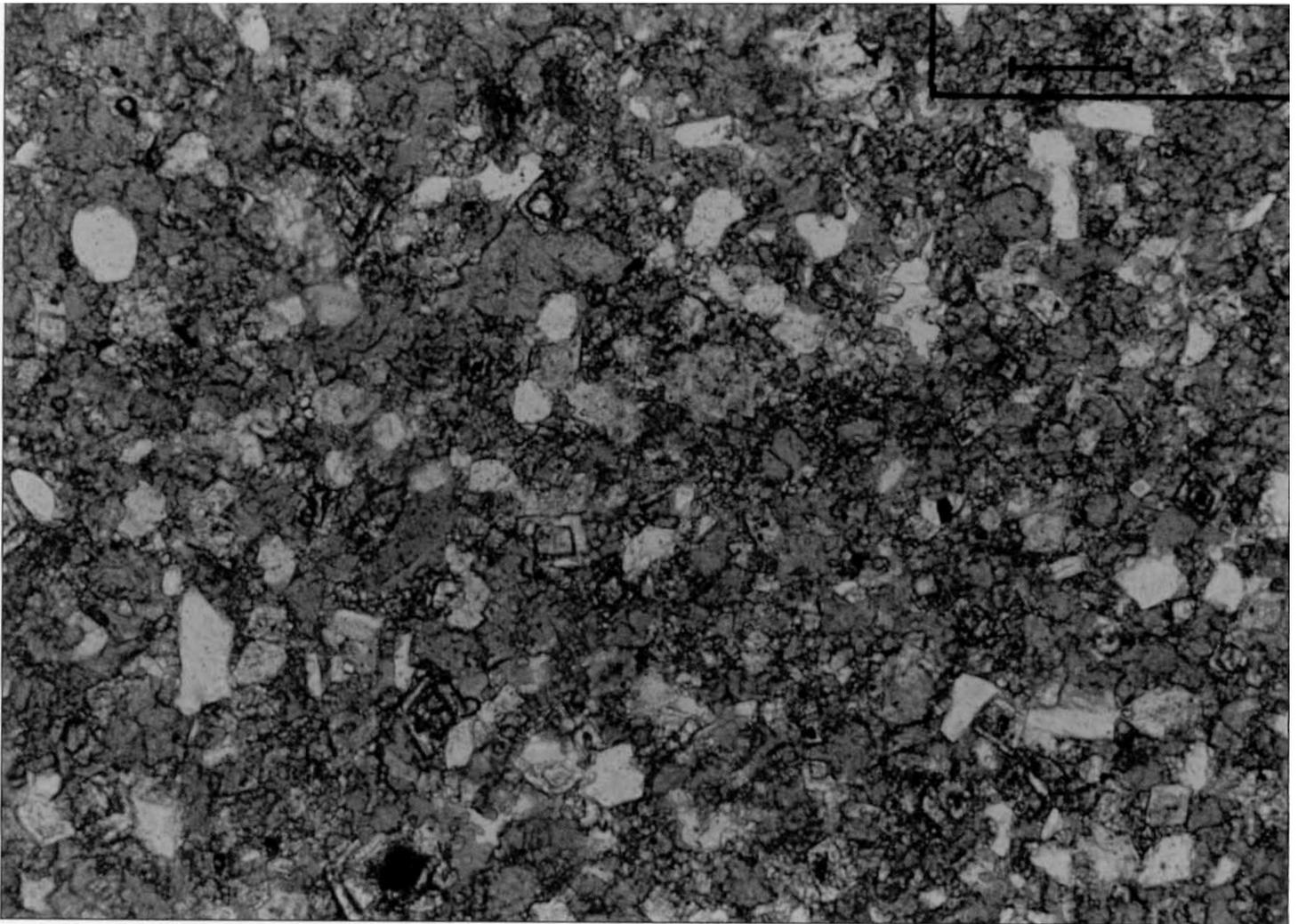
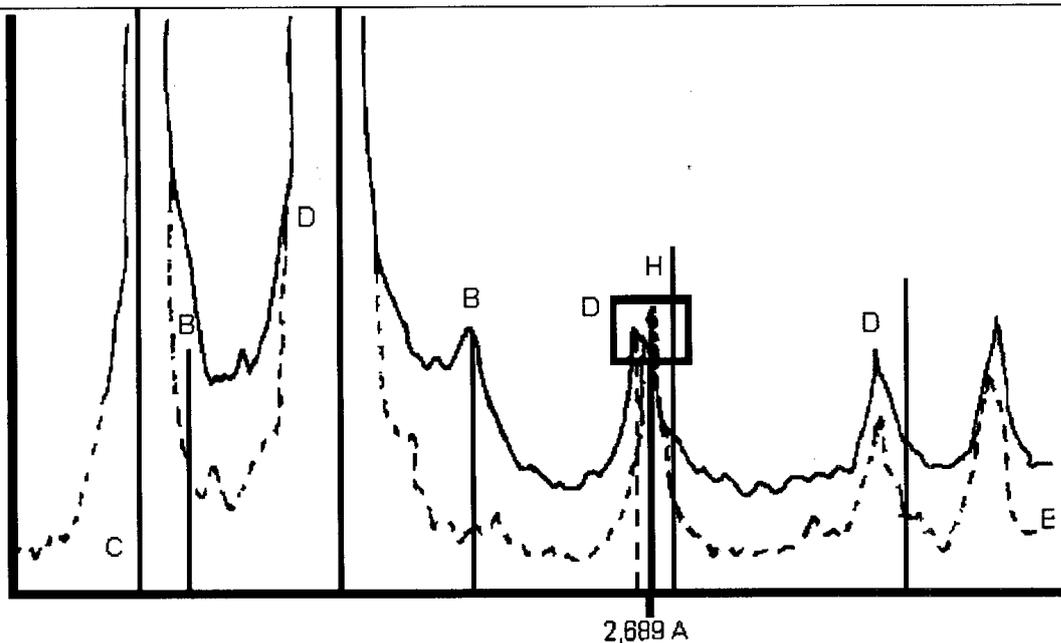


Figura 2.- Lámina delgada tratada con tinción selectiva de calcita (rojo). La fábrica idiótípica zonada no se tiñe (NC/25x).

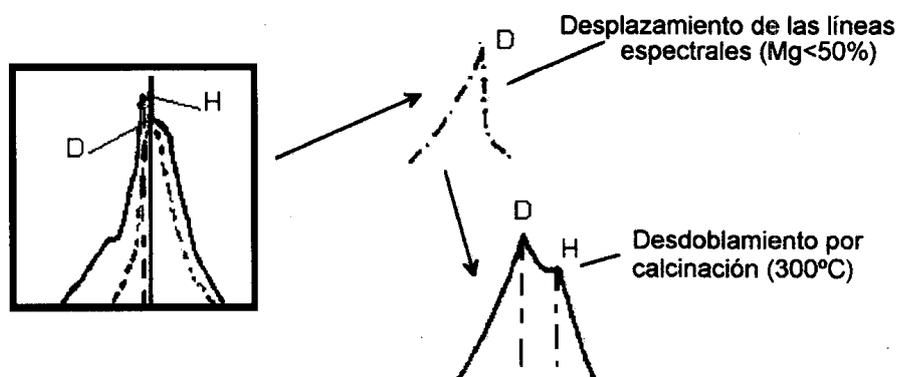
Tabla 1.- Análisis semicuantitativo puntual de un cristal de dolomita idiótípica zonada del tipo "Llorito", mediante espectrometría de rayos X con SDE en MEB. Las columnas de Mg.Ka y Ca.Ka representan la intensidad o número de cuentas integradas por el "software" AN 10000-EDS/LINK.

Puntos	Mg. K α	Ca. K α	Cu.L	Mg/Cu	Ca/Cu	Ca/Mg
1	1195	5252	3237	0,37	1,62	4,39
2	2818	6504	4161	0,68	1,56	2,31
3	1944	5292	4968	0,39	1,07	2,72
4	820	4765	4939	0,17	0,96	5,81
5	527	4843	4738	0,11	1,02	9,19
6	361	7320	3638	0,10	2,01	20,28
7	2857	5684	4554	0,63	1,25	1,99
8	1950	4991	4796	0,41	1,04	2,56
9	1453	7347	3237	0,45	2,27	5,06



B: Difracción a Temperatura ambiente (crudo)
 A: Difracción de material calcinado o cocido

300°C durante 20 horas.



Goethita $\xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{calcinación}}$ Hematites
 FeO(OH) $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ Fe_2O_3
 Pigmento amarillo $\hspace{10em}$ Pigmento rojo

D: Dolomita
 H: Hematites
 C: Calcita
 B: Bassanita

Hematites $\frac{I}{100} : 2,69$
 Goethita $\frac{I}{8} : 2,69$

→ al aumentar la intensidad del pico éste se desdobra y se separa del pico de la dolomita

Figura 3.- Esquema de la comparación del espectrograma de la muestra cruda y cocida a 300°C, con el consiguiente desdoblamiento de la línea 2.68 Å por la formación de hematites a partir de goethita.

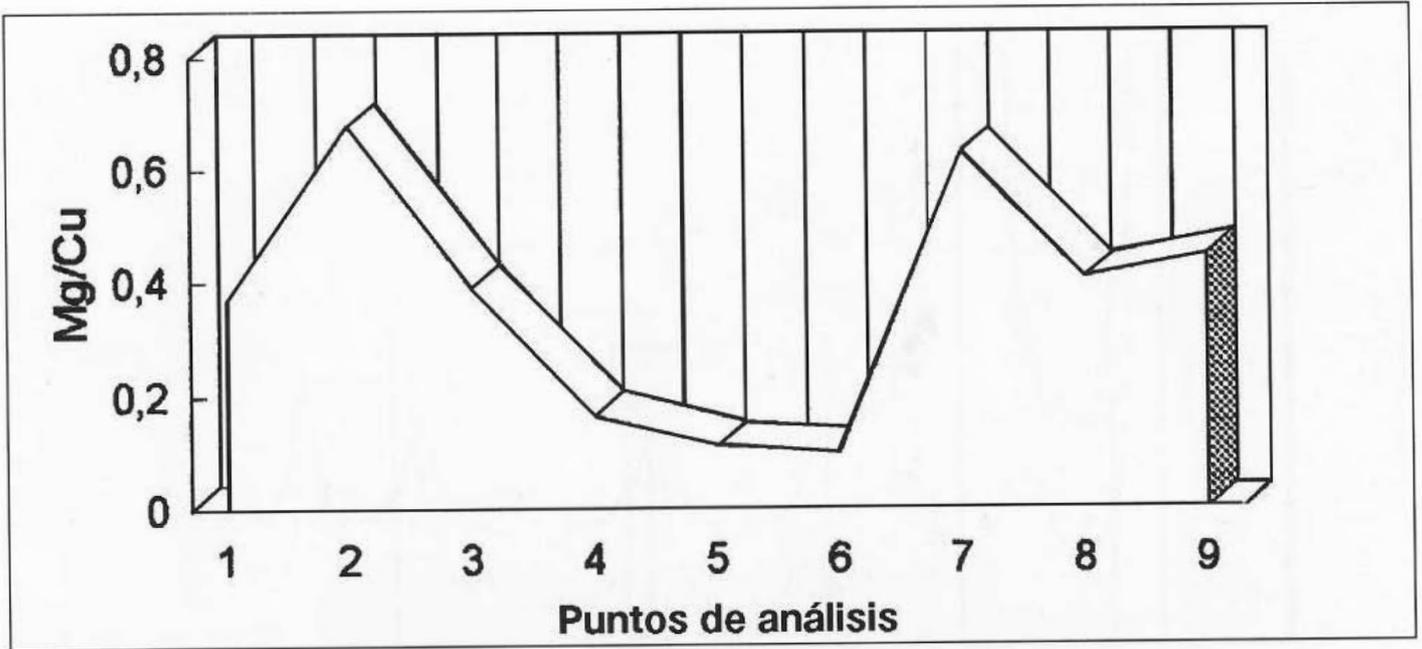


Figura 4.- Perfil intracristalino de la evolución del magnesio, respecto al cobre, en la dolomita idiotípica zonada estudiada.

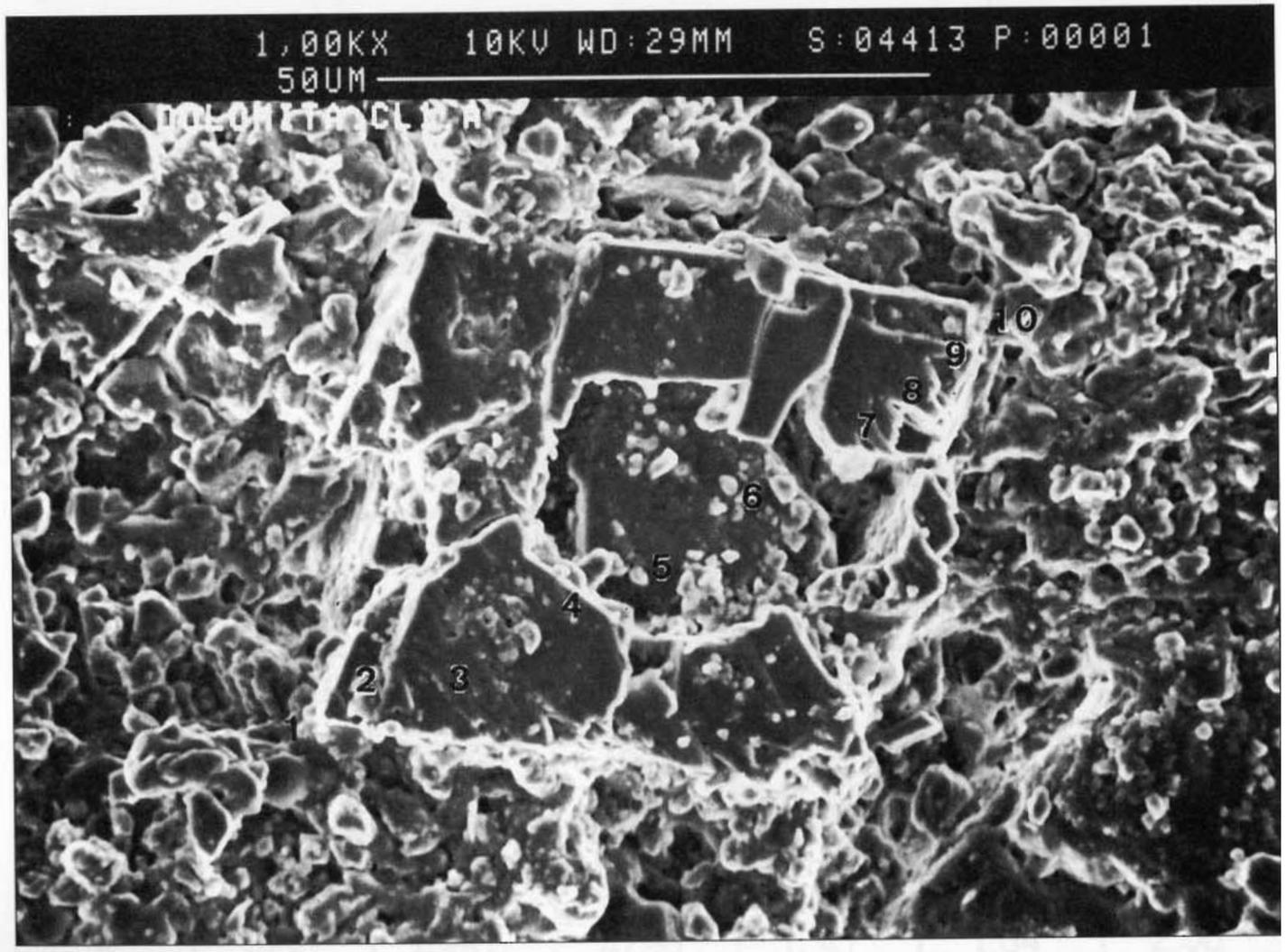
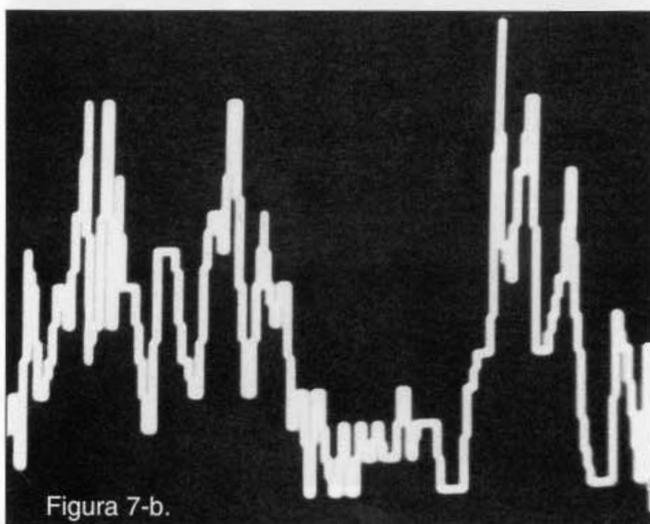
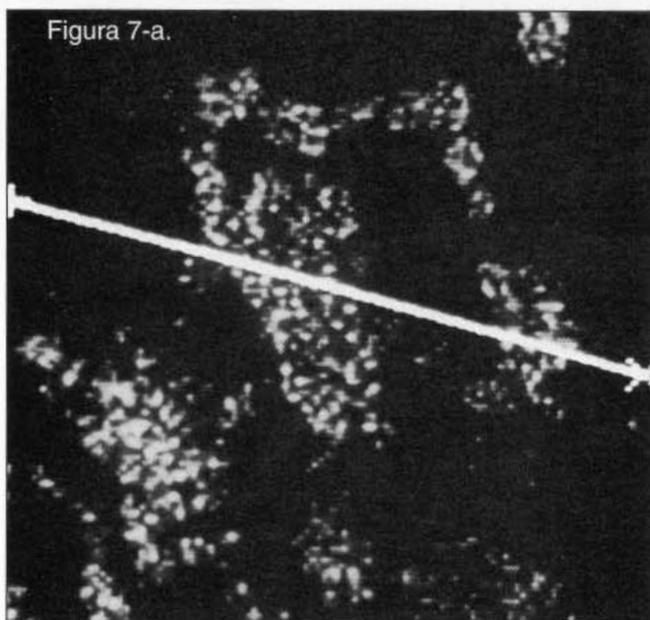
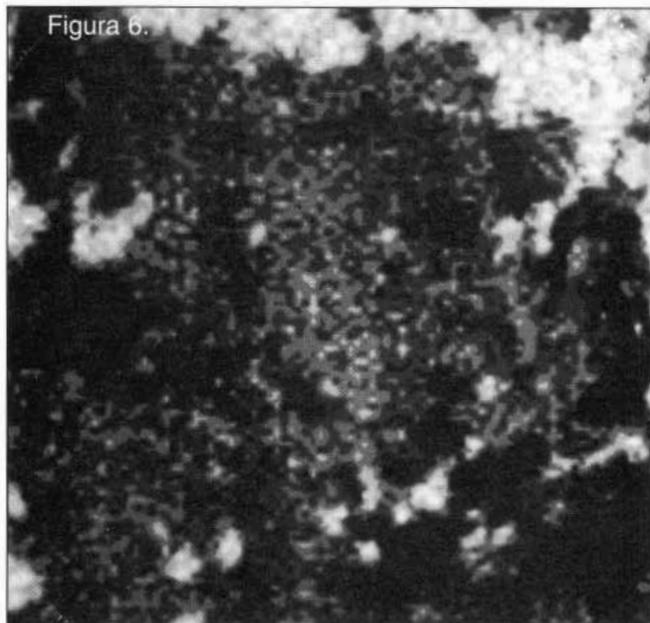


Figura 5.- Cristal de la fábrica idiotípica zonada estudiada, con los puntos de análisis intracristalino efectuados.



(SDE) (Tabla 1, Figuras 4 y 5). Para ello, se realizó una puesta a punto de la técnica, utilizando un patrón metálico de cobre, para normalizar intensidades, y una simulación de "Montecarlo" (Riveros, 1993), mediante la cual se dedujo que, aplicando un voltaje de 10 Kev, la penetración estaba en torno a 1.5 micras. Estas condiciones permitían localizar en estos pequeños cristales de dolomita zonada diversos puntos de análisis intracristalino, sin que se produjera una solapación durante la adquisición del espectro y, además, se excitaban eficientemente las líneas espectrales, $K\alpha$, del calcio y del magnesio.

El resultado de este estudio intracristalino demuestra que la mayoría de las dolomitas zonadas presentan una distribución de calcio y magnesio diferente en el núcleo respecto a las bandas más externas o de crecimiento más tardío (Tabla 1, figura 4).

Las imágenes de rayos X obtenidas de este tipo de dolomitas, para el calcio y el magnesio (Figuras 6, 7a y 7b) confirman que existe una distribución de calcio y magnesio bastante desigual entre las distintas fases de crecimiento y que conforman la zonación.

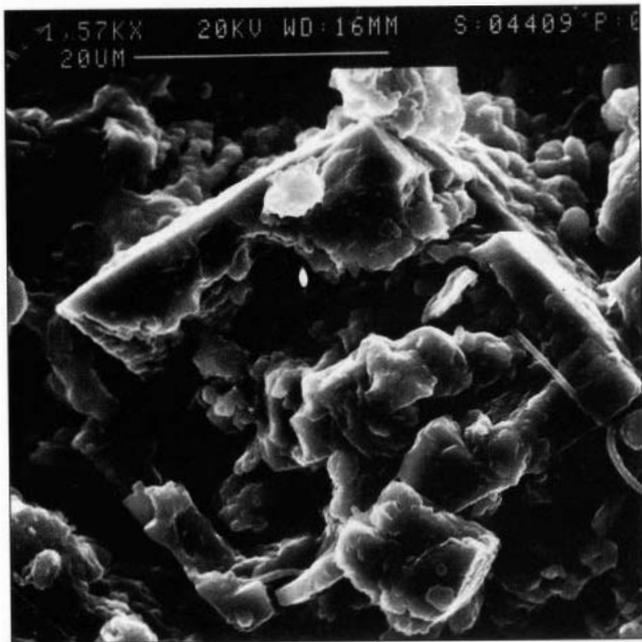
En las muestras procedentes de los monumentos estudiados se observa con técnicas microscópicas una elevada porosidad móldica de los cristales de la fábrica idiotípica zonada (Figura 8); esta porosidad es más acusada en aquellos sillares más degradados (Paseo de San Antonio de la muralla de Tarragona), por lo que existe una clara correlación entre el proceso de alteración intracristalina, la consiguiente formación de porosidad y el volumen de retroceso superficial observado.

La información, obtenida mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, se ve confirmada por los resultados de la porosimetría de mercurio, que ponen en evidencia que tanto el tamaño de radio de acceso como el volumen total de poro es mayor en los sillares alterados que en la roca de cantera (Tabla 2, Figuras 10 y 11)

Como conclusión final, se puede afirmar que el deterioro acelerado de estas rocas se debe a la destrucción preferente de la fábrica idiotípica zonada, (predisposición al deterioro, de origen diagnético).

Figura 6: Imagen de rayos X del calcio, correspondiente a un cristal de la fábrica idiotípica zonada (50mm). Se puede observar su uniformidad general, con un ligero aumento de concentración en el núcleo cristalino.

Figura 7a y b: Imagen de rayos X del magnesio (7a) y su perfil transversal (7b) correspondientes al mismo cristal anterior. Se aprecia el brusco descenso de concentración de magnesio en el núcleo.



Por otra parte, existen factores aceleradores del proceso en el monumento, como la humedad y determinado tipo de sales (yeso) que favorecen la destrucción de la fábrica dolomítica y la formación de eflorescencias magnésicas secundarias (Figura 9).

Instrumental:

- Servicio Científico Técnico de la Universidad de Barcelona:
 - Microscopía Electrónica de Barrido: JEOL-JSM 840
 - Microsonda de Electrones: CAMECA.X50
- Departamento de Geología, Universidad de Oviedo:
 - Porosímetro: CARLO ERBA SERIE 2000 WS.

Figura 8. Porosidad móldica intracrystalina, producida por disolución diferencial de los núcleos deficitarios en magnesio, detectada en los sillares alterados de calcisilita.



Figura 9: Eflorescencias magnésicas (Bloedita) y yeso, generadas a partir de la destrucción de las fábricas idiotípicas zonadas.

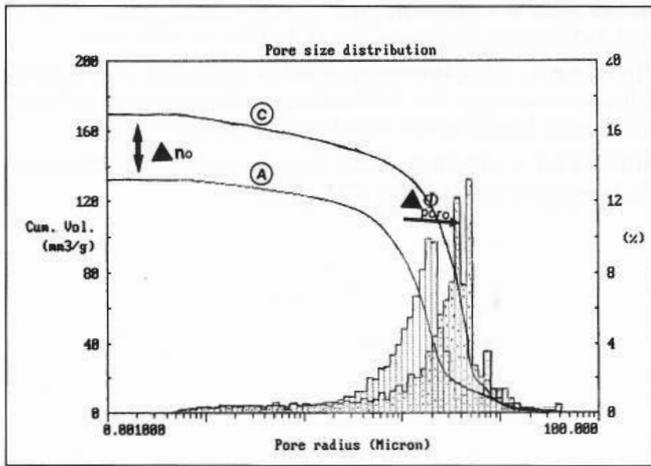
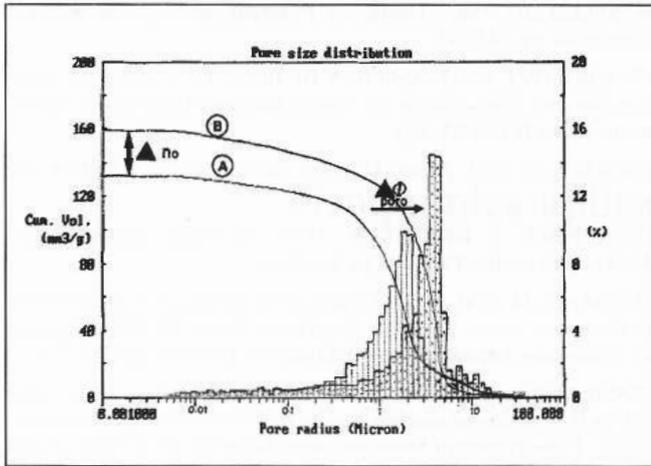


Tabla.2: Resultados del estudio porosimétrico:

Cantera:CL.Y-A

Muralla Romana: CL3MU.Y

Anfiteatro:CL-ANF

Probetas sometidas a ciclos de cristalización de sales: CLS-A.

LOCALIZACION	MUESTRA	no%	MODA	MEDIA
Cantera	CL3Y-A	26,4	2 μm	1,6 μm
Muralla romana	CL3MU.Y	30	4 μm	3,35 μm
Anfiteatro	CL-ANF	40	7,5 μm	
Probetas	CLS-A	32	5 μm	3,35 μm

no%: porosidad variable

MODA: Rango de radio de acceso al poro correspondiente a la moda

MEDIA: Media del radio de acceso al poro

Figura 10: Comparación por solapación de la curva y el histograma porosimétrico de muestra procedente de la muralla romana de Tarragona(B) con respecto a la de cantera (A)

Figura 11: Comparación por solapación de la curva y el histograma porosimétrico de muestra procedente de las probetas sometidas a cristalización de sales(C) respecto a la de cantera(A)

Observese en ambos casos (B y C) que el material alterado muestra un incremento tanto del volumen total de poro, como del tamaño de acceso al poro respecto a la roca de cantera (A).

BIBLIOGRAFIA

ÁLVAREZ,A. et al., 1992: *Intervencions a la muralla de Tarragona*. Actes del III Simposi Sobre Restauració Monumental. Barcelona. 97-104 p.

ARNOLD,A. y ZEHNDER,K., 1985: *Crystallization and habits of salt efflorescences on walls*. II (Conditions of Crystallization). Vth. Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone. Lausanne.pp 269-277.

ARNOLD,A. y ZEHNDER,K., 1990: *Salt weathering on monuments*. Advanced Workshop, Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones. Pavia.pp 31-58.

CANEVA,G; NUGARI,M; SALVADORI,O., 1991: *Biology in the conservation of works of art* ICCROM.Roma.254 P.

GROSSI,C.M y ESBERT,R.M., 1994: Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales.Revisión bibliográfica. *Materiales de Construcción*, Vol144,nº235, PP 15-29.

DEL MONTE,M., 1990: *Microbioerosion and biodeposits on stone monuments: pitting and calcium oxalate patinas*. Advanced Workshop, Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones. Pavia. 29p.

DICKSON,J.A.D., 1965: Amodified staining technique for carbonates in thin section, *Nature*, nº205.

DOMENECH,X., 1994: *Química Ambiental*. Ed. Miraguano, Madrid.

ESBERT,R.M. y ORDAZ,J., 1988: Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de Construcción*, Vol.38.nº209.pp 39-44.

GARLAN,J.A., 1978: Dry and wet removal of sulfurs from atmosphere. *Atmosphere Environment*,12.pp 349-366.

FISTNER,B; HEINRICHS,K. y KOWNATZKI,R., 1992: *Classification and Mapping of Weathering Forms*. 7th Internat. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone Lisboa.pp 957-968.

FURLAN,V. y GIRARDET;F., 1992: *Pollution Atmosphérique et Réactivité des Pierres*. 7th Internat. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone Lisboa.pp 153-161.

FURLAN,V. y GIRARDET;F., 1993: *Considérations sur les facteurs d'altération de la pierre en relation avec la pollution atmosphérique*. Conservation of Stone and other Materials, 21 th International RI-LEM/UNESCO Congress. Vol 1.Paris. pp27-34.

ÍÑIGUEZ HERRRERO,J., 1961: *Alteración de calizas y areniscas como materiales de construcción*. Publ. del Ministerio de Educación Nacional- D.G.B.A. Madrid. 131p.

JEANNETTE, D., 1979: *Les pellicules d'alteration des gres*. Atti.del 3.er Congresso Internazionale Deterioramento e Conservazione della Pietra-Venezia.pp 64-80.

LAZZARINI,L. y SALVADORI,O., 1989: A ressesment of formation of the patina called Scialbatura. *Studies in Conservation*, nº34,pp 20-26.

- LUMSDEN,D.N. y CHIMAHUSKY,J.S., 1980: *Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters: Concepts and models of dolomitization*. Spec. Publ. Soc. Econ. Paleont. Miner.
- MARTIN,A., 1990: *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico*. Fundacion Ramón Areces. Madrid. 609p.
- C.N.R.-I.C.R. (1990). *Alteración macroscópica del material lapideo: léxico*. Doc. Normal: 1/88, Roma, 36 p.
- MONTOTO,M. 1995: *Aplicación de diferentes técnicas microscópicas sobre la misma muestra de roca: multimágenes*. XVII Reunión Bienal, Sociedad Española de Microscopía Electrónica. Oviedo.pp 30-31.
- PELLERIN,F.M., 1980: La porosimétrie au mercure appliquée a L'etu-de geotechnique des sols et des roches. *Bull.Liaison Lab.des Ponts et Chausses*. Paris.
- PRADA,J.L 1995: *Caracterización de formas y procesos de alteración, observadas en piedra de construcción de edad miocénica del área monumental romana de Tarragona*. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. 284P.
- PÜHRINGER,J. 1983: *Salt disintegration.Salt migration and degradation by salt-a hypothesis*. Swedish Council for Building Research. Spangbergs Tryckerier AB, Stockholm,159 p.
- RIVEROS,J.A., 1993: *Microanálisis cuantitativo, principios básicos y situaciones experimentales*. Serv.Científico Técnico. Universidad de Barcelona. 79p.
- ROSCHER,H. et al., 1985: *Analysis of deterioration of ancient masonry, made out of brick*. V.th.Int.Congress on Deterioration and Conservation of stone, Laussane.pp 289-298.
- SEINFELD,J.H., 1987: Urban Air Pollution: State of the Science. *Science* vol. pp 243,745.
- STAMBOLOV,T. y VAN ASPEREN DE BOER,J.R.J., 1979: *The Deterioration and Conservation of Porous Building Materials in Monuments*. Roma ICCROM. 83p.
- TORRACA,G., 1988: *Porous Materials Building*. Roma ICCROM. 149 P.
- TUCKER,M.E. y WRIGHT,V.P., 1990: *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications. Londres.
- VENDRELL,M. et al., 1992: *Estudio de la degradación de la muralla de Tarragona, sector portal de San Antoni*. Cong. Int. Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación. Canarias. pp 210-213.
- VASSILAKO,C. y SALTA,A., 1993: *Synergistic effects of SO2 and NO2 in their action on marbles studied by reversed flow gas chromatography*. Conservation of Stone and other Materials, 21 th International RILEM/UNESCO Congress. Vol 1. pp 99-106.
- WINKLER,E.M y SINGER, 1972: Crystallization Pressure of salt in stine and concrete. *Geological Soc. of Am.Bull.* pp 3509-3514.
- ZHENDER,K., 1979: *Weathering of molase sandstones on monuments and natural outcrops*. Atti. del 3er Congreso Internazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia.pp 91-105.
- ZHENDER,K y ARNOLD,A 1989: Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of Crystal Growth*, nº97, pp 523-521.