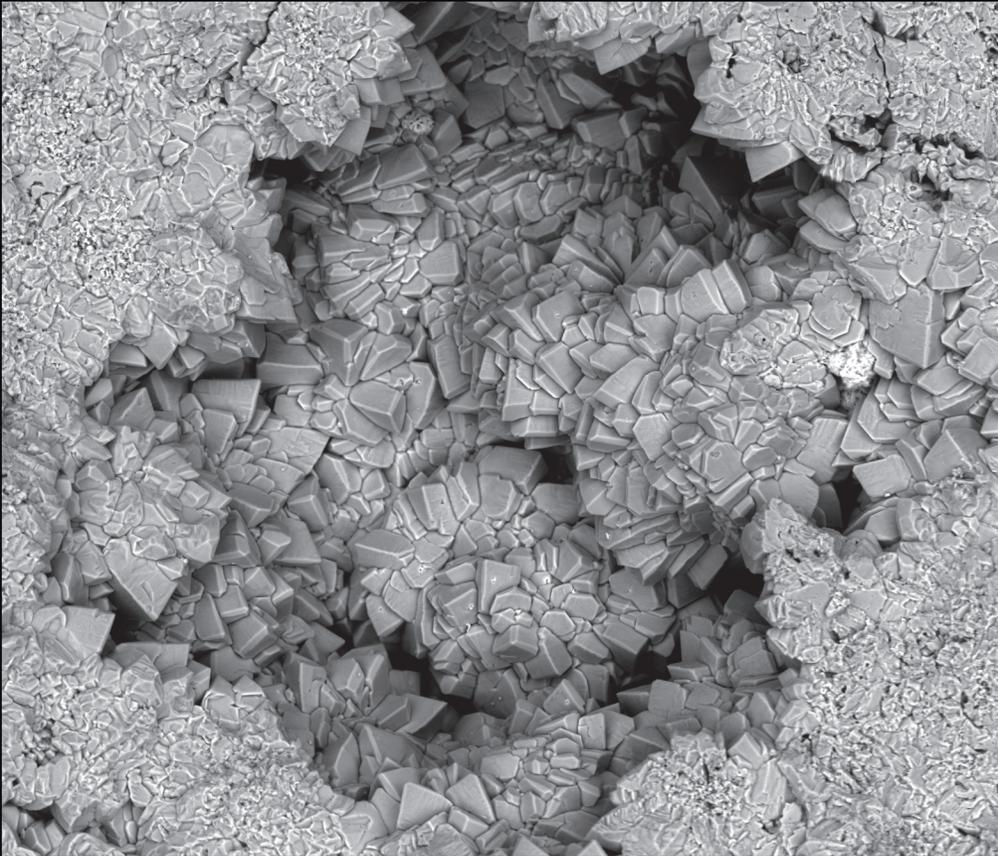


INFLUENCIA DE LA TEXTURA, DEL SISTEMA POROSO Y DEL ACABADO SUPERFICIAL EN LA DURABILIDAD DE ARENISCAS Y TRAVERTINO EXPLOTADOS EN ANDALUCÍA Y UTILIZADOS EN CONSTRUCCIÓN



Eduardo Molina Piernas
Tesis Doctoral
Junio 2015



Universidad de Granada



Programa Doctorado
Ciencias de la Tierra

Departamento de Mineralogía y Petrología

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Eduardo Molina Piernas
ISBN: 978-84-9125-152-1
URI: <http://hdl.handle.net/10481/40320>



Universidad de Granada

Departamento de Mineralogía y Petrología

INFLUENCIA DE LA TEXTURA, DEL SISTEMA
POROSO Y DEL ACABADO SUPERFICIAL EN
LA DURABILIDAD DE ARENISCAS Y
TRAVERTINO EXPLOTADOS EN ANDALUCÍA
Y UTILIZADOS EN CONSTRUCCIÓN

Eduardo Molina Piernas



Universidad de Granada

Departamento de Mineralogía y Petrología

Programa de Doctorado – Ciencias de la Tierra

Influencia de la textura, del sistema poroso y del acabado superficial en la durabilidad de areniscas y travertino explotados en Andalucía y utilizados en construcción

TESIS DOCTORAL – PhD THESIS

Dr. Giuseppe Cultrone, profesor Titular de la Universidad de Granada, adscrito al Departamento de Mineralogía y Petrología, hace constar:

que la presente memoria de Tesis Doctoral presentada por D. Eduardo Molina Piernas ha sido realizada bajo su dirección y cumple todos los requisitos necesarios para poder optar al Grado de Doctor por la Universidad de Granada.

VºBº del Director

Fdo. Eduardo Molina Piernas

Fdo. Prof. Giuseppe Cultrone

“Dijo un sabio a una campesina: ¿Qué darías por saber lo que yo sé?
Respondiendo ésta: Daría más por saber lo que no sabes” (Anónimo)

Agradecimientos

Hace ya casi la friolera de 8 años que empecé a formarme en el mundo científico con una beca de Iniciación a la Investigación bajo la tutela del Dr. Giuseppe Cultrone y, hasta el día de hoy en que finalizo mi Tesis, no he podido ni puedo dejar de agradecerle todo lo que ha hecho por mí, así como no olvidarme jamás del esfuerzo que ha tenido que hacer para que yo haya logrado llegar al día de hoy. Sin lugar a dudas, ninguna de las palabras que escriba podrán reflejar con precisión mi total gratitud, aunque puede estar seguro de que las próximas metas que consiga alcanzar serán gracias a él. Por ello, como director y amigo, te estaré siempre agradecido.

También quisiera agradecer al Dr. Eduardo Sebastián todo el esfuerzo que ha puesto siempre en ayudarme, corregirme, enseñarme y hacerme avanzar, y ya no solo para esta Tesis sino en muchos otros aspectos que tienen como objetivo la conservación del Patrimonio.

A todo el Departamento de Mineralogía y Petrología, tanto profesores como personal administrativo y técnico, ya que por poco que hayan aportado, aunque solo haya sido una buena conversación, me han facilitado el día a día durante todos estos años. Quisiera mencionar al anterior director, Miguel Ortega y al actual, Nicolás Velilla, por apoyarme primeramente en mi incorporación al Departamento y, posteriormente, por toda la ayuda prestada ya fuera académica o personal. También a Inés Pascual y Sandra Marfil por mis "miles de preguntillas" que tan amablemente, y siempre con una sonrisa, me han solventado.

Dedicar también unas palabras a todos los componentes del Grupo de Investigación *"Estudio y Conservación de los materiales de construcción en el Patrimonio Arquitectónico"*: Carlos Rodríguez, Carolina Cardell, José Rodríguez Gordillo, Kerstin Elert, Encarni Ruiz, Julia Romero, Ana Luque, Maja Urosevic y especialmente a Anna Arizzi. A todos ellos agradecerle su ayuda científica, su amabilidad, su amistad y por ser científicos y personas referentes para tener como ejemplo en esta carrera de investigación que estoy empezando.

A Antonio García Casco, coordinador del programa de Doctorado de Ciencias de la Tierra, ya que creo firmemente que sin él, no habría ningún doctorando que tuviera claro que hacer ni la documentación necesaria para poder llegar a ser doctor.

A las empresas que han aportado el material estudiado en esta Tesis así como el intercambio de opiniones y su experiencia al trabajar día a día con estas rocas. Sin duda, esa experiencia se ha traducido en un buen entendimiento y que espero, en agradecimiento a ellos, los resultados aquí expuestos les sirvan de base para mejorar los productos que comercializan.

De entre todos los investigadores y profesores que he conocido durante estos años, pocos son los que más admiración y respeto me infunden como lo hace el Dr. David Benavente, del Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente de la Universidad de Alicante. Por su sincera amistad e inestimable preocupación hacía mi trabajo y mi persona, no puedo dejar de agradecerle todo lo que ha hecho por mí. Siempre ha estado dispuesto a echarme una mano, tuviera interés o no para él, sin ningún reparo ni dilación. De hecho, su atención me ha servido en muchas ocasiones como inspiración en determinados momentos de la investigación. Asimismo, al resto de los componentes del Laboratorio de Petrología Aplicada, que durante mis estancias breves me facilitaron mi trabajo e hicieron sentirme como en casa; sobre todo, al Dr. Javier Martínez por su afecto y amistad, así como por la sesión de compresión que hicimos conjuntamente a la termografía, ya que fue tremendamente divertida pero lamentablemente, infructuosa.

A Javier Alonso de la Universidad de Oviedo y a Patricia Vázquez de la Université de Reims Champagne-Ardenne, por su amistad y por las diversas colaboraciones en los artículos y en el proyecto.

I would like to thank Prof. Veerle Cnudde for her hospitality and supervision during my stage at the Ghent University. I would also like to thank Tim de Kock for his assistance and friendship before and after to come to Ghent as well as the

help and attention of Dr. Jan Dewanckele, Wesley De Boever, Marijn Boone and Tom Bultreys.

De entre todos los técnicos del CIC quiero dedicar algunas palabras de agradecimiento a Isabel Sánchez, sobre todo por pasar tantas horas viendo "cosas, fosfatos y bichos en mis piedras" y casi hacerme creer que era yo quien tenía "mal fario" con su equipo; y aun así, le prometo que volveré para hacer más análisis a pesar de las "excusas" que me pongas. No obstante, las charlas sobre los equipos de tomografía y en general de "cacharros" me han parecido siempre muy interesantes y divertidas y que sin duda, espero que sigamos teniendo.

Ahora llega el turno de agradecer a todas esas personas que las considero como amigos, muy y buenos amigos. Sin duda, hay tantísimas personas a las que agradecer que necesitaría otro tomo para ello. Sin embargo, hay algunas que han sido muy especiales y muy próximas que se merecen una mención especial, como son todos los becarios de los distintos departamentos que en algún que otro momento hemos compartido aventuras así como los extranjeros, véase del IACT o de otros países; muchas gracias sobre todo a Idaira, Edu-dos (si, llegaste después), Enric, Yasmina, Juan Antonio, Julia, Moha, Manel y Arazt por todos esos momentos divertidos, viajes, cervezas y demás que han dado lugar a un montón de recuerdos y momentos que jamás podré olvidar. Por supuesto, a los compañeros de despacho que he tenido: Juan el Chileno, Iñaki, Nazaret, Claudio y David, o que son vecinos: Satur, Juan, Aitor, Fran, Irene, Lara, Manuel, Juanpe, Alejandro o Agustín. A mis compañeros de carrera Marco, Carmen, Chein, Victoria, Pablo, Isidro, Darío, Inés, Jorge y Fernan, y por supuesto, a mis "compañeros" Francis, Alex y Emilio; que si bien hace tiempo que no veo a algunos, siempre están presentes por todos aquellos buenos momentos que pasamos. También agradecer (o casi desagradecer) a mis amigos más cercanos (Manu, Antoñico, Matraco, Miguel-lujo, Russo, Kiko-Histo y Sebas) por todos esos momentos que me han ayudado a que casi no termine la Tesis, ¡gracias de todo corazón!

Agradecer a mis arqueólogos favoritos (Andrés, Alex, Manolo y Juan) todos esos momentos de campo y de "laboratorio" donde he aprendido muchísimo sobre historia y arqueología, aunque siendo sincero, la arqueología social ha sido y es la parte que más me gusta. Por ello, gracias a Andrés Adroher por darme la oportunidad de trabajar con vosotros, a Alejandro "Alex" Caballero por las inmejorables salidas al campo, especialmente porque con 50 °C el agua es un lujo innecesario, y a Manuel "Manolo" Ramírez igualmente por las salidas al campo y, especialmente, por los campos de verano (la araña chula, lo mejor).

A Nigel Walkington por su asistencia en la revisión del inglés de este manuscrito y de los trabajos que he ido publicando en estos años.

Infinitas gracias a Fabiola por estar ahí siempre, por tu eterna paciencia, ya que aguantar a la persona que escribe una tesis es casi más trabajoso que para el que la escribe, y por sacar de mí lo mejor, haciendo cada día mucho más especial a tu lado. Al igual que he aprendido de otras personas en temas científicos, espero seguir aprendiendo de ti esa forma que tienes de ver el lado positivo y agradable de todo. Sin duda, la manera perfecta de complementar mi terquedad y seguir mejorando en otros aspectos.

A la familia Martínez-Viñas por el inmenso afecto que me han ofrecido, tratándome desde el principio como un miembro más de su casa.

Por supuesto, a mi familia por todo el apoyo emocional y personal que me han ofrecido. En especial y en primer lugar a mi abuela Josefina, que siempre ha estado ahí como abuela y como madre con su cariño incondicional y su buena comida. A mis hermanos, Luis y María José, que como hermanos pequeños que son han sido unos incordios pero que sin ellos, no podría ser la persona que soy. A mis dos Eduardos predecesores que, aun a pesar de que no estén, han sido muy importantes para mí y espero que siempre estén orgullosos. Y, finalmente, aunque sea a la última persona que doy las gracias, no es por ello la menos importante. De hecho, es sin duda la más significativa y especial para mí, ya que se las dedico a mi madre: "Has sido un claro ejemplo de constancia y superación en todos los aspectos de la vida y la familia, una fuerte "roca" a la que sujetarme en aquellos

momentos de más tormenta y que sin dudarle ni por un momento, día tras día, has estado ahí para todo lo que he necesitado". Si comencé estos agradecimientos con unas palabras dedicadas a mi buen amigo y director, el Dr. Giuseppe Cultrone, quiero ahora cerrar con esta dedicatoria a esta extraordinaria mujer: "¡Gracias por todo!, ya que sin tu ayuda y apoyo no habría podido llegar, no solo hasta aquí, si no hasta donde llegue".

Contenido

Lista de abreviaciones y símbolos	i
Resumen	v

Extended summary

Introduction and objectives	xi
Structure of the Thesis	xii
Materials and geological setting of the quarries	xiii
Analytical methods	xv
Petrographic description and petrophysical properties	xvii
Evaluating the durability of the stones by decay tests	xviii
Effectiveness of hydroxyapatite-based consolidant	xx
Conclusions	xxii

Primera parte. Introducción

Capítulo I Introducción

1.1. Introducción	5
1.1.a. La "Piedra Natural": implicaciones histórico-artísticas y socio-económicas	5
1.1.b. Caracterización de las propiedades intrínsecas y de los factores condicionantes en la durabilidad de la piedra natural	11
1.1.c. La protección de la piedra natural	14
1.2. Objetivos	18
1.3. Estructura de la Tesis	19
1.4. Bibliografía	21

Segunda parte. Materiales y Metodología

Capítulo II Materiales

II.1. Criterios de selección	37
II.2. Preparación de muestras	38
II.3. Descripción macroscópica de los materiales	41
II.4. Contexto geológico y descripción de las canteras	45
II.5. Bibliografía	58

Capítulo III Técnicas analíticas

III.1. Caracterización mineralógica, química y petrográfica	63
III.1.a. Difracción de rayos X	63
III.1.b. Fluorescencia de rayos X	64
III.1.c. Microscopía óptica de polarización	65
III.1.d. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo	65
III.1.e. Microscopía electrónica de barrido ambiental	65
III.2. Caracterización petrofísica	66
III.2.a. Porosimetría por inyección de mercurio	66
III.2.b. Adsorción de nitrógeno	66
III.2.c. Pícnometría de helio	67
III.2.d. Ensayos hídricos	67
III.2.e. Ensayo de la gota	72
III.2.f. Permeabilidad al vapor de agua	72
III.2.g. Microtomografía computarizada de rayos X	72
III.3. Caracterización de las propiedades mecánicas y dinámicas	73
III.3.a. Resistencia a la compresión uniaxial	73
III.3.b. Resistencia a la flexión	74
III.3.c. Resistencia a la abrasión	74

III.3.d. Resistencia al deslizamiento	75
III.3.e. Resistencia al drilling	75
III.3.f. Propagación de ondas ultrasónicas	75
III.4. Caracterización de las propiedades térmicas	77
III.4.a. Conductividad térmica	77
III.4.b. Dilatación térmica	77
III.5. Caracterización del aspecto superficial	78
III.5.a. Espectrofotometría	78
III.5.b. Videomicroscopía digital	79
III.6. Ensayos de envejecimiento	79
III.6.a. Resistencia a la heladicidad	79
III.6.b. Resistencia a la cristalización de sales	80
III.6.c. Resistencia al envejecimiento por SO ₂ en presencia de humedad	80
III.6.d. Exposición a la intemperie (condiciones reales)	81
III.7. Bibliografía	82

Tercera parte. Caracterización de los materiales

Capítulo IV

Descripción petrográfica y caracterización petrofísica

IV.1. Introducción	91
IV.2. Metodología	92
IV.3. Resultados y discusión	93
IV.3.a. Caracterización mineral y química	93
IV.3.b. Caracterización petrográfica	99
IV.3.c. Influencia del sistema poroso	116
IV.3.d. Propiedades dinamo-mecánicas	124

IV.4. Conclusiones	128
IV.5. Bibliografía	130

Capítulo V

El acabado superficial, la interfase entre la roca y los agentes de deterioro

V.1. Introducción	137
V.2. Metodología	138
V.3. Resultados y discusión	139
V.3.a. Influencia del acabado superficial en el comportamiento hídrico	139
V.3.b. Medida de cromaticidad y rugosidad	141
V.3.c. Influencia del acabado superficial en las propiedades mecánicas y térmicas	145
V.4. Conclusiones	150
V.5. Bibliografía	151

Cuarta parte. Durabilidad de los materiales

Capítulo VI

Evaluación de la durabilidad

VI.1. Introducción	157
VI.2. Metodología	159
VI.3. Resultados y discusión	161
VI.3.a. Deterioro por acción de la cristalización del hielo y las sales	161
VI.3.b. Deterioro por acción del SO ₂ en presencia de humedad	177
VI.3.c. Deterioro por exposición a la intemperie	197
VI.4. Conclusiones	218

VI.5. Bibliografía	221
--------------------------	-----

Quinta parte. Tratamiento y consolidación de rocas con hidroxipatito

Capítulo VII

Efectividad del hidroxipatito como consolidante

VII.1. Introducción. Antecedentes y criterios de selección	229
VII.2. Metodología	231
VII.3. Resultados y discusión	235
VII.3.a. Fases neoformadas. Mineralogía, microtextura y color	235
VII.3.b. Efecto sobre las propiedades dinamo-mecánicas y el sistema poroso	240
VII.3.c. Deterioro por la acción del SO ₂ en presencia de humedad	248
VII.3.d. Deterioro por la cristalización de sales	269
VII.4. Breve reflexión y perspectivas de futuro en el uso del HAP	280
VII.5. Conclusiones	282
VII.6. Bibliografía	286

Sexta parte. Conclusiones

Capítulo VIII

Conclusiones generales y líneas de investigación futuras

VIII.1. Conclusiones generales y líneas de investigación futuras	293
VIII.2. General conclusions and future lines of research	300

Anexo

Anexo I. Figure and Table captions	309
--	-----

Lista de abreviaciones y símbolos

Nombre comercial de la piedra y acabado superficial aplicado

SP: Calcarenita de Santa Pudia.

TA: Travertino Amarillo.

AR: Arenisca Ronda.

MR: Molinaza Roja.

S: corte de sierra.

P: apomazado.

J: abujardado.

Técnicas analíticas, coeficientes y componentes

α : coeficiente de dilatación térmica.

μ CT: microtomografía de rayos X

a*: parámetro cromático verde-rojo.

A_b: absorción libre de agua.

A_f: absorción de agua bajo vacío (o forzada).

Alt-: valores de las probetas alteradas en los distintos ensayos de envejecimiento.

AO: agregado orientado.

AO+550 °C: agregado orientado tratado mediante calentamiento térmico a 550 °C.

AO+DMSO: agregado orientado tratado mediante dimetilsulfóxido.

AO+EG: agregado orientado tratado mediante etilenglicol.

A_x: grado de interconexión de poros.

b*: parámetro cromático amarillo-azul.

C*: croma.

C: coeficiente de capilaridad en continuo.

C₁ o C₂: coeficiente de capilaridad.

DAP: fosfato amónico dibásico.

D_i: desorción de agua.

DRX: difracción de rayos X.

E: módulo de Young.

ESEM: microscopía eléctrica de barrido ambiental.

FESEM: microscopía eléctrica de barrido con emisión de campo.

FRX: fluorescencia de rayos X.

Ft: ensayo de envejecimiento por hielo-deshielo.

G: módulo de rigidez.

HAP: hidroxiapatito.

H_c: ascenso capilar.

HT: ensayos hídricos.

I: probetas sanas.

K: módulo de volumen (o de compresión).

K_v: permeabilidad al vapor de agua.

K_a: conductividad térmica.

L*: luminosidad.

m_{48h}: peso de la muestra saturada de agua a las 48 h.

m_h: masa de la probeta saturada y pesada en agua (pesada hidrostática).

m_o: peso de la muestra en seco.

MOP: microscopía óptica de polarización.

m_s: peso de la muestra saturada de agua en vacío.

m_t: peso de la muestra parcialmente saturada en el tiempo t.

N₂: adsorción de nitrógeno.

NT: muestras no tratadas con fosfato amónico dibásico.

P_c: porosidad cerrada.

PHe: picnometría de helio.

P_{HT}: porosidad abierta obtenida mediante ensayos hídricos.

PIM: porosimetría por inyección de mercurio.

P_o: porosidad abierta.

P_{PIM}: porosidad abierta obtenido mediante porosimetría por inyección de mercurio.

P_T: porosidad total.

R_{Abr}: resistencia a la abrasión.

R_C: resistencia a la compresión uniaxial.

R_D: resistencia al drilling.

R_{Des}: resistencia al deslizamiento.

R_{ft}: resistencia a la flexión.

S: coeficiente de saturación.

S_a: valor promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas dentro de un área definida.

Sa: ensayo de envejecimiento por cristalización de sales.

S_{ku}: valor de la kurtosis de la superficie.

Sol. A: solución A del ensayo de envejecimiento por SO₂.

Sol. B: solución B del ensayo de envejecimiento por SO₂.

SSA: superficie específica.

S_z: suma del valor de altura máxima de pico y la máxima de valle dentro de un área definida.

T: muestras tratadas con fosfato amónico dibásico.

US: ultrasonidos.

VDM: videomicroscopía digital.

V_p: velocidad de las ondas P.

V_s: velocidad de las ondas S.

WD_A: ensayo de la gota.

ΔC*: diferencia entre el croma de muestras alteradas y sanas.

ΔE*₉₄: diferencia de color.

ΔL*: diferencia entre la luminosidad de muestras alteradas y sanas.

ΔM/M: variación del peso.

Δm_p: coeficiente de anisotropía relativa de las ondas P.

ΔM_p: coeficiente de anisotropía total de las ondas P.

ΔS_a: diferencia del valor promedio del coeficiente de rugosidad.

ρ_b: densidad aparente.

ρ_{sk}: densidad real.

σ: valor de la desviación típica.

Φ: valor medio.

v: coeficiente de Poisson.

Resumen

La piedra natural ha supuesto desde el origen del hombre una importante fuente de recursos, actuando en primer lugar como elemento básico de las primitivas herramientas manufacturadas y/o de lienzo y, posteriormente, adquiriendo valores económicos, técnicos y estéticos adicionales. En efecto, el uso de la piedra natural ha estado ligado esencialmente a tres conceptos básicos que, independientemente de su uso final, son: "*disponibilidad, calidad y utilidad*". Por una parte, es evidente que la *disponibilidad* es imprescindible para que pueda darse la oportunidad de aprovechar este georrecurso. Por otro lado, la *calidad* comporta una de las cualidades básicas que determinan el merecimiento o no de explotar dicho material pues, como en todo, se hará una clasificación de estos que indicará donde serán empleados. Y, finalmente, ligado al concepto de calidad, la *utilidad* es el resultado final que identifica y justifica el empleo que tendrá, es decir, para qué se utilizará.

Partiendo de estos tres conceptos, y de que aún a pesar de considerar a la piedra natural uno de los materiales de construcción tradicionales más duraderos y resistentes, existen condiciones que limitan su calidad y uso. En este sentido, en las últimas décadas se viene realizando una importante cantidad de estudios acerca de la interacción que existe entre la piedra natural y los factores que la limitan para poder comprender bajo qué circunstancias se ve comprometida su calidad original. Por ello, ahondar en el conocimiento de las propiedades intrínsecas de las distintas variedades de piedra natural así como en los factores de riesgo que interactúan con ella para mermar sus características, tanto técnicas como estéticas, es fundamental y primordial para poder llevar a cabo buenas actuaciones de conservación y prevención sobre el patrimonio arquitectónico y monumental así como aprovechar los recursos actuales a la hora de ejecutar una obra reciente y evitar el mal uso de los materiales de los que se disponen al ser utilizados en unas condiciones no idóneas.

En base a estas ideas, se han seleccionado cuatro variedades de piedra natural explotadas en Andalucía y que son constituyentes del importante patrimonio arquitectónico de las ciudades de Granada, Ronda y Montoro. Los litotipos elegidos son la *Calcarenita de Santa Pudia*, el *Travertino Amarillo*, la *Arenisca Ronda* y la *Molinaza Roja*, todas ellas rocas sedimentarias que admiten distintos acabados superficiales. Para esta Tesis se han elegido los acabados "*al corte de sierra*", el "*apomazado*" y el "*abujardado*". Las variedades seleccionadas han sido sometidas a un extenso estudio que ha comprendido su caracterización mineral, petrográfica y

petrofísica así como el grado de alterabilidad bajo distintos agentes de envejecimiento. El objetivo fundamental de esta Tesis ha sido dicha caracterización para a partir de ella, determinar los factores que limiten la calidad técnica de estos materiales para ser empleados tanto en el patrimonio arquitectónico así como en las construcciones civiles recientes.

La consecución de este objetivo se ha procurado a través de la exhaustiva caracterización química (fluorescencia de rayos X), mineral (difracción de rayos X), petrográfica (microscopía óptica y electrónicas de barrido de emisión de campo y ambiental), del sistema poroso (porosimetría por inyección de mercurio, ensayos hídricos, picnometría de helio, adsorción de nitrógeno, permeabilidad al vapor de agua) y física (resistencia a la compresión uniaxial, a la flexión, al drilling y la velocidad de ultrasonidos) referentes a las principales propiedades intrínsecas de las cuatro variedades de roca procedentes de cantera. Con todos estos datos se ha evaluado la influencia de los elementos texturales, minerales y del sistema poroso para definir cuáles serán los factores intrínsecos que faciliten los procesos de deterioro.

Por otra parte, se ha analizado la importancia de cada acabado superficial aplicado respecto a distintas propiedades debido a que éste actúa de interfase entre la roca y los agentes externos, con especial interés debido a que los procesos de alteración que sufren las rocas comienzan, habitualmente, por modificar su superficie. Los ensayos que han determinado el color (espectrofotometría), la rugosidad (videomicroscopio digital), las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión, a la abrasión, al deslizamiento y al drilling) y térmicas (dilatación y conductividad térmica) así como hídricas (ensayo de la gota, capilaridad en continuo y la permeabilidad al vapor de agua) han permitido, de igual modo, poder comprender cuales serán los condicionantes propios de cada material respecto de las propiedades de superficie.

Una vez realizada la caracterización de las distintas propiedades de volumen y de superficie en muestras sanas, se ha procedido a valorar la durabilidad mediante distintos ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio (resistencia al hielo, a la cristalización de sales y al ataque ácido por SO_2 en presencia de humedad) para discernir y conocer las causas y efectos de los procesos de deterioro que sufren estas rocas. Al mismo tiempo, se han dispuesto en una terraza de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, probetas de las cuatro variedades y con los tres acabados durante cuatro años y medio para evaluar los procesos de deterioro que pudieran ocurrir en condiciones reales al ser expuestas a los distintos contaminantes

atmosféricos. Paralelamente a estos ensayos, sobre las probetas alteradas a diferentes intervalos de tiempo se han llevado a cabo otros análisis que han permitido completar la información obtenida con los ensayos de envejecimiento. Asimismo, la comparativa final entre los resultados de los distintos ensayos, los de laboratorio y a la intemperie, han permitido comprobar y conocer cuáles son los principales agentes de deterioro que actúan en la ciudad de Granada en referencia a estos materiales y los efectos que producen.

Finalmente, se ha evaluado la efectividad del hidroxiapatito como compuesto consolidante de rocas de composición carbonatada. El objetivo de este estudio ha sido analizar, en primera instancia, la compatibilidad con estos materiales a través de la difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido ambiental, verificando su presencia así como la relación con el sustrato rocoso. Realizar la comparativa en el comportamiento dinamo-mecánico (ultrasonidos, resistencia a compresión uniaxial, a flexión y al drilling) entre probetas sanas con y sin tratamiento así como estudiar la modificación que sufre el sistema poroso (mediante porosimetría por inyección de mercurio y permeabilidad al vapor de agua) tras aplicar el consolidante. Posteriormente, y en base a los resultados obtenidos previamente, las probetas consolidadas se han envejecido mediante el ensayo de la cristalización de sales y de ataque ácido por SO₂ en presencia de humedad, para comprobar la eficacia respecto a las muestras no tratadas. Igualmente, se han realizado análisis complementarios para determinar la modificación sufrida en otros aspectos y obtener una visualización completa de los procesos que intervienen en el deterioro de las rocas. En este sentido, es interesante destacar el uso de la microtomografía de rayos X, que además de ser una técnica de muy alta resolución, permite conocer las variaciones de la textura y del sistema poroso sobre las mismas probetas antes y después de ser deterioradas o tratadas.

El estudio realizado en esta Tesis sobre las propiedades y la durabilidad de estas cuatro rocas sedimentarias, especialmente haciendo hincapié en la textura, el sistema poroso y los acabados superficiales aplicados, han permitido comprender los factores de riesgo más importantes para la integridad de estas rocas utilizadas tanto en el Patrimonio Arquitectónico Andaluz así como en obra civil nueva. Asimismo, los datos obtenidos para estas variedades de piedra natural podrán ser utilizados por las empresas que las distribuyen, pudiendo de esta manera aprovechar y mejorar sus estrategias comerciales en base a estos resultados. Finalmente, la implementación de esta dualidad en los resultados, orientados tanto con interés científico por parte de la

universidad como económico para las empresas, sirva de nexo para favorecer el entendimiento y comunicación entre ambas partes ya que en muchos casos es inexistente, dejando parcialmente desaprovechada la información que tienen trabajos de esta índole.

Extended summary

Influence of texture, porous system and surface finish on the durability of Andalusian sandstones and travertine used as building materials

Introduction and objectives

In recent decades there has been increasing interest in the intrinsic properties and the behavior of traditional construction materials. These studies have tried to identify the factors that contribute to the decay of these materials, which in many cases have resulted in serious economic losses and damage to our artistic heritage.

One of these traditional building materials is natural stone, which has played a very important part in the development of different cultures due to its many advantages, the most important of which are its relative abundance and the fact that in many cases it is more resistant to decay than other building materials. The durability of stone depends on a wide variety of factors such as external atmospheric agents and biological and anthropic attacks as well as the intrinsic characteristics of the stones themselves and the mechanical stresses that they have to withstand once laid in the building.

Nowadays there are a wide range of analytical techniques and standardized tests with which scientists can characterize natural stone. By comparing the results obtained with these different techniques, we obtain a full and very detailed picture of the characteristics and the factors that influence the durability of a rock. In this way, scientific and technical research can provide very useful information for professionals working in a range of different fields, such as construction, conservation and restoration. It can also be used to improve the quality of the products produced by stone companies, so helping create brands with a high reputation in the construction sector.

Sedimentary rocks have a wide variety of functions as construction materials, ranging from their use as load-bearing masonry to other more delicate decorative aspects of building work. A large number of quarries produce this kind of rock, which makes them of great interest from both an economic and an artistic or monumental point of view. In this Thesis we have selected four kinds of sedimentary rock used in the construction of historic and more recent buildings. The

main objective is to identify the different factors that influence the quality of these four rocks as building materials. To this end we have:

1. Related the petrographical and physical characteristics of the rock with its surface properties, especially those referring to porosity.
2. Assessed the influence of the surface finishes on the decay process of each type of rock.
3. Assessed the importance of texture and surface finish in the durability of rocks using accelerated aging tests.
4. Analyzed the behavior of rocks when exposed to real decay conditions in the city of Granada after exposure to the elements on an open roof terrace over a period of four and a half years.
5. Studied the changes in the porous system caused by different decay agents.

Our ultimate objective is to obtain quality criteria for these sedimentary rocks when used for construction and ornamental purposes. Indeed one of the most efficient means of competing with ornamental stones from other countries is to create prestigious brands with a reputation for high quality.

Structure of the Thesis

This Thesis is divided into six parts, each of which is made up of one or more chapters. First part (Chapter I) is an introduction about the use of sedimentary rocks in construction and the research that has been done into their physical behavior and durability. Second part contains a description of each variety of rock and its particular geological context (Chapter II) and the methodology and analytical techniques used to carry out this research (Chapter III). Third part studies the volume (Chapter IV) and surface (Chapter V) properties of the four types of rock in order to identify the intrinsic properties that influence their durability. In Fourth part (Chapter VI) we perform accelerated aging tests and other tests involving exposure to the elements in order to analyze the processes that cause decay. In Fifth part (Chapter VII) we assess the effectiveness of a phosphate-based consolidant in these rocks. Finally Sixth part (Chapter VIII) offers the general conclusions to this Thesis, suggestions as to possible uses for these rocks and future lines of research.

The results of this Thesis have been partially published in the following journals:

- The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Engineering Geology* 118, 110-121 (2011).

- 3D analysis of the porous system of stone building materials using X-ray computerized axial tomography. *Science and Technology for Cultural Heritage* 8, 9-16 (2011).

- Evaluation of the petrophysical properties of sedimentary building stones in order to establish quality criteria. *Constructions and Building Materials* 41, 868-878 (2013).

- Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated ageing tests. *Journal of Geophysical and Engineering* 10, 035003, 1-18 (2013).

- The influence of rock fabric in the durability of two sandstones used in the Andalusian Architectural Heritage (Montoro and Ronda, Spain). *Engineering Geology* (second review).

Materials and geological setting of the quarries

Three sandstones and one travertine were selected for this Thesis. Three of the four varieties (Santa Pudia Calcarenite, Arenisca Ronda and Molinaza Roja) have been quarried for at least five centuries and have been used in the building and decorative ornamentation of various monuments in our architectural heritage. Quarrying of Travertino Amarillo only began more recently and it can therefore only be found in modern buildings.

The four materials we chose are all porous sedimentary rocks that have more or less rough surfaces which influence their behavior when exposed to decay agents. Therefore as well as investigating their mineral composition, texture and porous system, in each type of rock we have applied different surface finishes (those typically applied in the workshop or factory) in order to carry out the petrophysical characterization of both the rock in block form and of its surface parameters. The following surface finishes were analyzed: "saw-cut (S)", "pumice-polished (P)" and "bush-hammered (J)".

Santa Pudia Calcarenite (SP) is a Tortonian bioclastic calcarenite (fig. II-1) from Escuzar (Granada, fig. II-5) and is basically composed of calcitic bioclasts (foraminifera, red algae, echinoderms, bryozoans, bivalves and serpulids) and a small amount of siliceous fragments of about 0.5 mm in size. The rock fabric is clast-supported (fossil fragments make up over 95%) with little cohesion, while the matrix is microsparitic with sporadic amounts of cement. Porosity varies between 30% and 36%. Most of the larger pores are intergranular (over 0.8 - 1cm), while the smaller ones are the result of the intraclastic porosity associated with skeletal fragments. The Santa Pudia Calcarenite (SP, fig.II-5) quarries are a few kilometers south of the village of Escúzar in the province of Granada, Spain (Fig. II-6). In geological terms, these materials belong to a calcarenite unit that dates from the Lower Tortonian. This unit outcrops in the southern and eastern edge of the neogene basin of Granada developed on the collision zone between the Internal and External Zones of the Betic Cordillera. These are platform areas with abundant supplies of calcarean limestones and calcarenites, fundamentally bioclastic, with on-lap type structures on the metamorphic materials from the Internal Zones due to a transgression in the Tortonian. These sediments were deposited in coastal areas in which different resedimentation processes took place that fixed some of the properties of the material.

Travertino Amarillo (TA) from Albox (Almeria, Fig. II-5) is a Pleistocene travertine. It has alternating yellow and brown bands due to the presence of iron and manganese oxides/hydroxides. The yellow bands are characterized by macrocrystals of calcite, in some cases with fibrous morphology (Fig. II-2). The pores are usually elongated in shape and they can be quite large (over 1 - 2 cm). Brown bands are composed of calcitic microcrystals and the pores are normally small and rounded. Travertino Amarillo (TA, Fig. II-5) is quarried near the estate known as Cortijo de Los Marcelinos (Fig. II-8), north of Albox (Almeria). These travertine rocks are part of an extensive area of Pleistocene materials which stretches north of the depression of Albox in the Internal Betics geological area. This is a line of travertine masses running WNW-ESE which is brusquely interrupted on its western and eastern boundaries and is related with paleo-upwellings associated with faults.

The Arenisca Ronda (AR) from Ronda (Malaga, Fig. II-5) is a carbonate sandstone with a mean clast size of around 1-2 mm (Fig. II-3). It is a light pink-whitish stone, the rock fabric is massive and only in some cases can clast orientation be detected. Arenisca Ronda is quarried (AR, fig. II-5) about 10 km ENE of the city of

Ronda in the province of Malaga (Fig.II-10). The Ronda Basin is one of the largest piggyback basins in the Western Betics. It is located over the north-western Subbetic Units with a continuous structure, the Subbetic Chaotic Complexes and the Flysch Units. The Setenil Formation on the top is Late Tortonian to Late Messinian in age and crops out in most of the depression. This formation is divided into two members, the limestone member and the calcarenite member, in which AR is quarried.

The *Molinaza Roja* (MR) is a sandstone quarried near the town of Montoro (Cordoba, fig. III-5). The color of the stone varies from red to purple (fig. II-4), due to the alternating lamination rich in iron oxides and hydroxides. The clasts are less than 1 mm in size and the pores are difficult to distinguish to the naked eye. Molinaza Roja is quarried 2-3 km north-east of Montoro (Córdoba) (MR, Fig. II-5), by companies from Montoro and nearby Adamuz. This material is a red continental sandstone deposited in fluvial and alluvial environments during the Buntsandstein that can be classified as Red Bed facies. They are laid out in alternating strata between clays and sandstones. The arkose layers are of higher quality for use in construction than the greywackes layers, which is why we chose the sandstone from the arkose layers for our analysis.

Analytical methods

Chemical, mineralogical and petrographic characterization

- Chemical analysis: performed using x-ray fluorescence (XRF) using a S4 Pioneer Bruker AXS spectrometer.

-Mineralogical analyses: performed by means of x-ray diffraction (XRD) using an X'Pert PRO system. The results were interpreted with the X Powder© software (Martín Ramos, 2004) and the total fraction and the clay fraction were analyzed using the disoriented powder method and the oriented aggregates method respectively.

-Petrographic study: this was conducted using polarized optical microscopy (MOP, Carl Zeiss Jenapol-U equipped with a Nikon D7000 digital microphotography system) and scanning electron microscopy (FESEM, LEO GEMINI-1530 and ESEM, Quanta 400; both equipped with an EDX microanalysis system).

Petrophysical parameters

- Porous system: we assessed the open and total porosity, the pore size distribution and the specific surface area using mercury injection porosimetry (MIP, Micromeritics Autopore III model 9410), a helium pycnometer (PHe, Micromeritics AccuPyc 1330 equipment), the absorption of nitrogen (N₂, Micromeritics Tristar 3000 and Micromeritics Flowprep systems) and X-ray computerized microtomography (μ CT, equipment from the University of Ghent).

-Hydric behavior: we calculated the coefficients for water absorption at atmospheric pressure and for forced water absorption in a vacuum, the degree of pore interconnection, the desorption rate, capillarity and capillary rise, continuous capillarity, the degree of saturation, the apparent and real density and the open porosity. Finally in order to characterize the hydric behavior according to the different surface finishes, we performed water drop adsorption (WD_A) and water vapor permeability (K_V) tests.

Mechanics and dynamics properties

- Compressive strength and flexural strength tests under a concentrated load using an Instron 4411 hydraulic press.

- Abrasion and anti-slip resistance: for the abrasion resistance test we used an Ibertest device with a corundum abrasive and the anti-slip resistance was measured with a TRRL-Wessex pendulum skid tester with a rubber brake shoe.

- Resistance to drilling: we used a DRMS Cordless drill equipped with a bit with a diamond-covered tip (Sint Technology).

- Ultrasound propagation (US), which we measured with a Panametrics HV Pulsar/Receiver 5058 PR system coupled with a Tektronix TDS 3012B.

Thermal properties

Thermal conductivity and thermal dilation: the machines used to assess these parameters were respectively a C-Therm TCi thermal conductivity analyzer supplied by Mathis Instruments Ltd with a universal sensor and a TMA Q400 thermal mechanical analyzer (TA Instruments).

Color and roughness

- Color analysis: color was analyzed using a Minolta CM-700d spectrophotometer with a xenon lamp and diffuse reflectance geometry. The chromatic parameters were obtained using the CIELab system and the color difference ΔE^*_{94} .

- Roughness analysis: we used a Leica DVM2000 video-microscope and data and images were processed using the Leica Application Suite v.3.8.0 and Leica Maps Start v.6 (Leica Microsystems©) software packages.

Decay tests

- The following accelerated ageing tests were performed in the laboratory: the freeze-thaw test, the salt crystallization test and ageing by SO₂ in the presence of moisture.

- Test samples exposed to the elements (real conditions). In order to assess the behavior of these rocks in real conditions, samples were placed on one of the roof terraces of the Faculty of Science at the University of Granada and were exposed to real environmental conditions for four years.

Petrographic description and petrophysical properties

From a mineralogical point of view the Santa Pudia Calcarenite, Travertino Amarillo and Arenisca Ronda are made up almost exclusively of calcite, while the principal phase of Molinaza Roja is quartz and the secondary phase is potassium feldspar. Our study of the clay fraction revealed the presence of smectites in Santa Pudia Calcarenite and above all in Arenisca Ronda. The petrographic study showed that Santa Pudia Calcarenite is highly variable in terms of the both clast and pore size. There is little cement, which means that the percentage of porosity is high. We observed that Travertino Amarillo had the most crystalline texture of the four varieties. In the hand-held sample it was easy to distinguish light and cream bands: the white band has big pores and large numbers of schist and metamorphic quartz fragments, while the cream-colored band is more compact and the pores are smaller. The Arenisca Ronda rock is formed by reworked micritic clasts with high fossil content. This rock is well cemented although areas rich in clayey matrix were also observed. Molinaza Roja has a markedly laminated texture in which fine beds rich in iron oxyhydroxides can be observed. In this variety of rock we detected three kinds of cement (ferruginous, carbonated and siliceous) and a clayey matrix.

The study of the porous system and the hydric properties shows that Santa Pudia Calcarenite has the highest effective porosity (33%), followed by Arenisca Ronda (17%), Molinaza Roja (15%) and Travertino Amarillo (8%). As regards the distribution of the pores, Santa Pudia Calcarenite and Arenisca Ronda have a high percentage of pores in the 0.1-1 μm range, the range most sensitive to damage by salt crystallization. Santa Pudia Calcarenite also has the highest values for the various hydric parameters we assessed (absorption at atmospheric pressure, capillarity and permeability to water vapor), while Travertino Amarillo scored the lowest values; Arenisca Ronda and Molinaza Roja obtained similar values somewhere between those for the other two varieties of stone. The orientation of the test samples shows that the position of the heterogeneities (lamination and clast orientation) has a clear influence on water movement through the stone.

Our analysis of the dynamic and mechanical behavior of the rocks confirmed the results of the hydric tests. Thus although in Santa Pudia Calcarenite no heterogeneity (lamination or clast orientation) can be observed with the naked eye, it had a high degree of anisotropy; the same occurred with some of the samples of Arenisca Ronda, in which the orientation of the clasts was not clear to the naked eye, while ultrasound analysis confirmed it had an heterogeneous texture. The heterogeneities were more obvious in Travertino Amarillo and Molinaza Roja. Mechanical tests indicated that Travertino Amarillo and Molinaza Roja are the most resistant rocks while Santa Pudia Calcarenite is the least.

We were unable to establish a clear relationship between the surface finish and the properties we analyzed, except in slip resistance and thermal conductivity, which are influenced by roughness. As a result it can be argued that texture and fabric are the factors that most influence the hydric and mechanical behavior of these rocks. In particular, pore size, porosity, crystal size, the degree of cementation of the tocks and the heterogeneities within it (such as laminations or clast orientation) are of fundamental importance. On this question, the indicators we observed suggest that, due to the decay of their texture and the presence of smectite, the Santa Pudia Calcarenite and Arenisca Ronda varieties are more susceptible to damage compared to Molinaza Roja and above all compared to Travertino Amarillo.

Evaluating the durability of the stones by decay tests

We performed various accelerated aging tests of which the salt crystallization test proved most aggressive both in terms of the amount of damage it caused and of the

speed with which this damage appeared. This test caused the sanding and fissuring of the Santa Pudia Calcarenite, Arenisca Ronda and Molinaza Roja samples. The freeze-thaw test however only affected the Santa Pudia Calcarenite. By contrast, Travertino Amarillo was undamaged, at least to the naked eye, by either of these tests. ESEM microscope observation showed however that cement material had been lost and fissures had opened, leading to a fall in compactness measured using US and changes in the porous system manifested by MIP. In the case of Travertino Amarillo, although to the naked eye it behaves well, under the microscope we observed damage due to cracking and dissolution of the calcite.

The SO₂ attack test showed gypsum precipitation processes and different kinds of decay amongst the different types of rock. Although the surface finish did not seem to affect the result. The greatest gypsum precipitation took place in AR, in which a crust appeared on the surface. This effect was less observable in MR and TA and practically nil in SP. As regards surface finish, the pumice-polished finish underwent the greatest change. When the gypsum was removed, we observed that in SP and AR, the damage was due to the generation of above all intraclastic fissures, abundant amounts of organic matter, the dissolution of calcite crystals and the disgregation of micritic size crystals. In TA we observed crystal dissolution above all at the edges of the sparite crystals and the disgregation of micrite crystals. In MR we observed a loss of cementing materials, expansion of the phyllosilicates, alteration of the feldspars, appearance of cracks and organic matter. The color changes observed after the acid attack in most cases cannot be perceived by the naked eye. These changes were mainly due to changes in the b* parameter induced by modifications in the chromophore phases rather than to changes in the roughness of the surface. Finally the porous system in all the rocks underwent modifications but continued to behave in the same way as the intact samples when subjected to water vapor permeability tests.

The results obtained after exposure to the elements indicate that there was an important difference in the weight and color of the samples between the second and third year, due to a loss of material and a blackening of the surface and changes in the color. From the fourth year onwards the deposition of organic matter was observed. The ESEM study demonstrated that the decay processes suffered by these materials were similar to those observed in the samples subjected to SO₂ attack.

In general the Santa Pudia Calcarenite variety behaved worse than Travertino Amarillo, the best performing rock due to its intrinsic properties. Arenisca Ronda

and Molinaza Roja were shown to be significantly more vulnerable to damage by acid attack than Santa Pudia Calcarenite and Travertino Amarillo.

Effectiveness of hydroxyapatite-based consolidant

For this experiment we used dibasic ammonium phosphate (DAP), which reacts with the calcite to produce hydroxyapatite (HAP), which acts as a consolidant. Three different tests were performed in order to evaluate the effectiveness of the consolidant in terms of the precipitation of hydroxyapatite (HAP) in the four rocks selected for investigation.

In the first test we characterized the phase formed from the solution with DAP, so confirming the precipitation of hydroxyapatite in all the rocks, with the exception of MR, in which we detected the presence of octacalcium phosphate, one of the precursors of hydroxyapatite. ESEM observation revealed differences in the morphology of the HAP amongst the different rock varieties, appearing in crust form especially in SP and TA. One negative result we observed was dissolution processes, above all in sparite crystals in contact with the solution. Lastly the spectrophotometry did not reveal any differences appreciable to the naked eye between the treated and untreated samples.

In the second test we analyzed the petrophysical properties such as P wave propagation system, compression strength and flexural strength and resistance to drilling for a number of different surface finishes. We also analyzed the changes that took place in the porous system using the water vapor permeability test and mercury injection porosimetry. In general, the precipitation of hydroxyapatite has enhanced and improved the rocks' mechanical behavior, especially when analyzed from the point of view of the surface finish. In terms of compression strength however these samples proved weaker. The consolidant penetrated approximately 2 mm. The addition of the consolidant by capillarity appears to be more effective than by immersion although more research is required to improve its application. In the resistance to drilling test we noticed that the irregular distribution of the consolidant was creating alternate areas of varying resistance. Consolidation via HAP also reduced the number of pores in the 0.1 to 1 μm range, a positive change in that the pores in this range are the most vulnerable to salt crystallization damage.

The last test involved accelerated aging by SO₂ attack in the presence of moisture and by salt crystallization. At a macroscopic level during the SO₂ attack we did not observe any differences between untreated and treated samples. The change in weight observed at the end of the test indicates that more gypsum was deposited compared to the untreated samples. However after washing the samples, the final damage suffered was less. Indeed the layer of consolidant has suffered severe decay, with fragments breaking off, cracks appearing in certain areas and scaling in others. However the impact of the consolidant could be viewed as positive as it has minimized the decay on the rocks, above all in the case of MR, in which even though precipitation of HAP was lower and the decay processes we observed were the same as in untreated samples, they had a less marked effect. The pumice-polished surface finish experienced the greatest loss of weight, especially in AR and MR. We also found that texture had a great influence on damage, in fact much greater than the surface finish. In all the samples we observed the appearance of organic matter associated with the consolidant, which could be a problem in terms of the possible effects of bio-decay. The change in color could not be perceived with the naked eye, except in the case of Travertino Amarillo. Although the roughness of the attacked samples has increased compared to the healthy samples, we were unable to establish a clear relation between variations in color, surface finish and roughness. These changes are above all due to changes in the chromophore phases rather than to changes in the roughness of the surface. Lastly, the water vapor permeability has increased. This change occurred mainly in the non-consolidated part, as an increase in resistance to drilling was detected in the first few millimeters.

The consolidation process also proved effective when the test samples, once previously altered with sodium sulphate and with this salt still inside them, were treated with DAP and were then submitted to the salt crystallization cycles again. In this case the consolidant reduced the loss of material in SP and MR, while in AR which suffered a higher degree of decay, material loss stabilized in the final cycles. The ultrasounds measurements confirmed the effectiveness of the consolidant within just 3 days of its application in which an increase in wave velocity was recorded in altered and treated samples. As regards the changes in porosity, μ CT confirmed that this is due both to the retention of salts inside the rock sand to the opening of new fissures or the increase in pre-existing interclastic spacing, corroborating in this way the results obtained via MIP. Finally after washing the samples, we observed an increase in the porosity of SP and AR due to the fact that these rocks are more porous than the other two rocks and consolidation was less effective; by contrast the

reduction in the total porosity of TA and MR is probably due to higher levels of consolidant being deposited in the smaller pores.

In general, the concentration we used of 1M of DAP seems to have been insufficient and more of a problem than an advantage, especially because of the dissolution of the calcite crystals that occurs to enable the hydroxyapatite to precipitate out, along with the fact that the consolidant offers only partial protection as it does not form a homogenous layer on the surface. Nonetheless in spite of the fact that the rock has a low calcium content, this may be sufficient to improve its physical and mechanical performance, as happened in MR.

Conclusions

In this Thesis, we have characterized the petrographic, physical-mechanical and durability properties of four varieties of rock used as building materials in historic and modern buildings in order to assess the most effective way to use them in the building process. These rocks, namely Santa Pudia Calcarenite, Travertino Amarillo, Arenisca Ronda and Molinaza Roja, are from the Andalusia region of southern Spain, and nowadays are sold with different surface finishes with varying degrees of roughness.

On the basis of the results obtained, the four varieties of rock can be ordered from the most resistant to decay to the least as follows:

Travertino Amarillo > Molinaza Roja >> Arenisca Ronda > Santa Pudia Calcarenite.

The exhaustive study performed in this Thesis of all the petrophysical and durability properties of these rocks, and in particular of their texture and porous system has revealed the most important risk factors for decay, supplying useful, real data for the companies that produce the stone. This information is of great interest in that it is highly reliable and has been checked and confirmed using a range of different analytical techniques. This Thesis is also an example of how research can overcome the barriers between universities and private sector companies which on many occasions obstruct communication and understanding between the two. Without this understanding, it would be difficult to apply research of this kind in either the restoration of Historic Heritage buildings or in modern construction work.

Primera parte

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

Introducción

1.1. Introducción

1.1.a. La "Piedra Natural": implicaciones histórico-artísticas y socio-económicas

La "Piedra Natural" puede definirse como aquel material de naturaleza pétreo que debido a sus cualidades técnicas (físicas, mecánicas y estéticas) se utiliza en construcción. En efecto, estas cualidades son las que condicionan cada variedad de piedra natural para un uso determinado. En una primera aproximación, la piedra natural se puede dividir en dos grupos respecto a su uso en el patrimonio arquitectónico. El primero es la "piedra de construcción o de cantería" y se refiere al material utilizado en la fábrica de la edificación mediante corte simple. El segundo es la "piedra o roca ornamental", es decir aquella piedra que ha sido seleccionada, trabajada y preparada para su uso en las partes decorativas y/u ornamentales de un conjunto monumental o escultórico (Fort, 2009). En ambos grupos la piedra natural debe poseer un comportamiento tal que le permita un cierto grado de resistencia para que no se vean comprometidas las cualidades originales. En este sentido, la "durabilidad" de un material pétreo se puede definir como su capacidad para resistir la alteración causada por diferentes agentes ambientales sin que ocurra ninguna pérdida de la calidad o cambios en el tamaño o forma en el tiempo (Bell, 1993). Esta característica ha hecho de la piedra natural uno de los materiales tradicionales de construcción más utilizados durante milenios frente a otros, considerados más perecederos (Fort, 2008), como pueden ser la cal, el yeso, la madera, los metales o las construcciones en arcilla o tierra, tales como el adobe, el ladrillo o el tapial.

Indudablemente, el uso de la piedra natural ha estado ligado a la evolución del ser humano. De hecho, uno de los rasgos más notorios del desarrollo de una inteligencia cada vez más compleja, ha sido la adquisición y transmisión del conocimiento sobre el aprovechamiento más efectivo de todos los recursos naturales disponibles a su alrededor. De entre todos esos recursos, el hombre tuvo a bien aprovechar las ventajas que ofrecía la piedra (refiriéndola a un término general) como georrecurso. En este sentido, uno de los primeros usos que tuvo este material fue para la elaboración de herramientas cada vez más complejas y sofisticadas que, sin duda, respondían a la asimilación a partir del método de "ensayo y error" pero de efectividad probada, sobre una variedad de roca para un uso cada vez más concreto. Asimismo, la relación del hombre con la piedra ha sido casi de simbiosis debido a que, aparte de la elaboración de útiles, los abrigos naturales sirvieron como cobijo,

ofreciéndole un lugar más seguro, alejado del medio salvaje que lo rodeaba. Además, en muchos casos estos mismos refugios, y más concretamente sus paredes, sirvieron como lienzo primigenio para las primeras representaciones artísticas, como por ejemplo las cuevas de Altamira y de Nerja en España, las de Lascaux y de Chauvet en Francia y la cueva de Magura en Bulgaria, entre otros muchos ejemplos (Bednarik, 2008; Villaverde et al., 2009; García-Diez et al., 2013; Combier y Jouve, 2014). Este aspecto, junto con otros factores culturales posteriores, son los que sirvieron como detonante para fundar las primeras sociedades supliendo la necesidad de poder establecerse en un lugar fijo donde resguardarse y pudiendo, al menos en parte, controlar los agentes naturales externos al asentamiento y romper la arbitrariedad que suponía dicha naturaleza. Con el paso del tiempo, la diversificación en castas de la propia sociedad ya sedentizada así como la creencia en entidades superiores y transcendentales al hombre, hicieron necesaria la creación de edificaciones que calmaran y/o alabaran los egos de las partes implicadas. Gracias al uso de la piedra natural, algunas construcciones han llegado hasta nuestros días debido a la calidad técnica de estos materiales. Evidentemente, estas sociedades, tanto las más primitivas como las más cercanas en el tiempo a nosotros, y aun a pesar de la falta de un conocimiento técnico-científico avanzado de los materiales que trabajaban, su grado de observación del comportamiento de la naturaleza les aportó el conocimiento suficiente para valorar la calidad del material y las condiciones más idóneas para un uso correcto y acometer de forma eficaz las obras a realizar. Gracias a esto y, por supuesto, al esfuerzo de las personas que lo hicieron posible, actualmente podemos disfrutar de un magnífico patrimonio monumental y artístico realizado en piedra natural, levantado por las distintas sociedades a través de diferentes etapas culturales y dejando tras de sí su huella en la "eternidad" al erigir estas representaciones.

Por otra parte, en el ámbito de la construcción con piedra natural, independientemente de si el objetivo fue civil, religioso o personal, existían otros factores que hacían que este trabajo fuera aun más asombroso. En este sentido, hay que tener en cuenta que no es hasta aproximadamente la segunda mitad del siglo XX cuando la red de comunicaciones entre las aglomeraciones urbanas no se desarrolla realmente. Es por ello que hasta este momento, la propia extracción, manipulación y transporte suponían unos esfuerzos titánicos, ya que en algunos casos el punto de extracción y el punto utilización estaban separados por decenas de kilómetros, como ha ocurrido, por ejemplo, con los materiales empedados en los moais de la Isla de Pascua (Lipo et al., 2013) o los bloques de granito utilizados en las pirámides de

Egipto (Klemm y Klemm, 2001). Hasta que no se implantó una consciencia global ligada a las posibilidades que ofrecían las redes de comunicación, tanto las terrestres como las marítimas, sujetas estas asimismo al propio desarrollo tecnológico, contando con una maquinaria capaz de extraer, manipular y transportar más fácilmente este material tan pesado indistintamente de la distancia exigida, no se ha podido hablar de un comercio real de la piedra natural con importantes consecuencias económicas y sociales. No obstante, cabe mencionar que existen precedentes de un comercio "global" más antiguo, como el que se desarrolló durante el Imperio Romano, especialmente focalizado en el transporte de mármol (Antonelli et al., 2009; Al-Bashaireh, 2011). Pero, aparte de este ejemplo y algunos otros, lo más usual era que el área fuente de aprovisionamiento de la piedra natural estuviera próxima o muy próxima al punto de consumo.

Por otra parte, y teniendo presentes las condiciones más favorables que se tienen actualmente para el comercio de la piedra natural, no se puede dejar de lado el concepto de "disponibilidad", es decir, que se trate de un recurso propiamente dicho. De hecho, la posibilidad de que exista un área potencialmente interesante para la extracción de piedra natural, no es la misma en todos los puntos así como la facilidad para su extracción, ya que puede ocurrir que este recurso no esté disponible al localizarse en un espacio protegido. Además, cabe recordar que no solo hay que pensar en esa disponibilidad sino que también debe tenerse en cuenta si el material pétreo, aun siendo abundante, es de suficiente calidad para el fin que se pretende, implicando además un interés económico. En este sentido, teniendo en cuenta por una parte la tradición (canteras históricas) y por otra las labores más recientes de prospección e investigación de este georrecurso, hacen que se favorezca la posibilidad de explotarlo para diferentes usos; es decir, el conocimiento sobre este material y su área fuente aporta suficiente información como para conocer qué tipo de material y qué calidad poseerá así como el uso que puede tener (Galán et al., 1999; Devos et al., 2010; Ferrer et al., 2010; Hyslop et al., 2010; Bednarik et al., 2014). Estos últimos aspectos son los que conforman y sintetizan el comercio de la piedra natural, tanto a nivel nacional como internacional. Efectivamente, si se revisan los datos que aportan los distintos gobiernos, empresas y agencias, el sector de la piedra natural es una importante fuente de ingresos para muchos países (ya que movilizan centenas de millones de euros), especialmente en aquellos con una larga tradición en exportación como Italia o España o, más recientemente, las economías emergentes, como son China, Turquía, Brasil o India (Gussoni, 2014). De hecho, e independientemente del País, debido a la crisis económica global que ha azotado a

todos los sectores económicos, también el de la piedra natural ha registrado una fuerte reducción de la demanda de material. En referencia a estos aspectos (economías emergentes, exportadores tradicionales, crisis, etc.) la elaboración de proyectos que comprendan el estudio y el análisis de los factores que condicionan el comercio de la piedra natural son fundamentales. De hecho, un uso más razonable de los recursos actuales no solo implica un abaratamiento de los costes en extracción y manipulación sino a un mayor conocimiento del comportamiento de la variedad de piedra natural que se pretende comercializar para adecuar las estrategias de venta más correctamente. En este punto, es donde las distintas entidades socioeconómicas implicadas (gobiernos, empresas y universidades) deben coincidir, aunando esfuerzos para ofrecer un material de elevada calidad, el cual revierta favorablemente en la sociedad a través de conocimiento, puestos de trabajo y remuneración económica. Este comportamiento, además, posibilita la competitividad frente a productos extranjeros ya que normalmente suelen ser mucho más baratos que los materiales autóctonos. En la Tabla I.1 se puede ver que aunque la cantidad de venta de piedra natural (en toneladas) a nivel internacional ha disminuido, el valor del producto se ha incrementado debido al aumento del valor medio por unidad. Este hecho se debe, entre otros factores, a la comercialización de productos más elaborados y de mayor calidad. Finalmente, hay que tener también presente la aportación de la industria auxiliar (equipos, maquinaria, personal especializado, etc.) que añade un plus a la importancia de este sector en la aportación económica de un País, ya que ésta en España, por ejemplo, puede llegar a estar en torno a los 500 millones de euros (Fuente DGIEM, Dirección General de Industria, Energía y Minas).

Tabla I.1. Datos económicos de la Piedra Natural a nivel internacional. Modificado de Gussoni (2014).

Comercio Internacional de material pétreo			
	2011	2012	2013
Valor (en millones de euros)	18820,9	21423,3	22349,9
Cantidad (millones de toneladas)	95,4	95,8	84,6
Valor medio por Unidad (Euro por tonelada)	197,35	223,57	264,09

Tradicionalmente, existen puntos de extracción conocidos mundialmente por ofrecer un producto exclusivo, con su indudable carácter técnico (ya sea estético y/o

cualitativo) y que por ello, implica normalmente un valor económico adicional, al crearse una marca de calidad para este producto. En este contexto, y focalizando la atención en España, la crisis ha hecho que este mercado fuera castigado con el descenso en las exportaciones (Tabla I.2), incluyendo tanto internas como externas, debido en parte a la importación de materiales más baratos procedentes de las economías emergentes. Por estos motivos, para mejorar el sector de la explotación y comercialización de la piedra natural, se han empezado a realizar informes en los que se evalúa el panorama actual y a partir de estos, elaborar planes de estrategia minera.

Tabla I.2. Valor total de las exportaciones de productos relacionados con la piedra natural (en %). Modificado de Gussoni (2014).

Cuota de mercado			
	2011	2012	2013
China	33,29	32,47	34,33
Italia	14,46	13,73	13,61
Turquía	11,06	12,07	12,95
India	10,11	10,81	10,36
Brasil	6,38	6,46	7,25
España	5,27	5,00	4,84

La mayoría de los datos que mueve este sector normalmente están asociados al comercio del granito y/o mármol, dejando a un lado a la mayoría de rocas sedimentarias, especialmente las areniscas, ya que travertinos y calizas que admitan pulimento (es decir, calizas compactas), en muchos casos son incluidas en los mármoles. De hecho, las denominaciones genéricas que la industria de la piedra natural utiliza para las distintas variedades de rocas pueden llegar a generar cierta confusión a la hora de determinar exactamente el carácter petrológico de cada una de ellas. En el trabajo de Börner y Hill (2007), llegan a reconocer 13667 variedades comerciales de rocas. Esta cantidad ingente de variedades sin duda responde al amplio espectro de colores y cualidades que demanda la sociedad actual. No obstante, es indudable que esta cantidad de denominaciones comerciales a su vez provoque que un mismo litotipo sea denominado bajo distintos nombres, generando redundancias y confusiones.

La Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía ha elaborado una serie de documentos denominados "Diagnóstico sobre la situación del sector minero andaluz y sus tendencias como base de apoyo a la redacción de la estrategia minera de Andalucía 2014-2020" (VVAA, 2013) y "Estrategia minera de Andalucía (2014-2020)" (VVAA, 2014), en los que se acomete el análisis y estudio desde todos los puntos de vista para el aprovechamiento de los distintos recursos mineros de la comunidad (rocas y minerales industriales, áridos y roca ornamental). De hecho, existen cuantiosos datos referentes a la importancia del sector de la piedra natural y la potencialidad de este recurso en esta Comunidad Autónoma. Las explotaciones que se mencionan las agrupan de la siguiente forma: 60 de mármol, calizas y travertinos, 8 de areniscas y rocas afines, 2 de granitos, 18 de pizarras y 1 de serpentinas (VVAA, 2013). De estas agrupaciones, la explotación de mármol es el recurso fundamental en Andalucía ya que representa casi el (77%) del total de explotaciones respecto al grupo genérico de mármol, calizas y travertinos, y cuya representatividad es del 60% del total del mercado de piedra natural (VVAA, 2013). Es evidente que las demás variedades de piedra natural tienen una importancia menor frente al mármol. Por ello, esta variedad ha adquirido una clara ventaja respecto a los demás materiales pétreos, no solo económica sino también científica ya que se han elaborado muchos trabajos científicos sobre su caracterización (Weijermars, 1999; Rodríguez-Gordillo y Sáez-Pérez, 2006; Sáez-Pérez y Rodríguez-Gordillo, 2009; Luque Aranda, 2010; Luque et al., 2010; Rey et al., 2015). Por otra parte, en el mismo documento de diagnóstico elaborado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa se menciona que las areniscas y en general, las rocas sedimentarias tienen un mínimo interés económico ya que no son prioritarias para generar empleo. Sin embargo, la investigación científico-técnica puede estimular el sector de la piedra natural en Andalucía para promover el uso de estas rocas sedimentarias de "escaso" interés comercial y así poder trabajar todos los recursos naturales disponibles en la Comunidad Autónoma. Por estos motivos en esta Tesis se ha planteado el estudio de cuatro variedades de piedra natural de origen sedimentario, ya que aun estando su mercado desfavorecido frente al del mármol, se tratan de materiales empleados en los centros históricos de ciudades con un importante y rico patrimonio histórico y arquitectónico como son las ciudades de Granada, Ronda y Montoro. Igualmente, una buena caracterización podría fomentar su uso así como su exportación. A partir de la caracterización que se llevará a cabo en esta Tesis, se podrán conocer mejor los factores que condicionan a estas rocas.

1.1.b. Caracterización de las propiedades intrínsecas y de los factores condicionantes de la durabilidad de la piedra natural

Actualmente hablar de la necesidad de caracterizar las distintas variedades de piedra natural así como de los factores externos que condicionan su durabilidad, afortunadamente, es menos infrecuente debido a la concienciación de las partes implicadas (empresas exportadoras de material, fábricas, constructoras, entidades públicas, investigadores, restauradores, sociedad en general, etc.) al tener en cuenta cada vez más la conservación y protección del patrimonio histórico y artístico para las generaciones posteriores y por todas las repercusiones positivas que esta actitud puede traer consigo. Esta concienciación ha provocado también que los investigadores trabajen cada vez más en grupos interdisciplinares, debido a que el estudio del patrimonio cultural implica necesariamente el conocimiento y análisis desde diferentes perspectivas. No obstante, es evidente que el punto de partida es la caracterización del propio material. En este sentido, la piedra natural puede y debe, ser estudiada desde el punto de vista de la mineralogía y la petrología y ser determinadas las propiedades petrofísicas y petroquímicas. Por ello, la caracterización de la relación entre textura, fases minerales y el sistema poroso serán los pilares que condicionarán el resto de propiedades así como los procesos de deterioro que puedan afectar a la roca (en cierta manera, con una actuación independiente de las condiciones ambientales).

En relación a la interacción existente entre el sistema poroso, la textura y la mineralogía existe una amplia bibliografía que pone claramente de manifiesto que la interconexión entre estos tres parámetros es fundamental para predecir el grado de durabilidad de una roca (Mulvin y Lewis, 1994; Langella, 2000; Rivas et al., 2000; Benavente et al., 2004; Příkryl, 2006; Cultrone et al., 2007, 2008; Tamrakar et al., 2007; Sebastián et al., 2008; McCabe et al., 2009; Török y Příkryl, 2010; Benavente, 2011; Anania et al., 2012; Colas et al., 2012; García et al., 2012; Molina et al., 2013; Vázquez et al., 2013). Además, el condicionamiento de estos tres parámetros sobre otras propiedades físicas es fundamental; de hecho, las propiedades mecánicas o dinámicas de una roca son totalmente dependientes de estas (Martínez-Martínez, 2008; Vasconcelos y Lourenço, 2009; Soete et al., 2015), y lo mismo ocurre con el comportamiento hídrico y sus repercusiones en la calidad de la roca (Vásárhely y Ván, 2006; Török y Vásárhely, 2010; Molina et al., 2011) o en la susceptibilidad de actuar como sustrato para diversos organismos (Zanardini et al., 2000; Prieto y Silva, 2005; Cámara et al., 2008; Miller et al., 2012). De entre estos parámetros, sin

duda el sistema poroso es el que mayor importancia adquiere frente a la durabilidad de la roca (Lazzarini y Laurenzi Tabasso, 1986; Weiss, 1992; Rodríguez Navarro, 2003; Charola, 2004). En este sentido, los poros y las fisuras pueden favorecer los procesos de degradación tanto biológica como física y química, al ser la vía principal por donde fluye el agua (Dunning y Huf, 1983; Franzen, 2004). En relación a la capacidad de flujo por el interior de la roca, los procesos de deterioro por la cristalización de sales o de hielo se hacen muy importantes, ya que son dos agentes que provocan el mayor daño en la piedra natural, llegando a producir en algunos casos el deterioro completo (Rodríguez-Navarro y Doehne; 1999; Laycock, 2002; Doehne, 2003; Steiger, 2005; Benavente et al., 2007; Grossi et al., 2007b; Espinosa et al., 2008; Arroyo y Villegas-Sánchez, 2012).

Como se ha indicado hasta ahora, la caracterización de las propiedades de volumen es de suma importancia para determinar la susceptibilidad al deterioro de una roca. No obstante, es igualmente importante conocer la influencia de la superficie de la roca en el deterioro. En efecto, la propia rugosidad de una roca así como la conectividad de los poros entre superficie e interior de la roca pueden modificar la capacidad para resistir la degradación (Schiavon, 2000; Turkington et al., 2003; Delgado Rodrigues, 2007; Urosevic et al., 2011; Vázquez et al., 2011; Moses et al., 2014). Por ello, las modificaciones que puede sufrir la superficie de un material pétreo dependerán de los procesos que en ella puedan actuar. Además, debe tenerse en cuenta que muchos procesos de alteración de una roca normalmente comienzan por su superficie (Vázquez et al., 2011). Un ejemplo muy común ocurre cuando el ambiente está contaminado, produciéndose el ensuciamiento de las superficies del material pétreo expuesto y desarrollándose patinas y costras negras, especialmente si el sustrato es carbonatado ya que este es más susceptible de ser atacado y de sufrir daños (Brimblecombe y Grossi, 2004; Barca et al., 2014; Ruffolo et al., 2015). No es fácil cuantificar la influencia de la contaminación atmosférica en el deterioro frente a otras causas, pero está demostrada su acción en la alteración de las rocas (McKinley et al., 2001; Török, 2008; Behlen et al., 2008; Unterwurzacher y Mirwald, 2008). Sin embargo, este tipo de daños es más frecuente en áreas urbanas donde los niveles de contaminación por el uso de combustibles ricos en azufre son altos (Gauri et al., 1982; Elfving et al., 1994; Charola y Ware, 2002; Grossi et al., 2007a; Cardell et al., 2008). El SO_2 , en presencia de humedad y otros contaminantes, se transforma en ácido sulfúrico y reacciona rápidamente con los carbonatos y, junto con el resto de aerosoles que se van depositando sobre la piedra, forman costras negras compuestas mayoritariamente por cristales de yeso y otras

sales (Malaga-Starzec et al., 2003; Saiz Jiménez et al., 2004; Charola et al., 2007; Urosevic, 2010; Urosevic et al., 2011, 2013), efecto especialmente importante desde la Revolución Industrial y el siglo XX, ya que estos procesos de deterioro se han visto acelerados y acentuados (Massey, 1999; McAlister et al., 2006, 2008; Fort, 2009).

Es fácil deducir que, a partir de la elevada variabilidad de factores que pueden intervenir en la durabilidad de una roca, la variabilidad de formas en las que se presentan los síntomas de deterioro será del mismo modo muy abundante. Evidentemente estos dependen del tipo de roca (textura, composición, etc.) y de las condiciones y agentes ambientales que puedan intervenir (sales, hielo, contaminantes atmosféricos, etc.). Por ello, para unificar la terminología respecto a las distintas formas de deterioro que puede presentar el material pétreo, el ICOMOS (International Council on Monuments and Sites) y el ISCS (International Scientific Committee for Stone) elaboraron una guía en la que se agrupan estos factores (Vergès-Belmin, 2008).

1.1.c. La protección de la piedra natural

El proceso de deterioro de la piedra natural es irremediable. No obstante, dependiendo de las propiedades intrínsecas del material así como la interacción con los distintos agentes externos, el grado de deterioro que sufra o la velocidad con la que este ocurra, variará de un caso a otro. Por esta razón, las acciones de restauración del material dañado han venido ocurriendo desde que el material pétreo se utilizó en edificación. Sin embargo, estas actuaciones consistían fundamentalmente en reparaciones y/o sustituciones de las partes o componentes deteriorados por otros nuevos. Actualmente, la actitud que se pretende llevar a cabo no es la de reemplazar el material dañado sino la de prevenir, en la medida de lo posible, dicho deterioro y actuar anticipadamente para frenar y minimizar la pérdida de las cualidades originales del material empleado (Fort, 2006). Siguiendo esta dirección, se han elaborado diversas cartas donde se recomiendan los criterios necesarios para realizar las intervenciones, tales como la *Primera Carta del Restauo de Roma* (1883), la *Carta de Atenas* (1931), la *Carta internacional de Venecia* (1964), la *Carta del Restauo* (1972) o la *Carta Europea del Patrimonio Arquitectónico* (1975), entre otras. Evidentemente, estas cartas han ido redactándose en el tiempo conforme al avance en el conocimiento de esta materia. Doehne y Price (2010) indican la importancia del estudio completo sobre la piedra natural, es decir, el que engloba tanto la caracterización de sus características petrográficas, sus propiedades físicas, químicas y mecánicas así como los factores externos que provocan y/o condicionan su deterioro. Partiendo del conocimiento sobre el comportamiento del material se podrá entender cuál será su evolución. Por lo que realizar ensayos analíticos sobre un material pétreo sin contextualizarlo en el total del ambiente que lo rodea (edificio, condiciones ambientales, etc.) provocará que tenga una importancia relativa frente a todos los procesos que intervienen en la degradación de la piedra, llegando a generar conclusiones parciales e incompletas. Este aspecto se ha puesto de manifiesto en la introducción de esta Tesis ya que la correcta preservación de la piedra natural pasa por:

- Realizar de una manera exhaustiva la caracterización petrográfica y petrofísico-química a través del uso complementario de distintas técnicas analíticas.
- Determinar los factores que condicionen su durabilidad, es decir, determinar el grado de implicación relativo de las propiedades intrínsecas y extrínsecas.

- Partiendo de estos datos, enunciar los criterios de calidad de la variedad de roca y ofrecer posibilidades reales para su preservación y conservación y, en el peor de los casos, su restauración o sustitución.

Respecto a este último punto, es importante mencionar que en función de la actuación que se debe llevar a cabo los objetivos serán distintos, por lo que tener claro los conceptos de "conservación - restauración - renovación" es importante en el ámbito de la preservación (Snethlage y Sterflinger, 2011). Petzet (1993) definió estos tres conceptos de la siguiente forma:

... "Conservation" aims to preserve the monument in its present state and within the historic setting we have received it. It avoids, wherever possible, any additions to complete missing parts, except those which are absolutely necessary for its future preservation, for instance, to prevent water penetration. Existing deterioration is repaired and the long-term preservation may be improved by strengthening the material. "Remedial Conservation" does not address active deterioration factors that affect the object. On the other hand, "Preventive Conservation" addresses environmental factors that are the cause for deterioration. Under outdoor conditions, this could mean the erection of a shelter, under indoor conditions the installation of climate control to stabilize the temperature and relative humidity of the air.

"Restoration" aims at the sustainable preservation of a monument. In cases where deterioration is widely advanced, the concept of "Restoration" accepts the addition of missing parts or the filling of lacunae with new stone or with repair mortars. Similarly, the restoration of irritating aesthetic damage of religious objects, for example, a destroyed face, is acceptable in order to present the object of veneration in a suitable condition to its function.

"Renovation" aims to recreate the "original appearance" by either totally overworking the surface or by completing all missing parts. Renovation can also refer to the replacement of the original by a new copy. Therefore, renovation cannot be considered in the spirit of conservation. Furthermore, the replaced originals are stored away, in many cases, under inappropriate conditions. There are innumerable repositories worldwide where valuable originals fade away. They can be visited, but they are not readily found."

A partir de estas definiciones, se puede deducir que en ciertas ocasiones las actuaciones que deben ser llevadas a cabo pueden implicar la aplicación de algunos productos consolidantes e hidrofugantes que permitan una mejor actuación, ya fuera porque permitan una mejora de las propiedades originales o minimicen el grado y/o velocidad de deterioro sufrido por la roca. La utilización de estos productos conlleva una serie de requisitos que deben ser tenidos en cuenta antes de ser aplicados. Entre ellos cabe destacar:

- Partiendo del estudio petrológico/petrofísico de la roca a tratar y de los factores de deterioro que la afectan, sería necesaria la información que concierne al edificio que la aloja, como obras y actuaciones de restauración anteriores.

- Qué tipo de producto va a ser aplicado, ya que este debe ser compatible con el sustrato y tener un carácter reversible sin que varíe las propiedades originales de la roca, especialmente, si se quieren aplicar (posteriormente) otros productos. Existen trabajos que evalúan la validez del tratamiento mediante índices de compatibilidad (Rodrigues y Grossi, 2007).

- La forma en la que será aplicado el producto, ya que también dependiendo del sustrato y del propio producto, este podrá ser aplicado mediante brocha, inmersión, spray, papeta, etc.

- Posteriormente a la aplicación, se deberá comprobar la eficacia del producto ya sea por el aumento de la compacidad en el caso de utilizar un consolidante o de la capacidad hidrorrepelente al agua en el caso de hidrofugantes. Por el contrario, en ningún caso deberá actuar de forma negativa sobre las características originales del material tratado, destacando los cambios en el color o en el sistema poroso, o ser más resistente que el propio material original.

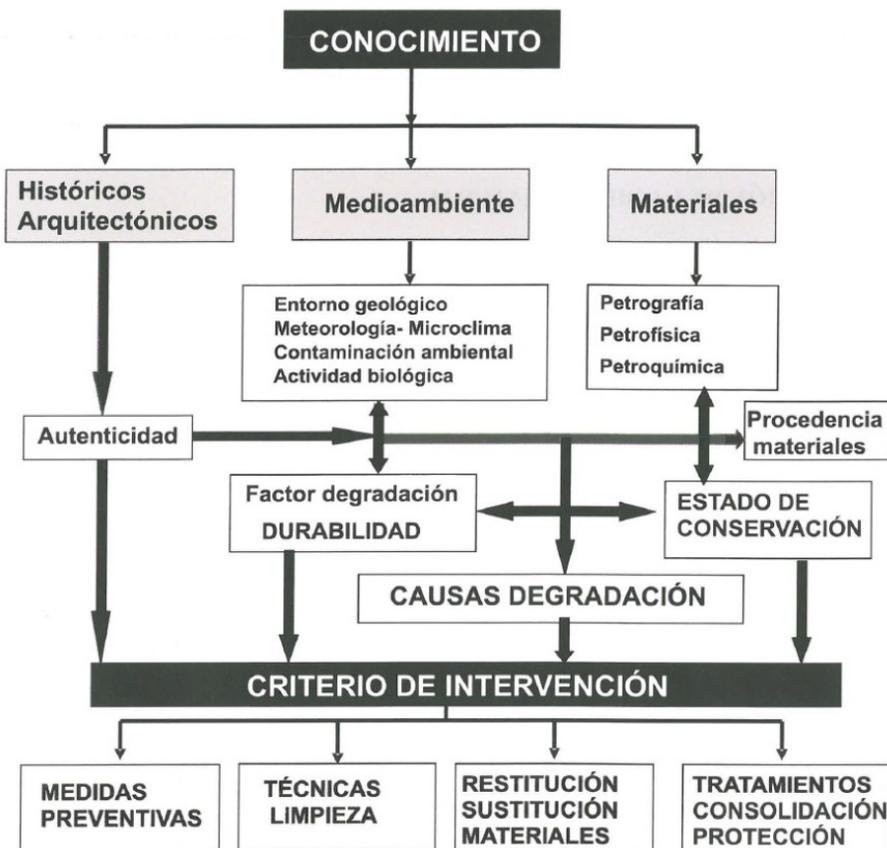
- Finalmente, la última consideración a tener en cuenta es la durabilidad real del tratamiento, ya que algunos de estos productos sufren un proceso de envejecimiento, mermando rápidamente su efectividad y volviendo a dejar desprotegido el material a preservar.

Por todas estas razones, es aconsejable que antes de aplicar los productos al material degradado original, sea estudiado conjuntamente con el mismo material procedente de cantera. En este caso, llevar a cabo ensayos de envejecimiento permitiría evaluar la eficacia del tratamiento. En la actualidad se siguen elaborando nuevos productos que mejoran su actuación sobre el sustrato pétreo (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues, 2008; Matteini et al., 2011; Sassoni et al., 2011; Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues, 2012; Zhang et al., 2013; Ludovico-Marques y Chastre, 2014; De Rosario et al., 2015; Franzoni et al., 2015; Naidu et al., 2015). Evidentemente, este es un tema de elevada controversia hasta encontrar una panacea(s) universal(es) para el problema del deterioro (Doehne y Pride, 2011). Mientras tanto, las actuaciones de protección sobre la piedra natural deberán ser llevadas a cabo cuando sean

estrictamente necesarias o cuando se conozca bien la casuística que pueda intervenir y se utilice el producto de manera preventiva.

De forma resumida, los pasos a seguir así como la manera de proceder queda reflejada en la figura I.1, ya que en ella se sintetizan todos los comentarios realizados en esta la introducción.

Figura I.1. Síntesis del procedimiento y criterios para la intervención del Patrimonio (de Fort, 2006).



1.2. Objetivos

La variabilidad funcional que ofrecen las rocas sedimentarias como material de construcción es amplia, ya que pueden ser utilizadas como elementos de sillería o componer las delicadas partes decorativas del conjunto. Además, la relativa abundancia de canteras que explotan este tipo de rocas hace que la utilización de las rocas sedimentarias sea de gran interés tanto económico como artístico-monumental. En esta Tesis se han seleccionado cuatro tipos de rocas sedimentarias utilizadas en construcción de edificios históricos y recientes. El objetivo principal de la Tesis ha sido identificar los criterios y factores que condicionan la calidad de los cuatro litotipos como material de construcción. Más específicamente se ha estudiado lo siguiente:

1. Relacionar las características petrográficas y físicas de las rocas con las propiedades de su superficie, especialmente las referidas a la configuración de la porosidad.
2. Determinar la influencia de los acabados superficiales para cada roca en el proceso de alterabilidad.
3. A partir de los ensayos de envejecimiento acelerado, establecer la importancia que tiene la textura y el acabado superficial en la durabilidad de las rocas.
4. Analizar el comportamiento de las rocas frente a condiciones reales de deterioro en la ciudad de Granada tras su exposición a la intemperie durante un período de cuatro años y medio.
5. Estudiar los cambios que sufre el sistema poroso en función de distintos agentes de deterioro.

El objetivo último ha sido poder obtener criterios de calidad de estas rocas sedimentarias utilizadas con fines ornamentales y constructivos. En efecto, una de las maneras más eficientes de competir con las piedras ornamentales de otros lugares de procedencia es mediante la creación de marcas de prestigio vinculadas a la calidad de los productos comercializados.

1.3. Estructura de la Tesis

La Tesis se ha dividido en seis apartados principales, y compuesto cada una por uno o más capítulos. En la primera parte (Capítulo I) se ha realizado una introducción sobre el uso de las rocas sedimentarias en construcción y la bibliografía existente sobre el comportamiento físico y de durabilidad de estos materiales. En la Parte 2 se ha descrito cada variedad de roca así como el marco geológico propio de cada una de ellas (Capítulo II) y la metodología y técnicas analíticas utilizadas para llevar a cabo esta investigación (Capítulo III). La Parte 3 comprende el estudio de las propiedades de volumen (Capítulo IV) y de superficie (Capítulo V) de los materiales seleccionados en esta Tesis para establecer los condicionantes intrínsecos de cada roca frente a la durabilidad. En la Parte 4 (Capítulo VI) se han llevado a cabo ensayos de envejecimiento acelerado y de exposición a la intemperie para analizar los procesos causantes el deterioro. En la Parte 5 (Capítulo VII) se ha evaluado la efectividad de un consolidante de composición fosfatada sobre estas rocas. Finalmente, la Parte 6 (Capítulo VIII) ofrece las conclusiones generales de esta Tesis, sugerencias de uso para estas rocas y las futuras perspectivas de trabajo. A continuación se ofrece una breve descripción de los capítulos que han tratado los resultados de la Tesis:

Capítulo IV: "Descripción petrográfica y caracterización petrofísica". En este capítulo se analizan las cuatro rocas seleccionadas en la Tesis desde el punto de vista químico, mineralógico, petrográfico y físico. El estudio en conjunto de todas estas propiedades ha permitido establecer la influencia de la mineralogía, de la textura y del sistema poroso como factores limitantes y/o condicionantes en la durabilidad.

Capítulo V: "El acabado superficial, la interfase entre la roca y los agentes de deterioro". El estudio de las propiedades de superficie de las rocas como la rugosidad, el color o las propiedades mecánicas e hídricas permiten establecer ciertas premisas para comprender cómo puede afectar el acabado rugoso en la durabilidad al estar implicado en las causas que afectan a la roca, especialmente teniendo en cuenta que los procesos de alteración que sufren las rocas comienzan, normalmente, por modificar su superficie.

Capítulo VI: "Evaluación de la durabilidad". Tras caracterizar las propiedades de volumen y de superficie de las cuatro variedades de roca, se ha determinado su alterabilidad a través de diversos ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio

mediante tres agentes de deterioro (el hielo, la cristalización de sales y el ataque ácido por SO₂). Para completar el estudio, se han colocado probetas a la intemperie durante cuatro años y evaluado, bajo condiciones reales, las causas y efectos de deterioro.

Capítulo VII: "Efectividad del hidroxiapatito como consolidante". En el último capítulo de resultados se ha realizado una primera aproximación sobre la efectividad de este consolidante sobre los cuatro tipos de rocas, así como la detección de posibles limitaciones. Para ello se han analizado tanto probetas sanas como alteradas mediante ensayos de envejecimiento por cristalización de sales y por ataque ácido por SO₂. Los datos obtenidos así como los presentados por otros autores, instan a continuar trabajando con este consolidante, ya que los resultados son prometedores.

Los resultados de esta Tesis han sido publicados en parte en las siguientes revistas:

- The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Engineering Geology* 118, 110-121 (2011).
- 3D analysis of the porous system of stone building materials using X-ray computerized axial tomography. *Science and Technology for Cultural Heritage* 8, 9-16 (2011).
- Evaluation of the petrophysical properties of sedimentary building stones in order to establish quality criteria. *Constructions and Building Materials* 41, 868-878 (2013).
- Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated ageing tests. *Journal of Geophysical and Engineering* 10, 035003, 1-18 (2013).
- The influence of rock fabric in the durability of two sandstones used in the Andalusian Architectural Heritage (Montoro and Ronda, Spain). *Engineering Geology* (en segunda revisión).

1.4. Bibliografía

Al-Bashaireh K. 2011. Provenance of marbles from the octagonal building at Gadara “Umm-Qais”, Northern Jordan. *J Cult Herit* 12, 317-322.

Anania L, Badalà A, Barone G, Belfiore CM, Calabro C, La Russa MF, et al. 2012. The stones in monumental masonry buildings of the "Val di Noto" area: new data on the relationships between petrographic characters and physical-mechanical properties. *Constr Build Mater* 33, 122-32.

Antonelli F, Lazzarini L, Cancelliere S, Dessandier D. 2009. Volubilis (Meknes, Morocco): Archaeometric study of the white and coloured marbles imported in the Roman age. *J Cult Herit* 10, 116-123.

Arroyo F, Villegas-Sánchez R. 2012. The church of Saint Martin (Trujillo, Spain): Study of the stone degradation. *J Cult Herit* 14, 109-112.

Barca D, Comite V, Belfiore CM, Bonazza A, La Russa MF, Ruffolo SA, Crisci GM, Pezzino A, Sabbioni C. 2014. Impact of air pollution in deterioration of carbonate building materials in Italian urban environments. *Appl Geochem* 48, 122-131.

Bednarik M, Moshammer B, Heinrich M, Holzer R, Laho M, Rabeder J, Uhlir C, Unterwurzacher M. 2014. Engineering geological properties of Leitha Limestone from historical quarries in Burgenland and Styria, Austria. *Eng Geol* 176, 66-76.

Bednarik RG. 2008. Rock art. En *Encyclopedia of Archaeology*, Pearsell DM (ed), Academic Pr Inc, 1940-1952.

Behlen A, Steiger M, Dannecker W. 2008. Deposition of sulfur dioxide to building stones: the influence of the ambient concentration on the deposition velocity. *Environ Geol* 56, 595-603.

Bell FG. 1993. Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation. *Environ Geol* 21, 187-200.

Benavente D. 2011. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 15, 41-42.

Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García-del-Cura MA, Cañaveras JC. 2007. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Env Geol* 52,197-206.

Benavente D, García del Cura MA, Fort R, Ordoñez S. 2007. Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Eng Geol* 74, 113-27.

Börner K, Hill D. 2007. Große Enzyklopädie der Steine: CD-ROM. Abraxas Verlag, Hasede.

Brimblecombe P, Grossi CM. 2004. The rate darkening of material surfaces. *Air Pollution and Cultural Heritage*, Balkema Publishers, 193-198.

Cámara B, De los Ríos A, García-del-Cura MA, Galván V, Ascaso C. 2008. Biorreceptividad de las dolomías a la colonización fúngica. *Mat Const* 58, 113-124.

Cardell C, Benavente D, Rodríguez-Gordillo F. 2008. Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Mater Charact* 59, 1371-1385.

Charola AE. 2004. Stone deterioration in historic buildings and monuments. En: Kwiatkowski, D., Löfvendahl, R. (Eds.), *Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. ICOMOS Suecia, Estocolmo, 3-14.

Charola AE, Pühringer J, Steiger M. 2007. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environ Geol* 52, 339-352.

Charola AE, Ware R. 2002. Acid deposition and the deterioration of stone: a brief review of a broad topic. En *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. Siegesmund S, Weiss T, Vollbrecht A (Eds). Geological Society, London, Special Publications 205, 393-406.

Colas E, Mertz JD, Thomachot-Schneider C, Barbin V, Rassineux F. 2012. Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones. *Appl Clay Sci* 52, 245-252.

Combier J, Jouve G. 2014. New investigations into the cultural and stylistic identity of the Chauvet cave and its radiocarbon dating. *L'Anthropologie* 118, 115-151.

- Cultrone G, Russo LG, Calabrò C, Urošević M, Pezzino A. 2008. Influence of pore system characteristics on limestone vulnerability: a laboratory study. *Environ Geol* 54, 1271-1281.
- Cultrone G, Sebastián E, Ortega Huertas M. 2007. Durability of masonry systems: a laboratory study. *Constr Build Mater* 21, 40-51.
- De Rosario I, Elhaddad F, Pan A, Benavides R, Rivas T, Mosquera MJ. 2015. Effectiveness of a novel consolidant on granite: Laboratory and in situ results. *Constr Build Mater* 76, 140-149.
- Delgado Rodrigues J. 2007. Bulk and surface properties in stone conservation. En: *Preservation of Natural Stone and Rock Weathering*. Sola P, Estaire J, Olalla C (Eds). Taylor and Francis, London, 13-16.
- Devos A, Fronteau G, Lejeune O, Sosson C, Chopin E, Barbin V. 2010. Influence of geomorphological constraints and exploitation techniques on stone quarry spatial organisation: Example of Lutetian underground quarries in Rheims, Laon and Soissons areas. *Eng Geol* 115, 268-275.
- Doehne E. 2003. Salt Weathering: A Selective Review. En *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*, Geological Society Special Publication. Siegesmund GS, Vollbrecht A, Weiss T (Eds). London, Geological Society 205, 51-64.
- Doehne E, Price CA. 2010. *Stone Conservation: An overview of current research*, Second edition. Doehne E, Price CA (Eds). Getty Conservation Institute, Los Angeles (California), 164 pp.
- Dunning JD, Huf WL. 1983. The effects of aqueous chemical environments on crack and hydraulic fracture propagation and morphologies. *J Geophys Res* 88, 6491-6499.
- Elfving P, Panas I, Lindqvist O. 1994. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone I. Initial surface sulphite formation on calcite. *Appl Surf Sci* 74, 91-98.
- Espinosa RM, Franke L, Deckelmann G. 2008. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. *Constr Build Mater* 22, 1350-1367.

Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J. 2008. Stone consolidation: the role of treatment procedures. *J Cult Her* 9, 38-53.

Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J. 2012. Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *J Cult Her* 13, 154-166.

Ferrero AM, Segalini A, Giani GP. 2010. Stability analysis of historic underground quarries. *Comput Geotech* 37, 476-486.

Fort R. 2006. Utilización de la piedra natural en restauración. En *Utilización de rocas y minerales industriales*. García del Cura MA, Cañaveras JC (Eds). Sociedad Española de Mineralogía 2, 155-182.

Fort R. 2008. La Piedra Natural y el Patrimonio construido: un mismo campo de investigación. *Mater Construcc* 58, 7-10.

Fort R. 2009. La piedra natural y su presencia en el Patrimonio Histórico. En *Enseñanzas de las Ciencias de la Tierra* 17, 16-25.

Franzen, C., 2004. Moisture sorption of natural building stone. In: Kwiatkowski, D., Löfvendahl, R. (Eds.), *Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. ICOMOS Sweden, Stockholm, pp. 75–82.

Franzoni E, Sassoni E, Graziani G. 2015. Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J Cult Herit* 16, 173-184.

Galán E, Carretero MI, Mayoral E. 1999. A methodology for locating the original quarries used for constructing historical buildings: application to Málaga Cathedral, Spain. *Eng Geol* 54, 287-298.

García D, San-José JT, Garmendia L, Larrinaga P. 2012. Comparison between experimental values and standards on natural stone masonry mechanical properties. *Constr Build Mater* 28, 444-449.

García-Diez M, Hoffmann DL, Zilhão J, de las Heras C, Lasheras JA, Montes R, Pike AWG. 2013. *J Archaeol Sci* 40, 4098-4106.

Gauri KI, Popli R, Sarma AC. 1982. Effect of relative humidity and grain size on the reaction rates of marble at high concentration of SO₂. *Durability of building Materials* 1, 209-216.

Grossi, C.M., Brimblecombe, P., Esbert, R.M., Alonso, F.J. 2007a. Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning. *Color Res Appl*, DOI: 10.1002/col.20322.

Grossi CM, Brimblecombe P, Harris I. 2007b. Predicting long term freeze–thaw risks on Europe built heritage and archaeological sites in a changing climate. *Sci Total Environ* 377, 273-281.

Gussoni M. 2014. Annual report and prospect for the International Stone Trade. *Internazionale Marmi e Macchine Carrara S.p.a*, 96 pp.

Hyslop E, McMillan A, Cameron D, Leslie A, Lott G. 2010. Building stone databases in the UK: A practical resource for conservation. *Eng Geol* 115, 143-148.

Klemm DD, Klemm R. 2001. The building stones of ancient Egypt - a gift of its geology. *J Afr Earth Sci* 33, 631-642.

Langella A. 2000. Preliminary contribution on durability of some macroporous monumental stones used in historical towns of Campania region, Southern Italy. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice.

Laycock EA. 2002. Ten years of frost testing at Sheffield Hallam University. *Constr Build Mater* 16, 195-205.

Lazzarini, L., Laurenzi Tabasso, M., 1986. *Il restauro della pietra*. CEDAM, Padova.

Lipo CP, Hunt TL, Rapu Haoa S. 2013. The "walking" megalithic statues (moai) of Easter Island. *J Archaeol Sci* 40, 2859-2866.

Ludovico-Marques M, Chastre C. 2014. Effect of consolidation treatments on mechanical behaviour of sandstone. *Constr Build Mater* 70, 473-482.

Luque Aranda A. 2010. Andalusian marbles: durability criteria applied in its use as ornamental stone. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 219 pp.

Luque A, Cultrone G, Mosch S, Siegesmund S, Sebastian E, Leiss B. 2010. Anisotropic behaviour of White Macael marble used in the Alhambra of Granada (Spain): The role of thermohydric expansion in stone durability. *Eng Geol* 115, 209-216.

Malaga-Starzec K, Panas I, Lindqvist JE, Lindqvist O. 2003. Efflorescence on thin sections of calcareous stones. *J Cult Herit* 4, 313-318.

Massey SW. 1999. The effects of ozone and NO_x on the deterioration of calcareous stone. *Sci Total Environ* 227, 109-121.

Matteini M, Rescic S, Fratini F, Botticelli G. 2011. Ammonium phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: preliminary research. *Int J Archit Herit* 5, 717-736.

McAlister JJ, Smith BJ, Török A. 2006. Element partitioning and potential mobility within surface dusts on buildings in a polluted urban environment, Budapest. *Atmos Environ* 40, 6780-6790.

McAlister JJ, Smith BJ, Török A. 2008. Transition metals and water-soluble ions in deposits on a building and their potential catalysis of stone decay. *Atmos Environ* 42, 7657-7668.

McCabe S, Smith BJ, Warke PA. 2009. Exploitation of inherited weakness in fire-damaged building sandstone: the 'fatiguing' of 'shocked' stone. *Eng Geol* 115, 217-225.

McKinley JM, Curran JM, Turkington AV. 2001. Gypsum formation in noncalcareous building sandstone: a case study of Scrabo sandstone. *Earth Surf Proc Land* 26, 869-875.

Miller AZ, Sanmartín P, Pereira-Pardo L, Dionísio A, Saiz-Jimenez C, Macedo MF, Prieto B. Bioreceptivity of building stones: A review. *Sci Total Environ* 426, 1-12.

Molina E, Cultrone G, Sebastián E, Alonso FJ, Carrizo L, Gisbert J, Buj O. 2011. The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Eng Geol* 118, 110-121.

- Molina E, Cultrone G, Sebastián E, Alonso FJ. 2013. Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated aging tests. *J Geophys Eng* 10, 035003.
- Moses C, Robinson D, Barlow J. 2014. Methods for measuring rock surface weathering and erosion: A critical review. *Earth-Sci Rev* 135, 141-161.
- Mulvin L, Lewis JO. 1994. Architectural detailing, weathering and stone Decay. *Build Environ* 29, 113-138.
- Naidu S, Liu C, Scherer GW. 2015. Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants. *J Cult Herit* 16, 94-101.
- Petzet M. 1993. *Denkmalpflege heute*. Arbeitsheft 60. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München.
- Prieto B, Silva B. 2005. Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties. *Int Biodeter Biodegr* 56, 206-215.
- Přikryl R. 2006. Assessment of rock geomechanical quality by quantitative rock fabric coefficients: Limitations and possible source of misinterpretations. *Eng Geol* 87, 149-162.
- Rey J, Martínez J, Vera P, Ruiz N, Cañadas F, Montiel V. 2015. Ground-penetrating radar method used for the characterisation of ornamental stone quarries. *Constr Build Mater* 77, 439-447.
- Rivas T, Prieto B, Silva B. 2000. Influence of rift and bedding plane on the physico-mechanical properties of granitic rocks. Implications for the deterioration of granitic monuments. *Build Environ* 35, 387-396.
- Rodrigues JD, Grossi A. 2007. Indicators and ratings for the compatibility assessments of conservation actions. *J Cult Herit* 8, 32-43.
- Rodríguez-Gordillo J, Sáez-Pérez MP. 2006. Effects of thermal changes on Macael marble: Experimental study. *Constr Build Mater* 20, 355-365.
- Rodríguez Navarro C. 2003. Análisis porosimétrico de rocas ornamentales. En Villegas Sánchez, R., Sebastián Pardo, E. (Eds.), *Cuadernos Técnicos* vol. 8.

“Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Granada, 134-153.

Rodriguez-Navarro C, Doehne E. 1999. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf Proc Land* 24, 191-209.

Ruffolo SA, Comite V, La Russa MF, Belfiore CM, Barca D, Bonazza A, Crisci GM, Pezzino A, Sabbioni C. 2015. An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources. *Sci Total Environ* 502, 157-166.

Sáez-Pérez MP, Rodríguez-Gordillo J. 2009. Structural and compositional anisotropy in Macael marble (Spain) by ultrasonic, XRD and optical microscopy methods. *Constr Build Mater* 23, 2121-2126.

Saiz Jiménez C, Brimblecombe P, Camuffo D, Lefèvre RA, Van Grieken R. 2004. Damages caused to european monuments by air pollution: assessment and preventive measures. *Air Pollution and Cultural Heritage*, Balkema Publishers, 91-109.

Sassoni E, Naidu S, Scherer W. 2011. The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *J Cult Herit* 12, 346-355.

Schiavon N. 2000. Granitic building stone decay in an urban environment: A case of authigenic kaolinite formation by heterogeneous sulphur dioxide attack. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice, 411-421.

Sebastián E, Cultrone C, Benavente D, Linares Fernández L, Elert K, Rodriguez-Navarro C. 2008. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *J Cult Herit* 9, 66-76.

Siegsmund S, Török A. 2011. Building Stones. Capítulo 2, en *Stone in Architecture*. Siegsmund S y Sneathlage R (Eds). DOI 10.1007/978-3-642-14475-2, 11-95.

- Sneathlage R, Sterflinger K. 2011. Stone Conservation. Capítulo 7, en Stone in Architecture. Siegesmund S y Sneathlage R (Eds). DOI 10.1007/978-3-642-14475-2, 11-95.
- Soete J, Kleipool LM, Claes H, Claes S, Hamaekers H, Kele S, Özkul M, Foubert A, Reijmer JJG, Swennen R. 2015. Acoustic properties in travertines and their relation to porosity and pore types. *Mar Petrol Geol* 59, 320-335.
- Steiger M. 2005. Crystal growth in porous materials. I: The crystallization pressure of large crystals. *J Cryst Growth* 282, 455-469.
- Tamrakar NK, Shuichiro Y, Shrestha SD. 2007. Relationships among mechanical, physical and petrographic properties of Siwalik sandstones, Central Nepal Sub-Himalayas. *Eng Geol* 90, 105-123.
- Török A. 2008. Black crusts on travertine: factors controlling development and stability. *Environ Geol* 56, 583-594.
- Török A, Přikryl R. 2010. Current methods and future trends in testing, durability analyses and provenance studies of natural stones used in historical monuments. *Eng Geol* 115, 139-142.
- Török A, Vásárhely B. 2010. The influence of fabric and water content on selected rock mechanical parameters of travertine, examples from Hungary. *Eng Geol* 115, 236-245.
- Turkington AV, Martin E, Viles HA, Smith BJ. 2003. Surface change and decay of sandstone samples exposed to a polluted urban atmosphere over a six-year period: Belfast, Northern Ireland. *Build Environ* 38, 1205-1216.
- Unterwurzacher M, Mirwald PW. 2008. Initial stages of carbonate weathering: climate chamber studies under realistic pollution conditions. *Environ Geol* 56, 507-519.
- Urosevic M. 2011. Physico-chemical decay of carbonate stones: the role of atmospheric aerosols and dissolution processes. Tesis doctoral, Universidad de Granada, 345 pp.

Urosevic M, Sebastián-Pardo E, Cardell C. 2010. Rough and polished travertine building stone decay evaluated by a marine aerosol ageing test. *Constr Build Mater* 24, 1439-1448.

Urosevic M, Sebastián E, Cardell C. 2013. An experimental study on the influence of surface finishing on the weathering of a building low-porous limestone in coastal environments. *Eng Geol* 154, 131-141.

Vásárhely B, Ván P. 2006. Influence of water content on the strength of rock. *Eng Geol* 84, 70-74.

Vasconcelos G, Lourenço PB. 2009. Experimental characterization of stone masonry in shear and compression. *Constr Build Mater* 23, 3337-3345.

Vázquez MA, Galán E, Guerrero MA, Ortiz P. 2011. Digital image processing of weathering stone caused by efflorescences: A tool for mapping and evaluation of stone decay. *Contr Build Mat* 25, 1603-1611.

Vázquez P, Alonso J, Carrizo L, Molina E, Cultrone G, Blanco M and Zamora I. 2013. Evaluation of the petrophysical properties of sedimentary buildings stones in order to establish quality criteria *Constr Build Mater* 41, 868-878.

Vergès-Belmin V (ed.). 2008. *Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns = Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre*. English-French ed. *Monuments & Sites 15*. Paris: ICOMOS (International Council on Monuments and Sites) and ISCS (International Scientific Committee for Stone).

Villaverde V, Cardona J, Martínez-Valle R. 2009. Cave Meravelles rock art. Characterisation of pre-magdalenian rock art in the Mediterranean facade of the Iberian Peninsula. *L'Anthropologie* 113, 762-793.

VVAA. 2013. Diagnóstico sobre la situación del sector minero andaluz y sus tendencias como base de apoyo a la redacción de la estrategia minera de Andalucía 2014-2020. *Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía*, 142 pp.

VVAA. 2014. *Estrategia minera de Andalucía (2014-2020)*. *Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía*, 15 pp.

Weijermars R. 1999. Geology and tectonics of the Betic Zone, SE Spain. *Earth-Sci Rev* 31, 153-184, 189-236.

Weiss G. 1992. Die Eis- und Salzkristallisation im Porenraum von Sandsteinen und ihre Auswirkungen auf das Gefüge unter besonderer Berücksichtigung gesteinspezifischer Parameter. *Münchner Geowiss Abh B* 9, Verlag Dr. Friedrich Pfeil, Munich.

Zanardini E, Abbruscato P, Ghedini N, Realini M, Sorlini C. 2000. Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. *Int Biodeter Biodegr* 45, 35-42.

Zhang H, Liu Q, Liu T, Zhang B. 2013. The preservation damage of hydrophobic polymer coating materials conservation of stone relics. *Prog Org Coat* 76, 1127-1134.



Segunda
parte

MATERIALES Y METODOLOGÍA

CAPÍTULO II
MATERIALES

MATERIALES

Los materiales seleccionados son todas rocas sedimentarias, tres de ellas tienen composición carbonatada (dos calcarenitas y un travertino) y una de composición silicatada (arenisca). Proceden de la Comunidad Autónoma de Andalucía y se comercializan con los siguientes nombres: Calcarenita de Santa Pudía, Travertino Amarillo, Arenisca Ronda y Molinaza Roja.

II.1. Criterios de selección

En el ámbito de la piedra natural existe una gran variedad de rocas ornamentales (Rock Máquina, 2013). Muchas de estas rocas son o han sido ampliamente utilizadas en construcción o que al presentar determinadas propiedades petrofísicas, les ha permitido que hayan sido más estudiadas. Estos estudios aportan una información más o menos detallada de las propiedades intrínsecas de esas rocas, lo que conlleva una puesta de valor económico mayor respecto a aquellas variedades que no se han estudiado. En este sentido, conocer las características petrofísicas y físico-mecánicas de la piedra natural que se pone a la venta podría ayudar a establecer bajo qué criterios debería usarse y minimizar así los posibles problemas que la roca pudiera sufrir una vez puesta en obra.

En esta Tesis se quiere ofrecer una información detallada de cuatro variedades de piedra natural para informar sobre la calidad del producto de cara a su venta. Tres de las cuatro variedades (Calcarenita de Santa Pudía, Arenisca Ronda y Molinaza Roja) se extraen desde hace al menos cinco siglos y han sido utilizadas en la edificación y ornamentación de los monumentos de nuestro Patrimonio Arquitectónico. En esos casos es importante poder ofrecer respuestas más concretas cuando son necesarias las intervenciones de conservación y/o reposición del material original. Por otra parte, la explotación del Travertino Amarillo es más reciente y por tanto su uso en edificios históricos es nulo, aunque sí se ha utilizado en la edificación moderna. A pesar de ello, se ha elegido esta variedad de piedra porque la cantera que

suministraba el travertino que tradicionalmente se utilizó en los monumentos y edificios de la ciudad de Granada, el travertino de Alfacar, desde hace algunos decenios se encuentra agotada. El Travertino Amarillo podría ser una alternativa para la reposición del material original.

Un criterio más para la elección de estos cuatro materiales es que todos ellos son rocas sedimentarias porosas y muestran acabados superficiales más o menos rugosos, que influyen en su comportamiento frente a los procesos de alteración. Por tanto, además de atender a su composición mineral, textura y características del sistema poroso, dentro de cada tipo rocoso se han aplicado distintos acabados superficiales (propios de taller/fábrica) para realizar la caracterización petrofísica tanto de la roca en bloque como de sus parámetros superficiales.

Las empresas que han proporcionado el material que se estudiarán en esta Tesis son:

- Áridos Los Linos SL (Padul, Granada): Calcarenita de Santa Pudia
- Travertino Amarillo Oro SL (Albox, Almería): Travertino Amarillo
- Mármoles Aguilera SL (Los Corrales, Sevilla): Arenisca Ronda
- Talleres José Madueño Ruíz SL (Montoro, Córdoba): Molinaza Roja

11.2. Preparación de las probetas

Las probetas se han obtenido a partir de losetas de mayor tamaño cortadas en la fábrica/taller de origen. A cada variedad de piedra se le ha aplicado en fábrica distintos acabados superficiales. Estos acabados han sido al "corte de sierra (S)", "apomazado (P)" y "abujardado (J)".

Las losetas originales se cortaron en laboratorio con un tamaño adecuado en función del ensayo que se iba a llevar a cabo y que se pueden resumir en los siguientes tamaños:

- probetas de 80 × 80 × 20 mm. Preparadas para estar expuestas a la intemperie. Este tamaño ha permitido valorar los cambios de peso y color

producidos, así como efectuar algunos de los ensayos hídricos en relación al acabado superficial;

- probetas de $40 \times 40 \times 20$ mm y $40 \times 40 \times 10$ mm. Se han utilizado principalmente para llevar a cabo ensayos hídricos, de durabilidad en presencia de SO_2 y para las medidas de resistencia al drilling, color y rugosidad de la superficie.

- probetas de $50 \times 50 \times 50$ mm. Con estas probetas se han realizado los demás ensayos de envejecimiento, los de resistencia mecánica y la medición de ultrasonidos.

- probetas de $10 \times 10 \times 10$ mm. Este tamaño ha sido elegido especialmente para llevar a cabo los estudios de microscopía electrónica de barrido, las propiedades térmicas y la caracterización del sistema poroso mediante porosimetría por inyección de mercurio.

- probetas con tamaño especial. En este grupo se engloban aquellas probetas donde el ensayo requería de tamaños diferentes a los anteriormente citados. Entre ellos destacar las probetas utilizadas en ensayos de flexión, deslizamiento y desgaste.

La elección de estos materiales se debe fundamentalmente a que han sido y son materiales ampliamente utilizados en el Patrimonio Arquitectónico Andaluz y en edificios de nueva construcción y que, a pesar de ello, exceptuando en parte la Calcarenita de Santa Pudia, no han sido estudiados detalladamente desde el punto de vista técnico y analítico. Además, tratándose de piedra natural, la heterogeneidad que tienen puede ser en algunos casos importante. Asimismo, además de su uso pasado y reciente en construcción, se han tenido en cuenta otros criterios a la hora de elegirlos, especialmente en las variedades carbonatadas. En este sentido, en el litotipo de Santa Pudia se comercializan en tres variedades en función de su color. La variedad más blanca y sucesivamente la amarilla, son las más vendidas; mientras que la de color rojo se vende únicamente en forma de losetas de tamaño ladrillo como elemento para chimeneas. Para esta Tesis se ha seleccionado la variedad más blanca ya que ha sido la más utilizada y es la que mayor volumen de ventas tiene en la actualidad. En el caso del Travertino Amarillo, dependiendo del tipo de corte que se aplique respecto a la orientación del bandeo del material, paralelo o perpendicular a dicho bandeo, se comercializa como Travertino Amarillo Oro y Travertino Amarillo, respectivamente. Para esta Tesis se han estudiado las dos

variedades, debido a que la discriminación comercial solo se debe a la orientación del corte. No obstante, en aquellos ensayos en los que se ha tenido en cuenta el acabado superficial, se han llevado a cabo sobre probetas denominadas comercialmente "Travertino Amarillo Oro". En la Arenisca Ronda se ha seleccionado la variedad con tamaño de grano pequeño que es la que se utiliza tanto para la elaboración de sillares como para elementos de labra. Por último, en el caso de la Molinaza Roja no existen diferencias macroscópicas importantes en cuanto a textura o color que le permita comercializarla en dos o más variedades.

II.3. Descripción macroscópica de los materiales

II.3.a. Rocas carbonatadas

Calcarenita de Santa Pudia

La Calcarenita de Santa Pudia (SP) es una arenisca calcárea compuesta fundamentalmente por bioclastos carbonatados de origen variado como algas rojas, briozoos, equinodermos, serpúlidos y bivalvos, principalmente (fig. II-1). El tamaño de estos bioclastos suele ser inferior a 0,5 cm, aunque algunos pueden llegar a medir más de 2 cm. No se aprecia ninguna estructura sedimentaria ni orientación preferente de los clastos que están poco cementados. Además de los bioclastos existen fragmentos de cuarzo, esquisto y mármol que proceden de los materiales de las Zonas Internas de los relieves colindantes de las Cordilleras Béticas, aunque se encuentran en muy baja concentración (Rodríguez Navarro, 1994). El color de la calcarenita varía de blanco a amarillento, aunque a veces se llegan a tener pequeñas zonas de tonalidades rojizas debido a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro (fig. II-1. b). Los poros son muy abundantes y con tamaños variables. Este litotipo también se conoce como piedra franca (Sebastián et al., 1990). Es una roca que no admite pulimento pero si otros acabados más rugosos como el abujardado o el envejecido.

Debido a que es una roca ornamental muy fácil de trabajar, se encuentra en muchos edificios históricos en la ciudad de Granada. Algunos ejemplos emblemáticos son la Catedral de la Encarnación, el Hospital Real, el Hospital de San Juan de Dios, el Monasterio de San Jerónimo, la Capilla Real, la Real Chancillería y el Palacio de Carlos V en la Alhambra.

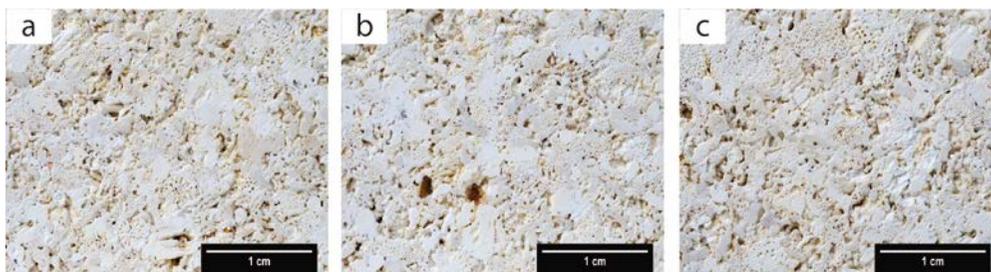


Figura II-1. Aspecto general de la Calcarenita de Santa Pudia (Escúzar, Granada).

Travertino Amarillo

El Travertino Amarillo (TA) es una roca de color claro, que varía desde crema a blanquecino y de aspecto masivo o bandeado según el tipo de corte (fig. II-2). Posee poros grandes y abundantes. Dependiendo del tipo de corte del material (paralelo o perpendicular al bandeo), se comercializa como Travertino Amarillo Oro y Travertino Amarillo, respectivamente. Independientemente del corte realizado, se puede apreciar como las capas de colores más claros poseen elevada porosidad y poros de mayor tamaño (incluso de tamaño centimétrico) respecto a las bandas de color crema que son más masivas y menos porosas. Las “bandas” marrones que definen la estructura travertínica están compuestas por óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso, goethita con hábito botroidal y, en menor cantidad, hausmannita, hematites y óxidos de hierro y titanio (García del Cura et al., 2007). En algunos casos, se puede observar la presencia de extraclastos, compuestos fundamentalmente por esquistos y cuarcitas. Los acabados que se le pueden aplicar son múltiples y, de entre las cuatro variedades seleccionadas en esta Tesis, es la única que se puede pulimentar y darle brillo.

El travertino que se ha utilizado como material de construcción en la ciudad de Granada ha sido el extraído en la cantera de Alfacar, actualmente agotada. Entre los edificios granadinos en los que se ha usado, destacar la iglesia de San Justo y Pastor, El Hospital Real, la iglesia de Santa Ana y San Gil, la casa familiar de Mariana Pineda y en el monasterio de la Concepción.



Figura II-2. Aspecto general del Travertino Amarillo (Albox, Almería).

Arenisca Ronda

La Arenisca Ronda (AR) es una calcarenita de tono rosado, de grano medio y fino y tamaño de 1-2 mm, de entre los cuales algunos clastos se corresponden con fragmentos de esqueletos de organismos. La morfología de los clastos tiende a ser de esférica a elíptica (fig. II-3. a). Asimismo se han observado interclastos de lodo. En algunas ocasiones se puede observar a simple vista la existencia de una orientación preferente de los clastos que da lugar a una textura tenuemente laminada (fig. II-3. b). Por último, se han identificado zonas con distinto tamaño de clasto debido a cambios en el medio sedimentario originario (fig. II-3. c). Al igual que el resto de rocas, excepto TA, no adquiere brillo mediante pulimento, siendo los acabados comercializados los de corte de sierra y abujardado, principalmente.

Es frecuente su uso en la arquitectura de la ciudad de Ronda tanto en los edificios históricos así como de nueva construcción, ya sea en edificios propiamente dicho o en elementos decorativos urbanos. Entre los ejemplos más representativos de esa ciudad se pueden mencionar el Nuevo Puente, las murallas islámicas, las iglesias del Padre Jesús, de Santa Catalina y del Espíritu Santo, el ayuntamiento, la plaza de toros y en varios palacios como el de los Marqueses de Moctezuma y el del Marqués de Salvatierra.

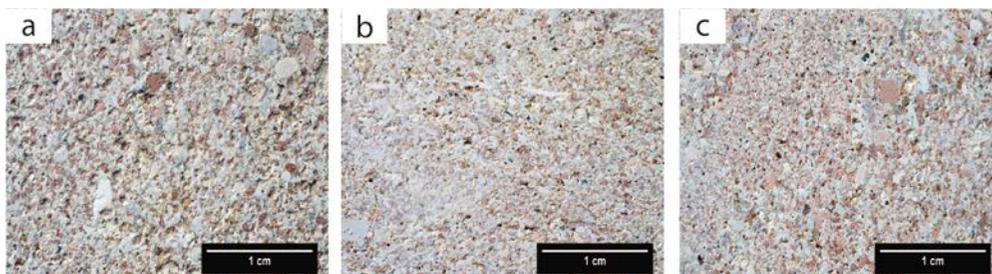


Figura II-3. Astecto general de la Arenisca Ronda (Ronda, Málaga).

11.3.b. Roca siliciclástica

Molinaza Roja

Con el nombre de Molinaza Roja se define una arenisca con un tamaño de clasto que varía de fino a muy fino (fig. II-4). Estos son siempre inferiores al milímetro pero con un tamaño bastante homogéneo. Posee una fuerte laminación de color rojizo-violáceo, que se debe a la alternancia de láminas ricas en óxidos e hidróxidos de hierro (Clementson et al., 2009). La porosidad no se puede apreciar a simple vista. Respecto a los acabados superficiales, se le confiere el aserrado, apomazado, abujardado y envejecido.

El nombre de este material es un localismo y el término proviene por su utilización como piedra de moler, es decir, por su función abrasiva (Clementson, 2012). Este material ha sido utilizado para la construcción de edificios históricos de Montoro como, por ejemplo, en el Puente de las Dornajas, las iglesias de San Bartolomé, de Santiago y de San Juan de Letrán, el Hospital de Jesús Nazareno, el ayuntamiento, la plaza de toros y como pavimento de algunas plazas públicas. También ha sido usada en la construcción de la iglesia de Nuestra Señora de la Asunción en Bujalance (Córdoba).

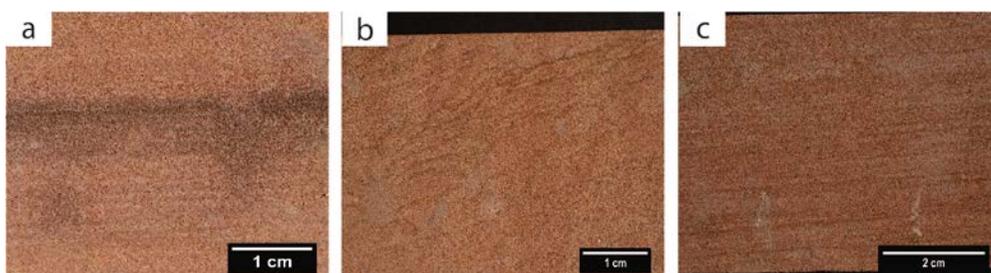


Figura II-4. Aspecto general de la Molinaza Roja (Montoro, Córdoba).

II.4. Contexto geológico y descripción de las canteras

Las cuatro variedades de roca se extraen de canteras ubicadas en la Comunidad Autónoma de Andalucía. En la figura II-5 se ha señalado la localización geográfica de cada una de ellas.



Figura II-5. Localización geográfica de las canteras. Leyenda: A, Almería; C, Córdoba; G, Granada; M, Málaga; AR, cantera de Ronda; MR, cantera de Montoro; SP, cantera de Escúzar; TA, cantera de Albox.

Calcarenita de Santa Pudia

Las canteras de la Calcarenita de Santa Pudia (SP, fig. II-5) se localizan en el término municipal de Escúzar (Granada), a unos pocos kilómetros al sur del pueblo homónimo (fig. II-6). Existen dos canteras que se encuentran próximas a un cortijo conocido con el nombre de Santa Pudia y que da el nombre a este litotipo. La cantera que está actualmente en explotación se conoce como “Las Parideras”; en cambio, la cantera de la “Escribana” está abandonada, aunque esta fue la cantera histórica que surtió de material a los edificios más emblemáticos de la ciudad de Granada.

Geológicamente, estos materiales pertenecen a una unidad calcarenítica, datada como Tortoniense inferior (Braga et al., 1990). Esta unidad aflora en el borde meridional y oriental de la cuenca neógena de Granada, desarrollada sobre la zona de colisión entre las Zonas Internas y Externas de la Cordillera Bética. Representan zonas de plataforma donde abundan las areniscas calcáreas y calcarenitas, fundamentalmente bioclásticas, con estructuras de tipo on-lap sobre los materiales metamórficos de las Zonas Internas por una transgresión en el Tortoniense (Rodríguez Navarro, 1994). El depósito de estos sedimentos ocurrió en zonas costeras donde actuaron diferentes procesos de resedimentación que fijaron algunas propiedades del material. La presencia de arcillas de tipo esmectitas y la aparición de grandes poros nos revela una baja compactación del material y ponen de manifiesto la baja actuación de los procesos de diagénesis (Rodríguez Navarro, 1994; Fernández y Rodríguez Fernández, 1991).

Esta roca en corte fresco es de color blanco, con la salvedad de ciertas zonas ricas en oxihidróxidos de hierro que generan una tendencia hacia colores amarillos y rojos (fig. II-7. a). Los materiales de la cobertera de esta cantera presentan fuerte alteración, dando lugar a materiales arcillosos que suelen penetrar en el macizo debido a la karstificación (fig. II-7. b). En estas zonas de fuerte alteración se pueden llegar a concentrar importantes cantidades de oxihidróxidos de hierro de origen secundario (fig. II-7. c) que también provocan la coloración de la roca. En el frente de cantera se pueden observar variaciones laterales del tamaño de grano así como una disposición en capas ligeramente marcadas con un buzamiento de aproximadamente 20° N-NNE. A la base de estos materiales se observa una importante discordancia que actúa como nivel a partir del cual el material es explotado (fig. II-7. d).

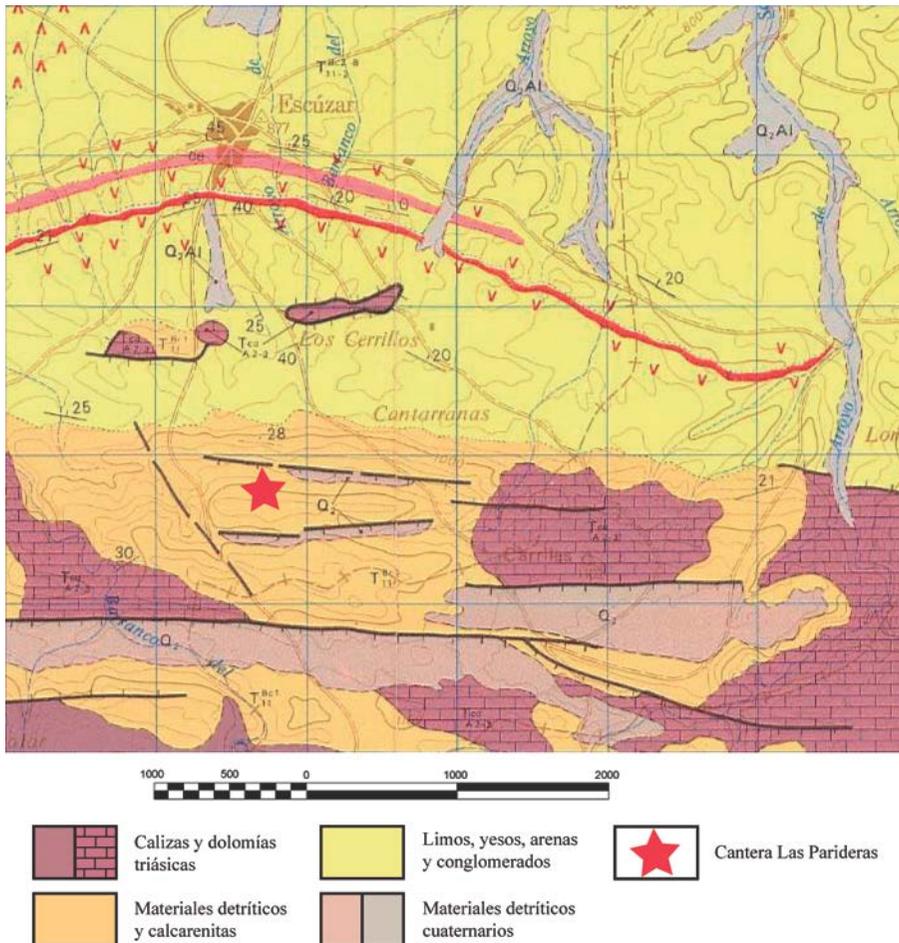


Figura II-6. Marco geológico de la zona donde se localiza la cantera de la Calcarenita de Santa Pudía (modificado de González Donoso et al., 1980)

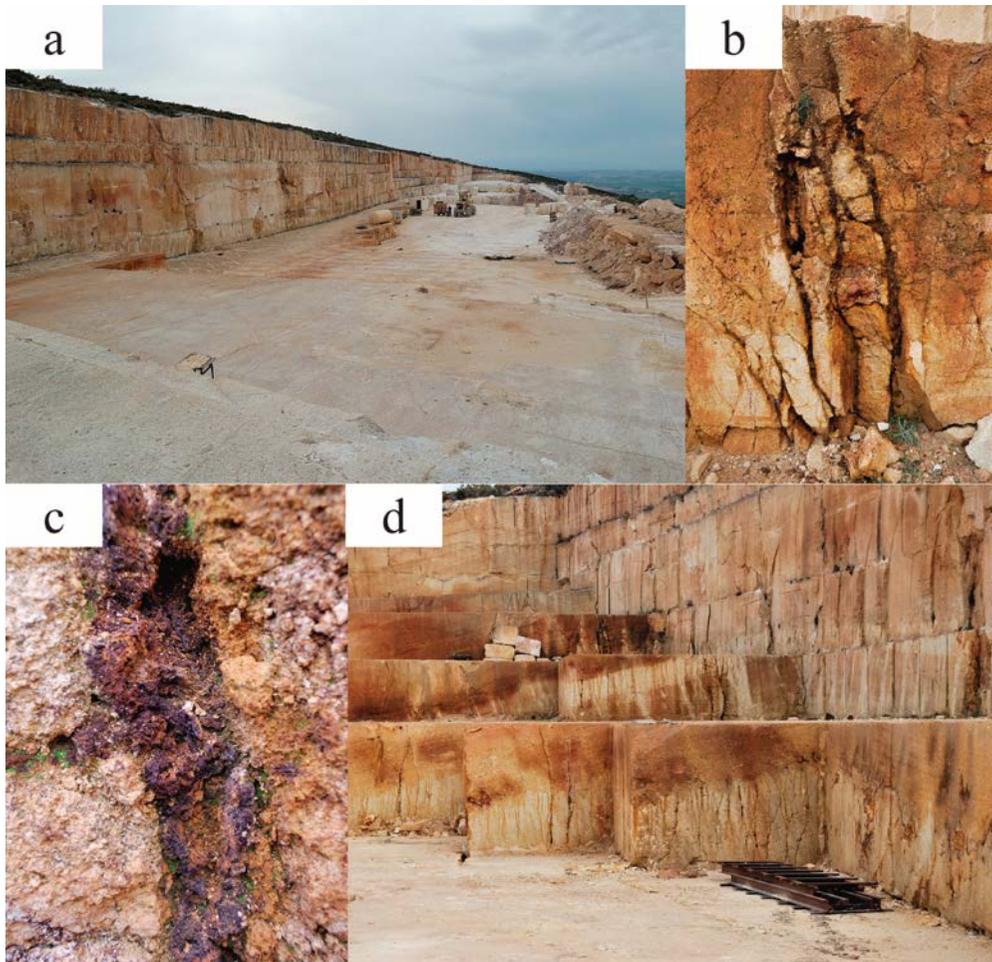


Figura II-7. Fotografías tomadas en la cantera "Las Parideras". Leyenda: a, aspecto general del frente de cantera; b, detalle de una zona de fuerte alteración y fracturación de la calcarenita; c, detalle del depósito secundario de material arcilloso y de oxihidróxidos de hierro; d, detalle del buzamiento hacia el norte y discontinuidad a la base de estos materiales.

Travertino Amarillo

La cantera del Travertino Amarillo (TA, fig. II-5) se encuentra en las proximidades del cortijo de Los Marcelinos (fig. II-8), al norte de Albox (Almería). Estos travertinos constituyen un extenso conjunto de materiales pleistocenos que se extiende al norte de la depresión de Albox, en el ámbito geológico Bético Interno. Constituyen una alineación de masas travertínicas de dirección ONO-ESE bruscamente interrumpidas en sus confines occidentales y orientales y están relacionadas con paleosurgencias asociadas a fallas. Geomorfológicamente, los travertinos de Albox se sitúan por encima de varias generaciones de glaciares detríticos pleistocenos encostrados, afectados por procesos tectónicos recientes, relacionados con la falla de Alhama-Albox. Estos materiales coronan un conjunto de relieves aluviales invertidos y se han formado en varias etapas, según datos de edades absolutas (García del Cura et al., 2007).

El trabajo de campo ha permitido observar que estos materiales están restringidos a afloramientos concretos asociados a las distintas paleosurgencias. En el frente de cantera se puede observar la característica textura bandeada de este material, llegando en algunos puntos a sufrir pequeñas deformaciones del bandeo (fig. II-9. a). Los procesos de karstificación son comunes y los huecos se encuentran parcial o totalmente rellenos por material arcilloso y en muchos casos, también con oxihidróxidos de hierro y manganeso (fig. II-9. a, b). También son muy comunes pequeños lentejones de material conglomerático que se acuñan rápidamente con espesores que no superan los 10-20 cm (fig. II-9. c, d). Estos lentejones son pequeños aportes de derrubios a la zona encharcada. En las zonas proximales a la paleosurgencia se puede observar la discordancia de estos cuerpos travertínicos sobre los materiales aluviales de pie de monte precedentes (fig. II-9. e).

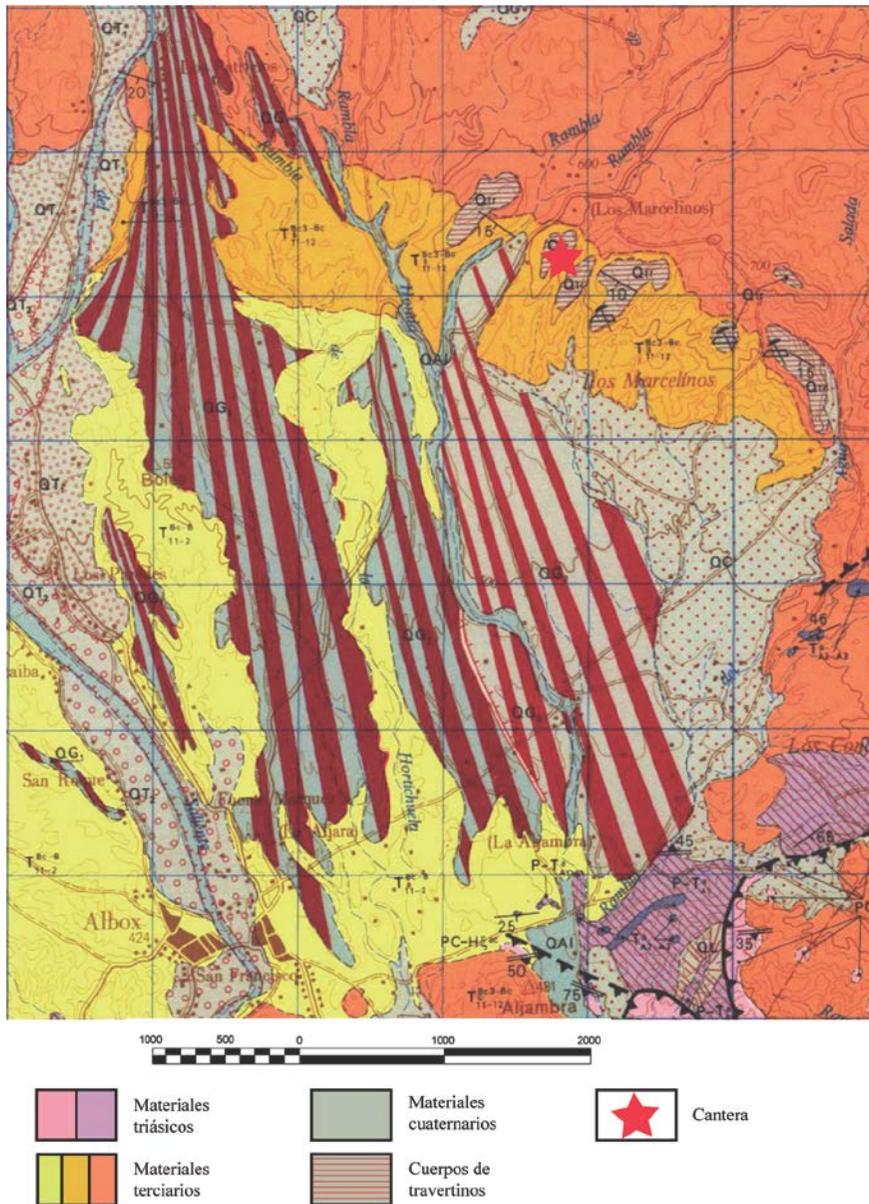


Figura II-8. Marco geológico de la zona donde se localiza la cantera del Travertino Amarillo (modificado de Voermans et al., 1972).

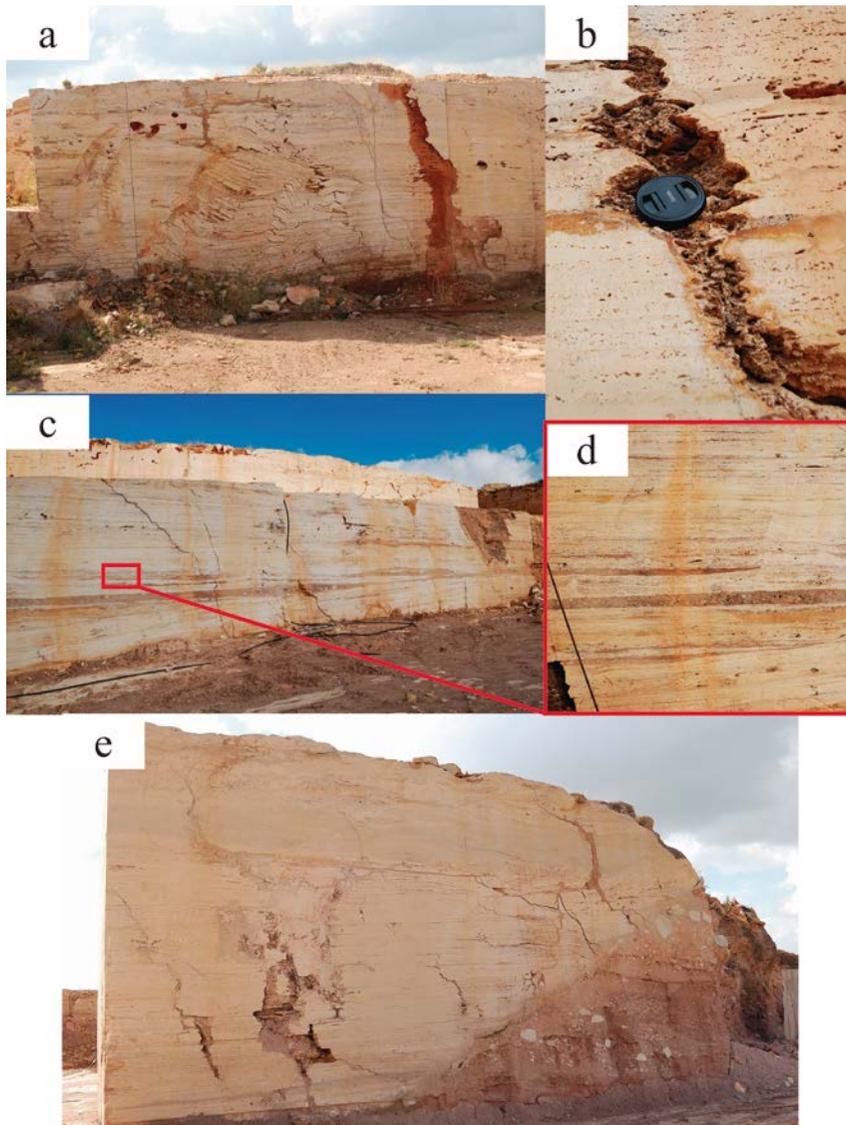


Figura II-9. Fotografías tomadas en la cantera del Travertino Amarillo. Leyenda: a, visual general del frente de cantera con zonas deformadas y karstificadas; b, detalle de una zona de karstificación con material arcilloso y oxihidróxidos de hierro; c, lentejones de material detrítico con acuñamiento lateral; d, detalle de los lentejones rellenos con material detrítico; e, detalle de la discordancia basal de uno de los cuerpos travertínicos.

Arenisca Ronda

La Arenisca Ronda se extrae en canteras (AR, fig. II-5) próximas a la ciudad de Ronda (Málaga), a unos 7 km hacia el ENE (fig. II-10). El contexto geológico asociado a esta roca es el relleno de una de las cuencas Neógenas Postorogénicas de la Cordillera Bética, la Cuenca de Ronda (Vera et al., 2004). La Cuenca de Ronda es una de las cuencas de piggyback más extensas de las Béticas Occidentales. Se localiza sobre las Unidades Subbéticas noroccidentales, el Complejo Caótico Subbético y las Unidades de Flysh (Viseras et al., 2004, Ruíz-Constán et al., 2008). El relleno sedimentario es de edad Mioceno Final y según Serrano (1979) y Rodríguez-Fernández (1982), está dividido en cuatro formaciones diferentes. Desde abajo hacia arriba, la serie está formada por a) Formación Gastor, de edad Tortoniense y compuesta por limos, arenas y conglomerados depositados de forma discordante sobre el basamento Triásico en el borde noroeste de la cuenca; b) Formación Tajo, depositada discordantemente sobre las Unidades de Flysch y compuesta por conglomerados heterogéneos de edad pre Tortoniense Final con clastos procedentes de las Unidades de Flysch y Subbéticas localizadas al sureste; c) Formación de la Mina, que aflora en la mitad oeste de la cuenca y está compuesta por margas y limos arenosos de edad Tortoniense Inicial-Mesiniense Final depositados de forma concordante sobre la Formación Gastor; d) Formación Setenil, que se localiza en la parte superior de la columna y su edad comprende materiales desde el Tortoniense Final hasta el Mesiniense Final, aflorando en la mayor parte de la cuenca. Esta formación fue dividida en 2 miembros por Rodríguez-Fernández (1982), el Miembro Calizo y el Miembro Calcarenítico, en el cual se encuentra la variedad explotada.

Las observaciones que se han podido realizar sobre el frente de cantera han sido muy interesantes, incluso desde el punto de vista tectono-sedimentario. Una vista en general de la cantera (fig. II-11. a) permite apreciar que el tamaño de clasto aumenta hacia el techo de la formación; de hecho, hacia el techo se aprecia una discordancia erosiva (marcada con una línea roja en la figura II-11. a, b, c). Los materiales que quedan por encima de esta discordancia, se caracterizan por ser un conglomerado con bloques de tamaño que varía entre 10 cm hasta más de 1 m de diámetro (fig. II-11. b) procedentes de los materiales jurásicos próximos a la cantera (fig. II-10). Los materiales por debajo de la discordancia son los que actualmente se explotan. En estos materiales se observan varias estructuras sedimentarias con laminación cruzada (fig. II-11. d) así como familias de fallas de pequeño tamaño asociadas al

contexto tectónico general. La acción tectónica ha sido tanto sinsedimentaria (fig. II-11. e) como postsedimentaria (fig. II-11. f). Además, parece que estos movimientos solo han afectado a los materiales que quedan por debajo de la discordancia. Por ello, esta discordancia pudo marcar la ruptura de la sedimentación estrictamente marina a una mixta, o incluso continental, entre la cual ocurrió un período de fuerte karstificación (fig. II-11. a, b, c, f).

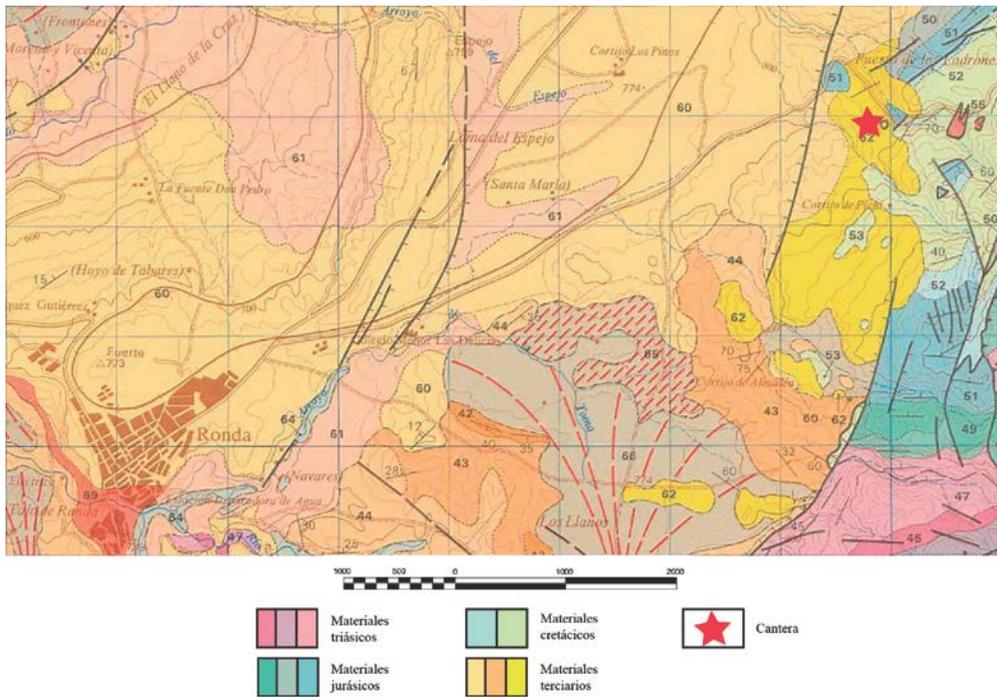


Figura II-10. Marco geológico de la zona donde se localiza la cantera de la Arenisca Ronda (modificado de del Olmo Sanz et al., 1981).

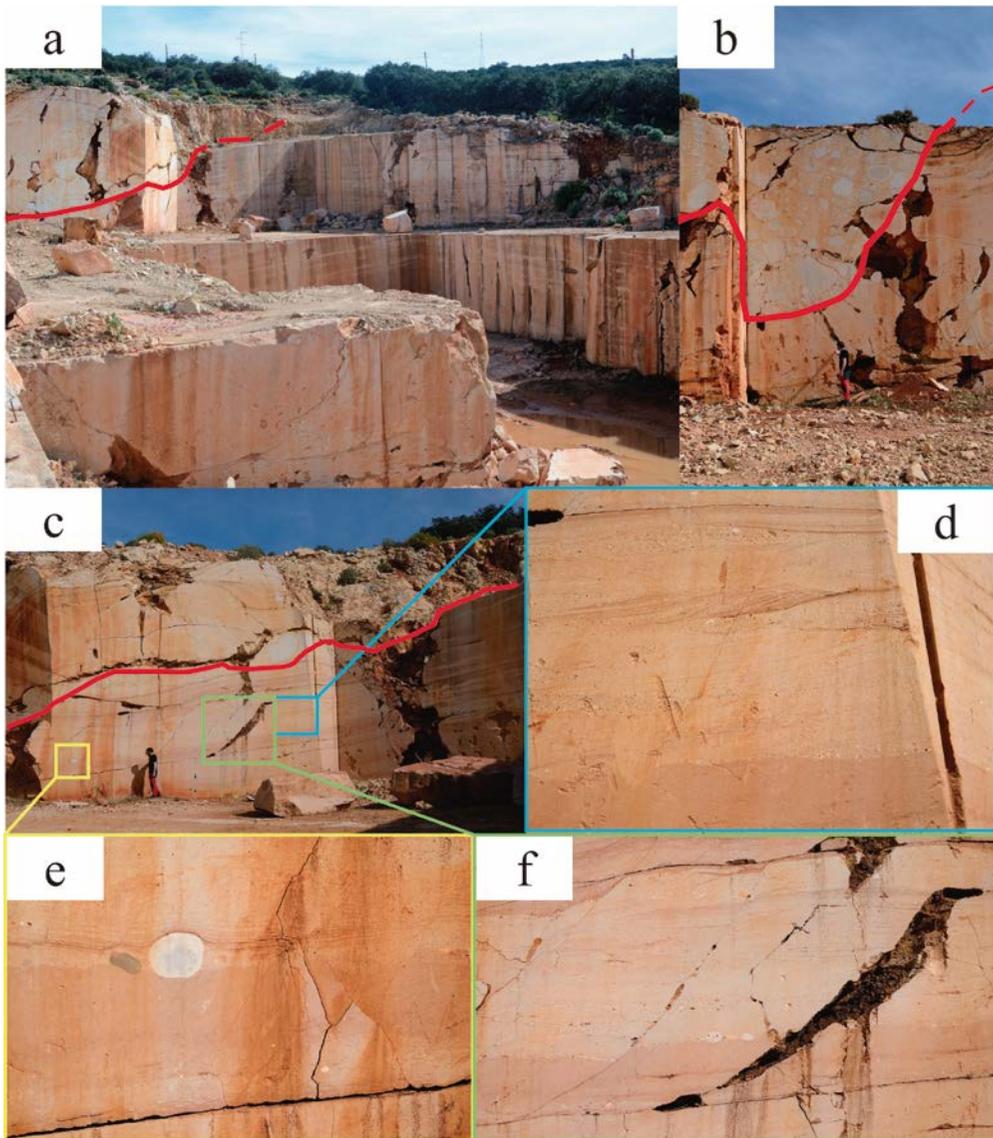


Figura II-11. Fotografías tomadas en la cantera de la Arenisca Ronda. Leyenda: a, vista general del frente de cantera; b, detalle de la discordancia erosiva y de la karstificación en los materiales estudiados; c, zona con abundantes estructuras sedimentarias (d y e) y fallas (f) sin- y postsedimentarias.

Molinaza Roja

La Molinaza Roja se explota en Montoro (Córdoba) en un frente de cantera que está aproximadamente a 10 km al oeste de la ciudad homónima (MR, fig. II-5), aunque la explotación de este material se realiza entre las ciudades de Montoro y Adamúz. Esta arenisca se depositó en un medio continental, en ambientes sedimentarios fluviales y aluviales durante el Buntsandstein y que están asociados a las facies de Capas Rojas (Gibbson y Moreno, 2002) (fig. II-12). Según Clementson (2012) la columna estratigráfica en la zona de Montoro estaría formada por materiales triásicos apoyados de manera discordante sobre materiales Paleozoicos de la Meseta (Fernández y Gil, 1989). La sucesión estaría compuesta por conglomerados de cantos bien redondeados de entre 1 y 30 cm con una matriz arenosa-limosa en la base y con una potencia variable entre 8 y 48 m; un nivel intermedio de calizas dolomitizadas de 2 m de potencia; y coronando la serie, los niveles de arenisca, alternando estratos con granulometría arcillosa y arenosa. De hecho, las capas compuestas por arcosas son las que poseen mayor calidad técnica frente a las capas de grauvacas para su uso como material de construcción (Clementson et al., 2007).

En los cuerpos arenosos se han localizado diferentes estructuras sedimentarias tales como paleocanales, ripples de corriente y posiblemente eólicos, superficies de hardgrown, y depósitos asociados a debris flows, abanicos y llanuras de inundación, entre otros (Clementson, 2012). A nivel de afloramiento (fig. II-13. a) se puede observar que el frente es de reducido tamaño, en comparación con otros. La potencia de los estratos de arenisca varía entre los 30 cm y casi 2 metros (fig. II-13. b, c), donde en algunas zonas se ha observado la alternancia entre los estratos de arenisca y arcillo-limosos (fig. II-13. c). En el caso de los estratos arcillo-limosos, se han registrado con una potencia media aparente de 50 cm, llegando en algunos puntos a superar los 4 m. En algunos cortes del frente se han podido reconocer distintas estructuras sedimentarias, como laminaciones cruzadas, en artesa y rectilíneas (fig. II-13. d). Además, es muy común observar zonas superficiales ricas en óxidos de color ocre (limonita), procedente de la alteración de los óxidos de hierro contenidos en el seno de la roca. Estas texturas laminadas tan marcadas dan lugar a la erosión en capas (fig. II-13. e) así como a la aparición de los oxihidróxidos de hierro concentrados tanto en lechos como en nódulos (fig. II-13. f).

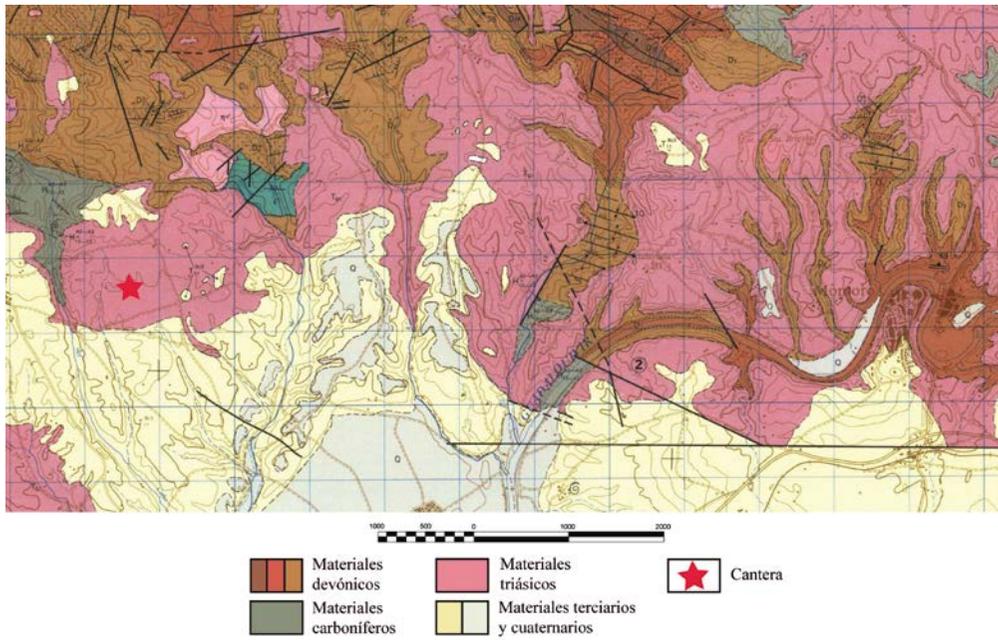


Figura II-12. Marco geológico de la zona donde se localiza la cantera de la Molinaza Roja (modificado de Armengot de Pedro et al., 1972).

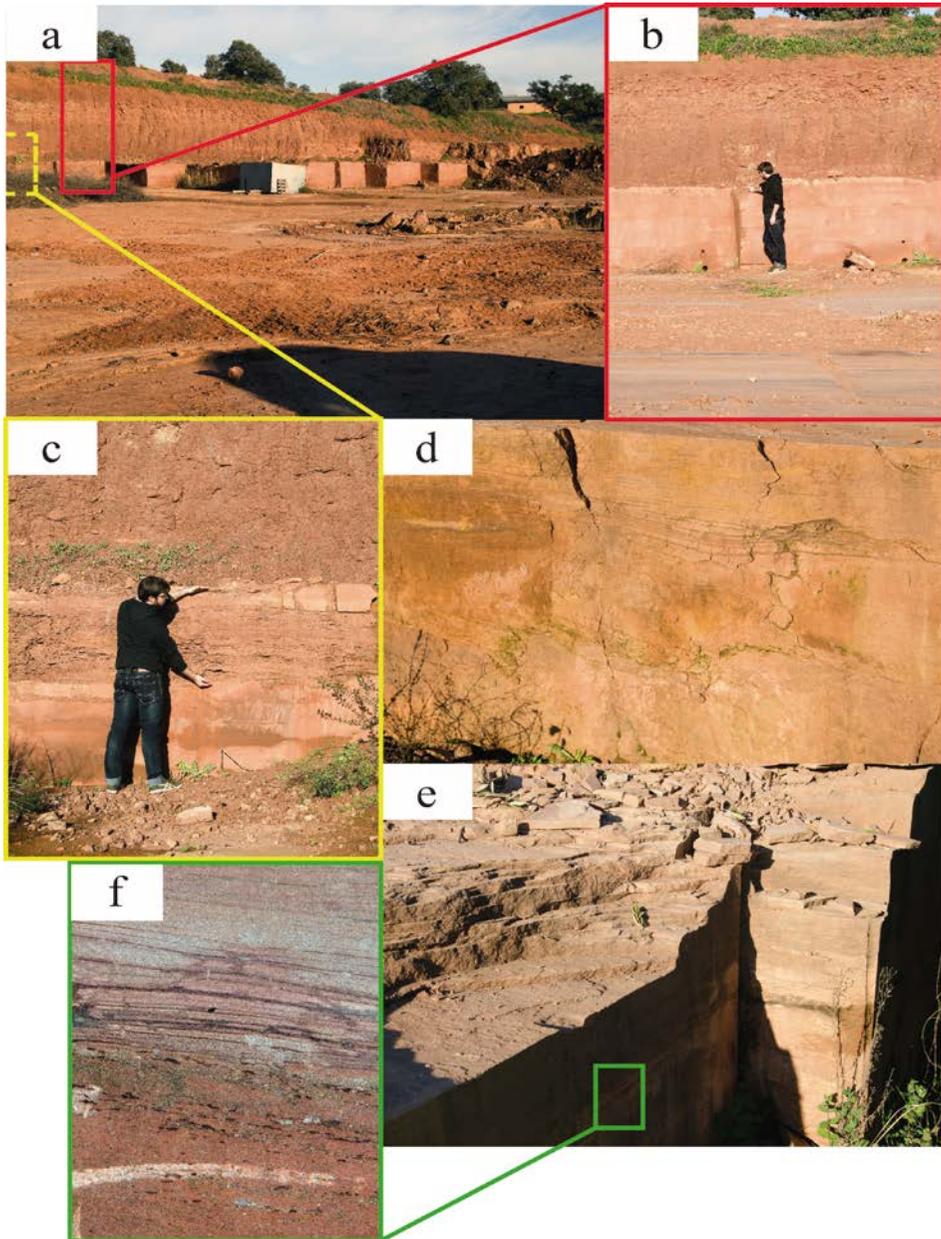


Figura II-13. Fotografías tomadas en la cantera de la Molinaza Roja. Leyenda: a, vista general del frente de cantera; b, detalle de un estrato de arenisca con una potencia estimada entre 1,5 y 2 m; c, alternancia entre estratos de arenisca y arcillo-limoso de distinta potencia; d, detalle de estructuras sedimentarias; e, aspecto escalonado de la arenisca debido a la laminación; f, detalle con marcado contraste para resaltar la abundancia de óxidos concentrados en capas así como en nódulos de pequeño tamaño.

II.5. Bibliografía

Armengot de Pedro J, Moreno de Castro E, Pérez Domínguez H, Castelló Montori R, Ramírez Copeiro J. 1972. Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja 903 Montoro. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

Braga JC, Martín JM, Alcalá B. 1990. Coral reefs in coarse-terrigenous sedimentary environments (Upper Tortonian, Granada Basin, Southern Spain). *Sediment Geol* 66, 135-150.

Clementson Lope JA, Montealegre Contreras L, Barrios Neira J. 2007. Tipología de alteraciones en la arenisca roja de Montoro. *Macla* 7, 86.

Clementson Lope JA, Barrios Neira J, Montealegre Contreras L. 2009. Determinación de la mineralogía, composición química y textura del material pétreo empleado en los monumentos de Montoro (Córdoba). *Macla* 11, 59-60.

Clementson Lope JA. 2012. Caracterización de las propiedades de la arenisca de Montoro, sus alteraciones y su aplicabilidad para la construcción. Tesis doctoral, Universidad de Córdoba, 332 pp.

del Olmo Sanz A, Moreno Serrano F, Campos Fernández J, Estévez A, García-Dueñas V, García-Rossell L, Martín Algarra A, Orozco A, Sanz de Galdeano C. 1981. Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja 1051 Ronda. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

Fernández J, Gil A. 1989. Interpretación sedimentaria de los materiales triásicos de facies Buntsandstein en las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas y en la Cobertera Tabular de las Meseta. España. *Rev Soc Geol* 2, 113-124.

Fernández J, Rodríguez-Fernández J. 1991. Facies evolution of nearshore clastic deposits during the Tortonian Transgression-Granada Basin, Betic Cordilleras, Spain. *Sediment Geol* 71, 559-566.

García del Cura MA, La Iglesia A, Benavente D, Bernabéu A, González Martín JA. 2007. Mineralogía de los travertinos pleistocenos de Albox (Almería), importante recurso de materia prima de rocas ornamentales. *Macla* 7, 89.

Gibbon W, Moreno T. (Eds). 2002. The Geology of Spain. The Geological Society, London.

González Donoso JM, Gallego JA, Sanz de Galdeano C. 1980. Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja 1026 Padul. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

Rock Máquina, 2013. Natural Stone in the World. Reed Business Information, Bilbao.

Rodríguez-Fernández J. 1982. El Mioceno del sector central de las Cordilleras Béticas. Tesis doctoral, Universidad de Granada, 224 pp.

Rodríguez Navarro C. 1994. Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 312 pp.

Ruíz-Constán A, Galindo-Zaldívar J, Pedrera A, Sanz de Galdeano C. 2008. Gravity anomalies and orthogonal box fold development on heterogeneous basement in the Neogene Ronda Depression Western Betic Cordillera. *J Geodyn*47, 210-217.

Sebastián E, Rodríguez-Gordillo J, Soriano J, Velilla N. 1990. Estudio de los materiales, procesos de alteración y propuestas restauradoras en el Patio de la Capilla (Hospital Real de Granada, España). *Ingeniería Civil* 73, 118-126.

Serrano F.1979. Los foraminíferos planctónicos del Mioceno superior de la cuenca de Ronda y su comparación con los de otras áreas de las Cordilleras Béticas. Tesis doctoral, Universidad de Málaga, 272 pp.

Vera JA, Ancochea E, Barnolas A, Bea F, Calvo JP, Civis J, De Vicente G, Fernández Gianotti J, García Cortés A, Pérez Estaún A, Pujalte V, Rodríguez Fernández LR, Sopena A, Tejero, R. 2004. Geología de España (ed. Vera JA), SGE–IGME, Madrid.

Viseras C, Soria JM, Fernández J. 2002. Cuencas Neógenas Postorogénicas de la Cordillera Bética. En *Geología de España* (ed. Vera JA), SGE–IGME, Madrid, 576-581.

Voermans FM, Simón OJ, Martín García L, Gómez Prieto JA. 1972. Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja 996 Huerca-Overa. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

III.1. Caracterización mineralógica, química y petrográfica

III.1.a. Difracción de rayos X (DRX)

Se trata de una técnica fundamental en la identificación de la composición mineralógica de las muestras a estudiar. Cada roca ha sido molida en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño inferior a 40 μm . Se ha utilizado un difractómetro X'Pert PRO y las condiciones de trabajo han sido las siguientes: radiación de emisión $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), voltaje de 45 kV e intensidad de corriente de 40 mA. El área de estudio ha estado comprendida entre 3° y $60^\circ 2\theta$ y la velocidad de barrido del goniómetro ha sido de $0,01^\circ 2\theta/\text{s}$. Los datos han sido interpretados mediante el programa informático X Powder© (Martín Ramos, 2004).

Además de la muestra total, se ha obtenido la composición mineralógica de la fracción arcilla (menor de 2 μm). Para ello, se colocaron 100 g de muestra parcialmente molida en suspensión dentro de un recipiente con agua desionizada. Posteriormente las muestras se trataron durante varios ciclos para eliminar los carbonatos con ácido acético (CH_3COOH) con una concentración nunca superior a 1 N hasta no visualizar reacción entre el ácido y el carbonato. A continuación se lavaron las muestras durante un número similar de ciclos para asegurar la total eliminación del ácido. Una vez realizada dicha tarea, se procedió a la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 20% en volumen para eliminar la materia orgánica que pudiera estar presente en las muestras. Y de nuevo se procedió a lavar las muestras durante el mismo número de ciclos. Por último, se adicionó hexametáfosfato sódico para separar los agregados de arcilla. Tras este procedimiento, se llevó a cabo la concentración de las arcillas por medio de una centrifugadora Kubota KS-8000. Una vez obtenida la fracción arcilla, se cuantificó el material obtenido mediante pesada y una parte se utilizó para preparar agregados

orientados (AO), colocando una suspensión en portamuestras de vidrio. Se han preparado los siguientes agregados orientados:

- AO: agregado orientado sin tratamiento;
- AO con etilenglicol (EG): agregado orientado solvatado con etilenglicol en estufa a 60 °C durante 48 horas (Bruton, 1955) para poder identificar minerales hinchables (esmectitas y clorita);
- AO con dimetilsulfóxido (DMSO): agregado orientado solvatado con dimetilsulfóxido en estufa a 80 °C durante 72 horas (González García y Sánchez Camazano, 1968) para identificar la caolinita;
- AO calentado a 550 °C: agregado orientado calentado a 550 °C durante 90 minutos para destruir la caolinita y comprobar la existencia de clorita (Moore y Reynolds, 1989).

III.1.b. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Mediante este análisis se ha identificado la composición química de los materiales pétreos seleccionados en esta Tesis, determinando la concentración de los elementos mayoritarios y en traza. El análisis se ha llevado a cabo utilizando un equipo de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda S4 Pioneer Bruker AXS equipado con un tubo de rayos X con ánodo de Rh (60 kV y 150 mA). El equipo posee tres cristales analizadores (OVO-55, LiF 200 y PET). La cuantificación se ha llevado a cabo mediante el método de parámetros fundamentales, aplicando sistemáticamente una corrección ZAF y el estándar NCS DC 74301 (GSMS-1) (Chen y Wang, 1998). Estas operaciones se realizan mediante un software asociado al equipo, el SpectraPlus. 5 g de cada muestra han sido previamente molidos en un mortero de ágata. La precisión obtenida para los elementos mayoritarios ha sido inferior al 6%, excepto para el K (8%); en cambio, para los elementos traza ha sido inferior al 2%, excepto para el Sr (7,5%). La exactitud ha sido inferior al 1%, excepto para los elementos Mn y Rb que presentan valores de 1,35 y 1,62%, respectivamente (Niembro Bueno, 2009).

III.1.c. Microscopía óptica de polarización (MOP)

La mineralogía y la textura de las muestras se han estudiado mediante un microscopio óptico de polarización modelo CarlZeiss Jenapol-U equipado con sistema de microfotografía digital (Nikon D7000). Para este estudio se han preparado un total de 9 láminas delgadas por cada litotipo. Además, se ha tenido presente la orientación de las heterogeneidades en cada roca (laminación y orientación preferente de clastos), por lo que del total de láminas delgadas preparadas, tres se cortaron de forma paralela a la heterogeneidad y otras tres por cada orientación perpendicular a dicha heterogeneidad.

III.1.d. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM)

Mediante esta técnica se ha podido observar la microtextura de los cuatro litotipos y, en especial, la microporosidad con una magnificación mayor a la de la microscopía óptica polarizada. Además, los microanálisis han permitido conocer la composición de las fases minerales presentes.

Las muestras seleccionadas se han metalizado con carbono y se han analizado mediante un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (LEO GEMINI-1530), dotado de una fuente de electrones por emisión de campo tipo Schottky (cátodo caliente) y que utiliza una tensión de aceleración de 0,1 kV a 30 kV. Presenta un detector de electrones secundarios in-lens, con resolución de 3 nm a 1 kV y un sistema de microanálisis por EDX, OXFORD INCA-200.

III.1.e. Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)

Esta técnica ha permitido observar las muestras sin tener que metalizarlas así como observarlas con una magnificación intermedia entre la microscopía óptica y la electrónica con emisión de campo. El equipo utilizado ha sido el modelo Quanta 400 equipado con un sistema de microanálisis por EDX, Génesis de EDAX con detector de Si(Li) de tipo SUTW para el análisis a partir del B y con un detector de

electrones retrodispersados de tipo gaseoso (GBSD) que permite observar imágenes de tipo BSE en el modo ESEM (hasta 13 Torr).

III.2. Caracterización petrofísica

III.2.a. Porosimetría por inyección de mercurio (PIM)

La caracterización de la distribución del tamaño de poro, la porosidad abierta y las densidades real y aparente han sido calculadas mediante este ensayo. Esta técnica analítica se basa en la propiedad de “no mojado” del mercurio sobre la mayoría de los materiales debido a su alta tensión superficial y a los efectos de capilaridad asociados. Por lo tanto, para que el mercurio pueda acceder al volumen de poros, es necesario ejercer una presión. Esta presión es conocida y, midiendo en cada intervalo el volumen de mercurio absorbido, se puede calcular el volumen de poros existentes en la muestra para un determinado rango de tamaño de acceso.

Las muestras analizadas se han secado en estufa a 60 °C durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo, las muestras han sido analizadas mediante un equipo Micromeritics Autopore II modelo 9410, capaz de medir poros comprendidos entre 0,003 y 360 μm . La presión máxima que puede ejercer el porosímetro es de 60000 psias (que corresponden a 414 MPa). Para las medidas se han utilizado dos tipos de penetrómetros, uno de 5 cc en el cual se introdujeron muestras con pesos comprendidos entre 1,5 y 2 g y otro penetrómetro de 15 cc, para muestras con un peso entre 8 y 12 g.

III.2.b. Adsorción de nitrógeno (N_2)

Para la realización de este ensayo se ha utilizado un equipo Micromeritics Tristar 3000. Las muestras se degasificaron hasta 10^{-3} Torr y calentadas hasta 110 °C durante cuatro horas en un equipo Micromeritics Flowprep.

Los valores de la superficie específica (SSA) se calculan a partir de los valores obtenidos en la isoterma mediante el método BET. Aunque el uso de este método está ampliamente difundido, tiene ciertas limitaciones de exactitud cuando el valor

de la superficie específica es inferior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ en superficies sólidas cargadas dada la no-polaridad de la molécula de N_2 (Sing et al., 1985, Lombardi et al., 2001). Para la distribución de tamaño de poro se ha utilizado el método BJH (Barrett et al., 1951).

III.2.c. Picnometría de helio (PHe)

Para obtener la porosidad total de cada roca (P_T) se han realizado tres medidas de la densidad real (ρ_i) sobre probetas previamente secadas en un horno ventilado a 100°C durante 24 h. El tamaño de cada probeta ha sido de $20 \times 20 \times 30 \text{ mm}$. El picnómetro utilizado ha sido un Micromeritics AccuPyc 1330 y la P_T se ha calculado de la siguiente manera:

$$P_T = \left(1 - \frac{\rho_{bT}}{\rho_T}\right) \times 100,$$

donde ρ_{bT} es la densidad aparente de la muestra seca, definida como la relación entre su masa y su volumen, incluyendo el volumen de los granos y de los poros; y ρ_T es la densidad real que se define como la relación entre su masa y el volumen de sólido.

III.2.d. Ensayos hídricos

Estos ensayos informan sobre el movimiento del agua, o de fluidos en general, por el interior del sistema poroso. Dado que en la mayor parte de los casos, los procesos de alteración dependen de la circulación de agua en el interior de los sólidos porosos (Charola, 2004), los ensayos hídricos son importantes para valorar su durabilidad.

La realización de estos ensayos se ha llevado a cabo de acuerdo con las normas UNE-EN, UNI-EN, NORMAL y RILEM, utilizando probetas de forma cúbica de 5 cm de lado. Además, la temperatura y humedad relativa del laboratorio han sido controladas en todo momento. El valor de la temperatura oscilaba entre 20 y 25°C , mientras que la humedad relativa entre 30 y 50% . Se han utilizado para cada roca cuatro probetas para poder obtener un valor representativo de cada una, pudiendo así obviar las variaciones debidas a las heterogeneidades de las rocas.

Absorción libre de agua (A_b)

Mediante este ensayo se ha medido la cantidad de agua que absorbe una muestra por unidad de tiempo, para posteriormente calcular la porosidad.

Siguiendo el procedimiento propuesto por la norma UNE-EN 13755 (2008), las probetas de forma cúbica de 50 mm de lado se han colocado en un horno ventilado a 90 °C durante 24 horas para eliminar la humedad que pudiese existir en su interior. Antes de sumergirlas en agua desionizada, se ha medido su peso seco (m_0) en gramos. Sucesivamente, tras su inmersión se ha medido el peso de la muestra (m_t) en intervalos de tiempo establecidos y así construir las curvas de absorción libre de agua de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$A_b = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right) \times 100.$$

Las probetas sumergidas estaban colocadas sobre una rejilla para favorecer la absorción por las seis caras de cada probeta. Durante cada pesada, las probetas se han secado con un paño humedecido para eliminar el exceso de agua que pudiera haber quedado retenido en la superficie de la probeta. Se ha concluido el ensayo una vez que la diferencia del peso entre dos pesadas consecutivas era inferior o igual al 0,1%.

Absorción de agua bajo vacío (o forzada) (A_f)

Una vez realizado el ensayo de absorción libre de agua, las probetas se han colocado en un desecador lleno de agua desionizada. El vacío que se ha impuesto mediante una bomba de vacío ha sido de 650 mmHg, manteniéndolo durante 24 horas. Una vez transcurrido este periodo de tiempo (RILEM, 1980), se eliminó el agua excedente de la superficie de las probetas con un paño húmedo y se pesaron. La absorción forzada A_f ha sido calculada según la siguiente fórmula:

$$A_f = \left(\frac{m_s - m_0}{m_0} \right) \times 100,$$

donde m_s es la masa de la probeta saturada al vacío, en gramos.

Grado de interconexión de poros (A_x)

La relación que ofrece este parámetro es muy importante ya que nos informa sobre el grado de unión entre los poros en función de la tortuosidad del sistema poroso (Cultrone et al., 2003). Por tanto, comparando los valores de absorción libre (A_b) y forzada (A_f), obtener valores altos de A_x indicaría que el agua tiene dificultad para entrar en los poros, es decir que la interconexión es mala. En cambio, cuando los valores de A_x son bajos la interconexión es buena por lo que la entrada de agua y su circulación en el sistema poroso ocurre con facilidad. Es un factor importante de cara a la durabilidad del material pétreo y se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$A_x = \left(\frac{A_f - A_b}{A_f} \right) \times 100.$$

Desorción de agua (D_i)

Mediante el ensayo de desorción (o secado) se ha podido calcular el índice de desorción (D_i) que mide la rapidez, y en sí, la capacidad que posee la muestra para favorecer la salida de fluidos de su seno. Este valor es interesante tenerlo en cuenta ya que si un material es capaz de permitir una rápida salida de los fluidos, podrá en principio, comportarse mejor frente a la degradación que otros que los evacuen de forma más lenta (Esbert et al., 1991).

De acuerdo con la norma NORMAL 29/88 (1988), las probetas cúbicas de 50 mm de lado se colocaron encima de una rejilla para, a intervalos de tiempo definidos, medir su peso y así comprobar la pérdida gradual de agua. El índice de desorción D_i es igual a:

$$D_i = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(m_t) dt}{m_s \times t_f},$$

donde t_0 es el tiempo inicial, siendo igual a cero; t_f es el tiempo final del ensayo, expresado en horas; $f(m_t)$, es el contenido de agua expresado en porcentaje respecto a la masa seca final y en función del tiempo; m_s , es el contenido de agua inicial expresado en porcentaje respecto a la masa seca final.

Capilaridad (C_1 o C_2) y Ascenso capilar (H_c)

El ascenso de agua por capilaridad es un proceso a tener en cuenta debido a que el agua, en función del sistema poroso de los materiales con los que está en contacto, puede ascender verticalmente y transportar soluciones ricas en iones y sales solubles desde el suelo hacia el interior del material pétreo. La altura a la que puede ascender esta solución dependerá estrictamente del sistema poroso, pudiendo provocar deterioros importantes en la estructura edificada.

De acuerdo con la Norma UNE-EN 1925 (1999), las probetas cúbicas de 50 mm de lado han sido secadas en estufa durante 48 horas a 60 °C. Una vez medido su peso en seco (m_0), se introdujeron en un recipiente en el cual estaba presente una lámina de agua de 4-5 mm de altura. Entre la lámina de agua y las probetas se colocó una rejilla perforada y papel absorbente, para que las probetas estuviesen en permanente contacto con el agua. Se colocó una cinta aislante alrededor de las cuatro caras de las probetas hasta una altura de 1 cm para forzar dicho acceso únicamente por la cara en interés.

Se han medido cuatro probetas por cada litotipo y la orientación de éstas ha sido tomada en cuenta debido a las características texturales (laminación y orientación de clastos) de cada una de ellas. La capilaridad C_1 o C_2 , se mide en $\text{g/m}^2\text{s}^{0.5}$ y es igual a:

$$C_1 \text{ o } C_2 = \frac{m_t - m_0}{A \times \sqrt{t}},$$

donde m_t representa las masas sucesivas de la probeta durante el ensayo, en gramos; A es el área de la cara sumergida en agua, en m^2 ; t es el tiempo, en segundos, transcurrido desde el inicio de la prueba hasta finalizar el ensayo; C_1 representa la succión de agua por capilaridad perpendicular a los planos de anisotropía de la piedra y C_2 la succión de agua por capilaridad paralela a los planos de anisotropía de la piedra.

Para poder comparar de manera equitativa la velocidad de ascenso capilar (H_c) entre los distintos litotipos, y sabiendo que es linealmente dependiente de la raíz cuadrada del tiempo t (en s), se ha registrado el tiempo que tarda el agua en alcanzar una altura determinada h (en cm) y siendo la misma para todas las probetas, se puede obtener la razón siguiente:

$$H_c = \frac{h}{\sqrt{t}}.$$

Capilaridad en continuo

Para completar el estudio de la capilaridad en las rocas seleccionadas, ya no solo por su sistema poroso, sino también en función del acabado superficial, se ha determinado el coeficiente de absorción capilar a través de un método de registro continuo de datos (C, en $\text{g}/\text{m}^2\text{s}^{0.5}$). La pendiente de la curva durante la absorción capilar es el coeficiente de absorción de agua por capilaridad y los resultados se representaron gráficamente como agua absorbida por unidad de superficie de la muestra a lo largo de la imbibición en función de la raíz cuadrada del tiempo (Benavente et al., 2007).

Otros parámetros

Los ensayos hídricos antes mencionados han permitido la obtención de una serie de parámetros útiles a la hora de evaluar las propiedades hídricas de los materiales en estudio. Aparte de los mencionados anteriormente se han obtenido el coeficiente de saturación (S), las densidades aparente (ρ_b) y real (ρ_{sk}) y la porosidad abierta (P_o) (RILEM, 1980; UNE-EN 1936, 2007) de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$S = \left(\frac{m_{48h} - m_0}{m_s - m_0} \right) \times 100$$

$$\rho_b = \frac{m_0}{m_s - m_h} \quad \rho_{sk} = \frac{m_0}{m_0 - m_h}$$

$$P_o = \left(\frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \right) \times 100$$

donde m_{48h} es la masa de la probeta transcurridas 48 horas desde su inmersión en agua, en gramos y m_h es la masa de la probeta saturada y pesada en agua (pesada hidrostática).

III.2.e. Ensayo de la gota (WDA)

El ensayo de absorción de la gota se ha realizado siguiendo la norma RILEM N°II.8a (RILEM, 1980), con una repetición de 5 gotas por cada acabado y cada litotipo. El resultado obtenido se ha expresado como el tiempo (en segundos) que ha necesitado la superficie para absorber la gota.

III.2.f. Permeabilidad al vapor de agua (K_v)

La permeabilidad al vapor de agua (K_v, en g/m² por día) es la cantidad de vapor de agua que pasa por unidad de superficie y de tiempo a través de un material poroso. Para la determinación de este parámetro se han utilizado probetas de 1 x 4 x 4 cm de tamaño que habían sido previamente secadas en un horno ventilado a 90 °C durante 24 horas. Después, se colocaron en los permeámetros llenos de agua desionizada, evitando el contacto del agua con la superficie de la muestra. Para forzar que la pérdida de vapor solo ocurriese por la superficie de la probeta, los permeámetros se sellaron mediante discos de silicona. El ensayo se ha llevado a cabo según la norma NORMAL 21/85 (1985) registrando la variación de la masa (permeámetro + agua + muestra) durante 7 días. A partir del registro diario se ha obtenido una curva de tendencia lineal de la pérdida de masa respecto al tiempo y el coeficiente K_v ha sido calculado mediante la siguiente fórmula:

$$K_v = \frac{\Delta M / A}{t}$$

donde ΔM es la cantidad de vapor de agua transferida por unidad de superficie A de la muestra y por unidad de tiempo t. La temperatura y la humedad relativa se mantuvieron constantes durante todo el ensayo a 20 C° y 35%, respectivamente.

III.2.g. Microtomografía computarizada de rayos X (μCT)

La microtomografía de rayos X permite observar el interior de una roca en sus tres dimensiones, pudiendo distinguir cualquier heterogeneidad que esta posea. Las aplicaciones de esta técnica son múltiples y en los últimos años está siendo muy

frecuente su uso en geología (Duliu, 1999; Ketcham y Carlson, 2001; Cnudde et al., 2006; Dewanckele et al., 2013). El equipo de microtomografía de rayos X (μ CT-X) se compone de una fuente de rayos X y un detector. La muestra se coloca en el portamuestras, entre la fuente y el detector. Mediante la rotación completa de la muestra se obtienen varios cortes (similares a las radiografías convencionales). Sin embargo, estas imágenes obtenidas se basan en la atenuación de los rayos X que atraviesan el objeto y que fundamentalmente dependen de la composición química y de la densidad del objeto (Masschaele et al., 2007; Vlassenbroeck et al., 2007). Los análisis se llevaron a cabo en el Centro de Tomografía de rayos X de la Universidad de Gante (UGCT; www.ugct.ugent.be).

Los análisis mediante μ CT se realizaron sobre probetas cilíndricas. La reconstrucción del objeto a partir de los cortes normalizados se realizó a través de un algoritmo ejecutado con el software Octopus, desarrollado por el UGCT (Dierick et al., 2004) y con el que se obtienen imágenes en escala de grises de 16 bits. El voltaje utilizado fue de 80-120 Kv. Posteriormente, el análisis de las imágenes obtenidas mediante μ CT se ha realizado a través del software “morpho+” (Vlassenbroeck et al., 2007; Brabant et al., 2011) que ha permite calcular el porcentaje de porosidad y la distribución porométrica de cada muestra a través de distintos procesos de segmentación y así aislar las partes de interés, siendo en este caso el espacio vacío respecto a la matriz rocosa. Posteriormente, y una vez definidos los umbrales de análisis y los datos procedentes de las imágenes de la matriz rocosa y del sistema poroso, se han renderizado los volúmenes para generar imágenes en 3D. El software utilizado para este cometido ha sido el “VGStudio 2.0” (módulo Volume Graphics).

III.3. Caracterización de las propiedades mecánicas y dinámicas

III.3.a. Resistencia a la compresión uniaxial (R_C)

Este ensayo se ha realizado siguiendo la norma UNE-EN 1926 (2007) sobre 6 muestras de forma cúbica de 50 mm de lado para cada litotipo. Para este ensayo no se ha tenido en cuenta el acabado superficial, pero si la orientación de la textura. La resistencia a compresión (R_C , en MPa) fue calculada según la siguiente ecuación:

$$R_C = \frac{F}{A},$$

donde F es la carga de rotura (en N) y A es el área de la sección transversal de la muestra (en mm²).

III.3.b. Resistencia a la flexión (R_{tf})

La resistencia a flexión se determinó según la norma UNE-EN 12372 (2007). Las probetas median $200 \times 50 \times 32$ mm y se dispusieron entre tres puntos de apoyo, dos de ellos en la parte inferior y separados 200 mm entre sí, y el tercero, dispuesto en la parte superior a la mitad de distancia respecto a los inferiores. El apoyo superior fue desde donde se aplicó la carga, de 0,25 MPa/s. La Resistencia a flexión (R_{tf} , en MPa) se ha calculado de la siguiente manera:

$$R_{tf} = \frac{3Fl}{2bh^2},$$

donde F es la carga (fuerza) en el momento de la fractura (en N), l es la distancia entre los apoyos (en mm), b es la anchura (en mm) y h es el espesor de la muestra (en mm).

III.3.c. Resistencia a la abrasión (R_{Abr})

A partir del Anexo C de la norma UNE-EN 1341 (2002) se ha llevado a cabo el ensayo de la resistencia a la abrasión. Se han utilizado seis probetas para cada acabado y por cada litotipo. Para el ensayo de abrasión (en mm) se utilizó un equipo Ibertest que arrojaba un caudal de 2,8 l/min de material abrasivo (corindón). Para una mejor visualización del desgaste producido se imprimó la superficie de cada probeta con un spray de color. Por último, los valores obtenidos se han corregido según un factor de calibración. Para ello se ha medido la diferencia entre 20,0 mm y el valor de la calibración según el patrón utilizado, que en este caso ha sido de 19,5 mm. Así pues, para obtener el valor final, se ha de sumar el valor de calibración (0,5 mm) al valor obtenido.

III.3.d. Resistencia al deslizamiento (R_{Des})

A partir del Anexo D de la norma UNE-EN 1341 (2002) se ha llevado a cabo el ensayo de resistencia al deslizamiento sin pulido. Se utilizó un péndulo TRRL-Wessex provisto de una zapata de goma de $31,8 \times 25,4 \times 64$ mm (ancho-largo-espesor), que se deja caer sobre la probeta de 42×86 mm con una superficie de ensayo de 76 mm. La fricción producida sobre la superficie de la probeta se registra mediante una escala graduada con valores comprendidos entre cero y 100 y se expresa como valor de la resistencia al deslizamiento de la superficie sin pulido (USRV, Unpolished Slip Resistance Value). La superficie se humedeció con agua desionizada antes de cada medida. La medida del deslizamiento se hizo según la dirección de máxima longitud de la probeta, primero en una dirección y posteriormente, sobre la misma superficie, se volvió a medir colocando la probeta 180° respecto a la posición inicial. La zapata que se ha utilizado ha sido la estrecha, por lo que al valor registrado en la escala correspondiente se ha aplicado un factor de corrección de 1,2.

III.3.e. Resistencia al drilling (R_D)

La medición de la resistencia al drilling (en N) se ha llevado a cabo utilizando un taladro modelo DRMS Cordless equipado con una broca de 5 mm de diámetro de filo plano y con la punta recubierta de diamante (Sint Technology). Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: $\omega = 600$ rpm (velocidad de revolución), $v = 10$ mm/min (tasa de penetración) y 10 mm (profundidad del agujero). Las sucesivas medidas de drilling fueron controladas mediante un estándar de calibración (ARS, Sint Technology) para corregir las posibles desviaciones debido al desgaste de la broca. Posteriormente, los resultados de drilling se han estandarizado al diámetro de la broca, ofreciendo se los valores en $N\ mm^{-1}$ (Pamplona et al., 2007).

III.3.f. Propagación de ondas ultrasónicas (US)

Se trata de una técnica muy rápida además de ser no destructiva para medir la compacidad de las muestras. Se basa en la emisión de pulsos con frecuencias mayores a 20 kHz hasta 500 MHz, producidos por un transductor emisor y que son

recibidos por un transductor receptor. Para medir la velocidad de las ondas P se han utilizado transductores de 1 MHz y para la velocidad de las ondas S transductores de 0,5 MHz. Para que el contacto entre probeta y transductores fuese homogéneo, se han utilizado dos tipos de gel capaces de acentuar uno u otro tipo de onda a medir. Se ha utilizado un equipo Parametrics HV Pulser/Receiver 5058 PR acoplado a un osciloscopio Tektronix TDS 3012B.

El cálculo de la velocidad de las ondas P y S, V_p y V_s respectivamente, se determina a partir de la longitud de la probeta entre el tiempo transcurrido por la onda en atravesar la probeta (UNE-EN 14579, 2005). La medición de las ondas P y S se puede realizar posicionando los transductores en tres posiciones distintas (directa, semidirecta e indirecta o superficial). La utilizada en esta Tesis ha sido la transmisión directa. Una vez obtenidos los valores de las velocidades en cada una de las 3 direcciones mutuamente perpendiculares de la probeta, se han calculado el coeficiente de Poisson (ν) y los módulos de rigidez (G), de Young (E) y de volumen (K).

Coefficiente de Poisson (ν):

$$\nu = \frac{(V_p/V_s)^2 - 2}{2 \times [(V_p/V_s)^2 - 1]}$$

Módulo de rigidez (G):

$$G = \rho \times V_s^2;$$

Módulo de Young (E):

$$E = 2G \times (1 + \nu);$$

Módulo de volumen o de compresión (K):

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}.$$

Además de estos parámetros se han determinado los coeficientes de anisotropía relativa (Δm) y total (ΔM), calculados tanto para las ondas P como para las ondas S (Gyrdader y Denis, 1986):

$$\Delta m = \left[\frac{2 \times (V_{max} - V_{mean})}{V_{max} + V_{mean}} \right] \times 100 \quad \Delta M = \left[1 - \frac{2V_{min}}{V_{max} + V_{mean}} \right] \times 100,$$

donde V_{min} es la velocidad mínima; V_{max} es la velocidad máxima y V_{mean} es la velocidad intermedia. Los tres valores se han medido en las tres direcciones del espacio mutuamente perpendiculares.

III.4. Caracterización de las propiedades térmicas

III.4.a. Conductividad térmica ($K\alpha$)

La conductividad térmica se ha medido utilizando un analizador de conductividad térmica C-Therm TCi de la casa Mathis Instrumentos Ltd. con sensor universal. Cada muestra se sometió a tres ciclos de calentamiento-enfriamiento para caracterizar el comportamiento térmico y obtener así las curvas de respuesta térmica de las que se derivó el coeficiente de expansión térmica. Las mediciones se realizaron sobre cubos de 1 cm de lado aplicando una fuerza de 0,05 N, en una atmósfera de nitrógeno y con un rango de temperatura de 35 a 90 °C. El calentamiento y el enfriamiento se llevó a cabo con una velocidad de 0,5 °C min⁻¹ como valor comparativo de la velocidad media de calentamiento y enfriamiento de una superficie pétreo orientada al sur (según Gómez-Heras, 2006) y así poder garantizar el equilibrio térmico de la muestra.

III.4.b. Dilatación térmica (α)

El comportamiento térmico de los materiales se cuantificó con el coeficiente de dilatación térmica (α , en 10⁻⁶ K⁻¹), definido como la variación de la deformación térmica unitaria con la temperatura. Dicho análisis se ha obtenido a través de un analizador termomecánico (TMA Q400, TA Instruments) y se ha calculado según la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T}$$

donde Δl es el cambio de longitud de la muestra, l_0 es la longitud inicial de la muestra y ΔT es el intervalo de temperatura. La histéresis en el ciclo térmico se ha calculado como la diferencia entre la curva de calentamiento y la de enfriamiento para una temperatura dada. La histéresis en los ciclos térmicos es muy sensible a las condiciones experimentales, en particular a las tasas de calentamiento y enfriamiento, tamaño de la muestra y la forma, el período de tiempo transcurrido entre el punto en que se alcanza la temperatura máxima y el comienzo del enfriamiento (Arpon et al., 2003). Por tanto, en esta Tesis, la histéresis se utiliza simplemente como un parámetro cualitativo para entender el comportamiento térmico de las rocas estudiadas.

III.5. Caracterización del aspecto superficial

III.5.a. Espectrofotometría

El color que puede presentar una roca puede ser difícil de definir si se intenta determinar de manera subjetiva, ya que dependiendo de muchas variables como, por ejemplo, si el día está despejado o nublado, si la superficie de la probeta está mojada o seca, si presenta alteraciones físico-químicas y/o biológicas, si la superficie es rugosa o lisa, etc., pueden dar lugar a errores en su definición. Así pues, mediante un espectrofotómetro se puede cuantificar y cualificar de manera precisa y objetiva el color de un material.

Para ello se ha seguido la norma UNE-EN 15886 (2011) utilizando un espectrofotómetro Minolta CM-700d equipado con una lámpara de xenón y una geometría de reflectancia difusa. Las condiciones de medida han sido las siguientes: diámetro de alumbrado de 8 mm, componente especular en modo SCI (este modo mide tanto la luz reflejada especularmente como la luz reflejada difusamente), un rango de longitud de onda desde 360 a 740 nm con un intervalo de 10 nm y el modo de iluminante en la toma de medidas ha sido $10^\circ/D65$. El valor 10° hace referencia al ángulo respecto a la posición del observador (CIE 1964). El iluminante D65 es un iluminante estándar (luz del día con temperatura de color de 6504 °K). El espacio de color utilizado se ha basado en los valores triestímulo compuestos por la luminosidad (L^* , desde 0 a 100) y los parámetros cromáticos (desde -60 a 60) a^*

(verde-rojo) y b^* (azul-amarillo) del sistema de color CIELab (1976). La diferencia de color (ΔE^*_{94}) se ha calculado según la siguiente ecuación (EN 15886, 2011):

$$\Delta E^*_{94} = \left(\left(\frac{\Delta L^*}{k_L \cdot S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{k_C \cdot S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{k_H \cdot S_H} \right)^2 \right)^{1/2},$$

donde los factores S_L , S_C y S_H son respectivamente los factores de ponderación de la claridad, la croma y el tono; k_L , k_C y k_H son variables que se denominan "factores paramétricos". Estas variables se incluyen en la fórmula para realizar ajustes independientes para cada término de diferencia de color a fin de contabilizar posibles desviaciones con respecto a las condiciones de visión de referencia.

III.5.b. Videomicroscopía digital (VDM)

Para caracterizar la rugosidad se han registrado las diferencias entre los distintos acabados y entre los distintos litotipos en función de la textura característica de cada uno de ellos. El equipo utilizado ha sido un videomicroscopio modelo DVM2000 de Leica equipado con un objetivo 50-400x (utilizando adicionalmente una lente correctora de 0,4x) y los datos e imágenes se han procesado a través de los softwares Leica Application Suite v.3.8.0 (Leica Microsystems©) y Leica Maps Start v.6.2.7200 (Digital Surf©). El elemento principal geométrico de textura analizado ha sido de área y los parámetros de altura obtenidos han sido S_a (valor promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas dentro de un área definida, en mm), S_{ku} (valor de la kurtosis de la superficie) y S_z (suma del valor de altura máxima de pico y la máxima de valle dentro de un área definida, en mm) definidos en las normas UNE-EN ISO 25178-2 (2013) y UNE-EN ISO 25178-3 (2013).

III.6. Ensayos de envejecimiento

III.6.a. Resistencia a la heladicidad

El grado de deterioro por el hielo fue controlado midiendo el peso (w%) y observando la pérdida de fragmentos de material a lo largo de las aristas y

superficies de las probetas. Para facilitar la visualización de la pérdida de material, las aristas fueron previamente rotuladas de color negro. El daño por hielo fue analizado de acuerdo con la norma UNE-EN 12371 (2011). Se utilizaron tres probetas cúbicas de 5 cm de lado por cada tipo de roca y se ensayaron durante 25 ciclos.

III.6.b. Resistencia a la cristalización de sales

El deterioro sufrido por la acción de la cristalización de las sales es uno de los principales factores que limitan la durabilidad de una roca. Por ello, el grado de deterioro se ha determinado a través del cambio de peso (w%) y la pérdida de fragmentos de material a lo largo de las aristas y superficies de las probetas. Para facilitar la visualización de la pérdida de material, las aristas fueron previamente rotuladas de color negro. El daño por sales fue analizado de acuerdo con la norma UNE-EN 12370 (2002). Se utilizaron cuatro probetas cúbicas de 5 cm de lado por cada tipo de roca. Se ensayaron durante 15 ciclos utilizando una solución de $\text{NaSO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ al 14% con una condiciones termohigrométricas en el laboratorio de 20 °C de temperatura y del 30% \pm 5 de humedad relativa.

III.6.c. Resistencia al envejecimiento por SO_2 en presencia de humedad

El daño producido por la acción de SO_2 en presencia de humedad se ha determinado según la norma UNE-EN 13919 (2003). Las probetas con un tamaño de 20 × 20 × 10 mm se dispusieron en recipientes herméticamente cerrados con un volumen de 8 l. Se prepararon dos soluciones, A y B, con una concentración de 80 ml de ácido sulfuroso por 24 ml de agua desionizada y de 24 ml de ácido sulfuroso por 80 ml de agua desionizada, respectivamente. En cada recipiente se dispuso un pequeño vaso con cada solución, a la vez que se introdujeron las probetas a ensayar alejadas, al menos, a 100 mm de cada solución. Los recipientes se mantuvieron a una temperatura constante de 25 °C y cerrados durante 21 días.

III.6.d. Exposición a la intemperie (condiciones reales)

Para poder evaluar el comportamiento real de estas rocas se han dispuesto varias probetas en una de las terrazas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada para que estuvieran expuestas a condiciones ambientales reales durante cuatro años y medio. Se colocaron tres probetas por cada acabado de cada variedad de roca sobre unos soportes de metacrilato preparados exclusivamente para este ensayo. El tamaño de cada probeta era de $80 \times 80 \times 20$ mm y se dispusieron verticalmente con orientación sur. Además, se prepararon fragmentos de aproximadamente 1 cm^3 para ser observados posteriormente mediante ESEM bajo las mismas condiciones de exposición a la intemperie que las probetas de mayor tamaño.

III.7. Bibliografija

Arpon R, Molina JM, Saravanan RA, García-Cordovilla C, Louis E, Narciso J. 2003. Thermal expansion behaviour of aluminium/SiC composites with bimodal particle distributions. *Acta Mater* 51, 3145-3156.

Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. 1951. The determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Contribution from the multiple fellowship of Baugh and Sons Company, Mellon Institute 73, 373-380.

Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, García del Cura MA, Cañaveras JC. 2007. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Env Geol* 52, 197-206.

Bruton G. 1955. Vapourglycolation. *Am Mineral* 40, 124-126.

Charola AE. 2004. Stone deterioration in historic buildings and monuments. En Kwiatkowski D, Löfvendahl R (Eds.). *Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, ICOMOS Sweden, Stockholm, 3-14.*

Chen G, Wang J. 1998. The preparation of marine geological certified reference materials-polymetallic nodule GSPN-1 and marine sediment GSMS-1 from the Central Pacific Ocean, *Geostand Geoanal Res* 22, 119-125.

Cnudde V, Masschaele B, Dierick M, Vlassenbroeck J, Van Hoorebeke L, Jacobs P. 2006. Recent progress in X-ray CT as a geosciences tool. *Appl Geochem* 21, 826-832.

Cultrone G, de la Torre MJ, Sebastián E, Cazalla O. 2003. Evaluation of brick durability using destructive and non-destructive methods (DT and NDT). *Mat Construcc* 53, 41-59.

Dewanckele J, De Kock T, Boone MA, Cnudde V, Brabant L, Boone MN, Fronteau G, Van Hoorebeke L, Jacobs P. 4D imaging and quantification of pore structure modifications inside natural building stones by means of high resolution X-ray CT. *Sci Total Environ* 416, 436-448.

- Dierick M, Masschaele B, Van Hoorebeke L. 2004. Octopus, a fast and user-friendly tomographic reconstruction package developed in LabView (R). *Meas Sci Technol* 15, 1366-1370.
- Duliu OG. 1999. Computer axial tomography in geosciences: an overview. *Earth Sci Rev* 48, 265-281.
- Esbert RM, Montoto M, Ordaz J. 1991. La piedra como material de construcción: durabilidad, deterioro y conservación. *Mater Construcc* 41, 61-71.
- Gómez-Heras M, Smith BJ, Fort R. 2006. Surface temperature differences between minerals in crystalline rocks: implications for granular disaggregation of granites through thermal fatigue. *Geomorphology* 78, 236-249.
- González García F, Sánchez Camazano M. 1968. Differentiation of kaolinite from clorite by treatment with dimethylsulfoxide. *Clay Miner* 7, 447-450.
- Guydader J, Denis A. 1986. Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schistes ardoisiers. *B Eng Geol* 33, 49-55.
- Ketcham RA, Carlson WD. 2001. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. *Comput Geosci* 27, 381-400.
- Lombardi B, Dapino MA, Montardit PR, Torres Sánchez RM. 2001. Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. *Jornadas SAM - CONAMET - ASS*, 251-256.
- Martín Ramos JD. 2004. X Powder, a software package for powder X-ray diffraction analysis. *Lgl. Dep. GR 1001/04*.
- Masschaele BC, Cnudde V, Dierick, M, Jacobs P, Van Hoorebeke L, Vlassenbroeck, J. 2007. UGCT: new X-ray radiography and tomography facility. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A* 580, 266-269.
- Moore DM, Reynolds RC. 1989. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 322 pp.

Niembro Bueno MC. 2009. Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in marine sediments by the fundamental parameters method: using geochemical proxies for paleoenvironmental reconstruction, Tesis de Máster, Universidad de Granada, sin publicar.

NORMAL 21/85, 1985. Permeabilità al vapor d'acqua. CNR-ICR, Roma, Italia.

NORMAL 29/88, 1988. Misura dell'indice di asciugamento (drying index). CNR-ICR, Roma, Italia.

Pamplona M, Kocher M, Snethlage R, Aires Barros L. 2007. Drilling resistance: overview and outlook. *Z dt Ges Geowiss* 158, 665-676.

RILEM, 1980. Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments 175-253.

Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, Siemieniowska T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure Appl Chem* 57, 603-619.

UNE-EN 1341.2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Baldosas de piedra natural para uso como pavimento exterior. Requisitos y métodos de ensayo (anexo C). AENOR, Madrid.

UNE-EN 1341. 2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Baldosas de piedra natural para uso como pavimento exterior. Requisitos y métodos de ensayo (anexo D). AENOR, Madrid

UNE-EN 1925. 1999. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad. AENOR, Madrid.

UNE-EN 1926. 2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la compresión uniaxial. AENOR, Madrid.

UNE-EN 1936. 2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total. AENOR, Madrid.

UNE-EN 12370. 2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales. AENOR, Madrid.

UNE-EN 12371. 2011. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad. AENOR, Madrid.

UNE-EN 12372. 2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la flexión bajo carga concentrada. AENOR, Madrid.

UNE-EN 13755. 2008. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica. AENOR, Madrid.

UNE-EN 13919. 2003. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por la acción de SO₂ en presencia de humedad. AENOR, Madrid.

UNE-EN 14579. 2005. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la velocidad de propagación del sonido. AENOR, Madrid.

UNE-EN 15886. 2011. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies. AENOR, Madrid.

UNE-EN ISO 25178-2. 2013. Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Áreas. Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de calidad superficial. AENOR, Madrid.

UNE-EN ISO 25178-3. 2013. Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Áreas. Parte 3: Operadores de especificación. AENOR, Madrid.

Vlassenbroeck J, Masschaele BC, Dierick M, Cnudde V, De Witte Y, Pieters K. 2007. Recent developments in the field of X-ray nano- and micro-CT at the Centre for X-ray Tomography of the Ghent University. *Microsc Microanal* 13, 184-185.



Tercera
parte

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

CAPÍTULO IV

DESCRIPCIÓN PETROGRÁFICA Y CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA

IV.1. Introducción

Las rocas sedimentarias porosas cuando se exponen a condiciones ambientales se alteran más fácilmente respecto a rocas con texturas cristalinas (Esbert et al., 1997; Siegesmund y Snethlage, 2011). Esto se debe en gran parte a su petrografía (mineralogía y textura) y a su sistema poroso. Por eso es muy importante saber cómo estas características pueden afectar al deterioro de la piedra, para poder predecir cuál será su comportamiento de cara a su uso en la construcción (Benavente et al., 2004; Alonso et al., 2006; Cultrone et al., 2008). Por ejemplo, los minerales de la arcilla, que están presentes como material cementante o como componente accesorio en muchas rocas sedimentarias (Snethlage y Wendler, 1997; Anania et al., 2012), pueden causar importantes daños ocasionando disgregaciones o desplazados (Sebastián et al., 2008); por ello, su identificación es necesaria. Otro factor que puede influir en el deterioro de la roca es la anisotropía textural (Rivas et al., 2000; Beck et al., 2003; Fort et al., 2011), especialmente en aquellos casos en los cuales pasa desapercibida porque a simple vista no se aprecia (Molina et al., 2013). Por otra parte, el agua es un agente crucial en la meteorización de las rocas, tanto cuando se encuentra retenida en el interior de la roca como cuando está en circulación (Camuffo, 1998; Pender, 2004; Pavlík et al., 2008; Ruedrich et al., 2008). Las características del sistema poroso condicionarán el movimiento del agua a través de la piedra. Así pues, el estudio del sistema poroso permitirá entender su comportamiento físico y predecir su durabilidad (Butenuth et al., 2004; Franzen y Mirwald, 2004; Collet et al., 2008; Zeki Karaca, 2010; Santos et al., 2012).

IV.2. Metodología

Caracterización química y petrográfica

Las determinaciones tanto química y mineral como textural son fundamentales para entender mejor los procesos de deterioro que afectan a la roca así como establecer los criterios de calidad que la definan para un uso concreto y/o correcto. En este sentido, se han utilizado las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX) para conocer el quimismo y la mineralogía de cada roca, mientras que la determinación de la textura y la microtextura se ha realizado a través de las microscopías óptica (MOP) y electrónicas de barrido (FESEM y ESEM). El procedimiento llevado a cabo ha sido el descrito en el Capítulo III "Metodología".

Estudio del sistema poroso

El análisis del sistema poroso se ha abordado desde el punto de vista del porcentaje de poros, la distribución porométrica y el comportamiento hídrico de los materiales. Para ello se han realizado análisis de porosimetría por inyección de mercurio (PIM), adsorción de nitrógeno (N_2), picnometría de helio (PHe), ensayos hídricos y permeabilidad al vapor de agua (K_V). La manera en la que se han realizado estos ensayos se encuentra descrita en el Capítulo III "Metodología".

Determinación del comportamiento mecánico

Para completar el estudio de las principales propiedades petrofísicas de las rocas estudiadas en esta Tesis, se ha determinado el comportamiento mecánico desde los puntos de vista estático y dinámico a través de la resistencia a compresión uniaxial (R_C), a flexión (R_{IF}) y a drilling (R_D) y mediante la propagación de ultrasonidos (US). La descripción del procedimiento llevado a cabo para la determinación de estas propiedades se ha descrito en el Capítulo III "Metodología".

IV.3. Resultados y discusión

IV.3.a. Caracterización mineral y química

Caracterización mineralógica

A través de la difracción de rayos X se ha determinado la composición mineralógica de cada variedad de roca (Tabla IV-1), tanto de la muestra total (TF) como de la fracción inferior a $2\ \mu\text{m}$ (CF). Las rocas presentan una composición casi monomineralica, definida por calcita ($> 95\%$) en SP, TA y AR (fig. IV-1. a, b, c, respectivamente) y por cuarzo en MR ($> 80\%$) (fig. IV-1. d). En esta última también se han detectado feldespatos *s.l.* (10-15%). En función de cada variedad se han identificado además trazas de dolomita, clorita, goethita, cuarzo y moscovita.

Respecto a la fracción arcilla se ha observado que la illita es la fase más frecuente en todas las muestras excepto en AR, donde las esmectitas prevalecen (fig. IV-2). La presencia de esmectitas puede suponer un problema de cara a la durabilidad de las rocas debido a los procesos de hinchamiento que sufren y que pueden llegar a ser una causa importante en la fatiga de los materiales (Colas et al., 2011). Por ello, su presencia en AR y en menor cantidad en SP (fig. IV-2. c y a, respectivamente), deberá ser tomada en cuenta como un factor perjudicial en su durabilidad. En casi todas las muestras se ha detectado clorita y/o caolinita, y solo en TA también paragonita en muy baja proporción.

Las últimas tres líneas de la Tabla IV-1 (% componentes) se refieren a los porcentajes de residuo insoluble ($\text{IR} > 2\ \mu\text{m}$ e $\text{IR} < 2\ \mu\text{m}$) y carbonatos (CBF) presentes en cada roca obtenidos a partir de las muestras preparadas para la elaboración de los agregados orientados. A partir de estos datos, se ve claramente como SP, TA y AR están compuestos por más del 90% por carbonato (fundamentalmente cálcico) y una baja proporción de residuo insoluble. Por otro lado, MR posee más de un 95% de residuo insoluble de tamaño superior a $2\ \mu\text{m}$ y apenas un 1 ó 2% de carbonatos. El residuo insoluble menor de $2\ \mu\text{m}$ ($\text{IR} < 2\ \mu\text{m}$) nos indica el porcentaje de la fracción arcilla presente en cada roca. SP y AR son las rocas con $\text{IR} < 2\ \mu\text{m}$ más alto y además esta fracción se compone en parte, o sobre todo, de esmectitas que pueden afectar a su durabilidad como antes se ha comentado. Por el contrario, en TA y MR la fracción de $\text{IR} < 2\ \mu\text{m}$ es más baja y se compone fundamentalmente de illita.

Tabla IV-1. Composición mineralógica de la muestra total (TF) estimada de manera semicuantitativa y de la fracción granulométrica inferior a 2 μm (fracción arcilla, CF) estimada de forma cualitativa de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). También se indican los porcentajes del residuo insoluble mayor y menor de 2 μm (IR > 2 μm e IR < 2 μm , respectivamente) y de carbonatos (CBF). Leyenda: Cal, calcita; Qz, cuarzo; Dol, dolomita; Ms, moscovita; Fsp, feldespatos s.l.; Chl, clorita; Ght, goethita; Il, ilita; K, caolinita; Sme, esmectitas; Pg, paragonita (simbología mineral a partir de Whitney y Evans, 2010). Las cantidades de la muestra total y de la fracción arcilla presentes se han indicado en porcentaje, en trazas “tr” y ausente “-”.

		Composición mineralógica			
		SP	TA	AR	MR
TF (%)	Cal	> 95	> 95	> 95	tr-5
	Qz	5	5	tr	> 80
	Dol	tr-5	-	tr	tr
	Ms	tr	tr	-	tr-5
	Fsp	-	-	-	10-15
	Chl	-	-	-	tr
	Ght	tr	-	-	tr
CF (<2 μm)	Il	48	62	13	> 50
	Chl	tr-6	16	8	18
	K	13	19	11	25
	Sme	33	-	68	tr
	Pg	-	3	-	-
% componentes	IR > 2 μm	2-3	2-3	3-4	97
	IR < 2 μm	3-4	1-2	4-5	2-3
	CBF	94	95	93	1-2

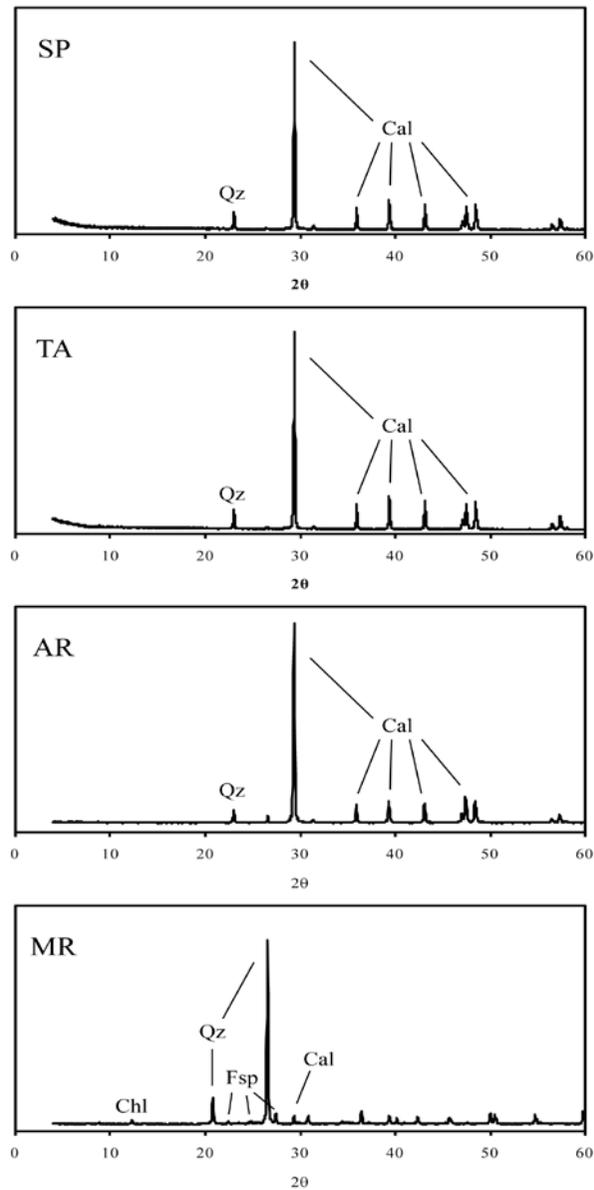


Figura IV-1. Difractogramas de la muestra total de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: Cal, calcita; Qz, cuarzo; Dol, dolomita; Ms, moscovita; Fsp, feldspatos s.l.; Chl, clorita. Símbolos de los minerales a partir de Whitney y Evans, 2010.

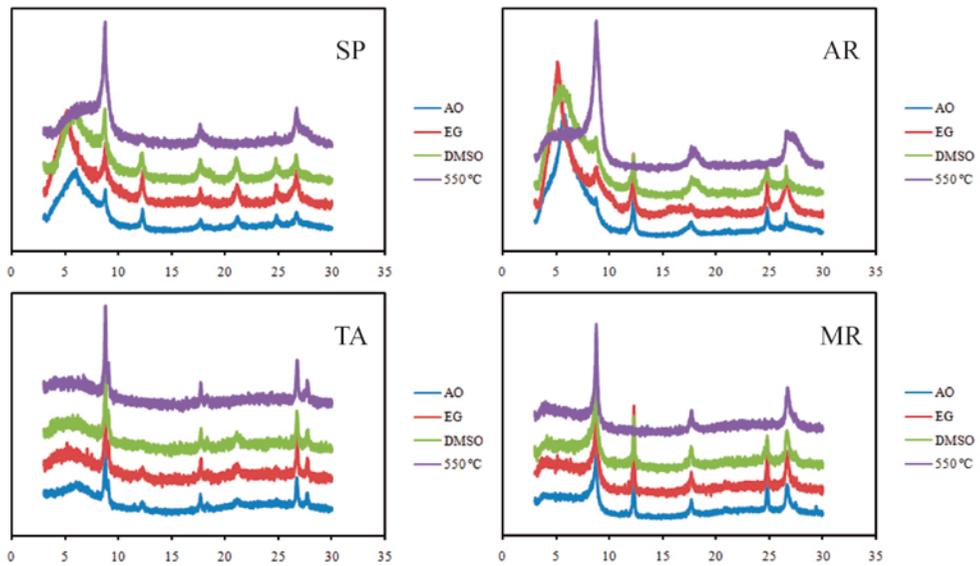


Figura IV-2. Difractogramas de la fracción arcilla de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).
Leyenda: AO, agregado orientado sin tratamiento; EG: agregado orientado tratado con etilenglicol; DMSO, agregado orientado tratado con dimetilsulfóxido; 550 °C, agregado orientado tratado por calentamiento térmico a 550 °C.

Caracterización por FRX

Los elementos mayoritarios identificados se ajustan perfectamente a la mineralogía obtenida por DRX. Las variedades SP, TA y AR son ricas en CaO ($\approx 54\text{-}59\%$); mientras que MR en SiO₂ ($\approx 67\%$). Estos porcentajes se corresponden con la calcita en SP, TA y AR, y el cuarzo y feldespatos en MR. Respecto a las fases minerales secundarias también mencionadas anteriormente, el bajo contenido en SiO₂ y Al₂O₃ en las rocas carbonatadas se debe a cantidades en trazas de cuarzo y minerales de las arcillas, especialmente en AR, donde el porcentaje de arcilla determinado ha sido más alto respecto a SP y TA (ver Tabla IV-1). En el caso de SP, el mayor porcentaje de Fe₂O₃ se debe a la presencia de goethita. Cabe indicar que el porcentaje en Fe₂O₃ de SP procede de la variedad de color blanco. Como se describió en la sección "Criterios de selección" en el Capítulo II-Materiales, existen otras dos variedades de la Calcarenita de Santa Pudía que también se comercializan. En ellas la proporción de Fe₂O₃ es más alta que en la variedad blanca, sobre todo en la variedad roja que puede llegar a tener hasta un 5% de Fe₂O₃ (Molina Piernas, 2010). En MR los valores de Fe₂O₃, MnO y TiO₂ son los más elevados y se deben a la abundancia de menas metálicas que otorgan ese color característico, rojizo y violáceo, a la roca.

En el caso de los elementos minoritarios, algunos de estos se deben al ambiente de formación, como en los casos de Sr y Zn que aparecen ligados a las rocas carbonatadas. Por otra parte, Rb y Zr en MR se deben a la presencia de feldespato y circón, respectivamente.

Por otra parte, hay algunos de estos elementos cuyo origen no está tan claro. Por ejemplo, la presencia de S, Cl y Ba en MR podría deberse a sulfatos o sulfuros, mientras que la elevada concentración de F en AR podría estar asociado a los OH⁻ de los cristales de ilita/moscovita.

Tabla IV-2. Composición química de los elementos mayoritarios (porcentaje en peso de los óxidos) y de los minoritarios (en PPM) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

Elementos mayoritarios												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	
SP	0,61	0,3	0,99	0,02	0,50	54,46	0,01	0,03	0,01	0,05	42,95	
TA	0,85	0,22	0,2	0,01	0,21	54,61	0,03	0,03	0,01	0,01	43,65	
AR	3,89	1,59	0,59	0,07	0,35	59,36	0,02	0,19	0,06	0,08	33,3	
MR	67,13	11,15	5,04	0,14	1,93	4,58	0,18	6,04	1,04	0,26	2,45	

Elementos minoritarios												
	F	S	Cl	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Rb	Zr	Sb	Ba
SP	0	131	36	21	17	40	26	184	2	8	0	0
TA	0	376	117	23	6	33	16	583	0	21	0	0
AR	3107	468	66	0	0	141	29	293	0	21	759	0
MR	0	956	559	0	0	69	0	101	199	539	0	501

IV.3.b. Caracterización petrográfica

Microscopía óptica polarizada (MOP)

Calcarenita de Santa Pudia

Es una roca compuesta fundamentalmente por bioclastos que presentan una gran diferencia de tamaño, aunque abundan los de tamaño mayor de 3 mm. El origen de los clastos proviene de esqueletos calcificados, tales como briozoos, algas rojas, fragmentos de equinodermos (especialmente espículas de erizos), foraminíferos, bivalvos y restos de serpúlidos (fig. IV-3. a, b). Se han observado extraclastos de mármoles, generalmente dolomíticos (fig. IV-3. c, d) y esquistos ricos en cuarzo y moscovita (fig. IV-3. e, f), cuya procedencia es de los relieves metamórficos que circundan la cuenca (Unidades Internas de la Cordillera Bética). La morfología de los clastos indica un cierto grado de retrabajamiento por la baja angulosidad que poseen. No se ha observado clorita (detectada por DRX) al estar en muy baja concentración y posiblemente tener tamaño arcilla. La matriz es nula o muy escasa. Se ha observado la presencia de cemento esparítico y pseudoesparítico, reconocible por el tamaño de los cristales, en una posición tanto interclástica como intraclástica, tapizando las paredes de los poros aunque su concentración es muy baja, ya que cuando aparece, no llega a rellenar ningún poro por completo (fig. IV-3. g, h). La relación clasto/matriz es prácticamente inexistente, por lo que la textura es clasto-soportada. La porosidad es muy abundante y con tamaño de poro elevado, pudiendo llegar a tener más de 3 mm en muchos casos. Esta porosidad es esencialmente interclástica aunque, si bien existe una proporción de porosidad intraclástica muy importante, esta es siempre de menor tamaño respecto a la interclástica (fig. IV-3. i, j). La porosidad observada es de origen primario, debido a las condiciones del medio anteriormente descritas (Rodríguez Navarro, 1994) así como por la propia naturaleza de los microorganismos fósiles (especialmente algas rojas y briozoos) que definen a esta como porosidad de crecimiento. Según Folk (1962) la Calcarenita de Santa Pudia se clasifica como "bioesparita".

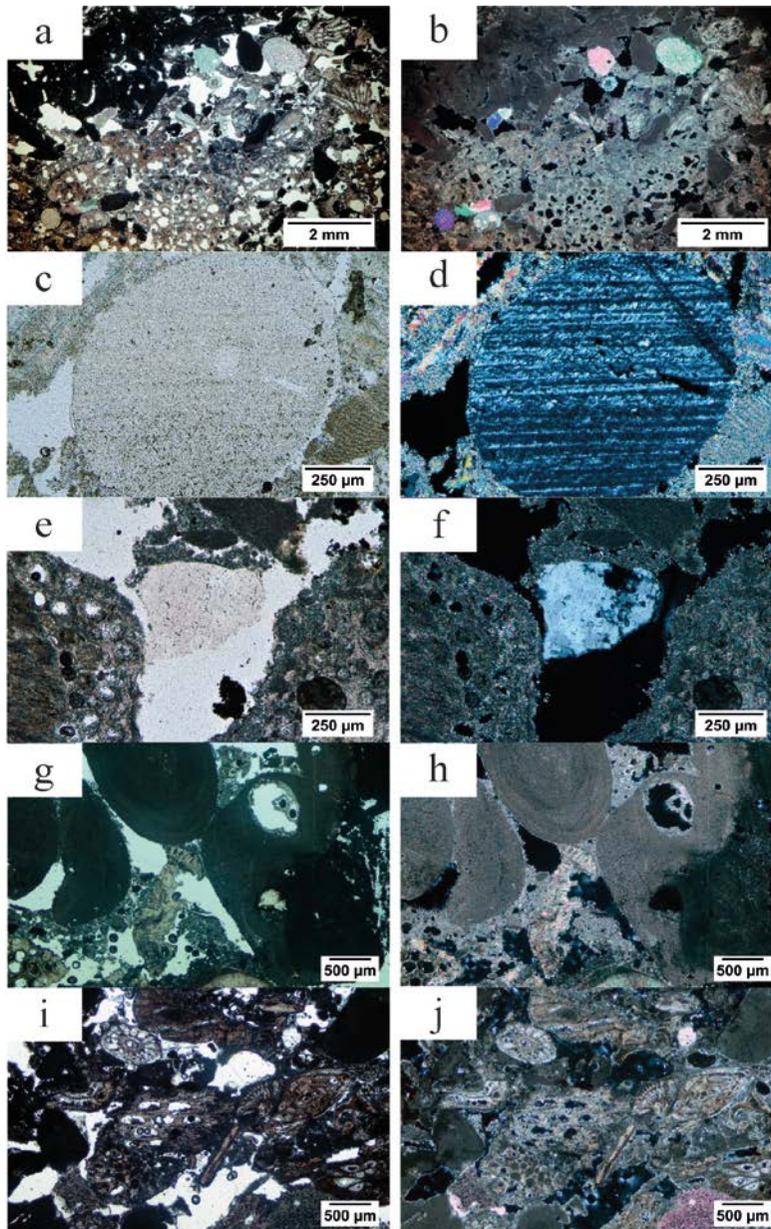


Figura IV-3. Microfotografías de la Calcarenita de Santa Pudia con un polarizador (izquierda) y con nícoles cruzados (derecha). Leyenda: a y b, aspecto general de la textura; c y d, detalle de un clasto subredondeado de mármol dolomítico; e y f, detalle de un agregado policristalino de cuarzo con extinción ondulante; g y h, detalle de cemento pseudoesparítico interclástico; i y j, detalle de la porosidad inter- e intraclástica.

Travertino Amarillo

El fuerte bandeado de esta roca ha sido tenido en cuenta a la hora de realizar la observación al MOP. Por ello, se ha realizado la descripción de cada banda, la de color blanco y la de color crema, de forma independiente y posteriormente, se ha observado la zona de unión entre ambas.

Las bandas de color blanco presentan una mineralogía compuesta casi exclusivamente por calcita, tanto micrita como esparita. La micrita aparece en la matriz y rara vez lo hace en el interior de lo que pudo ser alguna estructura orgánica. En cambio, los cristales de esparita aparecen rellenando los poros dejados por la descomposición de la materia orgánica que se depositó a la vez que el sedimento carbonatado (restos de plantas y bacterias) (fig. IV-4. a, b). El hábito del cemento esparítico varía desde un crecimiento inequigranular a un crecimiento en empalizada. Se han observado, aunque en muy baja proporción, extraclastos compuestos esencialmente por agregados de cuarzo metamórfico con extinción ondulante y fragmentos de esquistos (fig. IV-4. c, d), provenientes de relieves de las Zonas Internas de la Cordillera Bética. Los poros se caracterizan por ser de gran tamaño (fig. IV-4. a, b), pudiendo llegar a tener varios milímetros e incluso superar el centímetro. Esta porosidad se puede describir como de tipo fenestral (origen primario) y tipo móldico (origen secundario) producto de la eliminación de los restos vegetales. Estos poros, de gran tamaño, se corresponden con poros fenestrales y "vuggy porosity" (Benavente, 2011). Es también frecuente ver como en los bordes de algunos poros se concentran óxidos de hierro (fig. IV-4. e, f).

El bandeado de color crema se caracteriza por un aspecto masivo y tener cristales de micrita y de microesparita. A diferencia de las bandas de color blanco, no se han observado extraclastos. La porosidad está constituida por poros de tamaño muy reducido, menores de 100 μm (fig. IV-4. g, h) y generalmente con morfologías subredondeadas.

La zona de unión entre ambas bandas se caracteriza por tener grandes poros o fisuras parcialmente rellenos de cristales de esparita. Estos poros suelen ser mayores de un milímetro y su máxima dimensión se dispone de forma paralela al bandeado (fig. IV-4. i, j). En otros, la unión se presenta sin poros ni fisuras, es decir, con un contacto neto.

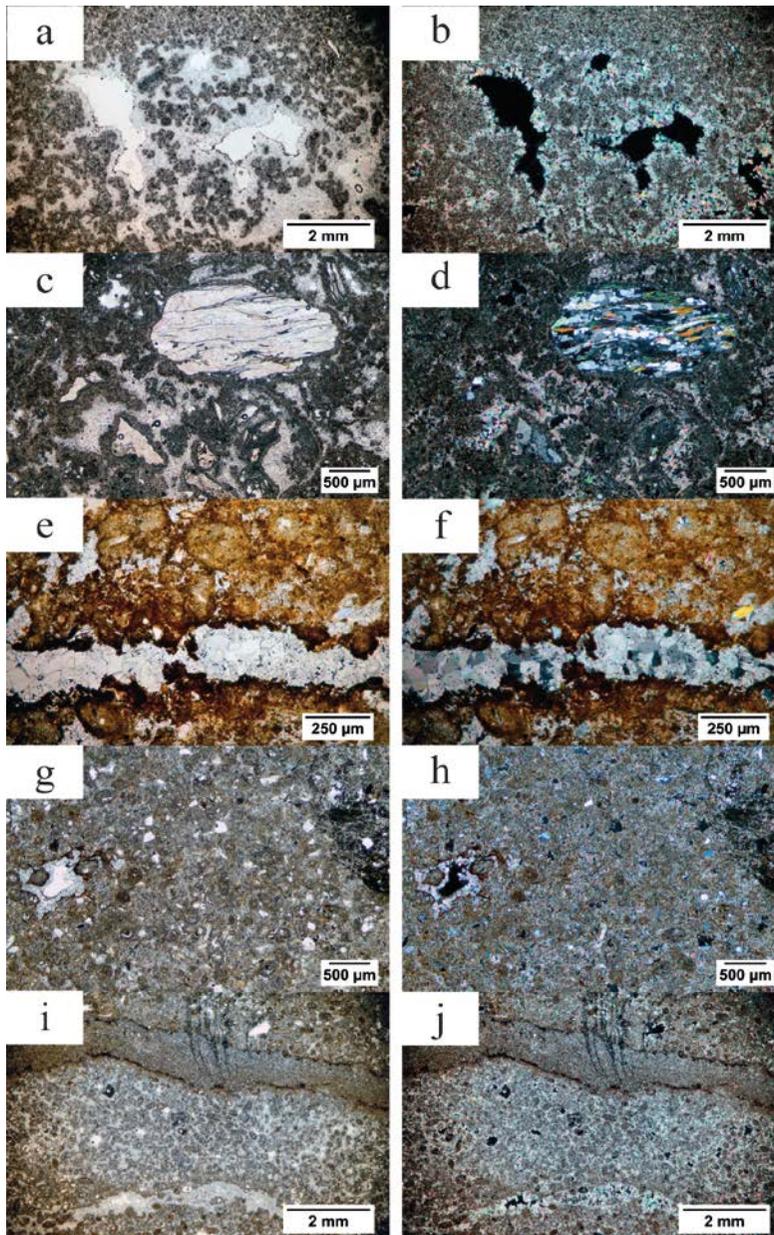


Figura IV-4. Microfotografías del Travertino Amarillo con un polarizador (izquierda) y con nícoles cruzados (derecha). Leyenda: a y b, aspecto general de la banda blanca con macroporos; c y d, detalle de un clasto de esquisto y otro de cuarzo metamórfico; e y f, detalle de un poro con los bordes teñidos por oxihidróxidos de hierro; g y h, detalle general de la banda crema con poros de pequeño tamaño; i y j, detalle de una zona de transición entre la banda blanca y crema con un poro de gran tamaño paralelo a la laminación.

Arenisca Ronda

Los clastos en esta roca están compuestos por calcita, presentan forma irregular que varía desde oblonga a subredondeada y el tamaño desde 100 μm a 1 mm, llegando incluso a superar los 2 mm en algunos casos. La forma subredondeada se debe a un proceso de reelaboración de los clastos ricos en matriz (extraclastos) (fig. IV-5. a, b). En algunos casos han sufrido una recristalización a microesparita y, menos frecuentemente, a pseudosparita. Los restos fósiles sólo se encuentran dentro de los clastos micríticos y están compuestos sobre todo por foraminíferos y gasterópodos (fig. IV-5. c, d). Sólo los fósiles de gran tamaño (fragmentos de valvas de moluscos, fragmentos de algas rojas y briozoos) aparecen sin estar asociados a los clastos micríticos. Estos fósiles se encuentran recristalizados y en algunos casos, aparecen como fantasmas. El cemento es muy abundante y, ocasionalmente, se pueden distinguir dos fases en la cementación de esta roca. La primera fase fue la que consolidó la calcarenita, depositándose el cemento entre los espacios interclásticos, produciendo además la recristalización de la micrita y de los fósiles y observando texturas en mosaico y poiquilotópica (fig. IV-5. e, f). La segunda fase de cementación se caracteriza por el relleno de fisuras que cortan a la cementación primaria. En algunos cristales de esparita se ve un crecimiento sintaxial donde algunos de los bordes están suturados debido a la recristalización, mientras que otros son rectos debido a la cementación. También, se han detectado varias fases minerales accesorias como menas metálicas y agregados de cuarzo y filosilicatos, sobre todo moscovita, procedentes de fragmentos de esquistos (fig. IV-5. g, h) de los materiales metamórficos de las Zonas Internas de la Cordillera Bética. Se pueden distinguir también zonas ricas en matriz arcillosa que en ocasiones llegan a recubrir los clastos. Los poros tienen una morfología irregular y en muchos casos corresponden a los huecos que no se han llenado con esparita. Existen poros intraclásticos y algunos son de tipo móldico. También se ha observado que en algunos casos la porosidad está asociada con zonas ricas en material arcilloso dando lugar a zonas más fácilmente deleznable (fig. IV-5. i, j). Según Folk (1962), esta roca se clasifica como bioesparita con una ligera tendencia a biomicrita.

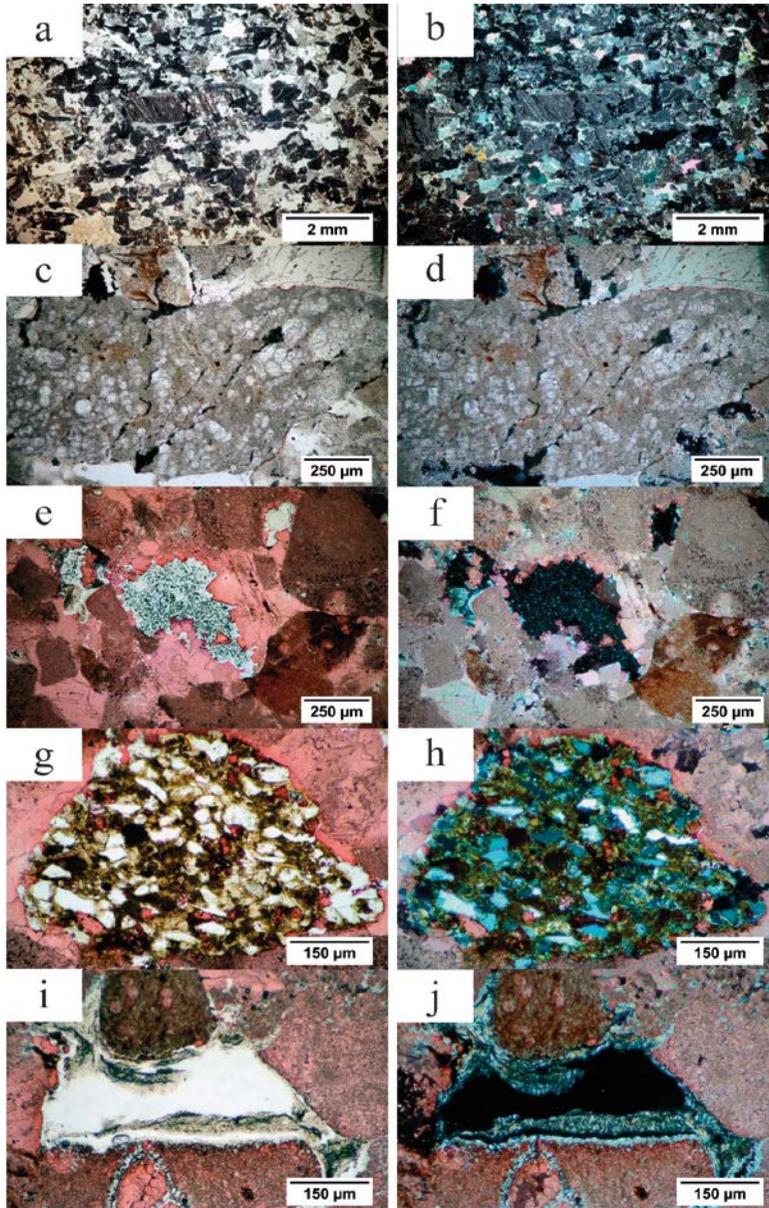


Figura IV-5. Microfotografías de la Arenisca Ronda con un polarizador (izquierda) y con nícoles cruzados (derecha). Las imágenes a y b son de la textura general, mostrando una orientación parcial de los clastos; c y d, detalle de un clasto micrítico con abundantes microfósiles; e y f, detalle de un poro parcialmente relleno por esparita; g y h, fragmento de esquistó compuesto por cuarzo, moscovita y otras fases de alteración; i y j, detalle de una zona riza en arcilla.

Molinaza Roja

Esta roca tiene una textura claramente clástica y el empaquetamiento es alto, en el que el cuarzo es la fase mineral más abundante (fig. IV-6. a, b). Los clastos de cuarzo son generalmente subredondeados a redondeados. Algunos tienen una morfología irregular u oblonga y el tamaño varía desde 20 ó 30 μm hasta 500 μm , pero con un valor predominante alrededor de 100-200 μm . El cuarzo se presenta tanto monocristalino como en agregados policristalinos y el origen es tanto ígneo como metamórfico (Clementson et al., 2009). Se observan cristales de feldespato en concentraciones más bajas que el cuarzo, sobre todo feldespato potásico con mayor proporción de ortoclasa que microclina. Algunos de estos cristales presentan una alteración incipiente. También se han identificado cristales de plagioclasa con maclas polisintéticas, aunque en proporciones más bajas que el feldespato potásico (fig. IV-6. c, d). La mineralogía secundaria es variada y la proporción de cada una de las diferentes fases varía ligeramente de una muestra a otra. Las micas son las más abundantes, destacando la presencia de moscovita en cristales orientados según la laminación de la roca. En algunos cristales de moscovita se ha detectado la presencia de bordes en abanico (fig. IV-6. e, f), cristales deformados debido a la compactación mecánica (Henares et al., 2014) y una alteración a minerales de la arcilla. Se ha detectado biotita, aunque en proporciones muy bajas y siempre asociada a cristales de moscovita. En muchos casos, los cristales de biotita están alterados a clorita y/o oxihidróxidos de hierro. También se han observado escasos cristales de dolomita de pequeño tamaño con hábito esqueletal. Las fases accesorias identificadas han sido las siguientes: menas metálicas, calcedonia, apatito, turmalina y circones (algunos de los valores de los elementos minoritarios determinados mediante FRX se deben a la presencia de esta mineralogía accesorias). Por otra parte, se han identificado tres tipos de cemento: ferruginoso, carbonatado y silíceo. Estos cementos ofrecen distintos grados de resistencia que hacen que la roca sea más o menos duradera. El cemento ferruginoso se compone sobre todo de hematites y goethita y es el que le otorga el color característico a la roca, pudiendo concentrarse en lechos muy finos (fig. IV-6. c, d, e, f). El cemento carbonatado (fig. IV-6. g, h) se detectó por la alta birrefringencia de sus cristales, además de quedarse teñido con alizarina y el tipo más común observado fue con textura poiquilotópica. En algunos casos se identificó también cemento silíceo que estaba en crecimiento sintaxial con los cristales de cuarzo (fig. IV-6. i, j). Además del cemento, se ha observado la presencia de una matriz arcillosa. Esta matriz se puede localizar asociada a los cementos ferruginoso y carbonatado así como formando una fina película alrededor de algunos clastos. Sin

embargo, en otros casos, los minerales de arcilla provienen de la alteración de los feldespatos por lo que tienen un origen autigénico y podemos considerarlos como una epimatriz. Se puede suponer que en aquellas muestras en las que la matriz arcillosa sea más abundante, la roca probablemente tendrá peores propiedades mecánicas. Respecto a los poros, estos son difíciles de distinguir debido a que son de pequeño tamaño (entre 10 y 40 μm). Según Folk et al. (1970), esta roca se clasifica como subarcosa a arcosa, en función de la proporción cuarzo-feldespato.

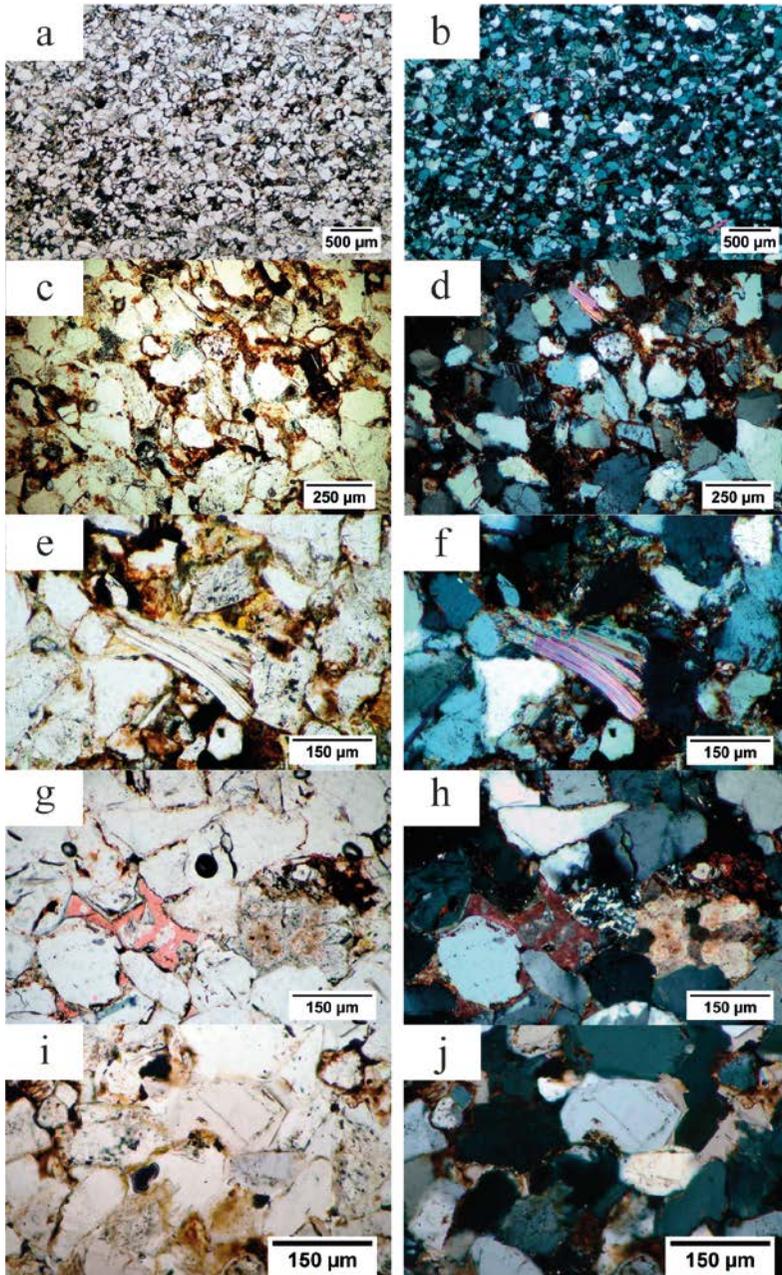


Figura IV-6. Microfotografías de la Molinaza Roja con un polarizador (izquierda) y con nicoles cruzados (derecha). Las imágenes a y b son de la textura general, mostrando la orientación de los clastos; c y d, zona rica en matriz arcillosa y feldespatos; e y f, detalle de un cristal de moscovita en abanico; g y h, detalle del cemento carbonatado y de un cristal de calcedonia; i y j, detalle de cemento silíceo en crecimiento sintaxial con un cristal de cuarzo.

Microscopía electrónica de barrido (FESEM y ESEM)

Calcarenita de Santa Pudía

La observación de esta bioesparita mediante FESEM (fig. IV-7. a-h) y ESEM (fig. IV-7. i-l) pone de manifiesto la abundante porosidad, distinguiéndose un gran abanico en cuanto a tamaño de poro, encontrando valores desde próximos a 1 μm hasta mayores de 500 μm . Esta dispersión en el tamaño de poro se debe a que la roca se encuentra poco cementada generando así esos grandes poros que son los que se observan tanto a simple vista como los descritos mediante MOP. Los poros más pequeños aparecen ligados a las estructuras orgánicas de los briozoos y algas rojas, fundamentalmente. Respecto a los poros producto de las estructuras orgánicas, cabe decir que se puede apreciar como muchos de ellos están interconectados, dando lugar a poros en cuello de botella (fig. IV-7. f). En algunos casos, la inexistencia de cemento junto con la morfología de los clastos ha favorecido la aparición de fisuras entre los restos fósiles (fig. IV-7. l).

Los microanálisis realizados sobre distintos clastos confirman que la casi totalidad son de calcita; no obstante se han encontrado también cristales de cuarzo, moscovita, pirita y óxidos de hierro.

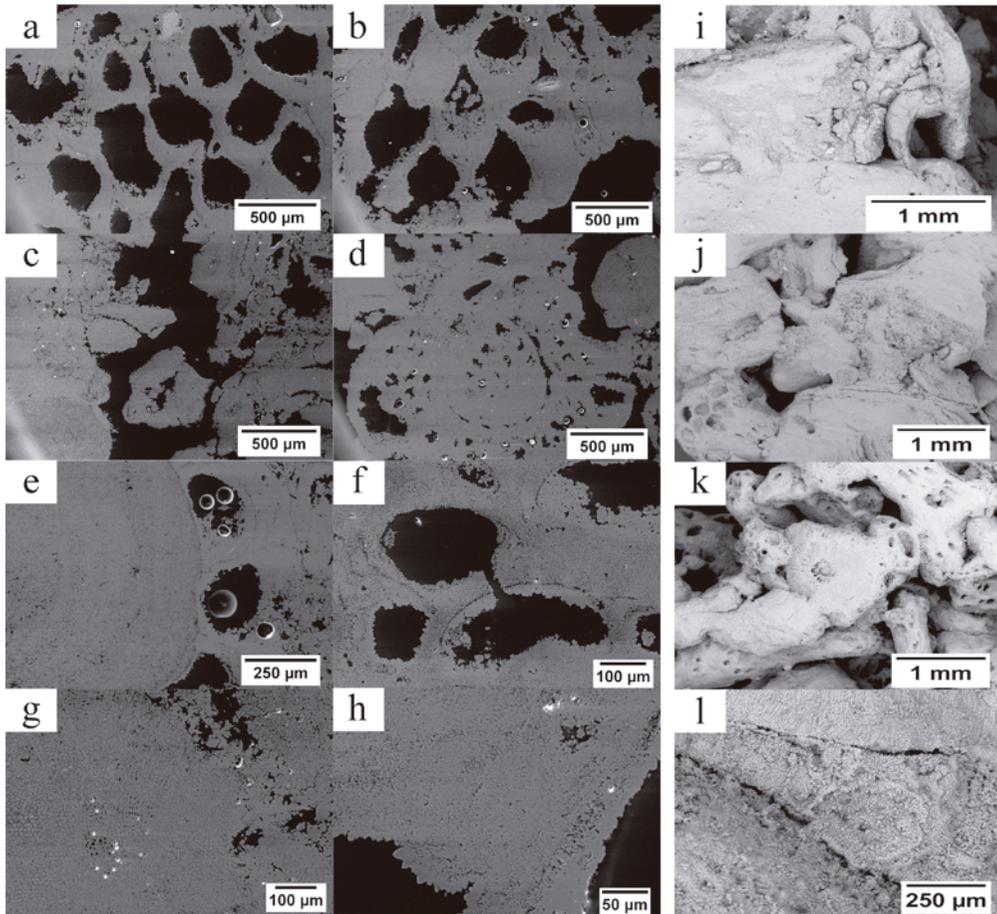


Figura IV-7. Microfotografías obtenidas mediante FESEM (a-h) y ESEM (i-l) de la Calcarenita de Santa Pudía. En estas imágenes se puede apreciar la abundante porosidad tanto interclástica como intraclástica y la diversidad de tamaños de poro. Se pueden observar en ocasiones poros en cuello de botella (f) o fisuras a lo largo de los bordes de los clastos (k).

Travertino Amarillo

Las bandas de color blanco están constituidas principalmente por calcita, tanto de tamaño micrita como esparita (fig. IV-8. a, c, i). Esta última se distingue claramente en los bordes de los poros. Se observan abundantes fragmentos de esquisto y cristales de cuarzo de tamaño en torno o inferior a 100 μm (fig. IV-8. a, b). La morfología de los clastos metamórficos es subredondeada y de forma alargada. También, se han identificado menas de hierro y titanio con un tamaño siempre inferior a 20 μm (fig. IV-8. d). Respecto a la porosidad, se han identificando tres familias de poros: la primera posee un tamaño mayor de 200 μm (fig. IV-8. a, d); la segunda familia, más abundante, posee un tamaño comprendido entre 20 y 100 μm (fig. IV-8. c); la tercera familia, también importante en cuanto a abundancia, se caracteriza por poros en torno a 2 ó 3 μm . La morfología de los poros es irregular, producto de la propia génesis de la roca así como por la descomposición de la materia orgánica que ha dejado en algunos casos huellas de su estructura (fig. IV-8. h). Los poros de menor tamaño así como las estructuras asociadas a materia orgánica son más comunes en las bandas de color crema.

Las bandas de color crema se componen principalmente de calcita (fig. IV-8. e, j). No se han observado clastos de cuarzo ni de esquistos. Si se han observado menas metálicas, pero su concentración respecto a las bandas blancas es mucho menor, aunque la composición es la misma (presencia de hierro y titanio). La principal característica de esta banda es la ausencia de macroporos. Esta porosidad es de morfología irregular a redondeada y existen dos familias de poros: la primera se caracteriza por tener un tamaño comprendido entre 30 y 100 μm (fig. IV-8. e, g), mientras que la segunda familia varía entre 2 y 10 μm (fig. IV-8. f, g). Se aprecia también que en las inmediaciones de los poros de mayor tamaño pueden aparecer pequeñas fisuras (fig. IV-8. k).

La presencia de niveles ricos en material detrítico ya fue señalada a nivel de afloramiento en la descripción de las canteras (capítulo II - Materiales). No obstante, estos lechos que no son tan frecuentes a microescala, en alguna ocasión sí que han sido observados. En este caso presentan abundancia de minerales arcillosos con hábito laminar (fig. IV-8. k) además de cristales de cuarzo y fragmentos de esquistos. También, se ha podido observar como algunos poros, independientemente del tamaño, aparecen recubiertos por óxidos e hidróxidos de hierro fundamentalmente, desarrollando a veces hábito botroidal (fig. IV-8. l).

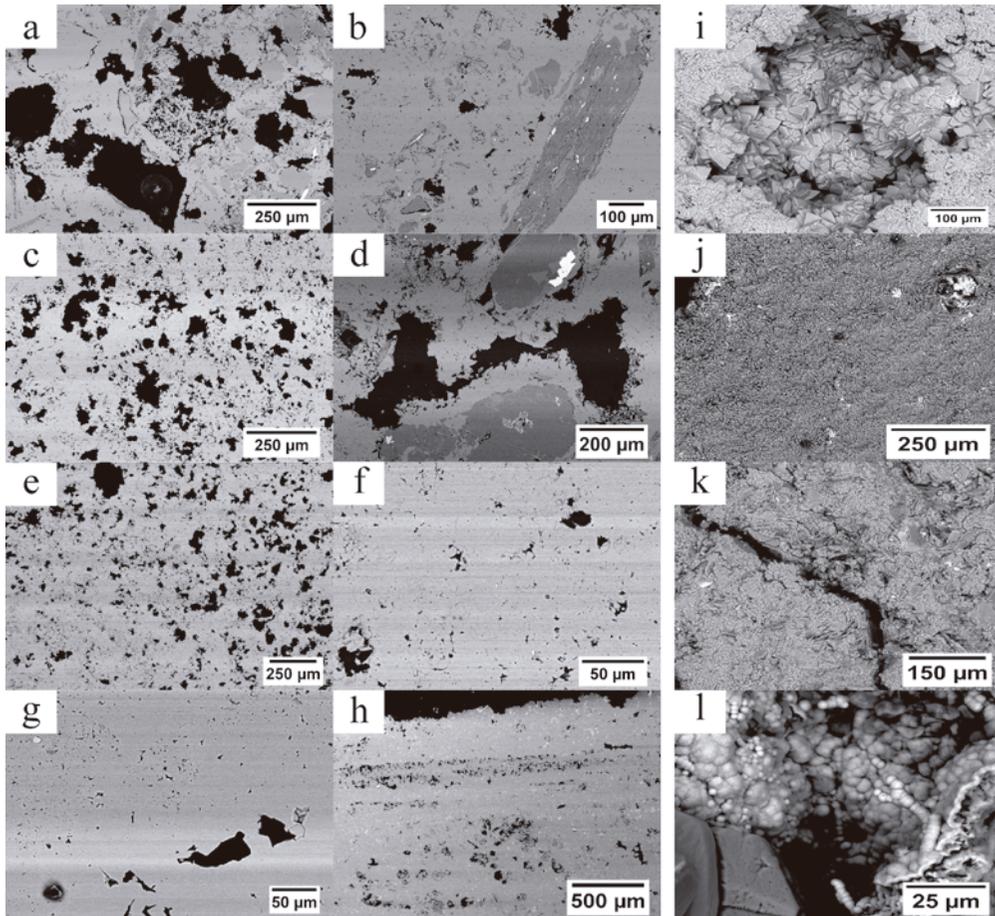


Figura IV-8. Microfotografías obtenidas mediante FESEM (a-h) y ESEM (i-l) del Travertino Amarillo. Las imágenes a, d, i pertenecen a la banda blanca mientras que las imágenes e-h y j son de la banda crema. Leyenda: a, c y d, detalle de la porosidad; b, detalle de un fragmento de esquisto; e, f y g, detalle de la porosidad; h, detalle de estructuras relictas orgánicas; i, detalle de grandes cristales de esparita; j, detalle de una zona rica en micrita; k, detalle de una zona fisurada y la presencia de filosilicatos; l, detalle de un oxihidróxido de hierro con hábito botroidal relleno parcialmente un poro.

Arenisca Ronda

A través del FESEM se han podido diferenciar fácilmente los clastos micríticos de los demás (fig. IV-9. a, i). Estos clastos están compuestos por micrita y restos fósiles, pudiendo observar que los fósiles de mayor tamaño (foraminíferos y gasterópodos) están totalmente recristalizados (fig. IV-9. b, j). Además, se han reconocido restos pertenecientes a coccolitofóridos y pequeños cristales de filosilicatos (fig. IV-9. k). La morfología redondeada de los clastos micríticos sugiere la reelaboración del sedimento original y la presencia de coccolitos indica un sedimento carbonático, pelágico y parcialmente arcilloso. También se han observado óxidos de hierro y manganeso dispuestos en ocasiones de manera concéntrica (fig. IV-9. c).

Lo más interesante ha sido identificar la abundante cantidad de material arcilloso en algunos puntos de la arenisca (fig. IV-9. d-h). Aunque ya se detectó su presencia mediante DRX, en este caso se ha observado la relación entre la matriz arcillosa y los clastos de calcita. De hecho, la orientación de esta matriz arcillosa da lugar a la aparición de fisuras variables en longitud (fig. IV-9. e, f, l) que podría ocasionar la pérdida de fragmentos. Incluso, se ha podido ver cómo la arcilla envuelve fragmentos de calcita en aquellas zonas donde la alteración es más intensa (fig. IV-9. f, g, h). Respecto a la aparición de fisuras, se ha visto que es algo frecuente en la superficie de esta roca.

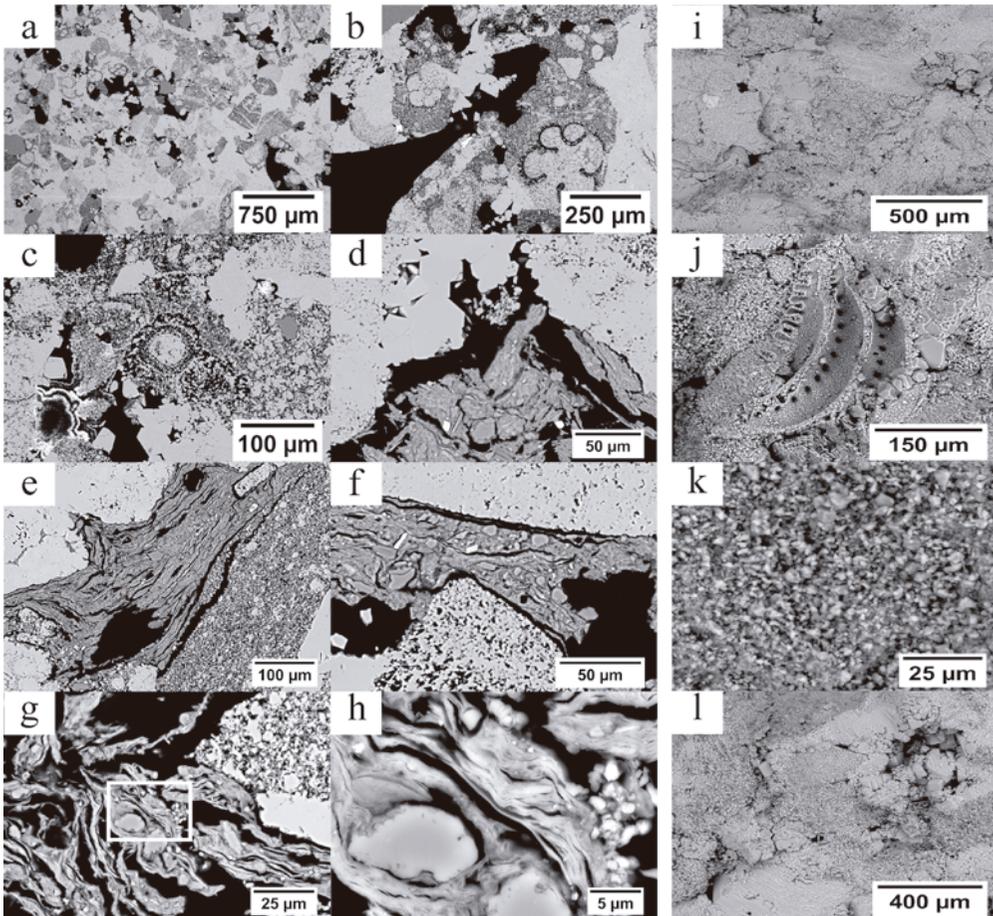


Figura IV-9. Microfotografías obtenidas mediante FESEM (a-h) y ESEM (i-l) de la Arenisca Ronda. Leyenda: a, b, i, detalle de la textura con la presencia de fósiles recristalizados; c, detalle de un oxihidróxido de hierro y manganeso; d-f, detalle de zonas ricas en matriz arcillosa favoreciendo la generación de fisuras de pequeño tamaño; g, zona con fuerte alteración de la calcita; h, detalle de un clasto de calcita envuelto por la matriz arcillosa procedente de la imagen g; j, detalle de un foraminífero; k detalle de un clasto micrítico rico en cocolitofóridos y arcilla; l, zona de la muestra intensamente fisurada.

Molinaza Roja

El cuarzo y el feldespato potásico (fig. IV-10. a, i) son las fases más abundantes en esta roca y es evidente la orientación de los clastos, en especial los filosilicatos (fig. IV-10. b), según la laminación principal. El poder resolutivo de la microscopía electrónica de barrido ha permitido discernir con claridad las zonas con mayor presencia de matriz arcillosa que son las que pueden suponer mayor riesgo de cara a la durabilidad de esta roca. En las microfotografías de las figuras IV-10. c-f y IV-10. j-k se puede ver como en estas zonas la pérdida de material puede ser muy importante además de que los cristales de mayor tamaño alrededor de estas zonas aparecen normalmente fracturados y con indicios de alteración. Esta alteración se hace muy evidente en los cristales de feldespato donde se aprecia una incipiente transformación a minerales de la arcilla (fig. IV-10. g, l), siendo en algunos casos muy avanzado este proceso. El hábito esqueletal de la dolomita que se observó mediante MOP, ahora se ve con mayor claridad así como el sistema de doble exfoliación del carbonato (fig. IV-10. f, h, k). También se han identificado escasos cristales de circón y apatito y los óxidos observados están compuestos por Fe y Mn, que en algunos casos están asociados a otras fases ricas en S y Ba. Estos mismos elementos ya fueron detectados por FRX.

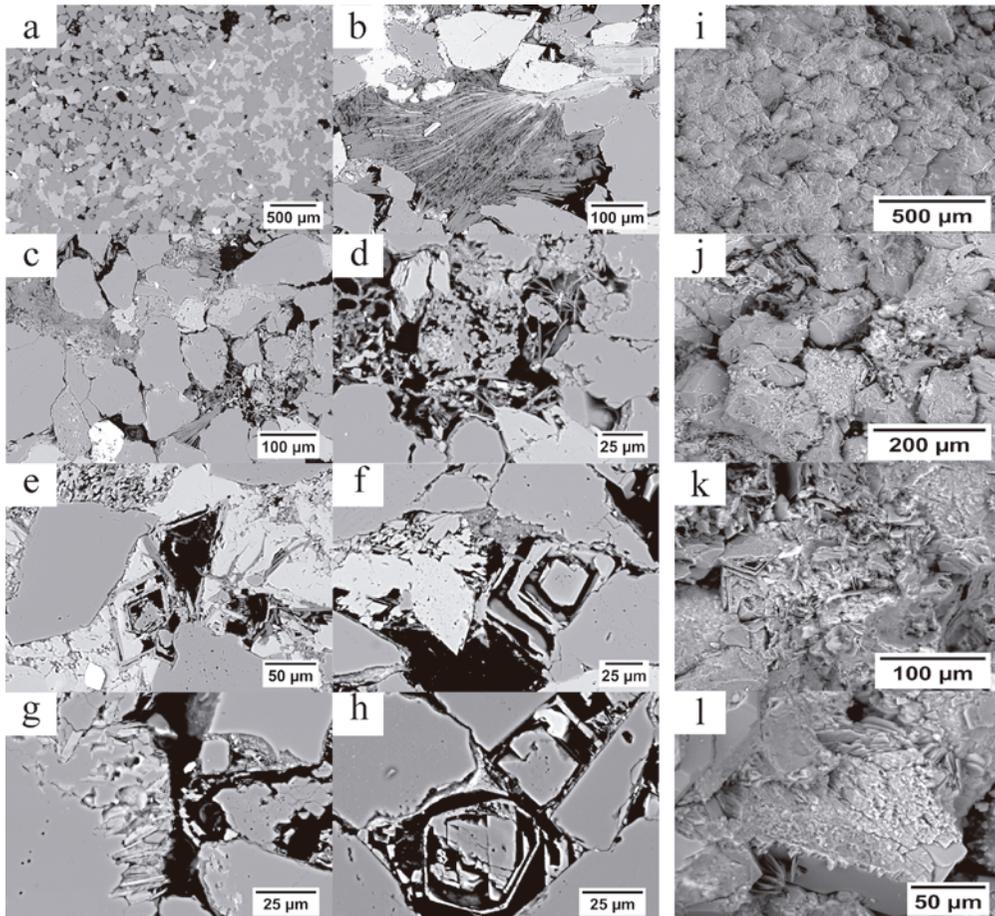


Figura IV-10. Microfotografías obtenidas mediante FESEM (a-h) y ESEM (i-l) de la Molinaza Roja. Leyenda: a e i, detalle de la textura de esta roca compuesta fundamentalmente por cuarzo (gris oscuro) y feldespato potásico (gris claro); b, detalle de un cristal de moscovita orientado según la laminación principal; c-f y j-k, detalle de zonas ricas en matriz arcillosa con un mayor grado de deterioro y pérdida de material; g y k, detalle de un cristal de feldespato potásico que presenta una incipiente alteración a minerales de la arcilla; h, detalle de un cristal de dolomita con hábito esqueletal y doble exfoliación.

IV.3.c. Influencia del sistema poroso

Poder conocer el comportamiento del sistema poroso de una roca puede ayudar a predecir cuál será su comportamiento físico y su durabilidad. De hecho, es a través del sistema poroso por donde se mueven los fluidos y gases que suelen ser agentes de transporte de sales en disolución, cuya acción puede dar lugar a la degradación de la roca.

Caracterización del sistema poroso: porcentaje y distribución porométrica

En la Tabla IV-3 y en la figura IV-11 se muestran el porcentaje de poros y la distribución porométrica obtenidos a partir de las técnicas de porosimetría por inyección de mercurio (PIM), adsorción de nitrógeno (N_2) y picnometría de helio (PHe). SP ha sido la roca con mayor porcentaje de porosidad abierta ($\approx 33\%$) mientras que TA es la de menor valor ($\approx 8\%$). AR y MR han presentado unos valores de porosidad similares entre sí e intermedios entre los valores de SP y TA (17% y 15%, respectivamente). Los valores de porosidad total (P_T) son muy similares a los obtenidos mediante PIM (P_{PIM}) excepto en SP donde P_T ha sido casi un 10% superior, indicando que esta roca posee un alto porcentaje de poros cerrados respecto a las otras tres variedades.

La distribución del tamaño de poros en cinco rangos (>1 , 1-0,1, 0,1-0,01 y $<0,01$ μm) obtenidas a partir de las curvas porométricas (curvas negras de la fig. IV-11), permiten analizar con mayor precisión el sistema poroso de estas rocas. Se puede ver que SP es el único litotipo que presenta una clara distribución bimodal con valores máximos en torno a 0,20 μm y a 71,78 μm (37,5% y 29,4%, respectivamente, Tabla IV-3). En TA y AR no se aprecia tan claramente una distribución bimodal ya que en el caso de TA los poros se dividen en poros menores de 1 μm (aproximadamente el 80%) y en mayores a 10 μm , y en el caso de AR es más bien unimodal con valores máximos a 0,30 μm (62,2%) y dos familias secundarias, una muy próxima a la anterior y menos abundante en torno a 1 μm (29,3%) y otra aproximadamente a 0,002 μm . Por último, MR presenta una distribución más heterogénea, aunque los poros se concentran fundamentalmente en el rango "1-10 μm " con un valor del 60%. La elevada concentración de poros en el rango "0,1-1 μm " de AR y, en menor medida, SP podría suponer un importante riesgo para la durabilidad de estas rocas

frente a la cristalización de sales, ya que según Rodríguez-Navarro y Doehne (1999) es, precisamente en este rango, donde el daño producido por las sales es máximo.

Los valores de la densidad real (ρ_a , Tabla IV-3) de SP, TA y AR son muy parecidos entre sí debido a que están compuestas por calcita fundamentalmente, mientras que MR presenta un valor más bajo debido a la presencia de cuarzo. En todos los casos el valor de la densidad real es inferior al teórico de la calcita y del cuarzo ($2710 \text{ kg}\times\text{m}^{-3}$ y $2650 \text{ kg}\times\text{m}^{-3}$, respectivamente) debido a la presencia de fases secundarias que modifican esos valores. Respecto a la densidad aparente (ρ_b , Tabla IV-3), este parámetro depende también del porcentaje de porosidad abierta de cada roca y observándose que SP tiene el valor más bajo de ρ_b y TA, que es la menos porosa, muestra valores de ρ_b y ρ_a parecidos.

Respecto a los valores obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno (curva roja, fig. IV-11) se observa que MR y, sobre todo, AR tienen un elevado porcentaje de poros en torno a $0,03 \mu\text{m}$ así como un elevado valor de superficie específica (SSA, $3,90 \text{ m}^2/\text{g}$ y $4,72 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, Tabla IV-3). SP y TA son los litotipos con menor superficie específica, $0,87$ y $2,74 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Se ha comprobado que el valor de SSA está relacionado con la presencia de arcilla en la matriz (Tabla IV-1) especialmente en AR y en MR, mientras que en TA el valor obtenido se debe exclusivamente a los poros de menor tamaño.

Tabla IV-3. Valores medios obtenidos mediante porosimetría por inyección de mercurio (PIM), adsorción de nitrógeno (N₂) y picnometría de helio (PHe) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) Molinaza Roja (MR). Leyenda: P_{PIM}, porosidad abierta obtenida mediante PIM (en %); ρ_b, densidad aparente (kg/m³); ρ_{sk}, densidad real (kg/m³); P_p, porosidad parcial (en %) y entre corchetes las cantidad de porosidad relativa (en %) y el tamaño medio del radio de poro (en μm) de acuerdo con los rangos de tamaño de poro (<0,1; 0,1-1; 1-10; 10-100; >100 μm); SSA: superficie específica (m²/g) obtenida mediante el método BET; P_T, porosidad total (en %). Los valores entre paréntesis indican la desviación típica.

		SP	TA	AR	MR	
PIM	P _{PIM}	33 (4)	8 (2)	17 (1)	15 (1)	
	ρ _b	1725	2416	2173	2195	
	ρ _a	2616	2624	2632	2560	
	< 0,1	P _p	1,5 [4,6]	3,6 [45,5]	0,4 [3,1]	1,1 [7,0]
		r	0,05	0,03	0,07	0,05
	0,1 – 1	P _p	12,5 [37,5]	2,0 [25,4]	10,8 [62,2]	3,6 [24,1]
		r	0,36	0,30	0,46	0,49
	1 – 10	P _p	7,7 [23,4]	0,7 [9,7]	5,0 [29,3]	8,8 [60,0]
		r	4,38	1,92	2,52	3,76
	10 – 100	P _p	9,6 [29,4]	1,3 [15,4]	0,6 [4,0]	1,2 [6,6]
r		39,86	44,54	38,12	33,25	
> 100	P _p	1,7 [5,0]	0,4 [4,0]	0,2 [1,5]	0,4 [2,3]	
	r	238,49	180,61	220,61	200,73	
N ₂	SSA	0,97	2,74	4,72	3,90	
PHe	P _T	42 (4)	8 (2)	19 (2)	18 (1)	

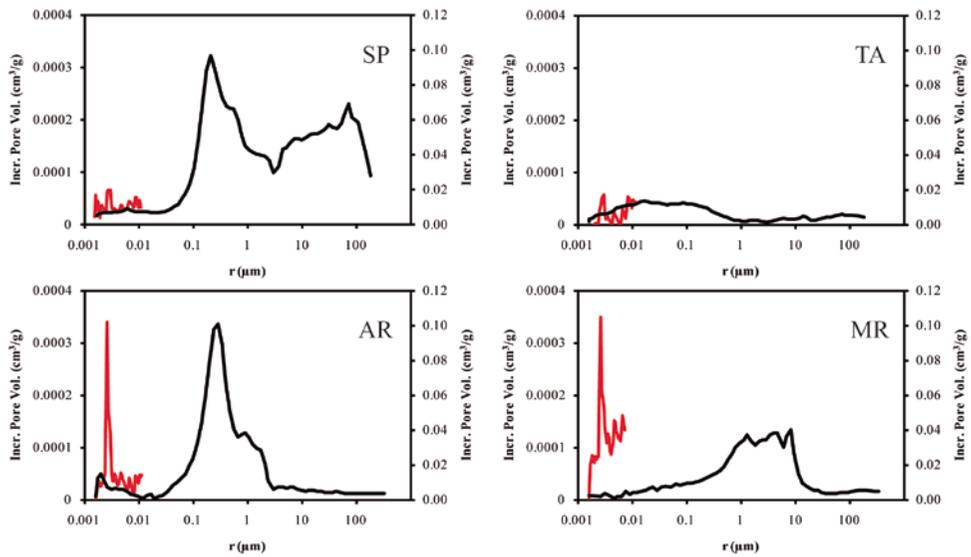


Figura IV-11. Curvas de distribución porométrica obtenidas a partir de PIM (línea negra) y del método BJH (línea roja) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) Molinaza Roja (MR). Los resultados están expresados según el volumen intruido de mercurio (Incr. Pore Vol, en cm^3/g) frente al radio de poro (r , en μm) y el eje de la izquierda representa valores para BJH y el de la derecha para PIM. Cada curva representa una media de 6 análisis por cada variedad de roca.

Análisis del comportamiento hídrico

Los resultados de los ensayos hídricos se indican en la Tabla IV-4 y en las figuras IV-12 y IV-13.

Los valores de porosidad (P_{HT}) y de densidad, tanto aparente (ρ_b) como real (ρ_a), son muy parecidos a los obtenidos mediante PIM. Únicamente el valor de P_{HT} de TA es ligeramente superior al que se midió con mercurio. Esta diferencia se debe sin duda a que el ensayo hídrico tiene en cuenta poros de mayor tamaño que el de PIM. La presencia de los poros de este tamaño puede ser importante ya que es donde comienza a cristalizar el hielo, pudiendo dar lugar al deterioro de la roca (Everett, 1961).

Los coeficientes de absorción a presión atmosférica (A_b) y al vacío (A_f) muestran que SP es la roca que absorbe más agua, con un valor de 15,8% para la absorción de agua a presión atmosférica y de 19,8% en vacío. TA ha obtenido los valores más bajos, 1,8% y 4,3% respectivamente. AR y MR han obtenido unos valores similares entre sí y casi intermedios entre SP y TA. En cuanto al grado de interconexión entre los poros (A_x), TA es el material pétreo con el sistema de poros peor comunicado ($\approx 58\%$) mientras que AR es la roca con mejor interconexión (5,4%). El grado de interconexión entre poros es importante de cara a la durabilidad de la roca, ya que una mala interconexión podría suponer que los fluidos que puedan entrar en su seno serán difícilmente expulsados, siendo más dañinos si además esos fluidos transportan sales disueltas (Esbert et al., 1997). El coeficiente de saturación muestra que a las 48 horas de comenzar el ensayo, el sistema poroso de AR estaba saturado al 86% mientras que el de TA tan solo estaba en torno al 37%. El tiempo necesario para que las rocas se sequen estará influenciado por la capacidad de absorber agua, el grado de interconexión entre los poros y el tamaño de estos. En este sentido, SP es la roca que menos tiempo ha necesitado para perder el agua contenida en su interior, mientras que TA, AR y MR han tardado más en secarse (Di, Tabla IV-4). El comportamiento hídrico de los cuatro litotipos aquí descrito se ve reflejado en las curvas de la figura IV-12 donde (I), (II) y (III) representan la absorción de agua a presión atmosférica, al vacío y la desorción.

La absorción por capilaridad sigue el mismo patrón observado en los otros ensayos hídricos, es decir, SP ha presentado los mayores valores del coeficiente de capilaridad (C_C) y el coeficiente de ascenso capilar (H_C) (Tabla IV-4), mientras que TA los menores, y AR y MR unos valores parecidos entre sí e intermedios entre los

extremos. La orientación de las probetas ha supuesto una clara diferencia (Tabla IV-4 y fig. IV-13), ya que la disposición de las heterogeneidades paralelamente al flujo favorece un mayor ascenso (C_{C2}) y más alta velocidad capilar (H_{C2}). En los casos de TA, AR y MR, la disposición de estas heterogeneidades son evidentes, no siendo así en SP; a pesar de ello, esta roca ha mostrado un comportamiento diferente según la orientación. Se ha podido comprobar que en SP algunos de los poros de mayor tamaño presentan una orientación preferente, dispuestos de forma paralela a las superficies de estratificación (Molina et al., 2011), lo que justifica el comportamiento diferencial entre ambas direcciones. En las curvas de la figura IV-13 se pueden ver las diferencias entre muestras orientadas paralela y perpendicularmente en los primeros minutos del ensayo cuando todavía las muestras no estaban saturadas de agua ($t \approx 400 \text{ s}^{-0.5}$) excepto TA que en el tiempo establecido para este ensayo no llegó nunca a saturarse. De hecho, aunque se siguió midiendo la diferencia de peso en esta roca, los cambios registrados a posteriori se debían a variaciones atmosféricas más que al propio comportamiento de la roca.

Los valores de permeabilidad al vapor de agua (K_v , Tabla IV-4) muestran, una vez más, el mismo comportamiento de los materiales. SP es la roca más permeable ($2,4 \text{ g/m}^2 \times 24\text{h}$) y TA la menos ($0,8 \text{ g/m}^2 \times 24\text{h}$). En cambio, AR y MR han obtenido valores casi idénticos e intermedios a las otras dos rocas ($1,4 \text{ g/m}^2 \times 24\text{h}$ y $1,5 \text{ g/m}^2 \times 24\text{h}$, respectivamente).

Por último, es interesante notar que la variedad de TA ha sido la que mayor dispersión de valores ha obtenido en casi todos los parámetros. Esto se debe a que el sistema poroso de esta roca es complejo y variable de una muestra a otra. Por ello, para esta roca se han ensayado normalmente un mayor número de muestras (6 en todos los casos) o se han repetido algunos ensayos para asegurar la fiabilidad de los datos obtenidos y presentados en esta Tesis.

Tabla IV-4. Caracterización del comportamiento hídrico mediante ensayos hídricos (HT) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) Molinaza Roja (MR). Leyenda: P_{HT} , porosidad abierta (en %); ρ_{bHT} , densidad aparente; ρ_{aHT} , densidad real; A_b , absorción de agua a presión atmosférica (%); A_f , absorción de agua al vacío (%); A_x , grado de interconexión entre poros (%); D_i , índice de desorción; S , coeficiente de saturación (%); C_C , coeficiente de capilaridad ($g/m^2 \times s^{0.5}$); H_C : coeficiente de ascenso capilar ($mm \times s^{-0.5}$). Los subíndices 1 y 2 indican la orientación de las muestras perpendicular y paralelamente al ascenso del agua; K_V , permeabilidad al vapor de agua ($g/m^2 \times 24h$). La desviación típica se ha indicado entre paréntesis.

Ensayos hídricos													
	P_{HT}	ρ_{bHT}	ρ_{aHT}	A_b	A_f	A_x	D_i	S	C_{C1}	C_{C2}	H_{C1}	H_{C2}	K_V
SP	34,5 (0,5)	1,7	2,7	15,8 (0,3)	19,8 (0,5)	20,1 (0,7)	165 (1)	71 (1)	438 (17)	496 (26)	2,15 (0,15)	2,34 (0,21)	2,4 (0,1)
TA	9,9 (0,7)	2,3	2,6	1,8 (0,3)	4,3 (0,3)	58,1 (6,4)	217 (6)	37 (6)	4,7 (2,5)	14,2 (5,6)	0,39 (0,13)	0,54 (0,26)	0,8 (0,5)
AR	16,8 (0,1)	2,2	2,6	7,2 (0,1)	7,6 (0,1)	5,4 (0,4)	234 (3)	86 (1)	27,4 (2,9)	39,0 (6,5)	0,24 (0,01)	0,27 (0,07)	1,4 (0,1)
MR	14,8 (0,2)	2,3	2,6	5,6 (0,1)	6,6 (0,1)	14,7 (0,7)	319 (3)	71 (1)	21,1 (3,6)	36,0 (6,3)	0,29 (0,01)	0,37 (0,02)	1,5 (0,3)

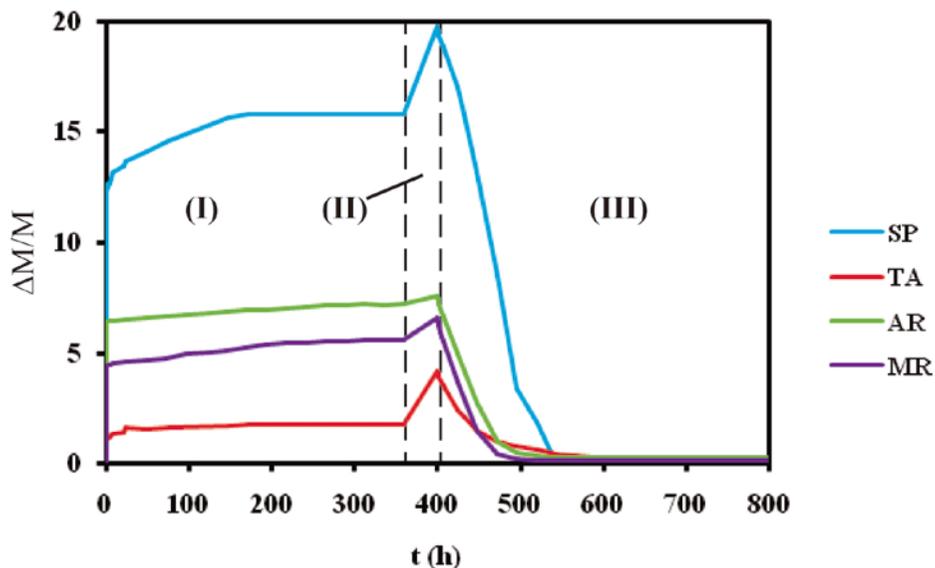


Figura IV-12. Curvas de absorción de agua libre (I) y forzada (II) y desorción (III) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Variación del peso ($\Delta m/m$) respecto al tiempo (en horas). Cada curva representa el valor medio de cada roca obtenida a partir de cuatro probetas.

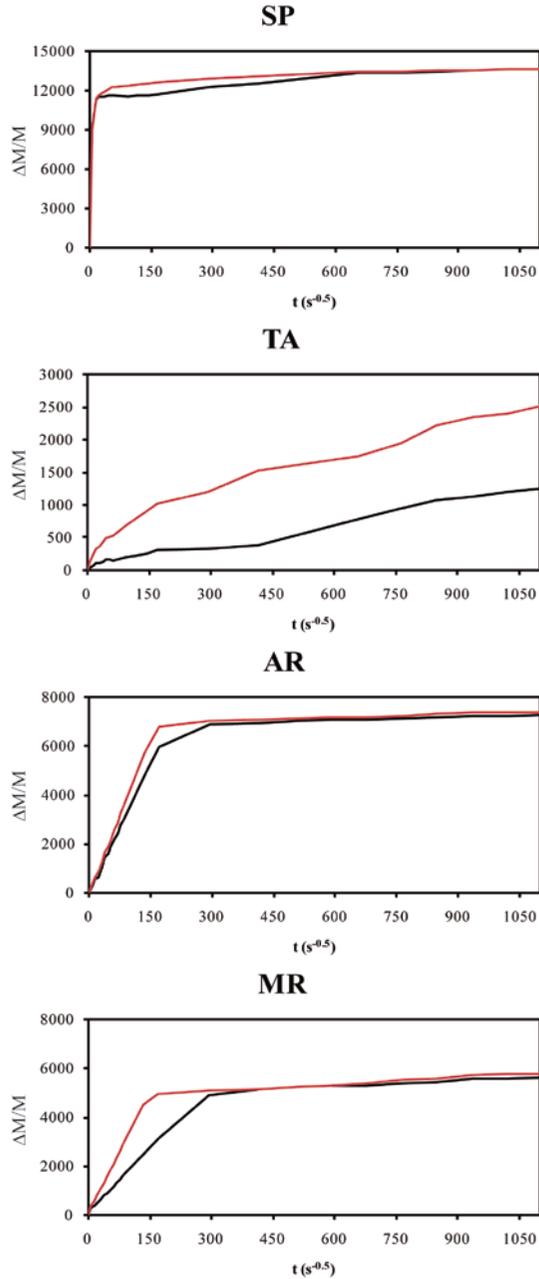


Figura IV-13. Curvas de capilaridad de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) con probetas orientadas perpendicular (curva negra) y paralelamente (curva roja) al ascenso del agua respecto a las heterogeneidades de cada variedad.

IV.3.d. Propiedades dinamo-mecánicas

En primer lugar, se han determinado las propiedades dinámicas (p. dinámicas, Tabla IV-5) de las cuatro rocas. El valor de velocidad más bajo (V_p) ha sido medido en MR debido fundamentalmente a su diferente composición mineralógica. Este hecho se debe a que la calcita propaga las ondas más rápidamente (aprox. 6660 m/s) que el cuarzo (aprox. 5800 m/s) (Carminchel, 1989). Es evidente que los valores de V_p medidos en estas rocas son inferiores respecto al que presentaría cada fase mineral de forma individual, pero hay que tener presente que en estas rocas existen también fases minerales secundarias (feldespatos, minerales de arcilla, etc.) que, junto con los factores texturales (tamaño de cristal, bordes de cristal, porosidad, laminaciones, orientaciones preferenciales, etc.), provocan una disminución de la velocidad (Martínez-Martínez, 2008). Esto se puede ver claramente si observamos los valores de V_p en las tres direcciones espaciales (V_{P1} , V_{P2} y V_{P3} , Tabla IV-5). En la dirección de propagación perpendicular a la laminación, V_{P1} es más baja que en las otras dos direcciones. Esto se produce en las cuatro variedades de roca. En el caso de AR y especialmente en SP, a pesar de que en algunos casos no se aprecia ninguna orientación preferencial, esta técnica muestra que existe una cierta anisotropía. Este resultado confirma lo que se intuía después de realizar el ensayo de capilaridad y era la posible influencia de la orientación de la fábrica de las rocas en referencia a su comportamiento hídrico. El coeficiente de anisotropía relativa (Δm_p) y, sobre todo, el de anisotropía total (ΔM_p) confirman la heterogeneidad textural de las rocas, ya que un alto valor indica que al menos en una de las tres direcciones de la muestra tiene una velocidad de propagación inferior. Por lo que esta dirección podría ser más propensa a sufrir procesos de alteración, debido a la presencia de discontinuidades (Fort et al., 2011). El valor de ΔM_p es de hecho mayor en MR porque la laminación es mucho más pronunciada que la orientación de los clastos como así ocurre en AR. En MR también es necesario tener en cuenta la existencia de niveles finos ricos en arcilla y oxihidróxidos de hierro que influyen en la velocidad de propagación de las ondas, especialmente en esta dirección. En el caso de SP, aunque visualmente no se aprecia ninguna orientación preferencial ni laminación, sí que existe en una de las direcciones, cierta anisotropía. En el caso de TA, aun a pesar de la importante laminación esta influye poco o nada en la propagación de las ondas, por lo que esta roca presenta una elevada compacidad en las tres direcciones del espacio. La composición mineral también ha influido en el coeficiente de Poisson dando lugar a que MR tenga un valor más bajo respecto a SP, TA y AR debido a la diferente

mineralogía (Ji et al., 2007). Los otros coeficientes (E, G y K) sugieren que TA tendrá el mejor comportamiento físico-mecánico mientras que MR será la peor.

En cuanto a las propiedades estáticas, la primera en determinarse ha sido la resistencia a compresión uniaxial (R_C). En este ensayo se han orientado las muestras perpendicular (R_{Cper}) y paralelamente (R_{Cpall}) a la laminación/orientación de clastos. Los valores de SP (≈ 11 MPa) no varían con la orientación de las muestras porque se caracteriza por tener elevada porosidad y estar poco cementada. En cambio, en TA el valor de R_{Cper} es menor que el de R_{Cpall} , y se debe a la orientación de los grandes poros dispuestos perpendicularmente a la dirección de carga que hacen que la probeta colapse antes. Los valores de AR y MR no varían mucho respecto a la orientación de las probetas. Comparando las cuatro variedades de roca, se observa como el tamaño de grano, la porosidad, la compactación de la muestra y el grado de cementación son los factores que influyen en la resistencia a compresión más que la propia mineralogía. Varios autores han puesto de manifiesto la estrecha relación entre los factores nombrados y los valores de resistencia a compresión de distintas rocas (Tamrakar et al., 2007; Sabatakakis et al., 2008; Zorlu et al., 2008). En las muestras aquí estudiadas se puede apreciar como, por ejemplo, la diferencia de los valores de R_C entre SP y AR (ambas areniscas biocalcáreas) se debe a que AR está más cementada, tiene menor porosidad y el tamaño de grano es más pequeño, por lo que su grado de compactación es mayor. En cuanto a la dimensión de los granos, según Sabatakakis et al. (2008) el tamaño de los granos de calcita es importante para comprender los valores de resistencia a compresión de una roca, ya que cuanto mayor es el tamaño, menor será la resistencia; por ello, los valores de SP son más bajos que los de AR. Sin embargo, en general, cuanto mayor sea el tamaño de grano menor será la resistencia de una roca. En el caso de TA, la alta compactación de esta variedad (como se pudo comprobar a través de la medida de ultrasonidos), es el factor que ha permitido alcanzar unos valores de resistencia a compresión más elevados respecto a las otras dos variedades carbonatadas, AR y SP. El valor de MR ha sido el más elevado y se ha debido a la naturaleza de las fases minerales presentes (el cuarzo es más duro que la calcita) y al tamaño de los granos que es relativamente pequeño (valor medio comprendido entre 100-200 μm). Los resultados de R_C contradicen en parte los resultados del análisis de ultrasonidos en los cuales SP y AR mostraban mejores índices E y K que MR. Esto puede deberse al rol de la fábrica de las rocas y la influencia de la mineralogía. Con respecto a los resultados de la prueba de flexión (R_{tf}), los valores más elevados los ha tenido de nuevo TA (12,3 MPa) y los más bajos SP (2,7 MPa), como era de esperar. Sin embargo, en este ensayo AR

ha registrado un valor ligeramente mayor que MR (10,5 MPa y 7,5 MPa) mientras que la mayor resistencia a compresión se midió en MR (35 MPa y 79 MPa, respectivamente).

Para completar la caracterización de los materiales desde el punto de vista mecánico, los resultados de resistencia al drilling (Tabla IV-5. R_D) muestran que SP es la roca menos resistente ($\approx 0,7$ N/mm), congruentemente con los resultados de los ensayos anteriores. También se ha observado que los valores de resistencia varían en función del resto fósil que atravesase, viendo que es mínima cuando se taladra un briozoo ($\approx 0,2 - 0,3$ N/mm) y máxima cuando atraviesa una valva de molusco ($\approx 1,6 - 2$ N/mm). AR ha sido la siguiente roca en orden de resistencia con valores en torno a 1 N/mm y las variaciones se deben al tamaño de clasto y a zonas más o menos cementadas. Finalmente, las variedades de MR y TA han obtenido los valores más altos, con una importante dispersión de los resultados, debido en el caso de TA a cambios texturales, en especial por la aparición de zonas más o menos porosas (tanto por el porcentaje como por el tamaño de los poros) y en MR, además del factor textural (laminación), a la composición mineralógica, especialmente por la dureza del cuarzo y de la matriz arcillosa, aumentando la resistencia allí donde el cemento era más abundante y disminuyendo cuando la presencia de las arcillas era más evidente. Pamplona et al. (2007) hacen alusión a la influencia que tiene la dureza de cada mineral en referencia al valor de resistencia al drilling; de hecho, el cuarzo (componente mineral principal en MR) provocaría que el valor de R_D fuera mayor debido a la abrasión que produce sobre la broca. Delgado Rodrigues y Costa (2004) elaboraron un procedimiento para corregir la variación de resistencia por el desgaste de la broca al realizar el ajuste correspondiente entre sucesivas medidas. La revisión bibliográfica (Exadaktylos et al., 2000; Tiano et al., 2000; Delgado Rodrigues et al., 2002; Delgado Rodrigues y Costa, 2004; Fratini et al., 2006; Pamplona et al., 2007; Al-Naddaf et al., 2013; Jroundi et al., 2014) así como los resultados obtenidos mediante esta técnica no permiten todavía realizar comparaciones fiables entre materiales distintos, especialmente por las heterogeneidades que presentan las rocas (porcentaje de porosidad, grado de cementación, mineralogía, estructuras sedimentarias, etc.) y que influyen en los resultados que se pueden obtener.

Tabla IV-5. Valores medios de las propiedades dinámicas medidas llevando a cabo ensayos de ultrasonidos y estáticas obtenidas a partir de ensayos de resistencia a compresión uniaxial (R_C , en MPa), a flexión (R_{if} , en MPa) y al drilling (R_D , en N/mm) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

Leyenda: V_P , velocidad de propagación de las ondas P en las tres direcciones mutuamente perpendiculares (V_{P1} , V_{P2} y V_{P3} , en m/s); V_S , velocidad de propagación de las ondas S; Δm y ΔM , coeficientes de anisotropía relativa y total; ν , coeficiente de Poisson; E, módulo de Young (en GPa); G, módulo de rigidez (en GPa); K, módulo de compresión o volumétrico (en GPa); R_{Cper} y R_{Cpall} , resistencia a la compresión uniaxial con las probetas orientadas perpendicular y paralelamente a la dirección de carga. La desviación típica se ha indicado entre paréntesis.

		SP		TA		AR		MR	
p. dinámicas	V_P	3593	(313)	5553	(194)	3757	(131)	3286	(403)
	V_{P1}	3351	(140)	5362	(199)	3792	(60)	2897	(163)
	V_{P2}	3768	(105)	5750	(168)	4348	(41)	3530	(87)
	V_{P3}	3661	(250)	5548	(210)	4097	(90)	3432	(180)
	V_S	1730	(72)	2729	(98)	2326	(126)	2254	(206)
	Δm_P	3,0	(2,3)	3,6	(1,9)	6,0	(3,1)	5,5	(4,0)
	ΔM_P	9,5	(5,0)	5,1	(3,2)	10,2	(0,9)	16,8	(3,6)
	ν	0,35	(0,02)	0,34	(0,02)	0,26	(0,03)	0,15	(0,10)
	E	14,1	(1,3)	47,2	(3,1)	11,9	(1,3)	10,7	(2,0)
	G	5,2	(0,4)	17,6	(1,3)	29,9	(3,2)	23,6	(4,4)
K	23,6	(5,3)	74,2	(7,2)	20,8	(3,6)	10,2	(4,7)	
p. estáticas	R_{Cper}	11	(2)	63	(5)	34	(4)	79	(1)
	R_{Cpall}	11	(2)	76	(11)	31	(5)	76	(3)
	R_{if}	2,7	(2,5)	12,3	(1,4)	10,5	(0,5)	7,5	(0,7)
	R_D	0,7	(0,1)	6,2	(1,6)	1,1	(0,0)	4,3	(1,1)

IV.4. Conclusiones

Desde el punto de vista mineralógico se ha puesto de manifiesto que la Calcarenita de Santa Pudía, Travertino Amarillo y Arenisca Ronda se componen casi exclusivamente por calcita, mientras que la Molinaza Roja presenta cuarzo como fase principal y feldespatos potásicos como secundaria. El estudio de la fracción arcilla ha revelado la presencia de esmectitas en la Calcarenita de Santa Pudía y especialmente en Arenisca Ronda. Estas arcillas pueden suponer un grave problema de cara a la durabilidad de estas rocas.

El estudio petrográfico muestra que la Calcarenita de Santa Pudía posee una gran variabilidad en cuanto al tamaño de los clastos como el de los poros y que el cemento es escaso, por lo que el porcentaje de porosidad es elevado. En el Travertino Amarillo se ha observado que la textura es la más cristalina de las cuatro variedades. Se han descrito de forma independiente las bandas de color blanco y crema fácilmente distinguibles en muestra de mano: la banda blanca posee grandes poros y abundantes fragmentos de esquistos y cuarzo metamórfico, mientras que en la de color crema la compacidad es mayor y los poros son de pequeño tamaño. La Arenisca Ronda está formada por clastos micríticos retrabajados con abundantes microfósiles (foraminíferos y coccolitofóridos) junto con restos de valvas y gasterópodos. Esta roca se encuentra cementada aunque se han observado zonas ricas en matriz arcillosa. La Molinaza Roja presenta una textura marcadamente laminada donde se pueden observar finos lechos ricos en oxihidróxidos de hierro. Se han determinado tres tipos de cemento (ferruginoso, carbonatado y silíceo) y una matriz arcillosa en esta variedad de roca. En aquellos puntos donde la matriz arcillosa es más abundante, se ha observado una pérdida de material así como la alteración y fracturación de los cristales adyacentes.

El estudio del sistema poroso y de las propiedades hídricas muestran que la Calcarenita de Santa Pudía es la roca con la porosidad efectiva más elevada (33%), seguida por Arenisca Ronda (17%), Molinaza Roja (15%) y Travertino Amarillo (8%). En cuanto a la distribución de los poros, la Calcarenita de Santa Pudía y Arenisca Ronda poseen un importante porcentaje de poros en el rango 0,1-1 μm que es el más sensible al daño producido por la cristalización de sales. La Calcarenita de Santa Pudía es además la roca con los valores más altos en los parámetros hídricos estudiados (absorción a presión atmosférica, capilaridad y permeabilidad al vapor de agua), mientras que el Travertino Amarillo ha sido el que ha presentado los valores

más bajos; la Arenisca Ronda y la Molinaza Roja presentan valores similares entre sí e intermedios entre las otras dos variedades. La orientación de las probetas ha mostrado que existe una clara influencia de la disposición de las heterogeneidades (laminación y orientación de clastos) respecto al movimiento de agua.

La determinación del comportamiento dinamo-mecánico ha permitido confirmar los resultados de los ensayos hídricos. Así pues, en la Calcarenita de Santa Pudía aunque a simple vista no se distingue ninguna heterogeneidad (laminación u orientación de clastos), muestra una fuerte anisotropía; al igual que ocurre en algunas muestras de la Arenisca Ronda, donde la orientación de clastos no es clara, mediante ultrasonidos se confirma la presencia de una textura anisótropa. Estos datos no tan evidentes en estas dos rocas y si en el Travertino Amarillo y la Molinaza Roja, condicionan en parte el comportamiento hídrico observado. Los ensayos mecánicos indican que el Travertino Amarillo y la Molinaza Roja son las rocas más resistentes mientras que la Calcarenita de Santa Pudía posee el peor comportamiento.

A partir de estos resultados se pueden establecer una serie de criterios de calidad según los cuales el Travertino Amarillo será la roca más duradera debido a la ausencia de minerales de la arcilla, su baja porosidad, escaso grado de absorción así como por su elevada compacidad y resistencia mecánica. En cambio, la Calcarenita de Santa Pudía y Arenisca Ronda serán las rocas con mayor probabilidad de ser alteradas, ya que presentan un importante porcentaje de porosidad (especialmente en el rango 0,1-1 μm), esmectitas entre las fases minerales, una alta capacidad de saturación y unas propiedades mecánicas inferiores. En el caso de la Molinaza Roja aunque es resistente mecánicamente y muestra un buen comportamiento hídrico, la presencia de zonas ricas en matriz arcillosa, de minerales alterados y una fuerte laminación, pueden suponer una cierta debilidad de la roca, especialmente si no se tiene en cuenta la orientación de la laminación a la hora de ser puesta en obra.

IV.5. Bibliografía

Al-Naddaf M, Wakid F, Abu Alhassan Y. 2013. Micro-drilling resistance measurement: a new technique to estimate the porosity of a building stone. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 13, 225-233.

Alonso FJ, Esbert RM, Ordaz J, Vázquez P. 2006. Análisis del deterioro de los materiales pétreos de edificación. *ReCoPar* 3, 23-32.

Anania L, Badalà A, Barone G, Belfiore CM, Calabrò C, La Russa MF, Mazzoleni P, Pezzino A. 2012. The stones in monumental masonry buildings of the "Val di Noto" area: new data on the relationships between petrographic characters and physical-mechanical properties. *Constr Build Mater* 33, 122-132.

Beck K, Al-Mukhtar M, Rozenbaum O, Rautureau M. 2003. Characterization, water transfer properties and deterioration in tuffeau: building material in the Loire valley-France. *Build Environ* 38, 1151-1162.

Benavente D. 2011. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 15, 41-42.

Benavente D, García del Cura MA, Fort R, Ordóñez S. 2004. Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Eng Geol* 74, 113-127.

Butenuth C, Hamm T, de Freitas MH. 2004. The kinetic response of rock to water vapour. *Bull Eng Geol Environ* 63, 179-189.

Camuffo D. 1998. *Microclimate for cultural heritage*. Amsterdam: Elsevier.

Carmichel RS. 1989. *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Mineral*. CRS Press Inc. USA.

Clementson Lope JA, Barrios Neira J, Montealegre Contreras L. 2009. Determinación de la mineralogía, composición química y textura del material pétreo empleado en los monumentos de Montoro (Córdoba). *Macla* 11, 59-60.

Colas E, Mertz JD, Thomachot-Chneider C, Barbin V, Rassineux F. 2011. Influence of the clay coating properties on the dilation behaviour of sandstones. *Appl Clay Sci* 52, 245-252.

Collet F, Bart M, Serres L, Miriel J. 2008. Porous structure and water vapour sorption of hemp-based materials. *Constr Build Mater* 22, 1271-1280.

Cultrone G, Russo LG, Calabrò C, Urosevic M, Pezzino A. 2008. Influence of pore system characteristics on limestone vulnerability: a laboratory study. *Environ Geol* 54, 1271-1281.

Delgado Rodrigues J, Costa D. 2004. A new method for data correction in drill resistance tests for the effect of drill bit wear. *International Journal for Restoration* 10, 1-18.

Delgado Rodrigues J, Pinto AF, da Costa DR. 2002. Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. *J Cult Herit* 3, 117-125.

Esbert RM, Ordaz J, Alonso FJ, Montoto M, González T, Álvarez M. 1997. *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos*. Barcelona: Colegio de Aparejadores y Arquitectos Técnicos.

Everett DM. 1961. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Trans Faraday Soc* 57, 2205-2211.

Exadaktylos G, Tiano P, Filareto C. 2000. Validation of a model of rotary drilling of rocks with the drilling force measurement system. *Int J Restor Buildings Monum* 6, 307-340.

Folk RL. 1962. Spectral subdivision of limestone types. En Ham, W. E. (Ed). *Amer Assoc Petrol Geol Mem* 1, 62-84.

Folk RL, Andrews PB, Lewis DW. 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *New Zeal J Geol Geop* 13, 937-968.

Fort R, Varas M J, Álvarez de Buergo M, Martin-Freire D. 2011. Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone. *J Geophys Eng* 8, 132-144.

Franzen C, Mirwald, P.W. 2004. Moisture content of natural stone: static and dynamic equilibrium with atmospheric humidity. *Environ Geol* 46, 391-401.

Fratini F, Rescic S, Tiano P. 2006. A new portable system for determining the state of conservation of monumental stones. *Mater Struct* 39, 139-147.

Henares S, Caracciolo L, Cultrone G, Fernández J, Viseras C. 2014. The role of diagenesis and depositional facies on pore system evolution in a Triassic outcrop analogue (SE Spain). *Mar Petrol Geol* 51, 136-151.

Ji S, Wang Q, Salisbury MH. 2009. Composition and tectonic evolution of the Chinese continental crust constrained by Poisson's ratio. *Tectonophysics* 463, 15-30.

Jroundi F, González-Muñoz MT, García-Bueno A, Rodríguez-Navarro C. 2014. Consolidation of archaeological gypsum plaster by bacterial biomineralization of calcium carbonate. *Acta Biomater* 10, 3844-3854.

Martínez-Martínez J. 2008. Influencia de la alteración sobre las propiedades mecánicas de calizas, dolomías y mármoles. Evaluación mediante estimadores no destructivos (Ultrasonidos). Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 295 pp.

Molina Piernas E. 2010. Estudio petrofísico de rocas sedimentarias porosas utilizadas en construcción. Caracterización del sistema poroso y estimación de parámetros de calidad. Tesis de Máster, Universidad de Granada, sin publicar.

Molina E, Cultrone G, Sebastián E. 2011. 3D analysis of the porous system of stone building materials using X-ray computerized axial tomography. *Sci Tech Cult Herit* 8, 9-16.

Molina E, Cultrone G, Sebastián E, Alonso FJ. 2013. Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated aging tests. *J Geophys Eng* 10, 035003.

Pamplona M, Kocher M, Snethlage R, Aires Barros L. 2007. Drilling resistance: overview and outlook. *Z dt Ges Geowiss* 158, 665-676.

Pavlík Z, Michálek P, Pavlíkova M, Kopeckí I, Maxová I, Cerný R. 2008. Water and salt transport and storage properties of Mšenésandstone. *Constr Build Mater* 22, 1736-1748.

Pender RJ. 2004. The behavior of water in porous building materials and structures. *Rev Conserv* 5, 49-62.

Rivas T, Prieto B, Silva B. 2000. Influence of rift and bedding plane on the physic mechanical properties of granitic rocks. Implications for the deterioration of granitic monuments. *Build Environ* 35, 387-396.

Rodriguez Navarro C. 1994. Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 312 pp.

Ruedrich J, Bartelsen T, Dohrmann R, Siegesmund S. 2011. Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environ Earth Sci* 63, 1545-1564.

Sabatakakis N, Loukis G, Tsiambaos G, Papanakli S. 2008. Index properties and strength variation controlled by microstructure for sedimentary rocks. *Eng Geol* 97, 80-90.

Santos TP, Vaz MF, Pinto ML, Carvalho AP. 2012. Porosity characterization of old Portuguese ceramic tiles. *Constr Build Mater* 28, 104-110.

Sebastián E, Cultrone G, Benavente D, Linares Fernández L, Elert K., Rodriguez Navarro C. 2008. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *J Cult Herit* 9, 66-76.

Snethlage R, Wendler E. 1997. Moisture cycles and sandstone degradation. En *Saving our architectural heritage: the conservation of historic stone structures*. Baer NS, Snethlage R, (Eds). Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 7-24.

Siegesmund S, Snethlage R. 2011. Stone in architecture. Siegesmund S y Snethlage R (Eds). DOI 10.1007/978-3-642-14475-2, Springer.

Tamrakar NK, Shuichiro Y, Shrestha SD. 2007. Relationships among mechanical, physical and petrographic properties of Siwalik sandstones, Central Nepal Sub-Himalayas. *Eng Geol* 90, 105-123.

Tiano P, Delgado Rodrigues J, De Witte E, Vergés-Belmin V, Massey S, Snethlage R, et al. 2000. The conservation of monuments: a new method to evaluate consolidating treatments. *Int J Restor Buildings Monum* 6, 133-150.

Whitney DL, Evans BW. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Am Mineral* 95, 185-187.

Zeki Karaca Z. 2010. Water absorption and dehydration of natural stones versus time. *Constr Build Mater* 24, 786-90.

Zorlu K, Gokceoglu G, Ocakoglu F, Nefeslioglu HA, Acikalin S. 2008. Prediction of uniaxial compressive strength of sandstones using petrographyc-based models. *Eng Geol* 96, 141-158.

CAPÍTULO V

El acabado superficial, la interfase entre la roca
y los agentes de deterioro

V.1. Introducción

En el estudio de la alterabilidad de los materiales pétreos debe considerarse tanto el comportamiento de la roca en bloque (Molina et al., 2011a, 2013; Vázquez et al., 2013) como el daño que ocurre en la superficie (Schiavon, 2000; Turkington et al., 2003; Vázquez et al., 2011). En arquitectura es la superficie del material pétreo la depositaria de los valores artísticos e históricos (Delgado Rodrigues, 2007) y es la más susceptible al deterioro. En efecto, los procesos de alteración que sufren las rocas comienzan, normalmente, por modificar la superficie (Vázquez et al., 2011) y pueden llegar a producirse daños significativos en ella mucho antes de que la degradación afecte al interior.

Entre las variedades de roca utilizadas en construcción y decoración, los granitos y los mármoles se caracterizan por admitir el pulimento de las superficies debido a su textura cristalina y a su baja porosidad, confiriéndoles un valor económico y visual añadido. Sin embargo, una gran parte de esas rocas, sobre todo las de origen sedimentario, no suelen admitir pulimento debido a que poseen texturas clásticas y porosidad elevada. Entre estas rocas destacan las calizas y areniscas por su abundancia en la naturaleza. Consecuentemente, abundan en la fábrica de los edificios y también, debido a su menor dureza y mayor facilidad para la labra, en sus elementos ornamentales, mostrando superficies con acabados más o menos rugosos.

En este capítulo se analiza la influencia de los distintos acabados superficiales aplicados en los cuatro litotipos sobre distintas propiedades y comprender los posibles efectos de los agentes de deterioro sobre los materiales pétreos.

V.2. Metodología

El estudio llevado a cabo en este capítulo se ha orientado a la relación entre el acabado superficial y las propiedades petrofísicas que más podrían influir en el comportamiento de cada roca frente a su durabilidad. Se han considerado los acabados al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Los acabados S y P se caracterizan por ser fundamentalmente lisos mientras que el acabado J es más rugoso.

La metodología seguida para determinar la influencia del acabado superficial sobre el comportamiento petrofísico de los cuatro litotipos ha sido la siguiente:

- Para caracterizar el comportamiento hídrico se han realizado ensayos de capilaridad en continuo (C), de la gota (WD_A) y de permeabilidad al vapor de agua (K_v).
- Se ha realizado la medición del color por espectrofotometría para obtener un valor objetivo de dicho parámetro en función de cada acabado superficial.
- Se ha medido la rugosidad de cada acabado superficial mediante análisis de imagen a través de videomicroscopía (equipo DVM2000). Para este ensayo se ha seleccionado un área de estudio de 42 mm^2 y una resolución vertical que variaba entre $10 \text{ }\mu\text{m}$ y $40 \text{ }\mu\text{m}$. Esta variación en la resolución ha sido necesaria para poder observar las diferencias entre los distintos acabados.
- El comportamiento mecánico se ha determinado a través de los ensayos de resistencia a la abrasión (R_{abr}), al deslizamiento (R_{des}), a la flexión (R_{lf}) y al drilling (R_D).
- Finalmente, para el estudio del comportamiento térmico se han llevado a cabo los ensayos de conductividad térmica (K_α) y de dilatación térmica (α).

La descripción detallada de todos los equipos utilizados, condiciones de trabajo, programas informáticos y tamaño de las probetas de cada ensayo puede leerse en el Capítulo III - Metodología.

V.3. Resultados y discusión

V.3.a. Influencia del acabado superficial en el comportamiento hídrico

En la Tabla V-1 se indican los valores de los ensayos de capilaridad en continuo (C), los del ensayo de la gota (WD_A) y los de la permeabilidad al vapor de agua (K_V). Los resultados de los tres ensayos se comentarán respecto al acabado superficial y a la variedad de roca.

SP ha obtenido los valores más altos de C y los más bajos de WD_A , lo que indica una importante capacidad de ascensión capilar de esta roca (valor de C entre 6,8 y $10 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$) y una absorción inmediata de la gota ($WD_A \approx 0 \text{ s}$). El comportamiento opuesto lo manifiesta TA con el valor más bajo de C y más alto de WD_A . AR y MR han presentado valores similares entre ellos e intermedios entre SP y TA. El comportamiento mostrado por cada roca está marcado por su sistema poroso así como se mostraba en las Tablas IV-3 y IV-4. En este sentido, SP está predispuesta para absorber rápidamente el agua, ya sea por capilaridad o por absorción de la gota dado que posee la porosidad más alta (P_{PIM} , P_T y P_{HT}) y elevados coeficientes de absorción, saturación y capilaridad (A_b/A_f , S y C_C). De igual forma, el comportamiento de las demás rocas se justifica a partir de los datos ya comentados en el capítulo IV. AR y MR al poseer sistemas porosos muy parecidos (porcentaje, distribución de poro, etc.) tienen un comportamiento similar mientras que TA, debido a sus bajos valores de porosidad, capilaridad y absorción será la más lenta en absorber el agua mediante los dos ensayos. Los valores de C y WD_A son además inversamente proporcionales: al aumentar el primero siempre disminuye el segundo (Tabla V-1).

Al analizar los datos en función del acabado, no se aprecia ninguna tendencia clara que defina que un acabado influya más que otro en los valores de estos dos ensayos, especialmente en el de capilaridad en continuo. Sin embargo, en el ensayo de la gota, el acabado S ha presentado los valores más bajos. Cabe mencionar que los valores de TA, especialmente para los acabados P (5270 s) y J (3698 s) pueden haber estado influenciados por procesos de evaporación del agua. De todas formas, el sistema poroso y la textura en esta roca, que es más cristalina que clástica, permiten minimizar el efecto de absorción.

Los resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua (K_V , Tabla V-1) muestran que SP y TA presentan los valores mayores y menores de K_V , respectivamente. En efecto, el valor de porosidad y el de interconexión entre los poros (P y A_X , Tablas IV-3 y IV-4, Capítulo IV) justifican este comportamiento, ya que la elevada porosidad así como la buena interconexión en SP han permitido que sea más permeable. AR y MR muestran valores parecidos entre sí e intermedios respecto a las otras dos variedades. En función del acabado no se ha observado una tendencia clara en la variación de K_V .

Tabla V-1. Valores medios de los ensayos de capilaridad en continuo (C, en $g/m^2s^{0,5}$), de la gota (WDA , en s) y de la permeabilidad al vapor de agua (K_V , en $g/m^2 \times 24h$) medidos en la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) y en función de los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Entre paréntesis se muestra la desviación típica de cada valor medio.

	C			WDA			K_V		
	S	P	J	S	P	J	S	P	J
SP	6,76	9,47	10,10	0	0	0	2,4 (0,1)	2,2 (0,1)	2,8 (0,1)
TA	0,30	0,09	0,08	786	5270	3698	0,8 (0,5)	1,0 (0,3)	0,8 (0,1)
AR	2,75	2,54	2,77	54	94	95	1,4 (0,1)	1,3 (0,4)	1,3 (0,2)
MR	1,65	2,14	1,74	17	260	162	1,5 (0,3)	1,6 (0,2)	1,7 (0,1)

V.3.b. Medidas de cromaticidad y rugosidad

En la Tabla V-2 se muestran los valores medios de luminosidad (L^*) y parámetros cromáticos (a^* y b^*) de los cuatro tipos de rocas en función del acabado superficial. La desviación típica (σ) así como el valor máximo y mínimo (Max y Min) se han indicado también. Los valores más elevados de luminosidad se han medido en SP ($L^* = 86$), debido a la tonalidad blanquecina de esta variedad de roca producto de los restos fósiles que la componen, mientras que MR ha presentado los valores más bajos ($L^* = 58$) y es la única roca con contenidos apreciables en óxidos de hierro (Tablas V-1 y V-2). En general, los litotipos han presentado una gran homogeneidad en los valores de L^* , excepto TA que es la variedad con mayor dispersión. Esta mayor variación en TA se debe a su textura heterogénea, tan característica en muchos travertinos y a la mayor o menor presencia de oxihidróxidos de hierro que son los que modifican la tonalidad en esta roca. Por ello, en la cromaticidad la tendencia general determinada es hacia valores positivos de b^* (tonalidades amarillentas) en las rocas carbonatadas, siendo especialmente acusada en TA, con valores comprendidos entre 17 y 31, mientras que en MR la tendencia tanto de a^* como de b^* es hacia valores positivos y con un valor similar entre ambos parámetros.

En cuanto a los acabados superficiales, el apomazado (P) es el que presenta tonalidades más intensas (mayores valores de a^* y b^*) pero es también el menos luminoso (valores de L^* más bajos). Dado que las diferencias de color no son marcadas, se ha calculado la diferencia del color entre los distintos acabados (ΔE^*_{94} , Tabla V-2) para cada roca y tomando como patrón de referencia los valores del acabado al corte de sierra (S). Se ha observado que J es el acabado que mayor diferencia presenta respecto al acabado S. En general, los valores de ΔE^*_{94} están comprendidos entre 1 y 3 con la sola excepción del travertino que oscila entre 10 para el acabado J y 15 para el acabado P. Grossi et al. (2007) comentan que diferencias de color inferiores a 3 no son perceptibles por el ojo humano, mientras que por encima de este límite los cambios ocurridos en el color sí que pueden ser detectados a simple vista.

Tabla V-2. Medidas de espectrofotometría de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) respecto a los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Leyenda: L*, luminosidad; a* y b*, parámetros cromáticos; ΔE^*_{94} : diferencia de color entre los acabados superficiales P y J respecto al acabado S. El valor medio (Φ) y su desviación típica (σ) así como los valores máximos (Max) y mínimos (min) han sido obtenidos a partir de 20 medidas en cada muestra.

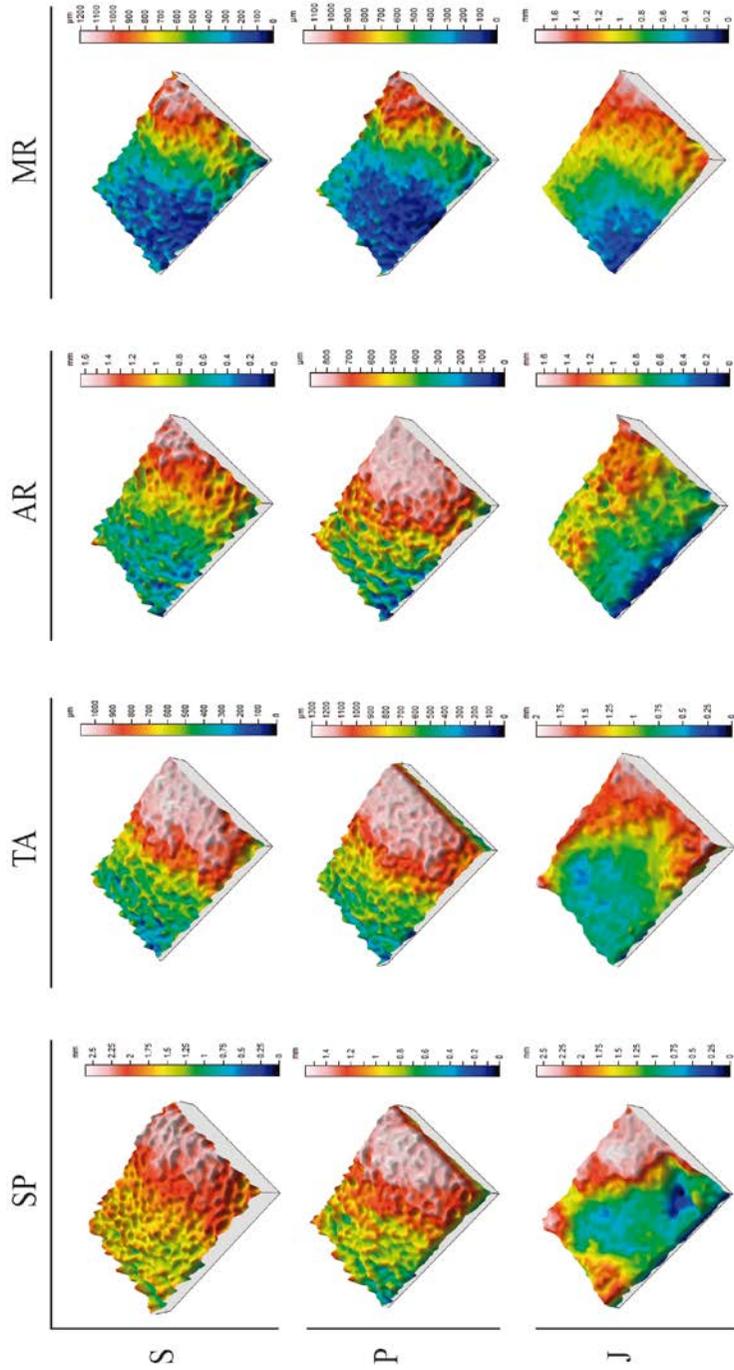
			L*	a*	b*	ΔE^*_{94}
SP	S	Φ (σ)	85 (3)	2 (1)	14 (2)	
		Max - min	90 77	4 1	19 9	
	P	Φ (σ)	86 (2)	2 (1)	13 (2)	1
		Max - min	89 81	4 1	20 9	
	J	Φ (σ)	86 (3)	2 (1)	12 (2)	2
		Max - min	90 79	4 1	17 10	
TA	S	$\Phi - \sigma$	69 (4)	8 (2)	17 (3)	
		Max - min	76 57	11 5	24 12	
	P	Φ (σ)	65 (3)	12 (2)	31 (4)	15
		Max - min	74 57	16 9	36 12	
	J	Φ (σ)	69 (5)	10 (3)	27 (4)	10
		Max - min	80 60	15 5	34 13	
AR	S	Φ (σ)	77 (2)	6 (1)	13 (1)	
		Max - min	79 71	8 4	16 10	
	P	Φ (σ)	76 (2)	6 (1)	13 (1)	1
		Max - min	79 70	8 5	15 11	
	J	Φ (σ)	74 (2)	6 (1)	13 (1)	3
		Max - min	77 69	8 5	14 12	
MR	S	Φ (σ)	58 (2)	9 (1)	14 (1)	
		Max - min	61 54	11 8	16 12	
	P	Φ (σ)	58 (3)	10 (1)	14 (1)	1
		Max - min	64 52	12 8	16 12	
	J	Φ (σ)	57 (1)	10 (1)	13 (1)	2
		Max - min	60 55	11 9	14 10	

Los valores de la rugosidad determinados en los diferentes acabados de cada litotipo se indican en la Tabla V-3 y se han representado tridimensionalmente en la figura V-1. En base a este ensayo, las variedades de SP y TA son las más rugosas. Esto no sorprende ya que en estas rocas son visibles poros de gran tamaño en muestras de mano. Si analizamos la superficie que se genera al aplicar el acabado superficial y obviamos los huecos de los poros de estas rocas, todas las variedades tienen unos valores muy parecidos en cuanto a rugosidad: S_a , el coeficiente que nos indica el valor de la rugosidad, es prácticamente idéntico para los acabados S y P. Incluso, el acabado apomazado resulta ser ligeramente menos rugoso que el de corte de sierra debido a la técnica de ejecución del acabado. Por otro lado, J es claramente el acabado más rugoso. No obstante, la textura de cada roca condiciona de manera importante el valor de la rugosidad, como indican los valores de S_{ku} y S_z . Más en detalle, S_z muestra que AR es la roca con menor diferencia entre el punto más alto (pico) y el más bajo (valle) del área medida, es decir, es la menos rugosa de las cuatro variedades de roca, mientras que SP es la más rugosa con una diferencia entre pico y valle superior a 3 mm como en el caso del acabado J. Asimismo, el parámetro S_{ku} nos da una idea de la distribución de los valores en el área medida. En la figura V-1 se aprecian estas diferencias siendo más marcadas con el acabado J que con los acabados S y P.

Tabla V-3. Valores medios de la rugosidad de cada acabado superficial aplicado en la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: S, acabado al corte de sierra; P, acabado apomazado; J, acabado abujardado; S_a es el valor promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas dentro de un área definida (en mm), S_{ku} es el valor de la kurtosis de la superficie y S_z es la suma del valor de altura máxima de pico y la máxima de valle dentro de un área definida (en mm).

Rugosidad	SP			TA			AR			MR		
	S	P	J	S	P	J	S	P	J	S	P	J
S_a	0,27	0,23	0,42	0,24	0,22	0,38	0,18	0,16	0,28	0,23	0,21	0,30
S_{ku}	3,31	3,36	5,27	1,75	1,86	3,81	2,29	2,32	2,39	2,44	2,71	2,39
S_z	2,60	2,57	3,24	1,08	1,11	2,24	0,67	0,88	1,84	1,21	1,17	1,79

Figura V-1. Mapas topográficos en 3D de la rugosidad de los acabados superficiales en corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) en la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).



V.3.c. Influencia del acabado superficial en las propiedades mecánicas y térmicas

Los resultados de los ensayos mecánicos y térmicos de cada roca en función del acabado superficial se indican en la Tabla V-4. Los valores de resistencia a la abrasión (R_{abr}) muestran como SP es la roca menos resistente, seguida en orden creciente de AR, TA y MR. Estos valores se deben fundamentalmente a factores texturales en SP, AR y TA, y mineralógicos además en MR. Aunque SP, AR y TA, son composicionalmente casi idénticas (Tabla IV-1), el hecho de que en SP existe poco cemento entre los clastos junto con su elevada porosidad (tanto interclástica como intraclástica) han provocado que el desgaste sea mayor respecto a las otras rocas. En AR, aunque se observa una mayor cantidad de cemento carbonatado (Molina et al., 2011b), la pérdida de cohesión intergranular es responsable del daño que sufre esta roca. En TA, su elevada cristalinidad así como su alta compacidad (V_p , Tabla IV-5) le permiten resistir mejor la abrasión respecto a SP y AR. Por último, MR que se compone fundamentalmente por cuarzo y feldespato (Tabla IV-1) su resistencia ha sido la mayor de las cuatro rocas debido a la mayor resistencia al desgaste que presentan estos minerales con respecto a la calcita. En cuanto a los acabados no se ha observado ninguna relación entre el tipo de acabado aplicado y la resistencia a la abrasión.

Los acabados abujardado y apomazado presentan valores de la resistencia al deslizamiento (R_{des} , Tabla V-4) similares pero inferiores respecto al corte de sierra, excepto TA, donde el acabado P ha presentado unos valores extremadamente bajos respecto a los demás. Esto se debe a la textura más cristalina de esta roca que permite un mayor grado de pulimento, incluso cuando el acabado aplicado es de tipo apomazado. En cuanto al tipo de roca, MR ha obtenido los valores más elevados y TA el más bajo junto con los acabados P y J de AR. mientras que en el caso de SP han sido intermedios. Este último material ha sido el que menor diferencia ha presentado entre los tres acabados y, teniendo en cuenta el valor de la desviación típica, son aún más próximos. Esto se debe a que esta roca posee una elevada rugosidad debido a su elevada porosidad. AR y MR han obtenido una disminución similar de la resistencia en los acabados P y J respecto al S (en torno a 20 USRV) mientras que TA ha presentado los mismos valores entre los acabados S y J. En el caso de AR y MR, el tamaño de clasto y, en menor medida la mineralogía, influyen en los valores de R_{des} , ya que los cristales de cuarzo presentes en MR son más resistentes que los clastos de composición carbonatada. De hecho, el aumento de la

rugosidad en MR con el acabado J disminuye el valor de R_{des} respecto a los acabados S y P.

Los resultados del ensayo de resistencia a flexión (R_{tf} , Tabla V-4) confirman el mismo comportamiento hasta ahora observado, es decir, SP ha sido la roca con menor resistencia, seguida en orden creciente por AR, MR y TA. El acabado no proporciona ningún patrón claro aunque en TA y AR el acabado P ha sido el más resistente mientras que MR ha alcanzado mayor resistencia con el acabado S. Las heterogeneidades texturales de estos materiales hacen que presenten una elevada desviación estándar de los valores lo que indica que estas diferencias son mínimas. Por último, es importante aclarar que para SP con los acabados P y J no se pudo llevar a cabo este ensayo ya que no se dispuso de material suficiente para realizarlo según la normativa.

Tabla V-4. Valores medios de resistencia a la abrasión (R_{abr} , en mm), al deslizamiento (R_{des} , en USRV), a la flexión (R_{tf} , en MPA) y al drilling (R_D , en N/mm) y de la conductividad térmica (K_{α} , en $Wm^{-1}K^{-1}$) de los acabados superficiales en corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) en la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). La desviación típica de cada valor se indica entre paréntesis.

		SP		TA		AR		MR	
R_{abr}	S	31,0	(1,0)	22,7	(0,4)	26,7	(0,4)	21,6	(0,9)
	P	31,6	(0,7)	25,7	(1,1)	26,6	(0,7)	21,3	(1,1)
	J	32,2	(0,4)	24,9	(0,5)	27,0	(1,3)	21,5	(0,4)
R_{des}	S	96	(5)	62	(2)	83	(3)	101	(2)
	P	87	(5)	22	(2)	67	(3)	81	(2)
	J	87	(5)	61	(11)	66	(2)	78	(2)
R_{tf}	S	2,7	(0,6)	9,2	(0,1)	6,7	(0,0)	8,8	(0,7)
	P	-	-	12,8	(1,0)	7,2	(0,6)	7,4	(0,3)
	J	-	-	11,1	(1,5)	5,7	(1,6)	7,1	(0,6)
R_D	S	0,8	(0,2)	4,4	(0,8)	1,1	(0,2)	3,0	(0,6)
	P	0,7	(0,2)	8,2	(1,5)	1,3	(0,2)	3,7	(1,2)
	J	0,6	(0,3)	4,9	(2,0)	1,2	(0,1)	3,3	(0,7)
K	S	-	-	2,54	(0,01)	2,38	(0,01)	1,82	(0,02)
	P	1,41	(0,08)	2,55	(0,01)	1,97	(0,01)	2,16	(0,02)
	J	0,74	(0,15)	2,00	(0,01)	0,52	(0,00)	1,72	(0,01)

El ensayo de resistencia al drilling (R_D , Tabla V-4) ha mostrado valores muy parecidos a los de la Tabla IV-5. SP sigue siendo la roca con los valores más bajos ($\approx 0,7$ N/mm). AR ha sido la siguiente en resistencia con valores en torno a 1,2 N/mm. MR y TA han obtenido los valores más elevados y con una importante dispersión de los resultados. En cuanto a los acabados superficiales, no se ha observado ninguna tendencia.

Para la determinación de las propiedades térmicas en relación al acabado superficial se han realizado ensayos de conductividad térmica (K_α , Tabla V-4) y de dilatación térmica (α , fig. V-2). TA ha sido la roca con mayor conductividad térmica mientras que SP ha sido la menor. AR y MR han presentado valores intermedios entre estos dos litotipos. Aunque el cuarzo presenta una conductividad térmica más elevada que la calcita ($7,67 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $3,57 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente), la textura tiene una gran influencia en este coeficiente. De hecho, uno de los factores texturales más importantes es el porcentaje de porosidad: las rocas más porosas son las que presentan valores de K más bajos. En este sentido, en el caso de SP, TA y AR que presentan la misma mineralogía, SP y, en menor medida, AR tienen menor conductividad que TA porque son más porosas. En TA debe añadirse además la fuerte influencia de su textura así como su alto grado de cristalinidad han incrementado aún más el valor de K frente a las otras rocas detríticas. Los valores de MR son más bajos que los de TA porque, aun a pesar de estar compuesta mayoritariamente por cuarzo, se encuentra también una importante cantidad de feldespatos ($2,3 - 2,5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), moscovita ($2,32 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y oxihidróxidos de hierro, además de una marcada laminación, que disminuyen la conductividad.

Los valores de la conductividad térmica en función de los acabados presentan diferencias significativas. El acabado P es el que mayor valor presenta seguido del acabado S y del J. Cabe mencionar que para SP las medidas han presentado un elevado valor de desviación debido a que esta roca, al ser tan porosa, dificulta las mediciones llegando incluso a no ofrecer un resultado fiable para el acabado S. Se puede decir que el aumento de la rugosidad de la superficie empeora la conductividad. De cara al deterioro que puedan sufrir estas rocas, será importante tener presente el valor de la conductividad térmica, ya que las propiedades texturales (tamaño y orientación de grano y/o la porosidad), la composición mineralógica y el acabado superficial pueden influir en este parámetro y favorecer un daño más o menos acusado de la roca en función de diversos factores (Koch y Siegesmund, 2004; Gómez-Heras, 2006; Benavente et al., 2008).

Los resultados de la dilatación térmica y la representación de las curvas de los ciclos de calentamiento-enfriamiento se muestran en la figura V-2. Los valores del coeficiente de dilatación térmica (α) obtenidos se encuentran en los rangos observados por otros autores para rocas similares a las estudiadas en esta Tesis (Siegismund y Dürrast, 2014). Las tres variedades carbonatadas muestran un comportamiento parecido, tanto en el valor de α como en la curva de cada una de ellas. Más en detalle, la histéresis de la curva en TA es mayor respecto a SP y AR para temperaturas superiores a 50 °C. Por otra parte, AR es la roca que presenta mayor diferencia entre calentamiento (tramo rojo) y enfriamiento (tramo azul). Asimismo, ninguna de las tres rocas vuelve a su estado inicial después del ciclo de enfriamiento (tramo azul). El segundo ciclo de calentamiento (tramo naranja) no produce una expansión tan acusada como en el primero. Este comportamiento indica que existe una fatiga en los tres materiales carbonatados y que es más acusada en AR, o al menos, que existe un cambio importante al concluir el ciclo calentamiento-enfriamiento por acomodación de la estructura de la roca en función de sus componentes minerales así como por su porosidad. Esta diferencia se conoce como "estrés térmico". De igual forma, la ausencia de una marcada diferencia entre las tres variedades carbonatadas refleja que no existe una orientación preferente de los cristales de calcita. En el caso de MR, el valor de la dilatación térmica ha sido casi el doble que en las otras rocas y la curva de dilatación térmica ha presentado una histéresis mucho más baja respecto a las demás. También, los puntos inicial y final de los ciclos de calentamiento y enfriamiento son casi idénticos (estrés térmico muy próximo a cero), lo que indica una mayor estabilidad térmica de esta roca frente a los otros materiales. Como comparativa general de las cuatro rocas, se puede advertir que el estrés térmico puede reflejar una susceptibilidad para producirse deterioro (fisuración, fracturación, pérdida de cohesión interclástica/intercristalina, etc.) que será tanto mayor cuanto más acusada sea la diferencia de valores en las curvas de dilatación térmica, fundamentalmente porque el estrés térmico sufrido puede preceder al acceso de sales y demás agentes de deterioro en el seno de las rocas (Siegismund et al., 2000; Malaga-Starzec et al., 2002). En este sentido, AR y SP son las dos rocas que mayor estrés térmico han presentado, por lo que posiblemente estas dos variedades tendrán un peor comportamiento. Finalmente, es necesario aclarar que este ensayo se ha llevado hasta una temperatura de 90 °C, puede facilitar la susceptibilidad de estas rocas al deterioro por la temperatura, especialmente teniendo en cuenta el ensayo normalizado de resistencia a la cristalización de sales, en el cual, las probetas se colocan en un horno a 105 °C.

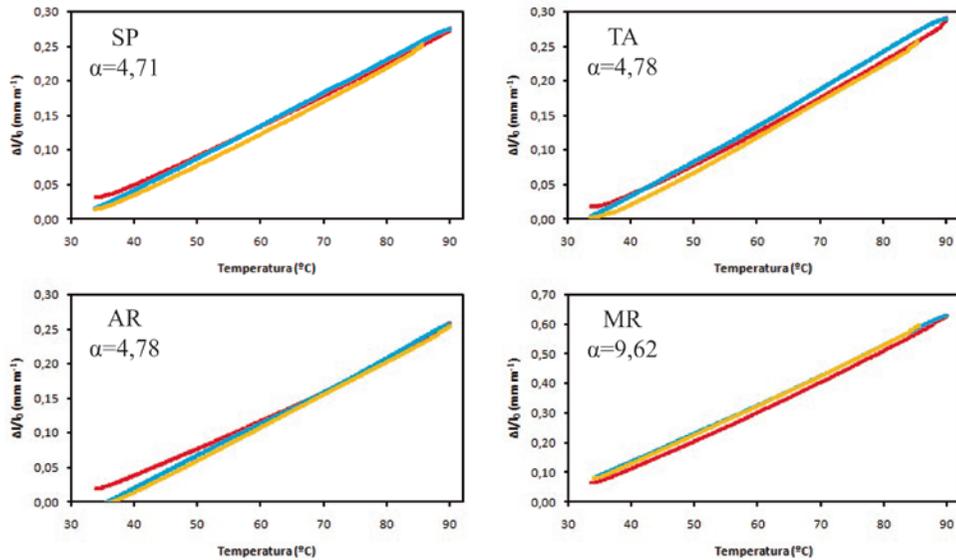


Figura V-2. Curvas de la dilatación térmica y valor del coeficiente de dilatación térmica (α , en K^{-1}) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) para dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento. Temperatura (en $^{\circ}C$) versus dilatación térmica (en $mm\ m^{-1}$). El primer ciclo de calentamiento y enfriamiento se representa por los tramos rojo y azul, respectivamente, y el segundo ciclo de calentamiento por el tramo naranja.

V.4. Conclusiones

Este capítulo se ha centrado en estudiar la relación entre los acabados superficiales aplicados a las rocas (al corte de sierra, apomazado y abujardado) y distintas propiedades físicas. El conocimiento de esta relación sirve para comprender mejor qué procesos y agentes serán más decisivos en el deterioro de los materiales pétreos.

En general, no ha sido posible determinar una relación clara entre el acabado superficial y las propiedades aquí determinadas, salvo en la resistencia al deslizamiento y en la conductividad térmica, donde la rugosidad influye en esos parámetros. Por ello, se puede afirmar que la textura y la fábrica son los factores que más intervienen en el comportamiento hídrico y mecánicos de estas rocas, llegando a las mismas conclusiones que se alcanzaron en el capítulo IV de esta Tesis. Más en concreto, el tamaño de poro y la porosidad así como el tamaño de cristal, el grado de cementación de las rocas y las heterogeneidades presentes, como laminaciones u orientación de los clastos, son fundamentales. Los indicadores observados con los resultados de las propiedades mecánicas y térmicas favorecen a que la Calcarenita de Santa Pudia y Arenisca Ronda sean más susceptibles de sufrir daños por la degradación de su textura frente a la Molinaza Roja y, especialmente, al Travertino Amarillo.

La rugosidad es similar para al corte de sierra y el apomazado y es mayor para el abujardado. Por este motivo, los resultados obtenidos en el ensayo de deslizamiento y conductividad térmica, para el acabado superficial abujardado, han sido más bajos respecto a los otros dos acabados.

En base a los ensayos aquí realizados, el Travertino Amarillo sería la variedad más duradera, seguida de la Molinaza Roja y, con un comportamiento peor, la Calcarenita de Santa Pudia y Arenisca Ronda.

V.5. Bibliografía

Benavente D, Cultrone G, Gómez-Heras M. 2008. The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *Eur J Mineral* 20, 673-685.

Delgado Rodrigues J. 2007. Bulk and surface properties in stone conservation. En *Preservation of Natural Stone and Rock Weathering*. Sola P, Estaire J, Olalla C. (Eds). Taylor and Francis, London, 13-16.

Gómez-Heras M. 2006. Procesos y formas de deterioro térmico en piedra natural del patrimonio arquitectónico. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 367 pp.

Grossi CM, Brimblecombe P, Esbert RM, Alonso FJ. 2007. Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning. *Color Res Appl* 32, 320-331.

Koch A, Siegesmund S. 2004. The combined effect of moisture and temperature on the anomalous expansion behaviour of marble. *Environ Geol* 46, 350-363.

Malaga-Starzec K, Lindqvist JE, Schouenborg B. 2002. Experimental study on the variation in porosity of marble as a function of temperature. *Geological Society, London, Special Publication* 205, 81-88.

Molina E, Cultrone G, Sebastian E, Alonso FJ, Carrizo L, Gisbert J, Buj O. 2011a. The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Eng Geol* 118, 110-121.

Molina E, Cultrone G, Sebastián E, Alonso FJ. 2013. Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated aging tests. *J Geophys Eng* 10, 035003.

Molina E, Cultrone G, Sebastián E. 2011b. Descripción petrográfica y química de dos materiales pétreos empleados en el patrimonio construido de Andalucía. *Macla* 15, 133-134.

Turkington AV, Martin E, Viles HA, Smith BJ. 2003. Surface change and decay of sandstone samples exposed to a polluted urban atmosphere over a six-year period: Belfast, Northern Ireland. *Build Environ* 38, 1205-1216.

Siegesmund S, Dürrast H. 2014. Physical and Mechanical Properties of Rocks. En *Stone in Architecture*. Siegesmund S, Snethlage R (Eds.). Springer, 97-226.

Siegesmund S, Weiss T, Schegg EK. 2000. Control of marble weathering by thermal expansion and rock fabrics. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice*, 205-213.

Schiavon N. 2000. Granitic building stone decay in an urban environment: A case of authigenic kaolinite formation by heterogeneous sulphur dioxide attack. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice*, 411-421.

Vázquez MA, Galán E, Guerrero MA, Ortiz P. 2011. Digital image processing of weathering stone caused by efflorescences: A tool for mapping and evaluation of stone decay. *Contr Build Mat* 25, 1603-1611.

Vázquez P, Alonso J, Carrizo L, Molina E, Cultrone G, Blanco M, Zamora I. 2013. Evaluation of the petrophysical properties of sedimentary buildings stones in order to establish quality criteria. *Constr Build Mater* 41, 868-878.

Cuarta parte

DURABILIDAD DE LOS MATERIALES

CAPÍTULO VI

Evaluación de la durabilidad

VI.1. Introducción

Existen muchos factores de alteración posibles y su interacción con las rocas es compleja debido a las variables que pueden estar implicadas, tales como la posición y orientación de la roca en el edificio, el contacto con otros materiales, las condiciones ambientales y las propiedades intrínsecas de cada material (Rancan, 2002; Cultrone et al., 2007), es decir, la durabilidad de la piedra natural no sólo dependerá de los factores de alteración sino también de la mineralogía, la estructura de la roca y el sistema poroso (Ordóñez et al., 1997; King, 2002; Török y Vászárhelyi, 2010). De éstos, el sistema poroso tiene un papel particularmente importante en la durabilidad de las rocas ya que afecta al movimiento de los fluidos dentro de esta, acelerando su deterioro físico, químico y/o biológico (Molina et al., 2011). Además, ciertos minerales pueden afectar a la durabilidad de la roca más que otros, especialmente aquellos cuyas propiedades varían de acuerdo a las condiciones ambientales, como es el caso de las arcillas, en particular las esmectitas. Estas arcillas se han relacionado con algunos de los procesos de deterioro observados en edificios (Sebastián et al., 2008; Colas et al., 2011; Anania et al., 2012). Por otra parte, poder concretar el daño que cada factor externo produce en una roca es prácticamente imposible ya que son normalmente múltiples los procesos que ocurren simultáneamente. No obstante, existen distintos ensayos de envejecimiento realizados en laboratorio que permiten estimar el nivel de daño sufrido por los materiales, en un periodo relativamente corto de tiempo, cuando se encuentran expuestos a agentes de deterioro tales como el hielo, las sales solubles, la atmósfera contaminada, etc. (Steiger, 2005; Espinosa et al., 2008; Buj et al., 2010; Ludovico-Marques y Chastre, 2012). Los resultados de estos ensayos ofrecen una mejor y más completa imagen de cómo los diferentes factores de deterioro pueden afectar a la durabilidad de los materiales cuando se estudian bajo condiciones reales (Laycock, 2002; Grossi et al., 2007).

A pesar de la extensa bibliografía existente sobre la durabilidad de materiales de construcción bajo distintos agentes de deterioro, ya sean con ensayos de laboratorio o en condiciones reales, son escasos los que en un mismo trabajo comparan los daños inducidos en el laboratorio con los observados tras la exposición a la intemperie. Cuando esto ocurre, la visión del daño producido está en parte sesgada y solo ofrece unos resultados parciales que permitan comprender los procesos de deterioro. Para ofrecer una visión más completa de los procesos reales que afectan a las rocas seleccionadas en esta Tesis, en este capítulo se ha analizado el daño y

procesos que pueden afectar a las rocas a partir de distintos ensayos de envejecimiento (ensayos de corta duración en laboratorio) así como de muestras colocadas a la intemperie (ensayo de larga duración bajo condiciones reales). Asimismo, se observará cómo las propiedades intrínsecas de cada roca pueden influir en los procesos de deterioro.

VI.2. Metodología

Se han llevado a cabo ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio que han servido para evaluar la durabilidad de estas rocas según tres de los agentes de deterioro más perjudiciales para la piedra natural: el hielo, las sales solubles y el ataque ácido. El procedimiento para realizarlos se encuentra descrito en el capítulo III "Metodología" bajo los epígrafes de "resistencia a la heladicidad", "resistencia a la cristalización de sales" y "resistencia al envejecimiento por SO₂ en presencia de humedad". Paralelamente se ha realizado el ensayo de "exposición a la intemperie".

Además de la realización de los ensayos de envejecimiento, se han realizado otros análisis adicionales para completar la información sobre el deterioro sufrido por estas rocas. Las técnicas complementarias han servido para poner de manifiesto las diferencias existentes entre las probetas sanas y las alteradas durante o después de los ensayos de envejecimiento. Con ellas se han podido registrar los cambios producidos en la textura a micro-, meso- y macroescala, en el sistema poroso, en el color, en la rugosidad de la superficie y en las propiedades dinámicas. En los ensayos de daño por hielo y por la cristalización de sales se realizó cada cinco ciclos la medición por ultrasonidos de cada probeta para poder evaluar la evolución del deterioro textural.

En el caso del ensayo de envejecimiento por SO₂ en presencia de humedad, se ha tenido en cuenta el tipo de acabado superficial, por lo que las observaciones realizadas han sido tanto para las propiedades de volumen como de superficie y el ensayo se dividió en tres etapas. En la primera, se midió el peso de las probetas sanas tras estar metidas en un horno ventilado durante 120 horas a 40 °C para asegurar la eliminación de la posible humedad retenida en el interior de las probetas y posteriormente se midió el color y la rugosidad. En la segunda etapa, una vez alteradas las probetas, tras secarse en el horno a 40 °C durante 120 horas, se midieron de nuevo el peso (probeta más el material de alteración) y se evaluó el cambio de color, comparando los valores de las probetas sanas y las alteradas. Además, se recogieron muestras del material de alteración que se formó a modo de costra en la superficie de las probetas para ser analizado mediante DRX y poder determinar su composición mineralógica y, por último, pequeños fragmentos de las probetas alteradas fueron observados al ESEM. En la última etapa se realizó el lavado de las probetas alteradas por inmersión en agua destilada cambiada diariamente para facilitar la disolución del material de alteración formado en la

superficie, y su secado en horno a 30 °C, proceso que duró 20 días para asegurar su completa remoción. Una vez eliminado el material de alteración y secadas las probetas, se registró la pérdida total de peso y las variaciones en la rugosidad y en el color. Para determinar los cambios producidos en el sistema poroso, se realizó el ensayo de permeabilidad al vapor de agua y se comparó con el de las probetas sanas cuyos resultados se han mostrado en el capítulo V. Los fragmentos que se observaron al ESEM, se lavaron de igual forma que las probetas de este ensayo y se volvieron a analizar al microscopio.

Para tener una visión completa del deterioro que han podido sufrir estas rocas, se han estudiado las probetas expuestas a la intemperie, es decir, bajo condiciones ambientales reales. Las muestras fueron colocadas durante cuatro años y medio en un terraza de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Para registrar los posibles cambios acaecidos se han realizado cada seis meses (desde comienzos de 2010 hasta finales de 2014) medidas de color y de peso. Para ambas medidas, las probetas en estudio se retiraron de la terraza para disponerlas en el laboratorio y proceder a desecarlas a 20 °C durante 48 h. Con este procedimiento se ha pretendido evitar el cambio que introduce la humedad retenida en las probetas tanto en el color como en el peso y tener unas condiciones de medida más o menos constantes independientemente de las condiciones atmosféricas puntuales. En este sentido, la tendencia que se pueda observar será según un proceso degenerativo de largo plazo y puntualizando en cada año los cambios tras un periodo caluroso (primer semestre) y otro frío (segundo semestre). También se ha realizado la observación de muestras preparadas específicamente para el estudio mediante ESEM para poder registrar los cambios superficiales ocurridos así como la identificación de las posibles partículas que se habían depositado. Este estudio no se realizó sobre las mismas probetas, sino que se prepararon cuatro tandas distintas que fueron expuestas 1, 2, 3 y 4 años, respectivamente. Con esta preparación se evitó que los posibles organismos que se hubieran depositado murieran al ser manipulados y expuestos a condiciones de vacío en la cámara del ESEM, y no interrumpir así los procesos de deterioro que pudieran estar ocurriendo.

Se realizaron al menos 5 medidas espectrofotometría por cada probeta para los distintos ensayos de envejecimiento acelerado y a la intemperie, obteniendo un total de 15 medidas por acabado superficial y un total de 45 por litotipo para las probetas alteradas.

VI.3. Resultados y discusión

VI.3.a. Deterioro por acción de la cristalización del hielo y las sales

La evaluación del daño que producen estos dos ensayos de envejecimiento se ha llevado a cabo analizando distintas propiedades de volumen. La visión conjunta de los resultados de ambos ensayos permite obtener un mejor acercamiento al comportamiento real de estos cuatro materiales pétreos.

Descripción del daño por hielo a macro- y microescala

El comportamiento de las rocas frente al hielo se puede dividir en dos: un primer grupo compuesto por TA, AR y MR que no ha sufrido ningún daño a simple vista, y un segundo, compuesto exclusivamente por SP, que ha sufrido una importante pérdida de material (figuras VI-1 y VI-2).

Durante los dos o tres primeros ciclos de ensayo las muestras fueron absorbiendo agua de acuerdo al comportamiento hídrico característico de cada roca (ver el apartado "IV.3.c. Influencia del sistema poroso ", Capítulo IV de esta Tesis), tras el cual las rocas TA, AR y MR llegaron a su punto de saturación y el peso se mantuvo constante. Por otra parte, SP estuvo absorbiendo agua de manera constante desde el ciclo 3 hasta el 20, a partir del cual comenzó a manifestarse el deterioro con la pérdida de material. La evolución de este daño ha estado marcada por una tendencia progresiva hasta el final del ensayo (SP, fig. VI-1). Dado que la proporción de cemento interclástico es muy baja en esta roca, el hielo provocó que los clastos más superficiales se desprendieran y que gradualmente el daño penetrara más en profundidad. El deterioro sufrido por esta roca durante los ciclos 20 y 22 podría ser identificado como una fisuración y arenización, mientras que en los últimos ciclos fue más intenso y la roca comenzó a fragmentarse (Vergès-Belmin, 2008) no solo por la pérdida aislada de clastos sino por la pérdida de grandes fragmentos de roca. Por último, es importante mencionar que no todas las probetas de SP ensayadas quedaron total o casi totalmente deterioradas como se muestra en la figura VI-1 (Final) sino que algunas quedaron casi intactas, y cuyo valor queda reflejado en la gráfica de pérdida de peso ($\Delta M/M$) de la figura VI-2, donde el valor promedio de pérdida de peso fue del 20%. En el caso de TA, AR y MR no se ha registrado ninguna pérdida de material; sin embargo en AR a partir de los ciclos 19 y 20

comenzaron a aparecer fisuras paralelas a la orientación de los clastos en el tercio superior de las probetas, que se hicieron más profundas pero sin llegar a ocasionar pérdida de peso ni de material (AR, fig. VI-1).

Hay una clara relación entre la alteración producida por los efectos de la cristalización de hielo en SP y los coeficientes A_b , A_x y S medidos tras los ensayos hídricos (Tabla IV-4, en el capítulo IV). El valor elevado de S indica que la mayor parte de su sistema poroso está lleno de agua y que además se llena rápida y fácilmente (alto grado de interconexión entre los poros, A_x), lo que unido a la falta de cemento interclástico, la hace más susceptible a los daños por hielo. De hecho, el daño más grave durante esta prueba ocurre normalmente en las rocas con un alto coeficiente de saturación. Este fenómeno fue observado por varios autores en diferentes tipos de rocas con características similares a SP (Chen et al., 2004, Ruedrich y Siegesmund, 2007) y se produjo de una manera similar al que ha sufrido esta roca. Según el modelo de presión capilar descrito por Everett (1961), la cristalización del hielo comienza en los poros más grandes. En este caso, SP tiene una gran cantidad de poros de tamaño igual y mayores de 100 μm , lo que explicaría su peor comportamiento cuando ha sido expuesta al hielo así como que las muestras se hallan completamente saturadas, por lo que la presión que puede ejercer el hielo es similar en todas las direcciones, hecho que provocó la pérdida de los grades fragmentos de material. Además, y como se determinó por XRD (Tabla IV-1 y fig. IV-2, en el capítulo IV), esta roca tenía una cantidad sustancial de esmectitas, las cuales han podido producir un estrés adicional. En cambio, en TA la combinación de su baja porosidad abierta junto con un valor de A_x muy alto (Tabla IV-4, capítulo IV de esta Tesis) puede explicar su buen comportamiento cuando ha sido expuesta al deterioro por hielo. En AR la aparición de fisuras se ha debido fundamentalmente a la orientación de la fábrica de esta roca además del estrés que aporta la presencia de esmectitas. Por último, MR ha tenido un comportamiento óptimo frente al daño por hielo. En este caso, aun poseyendo un sistema poroso similar al de AR, MR se encuentra bien cementada por lo que su capacidad de resistencia al deterioro es mayor.

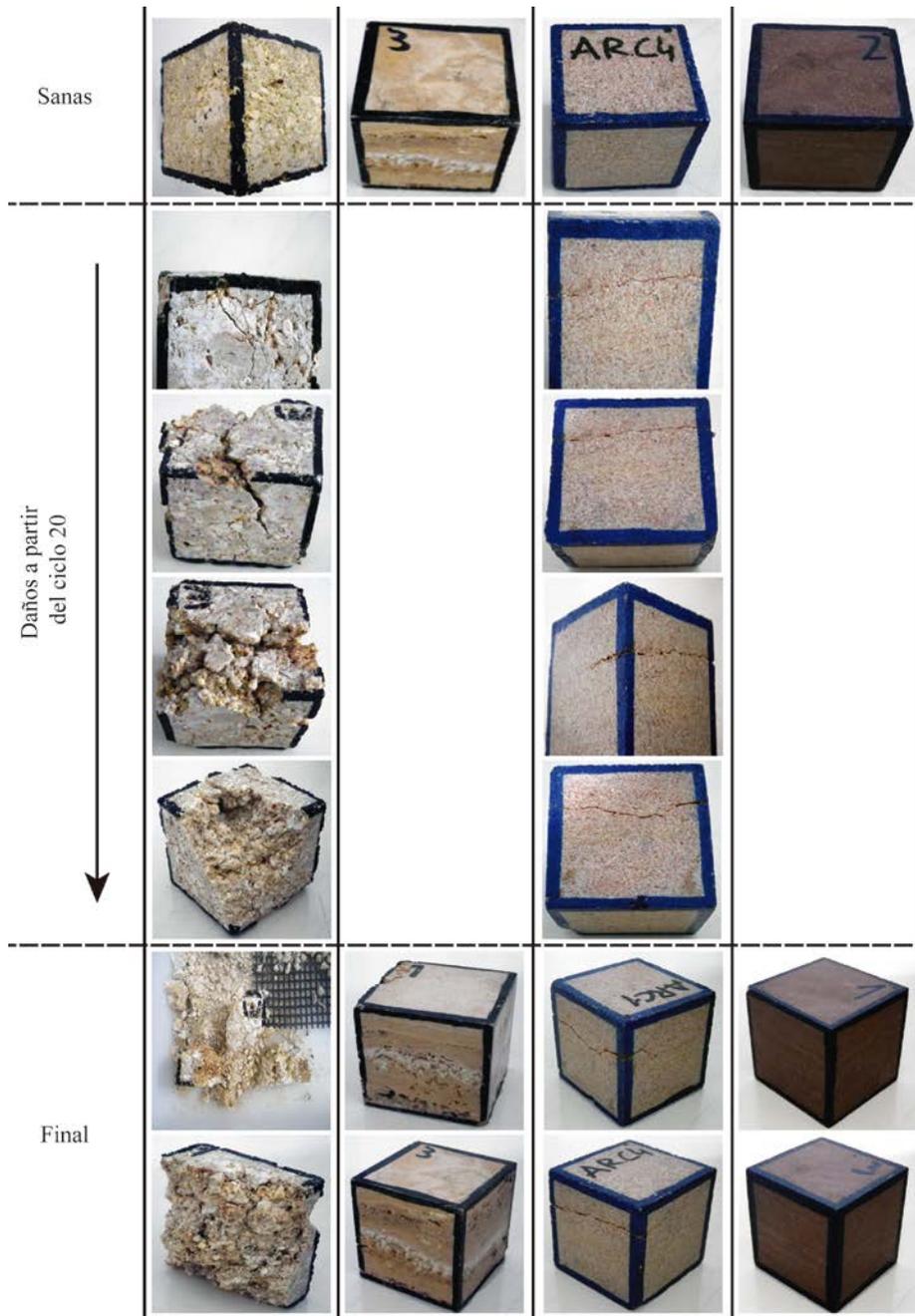


Figura VI-1. Aspecto visual de las probetas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) al inicio del ensayo de hielo-deshielo (Sanas), durante los ciclos comprendidos entre el 20 y el 25 y tras finalizar (Final) el ensayo. Las probetas son cubos de 5 cm de lado.

Mediante el uso de ultrasonidos (US), se ha podido controlar cada cinco ciclos los daños sufridos por las muestras (V_p , fig. VI-2). Se puede ver como hasta el ciclo 10 (segunda medida de US) ocurre un ligero aumento del valor de la velocidad, debido a la saturación de las probetas. A partir de esta medida se han distinguido comportamientos diferentes entre los litotipos. Por ejemplo, en SP se detecta desde el ciclo 10 el decaimiento de los valores de V_p debido al deterioro ejercido por el hielo hasta que la última medida (ciclo 25) no pudo llevarse a cabo por la importante pérdida de material. En TA se registra una pequeña variación entre el ciclo 5 y el 10 para posteriormente, mantener el valor de velocidad constante. En AR, aunque a simple vista la aparición de las fisuras no se hizo evidente hasta el ciclo 19, mediante ultrasonidos se pudo detectar su presencia desde el ciclo 15 por la disminución de velocidad registrada. Por último, en MR se han reconocido dos bajadas de velocidad entre los ciclos 10-15 y 20-25. Aunque a primera vista y al finalizar el ensayo esta roca no presentó ningún daño, si que se ha podido comprobar a posteriori que esta variedad de roca es susceptible de, si el daño continua, generar la fracturación de las probetas según los planos de sedimentación. Por tanto, las variaciones registradas mediante US han sido muy útiles para predecir la partición de las probetas a partir de la pérdida de cohesión entre dichos planos.

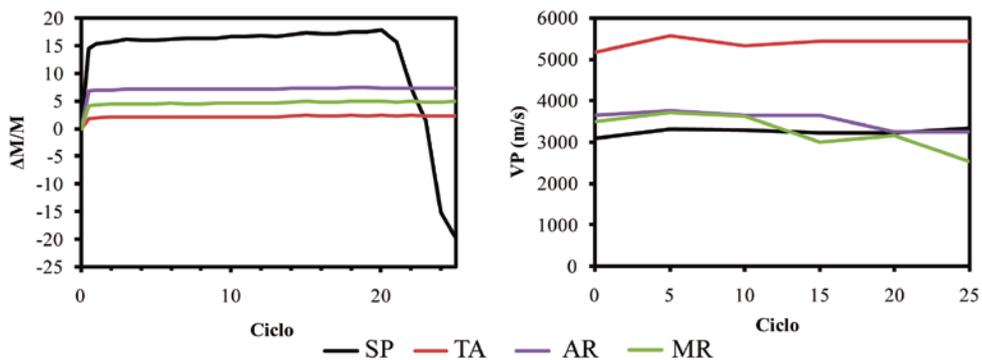


Figura VI-2. Curvas de la variación de peso ($\Delta M/M$) y de las ondas P (V_p , en m/s) registradas en el ensayo de resistencia a la heladicidad (25 ciclos) de las muestras de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

De las probetas alteradas por este ensayo se obtuvieron fragmentos para observar los posibles cambios texturales al ESEM (fig. VI-3). Lo más evidente ha sido la aparición de fisuras en todos los litotipos sin excepción. En el caso de SP, AR y MR la aparición de fisuras era de esperar; no así en el caso de TA debido al buen comportamiento que había presentado. Sin embargo, las observaciones realizadas ponen de manifiesto que la disminución de la velocidad de ultrasonidos registrada en TA señala la aparición de pequeñas fisuras asociados a la fatiga del material por el hielo si el ensayo hubiera continuado. A parte de la aparición de fisuras, se ha podido observar que en SP se ha generado una pérdida de cristales de micrita en los fragmentos de briozoos y algas rojas (fig. VI-3. c) y en AR, además, se han podido observar cristales de calcita fisurados y más alterados (fig. VI-3. i) respecto a los observados en muestras sanas. Asimismo, es remarcable que en MR se ha observado la pérdida de material cementante (fig. VI-3. l), dejando expuesta una mayor porosidad interclástica.

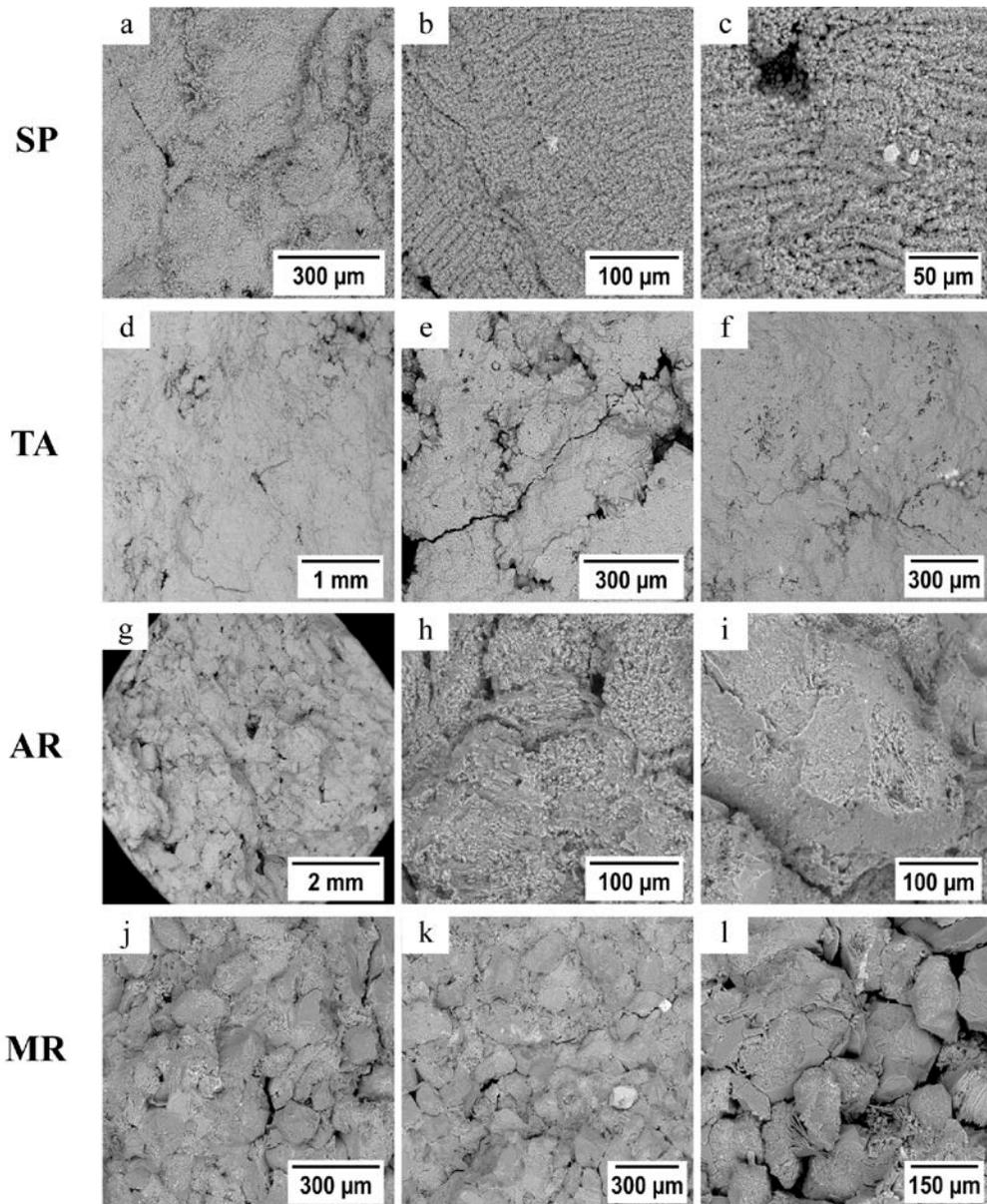


Figura VI-3. Microfotografías obtenidas mediante ESEM de fragmentos de muestras alteradas por la acción del hielo de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Detalle de las nuevas fisuras aparecidas tras el ensayo (a, b, d, e, f, g, h, j, k); c, detalle de la pérdida de cristales de tamaño micrita; i, detalle de la fisuración y alteración de un cristal de calcita; l, detalle de una zona con pérdida de material cementante.

Descripción del daño por la cristalización por sales a macro- y microescala

El ensayo de cristalización de sales ha sido más agresivo que el ensayo de hielo-deshielo, no sólo en términos de la cantidad de material perdido sino también en términos de la velocidad con la cual aparecieron los primeros síntomas de deterioro sobre las probetas. Los resultados de este ensayo se pueden ver en las figuras VI-4 y VI-5.

La pérdida de material debida a la cristalización de sales se ha podido observar desde el ciclo 2, principalmente con la descohesión de los clastos que se encontraban en las aristas de las probetas de SP, AR y MR, excepto en TA que ha sido la única roca que no ha sufrido ningún daño visual ni pérdida de material (fig. VI-4). En general, se pueden observar tres estadios diferentes en el comportamiento de las rocas en este ensayo, siendo más evidente en aquellas que han sufrido mayor daño. En concreto, en el primer estadio (ciclo 1 y 2) se produce la deposición de sal en el sistema poroso, provocando un ligero aumento de peso. El segundo estadio (desde el 3 ciclo hasta el ciclo 10), comienzan a ser visibles los daños. El último estadio (desde el ciclo 11 hasta el final) se caracteriza por una primera disminución del deterioro para luego acentuarse otra vez. Analizando el comportamiento de cada litotipo, se puede observar que SP y AR han tenido un comportamiento similar, aunque la pérdida de material ha sido mayor en AR. Además, la pérdida ocasionada en SP ha sido más gradual que en AR, ya que en esta última, a partir del ciclo 4 el daño fue bastante acusado hasta el repunte de los ciclos 10-11, para continuar con el deterioro hasta el final del ensayo. Este deterioro adicional se debió a la entrada de sal en las fisuras que se habían desarrollado paralelamente a la orientación de los clastos. En MR se puede observar un daño por pérdida de material también muy progresivo a lo largo del ensayo. En cuanto a la manera en la que las variedades han sufrido la pérdida de material, se puede ver que en SP el daño comenzó por las aristas con la pérdida de los clastos para continuar progresivamente hacia el interior de las caras de cada probeta. En algunos casos este daño llegó a ocasionar la pérdida importante de material (ver figura VI-4, SP, Final). En AR el proceso de deterioro ha sido similar al sufrido por SP. Sin embargo, en algunas ocasiones se han observado descamaciones paralelas a las caras superior e inferior de la probeta, principalmente, y favorecidas por la orientación preferente de los clastos así como por la actuación de las esmectitas. En MR, el deterioro se ha caracterizado únicamente por la pérdida de clastos sufriendo un proceso de arenización (Vergès-Belmin, 2008). Sin embargo, al tener un tamaño de cristal menor respecto a las otras

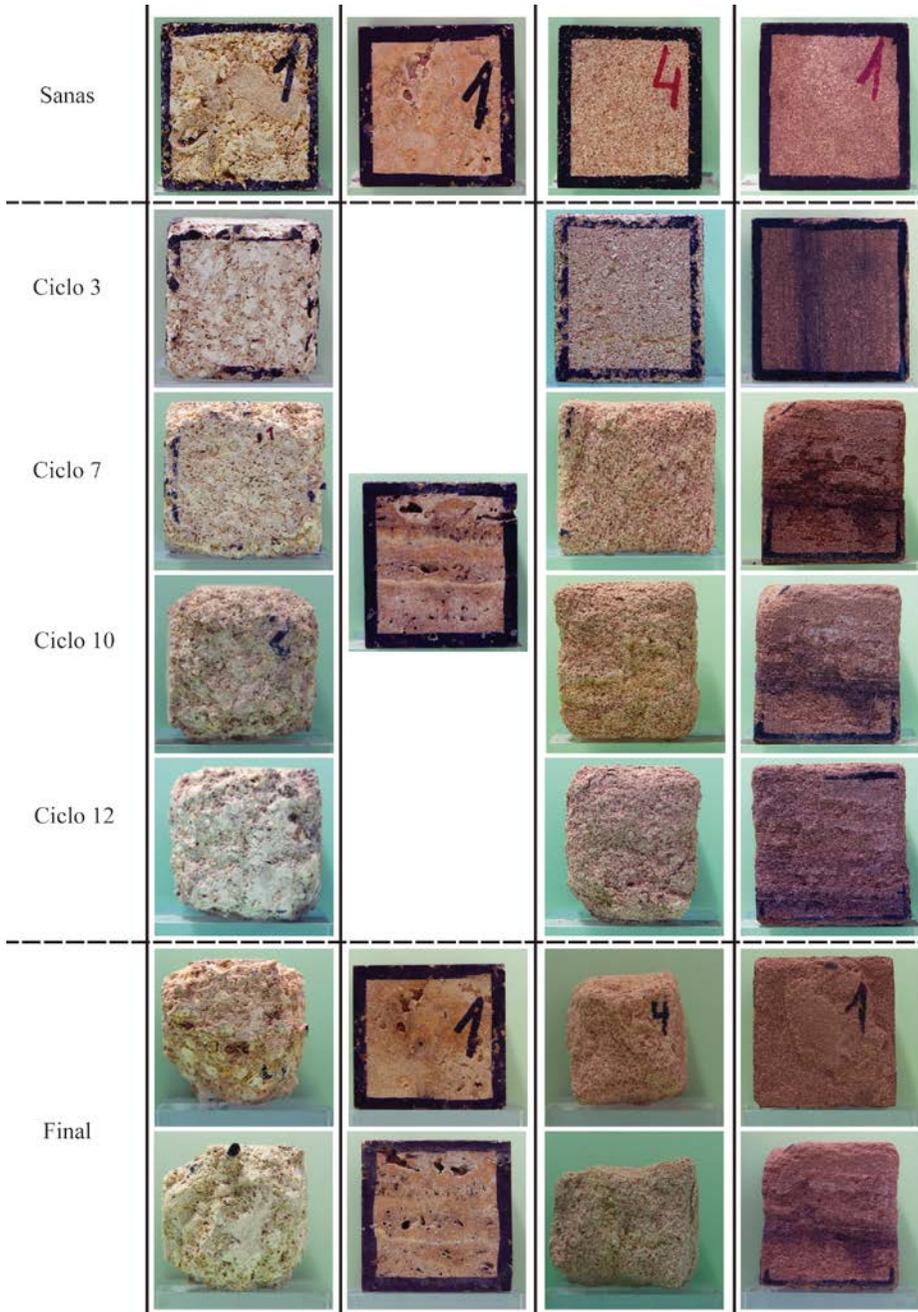


Figura VI-4. Aspecto visual de las probetas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) al inicio del ensayo (Sanas), durante sucesivos ciclos (ciclos 3, 7, 10 y 12) y tras finalizar (Final) el ensayo de cristalización de sales. Las probetas son cubos de 5 cm de lado.

tres variedades y estar bien cementada, la pérdida de material ha sido menor. Por último, TA ha resistido el ataque por sales debido a la alta compactación que presenta esta roca y por su bajo porcentaje de poros pequeños, así como por el tipo de porosidad definida como "vuggy" que no favorece el daño causado por la cristalización de sal o del hielo (Benavente, 2011).

La medición de ultrasonidos cada cinco ciclos de ensayo permitió registrar los cambios gracias a la variación de la velocidad de las ondas P a medida que avanzaba el ensayo de envejecimiento de forma similar al de hielo-deshielo. Los resultados se indican en la figura VI-5 (V_p , en m/s) y se puede ver cómo, en general, la variación ha sido mínima en los litotipos de SP y AR, tan solo unas ligeras oscilaciones y con una tendencia a la disminución de la velocidad. Esto indica que en ambas rocas se está produciendo un deterioro de la textura con la aparición de nuevas anisotropías (como fisuras y pérdida de cohesión entre los clastos) y con el relleno posterior de estas por la sal, hasta alcanzar una importante pérdida de material y la imposibilidad de efectuar la última medida. En MR la pérdida de material estuvo principalmente asociada a procesos de arenización de la superficie, por lo que los cambios registrados en V_p se deben casi exclusivamente a la pérdida de cohesión de éstos más que a la aparición de fisuras. De hecho la transformación mirabilita-thenardita tiene lugar en los primeros milímetros desde la superficie (Benavente et al, 2004; Espinosa et al, 2011), lo que justificaría el deterioro por arenización observado en este ensayo y las mínimas variaciones de V_p .

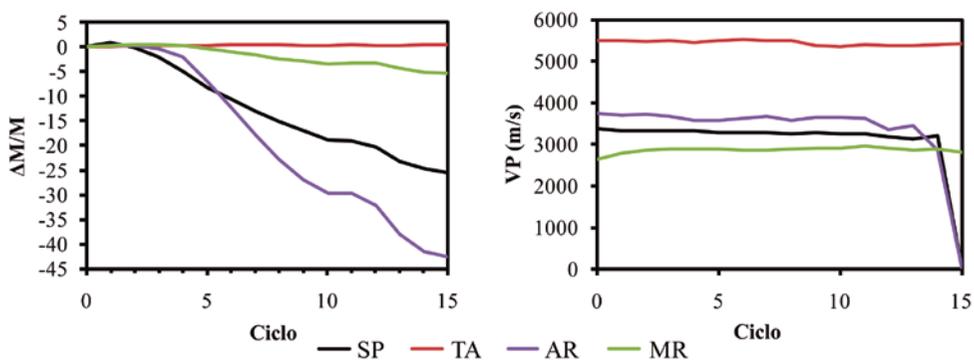


Figura VI-5. Variación de peso ($\Delta M/M$) y de las ondas P (V_p , en m/s) registradas en el ensayo de resistencia a la cristalización de sales (15 ciclos) de las muestras de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

La observación de fragmentos de las cuatro variedades de roca mediante ESEM (fig. VI-6) ha puesto de manifiesto la proliferación de fisuras (aunque no tan importantes ni tan claras como en el ensayo de hielo), una importante pérdida de material (clastos y cemento), la alteración y reducción del tamaño de los cristales de calcita por disolución en SP, TA y AR y de feldespatos y filosilicatos en MR provocando en todos los casos un aumento de la porosidad intraclástica e interclástica.

En relación a las observaciones realizadas tanto en las muestras de mano como por ultrasonidos, queda clara la relación entre el grado de deterioro que ha sufrido cada variedad y la degradación de la textura de cada roca por la alteración que sufren por la cristalización de las sales. De hecho, el deterioro que da lugar a la arenización se hace patente tras las observaciones al ESEM. Por último, indicar que de nuevo en TA, aún a pesar de que tanto en muestra de mano (visualmente y en la variación del peso) como mediante ultrasonidos no se detectaron evidencias de deterioro, sí que han ocurrido modificaciones a microescala que merman la calidad de esta roca. No obstante, TA tiene un buen comportamiento frente al deterioro, ya sea respecto al hielo como a la cristalización de sales.

Es interesante recordar que los resultados que arrojó el ensayo de dilatación térmica pusieron de manifiesto que, especialmente, las variedades SP y AR eran más susceptibles al deterioro por fisuración y/o pérdida de cohesión intergranular debido a la fatiga producida por el choque térmico (mayor valor de estrés térmico). En este caso queda clara la combinación del daño producido por la cristalización de sales y con los cambios de temperatura (hasta 105 °C) durante los ciclos de secado. Sin embargo, es difícil diferenciar qué factor es más decisivo o en qué grado actúan sobre el deterioro ocurrido.

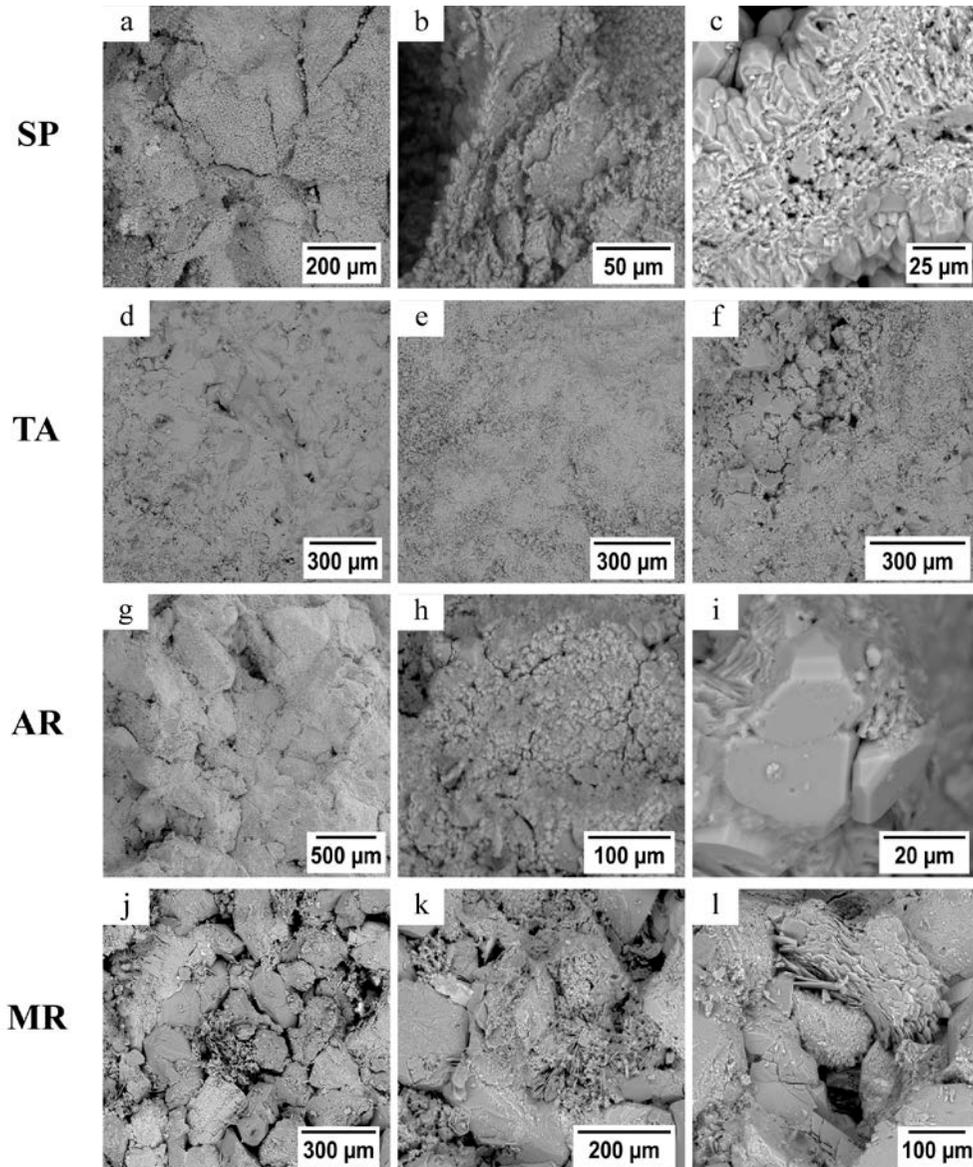


Figura VI-6. Microfotografías obtenidas mediante ESEM de fragmentos de muestras alteradas por la cristalización de sales de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: fisuración (a), pérdida de material (b) y pozos de disolución de la calcita (c) en SP; detalle de fisuración y reducción de tamaño de cristal de calcita por disolución (d, e, f) en TA; fisuración y disolución (g, h) y fracturación de cristales de calcita (i) en AR; pérdida de material cementante (j) y zonas con mayor grado de alteración debido a la mayor proporción de matriz arcillosa (k, l) en MR.

Efectos del deterioro sobre el sistema poroso

Se han evaluado mediante PIM los cambios en el sistema poroso en las probetas alteradas tras ser sometidas a ensayos de hielo-deshielo y cristalización de sales. Se han comparado las curvas porométricas (I , FT y Sa , fig.VI-7) y los valores de porosidad (P_I , P_{FT} y P_{Sa} , Tabla VI-1) de las muestras sanas y alteradas. El cambio a nivel porométrico que se produce en cada roca queda reflejado en las curvas de la figura VI-7. Como tendencia general, se observa que la porosidad de las muestras alteradas (P_{FT} y P_{Sa}) es ligeramente inferior en la mayoría de los casos respecto al valor de las muestras sanas (P_I), aunque estos valores están dentro del rango de la desviación típica de cada roca. No obstante, aunque la disminución de porosidad no sea significativa de forma global, el estudio en detalle de la porosidad parcial distribuida por rangos de poros ($<0,1\mu\text{m}$; $0,1-1\mu\text{m}$; $1-10\mu\text{m}$; $10-100\mu\text{m}$; $>100\mu\text{m}$) muestra cambios sustanciales. Comenzando por la descripción del ensayo de heladicidad, en las tres rocas clásticas (SP, AR y MR) la tendencia ha sido el aumento en la proporción de los poros menores de $1\mu\text{m}$ y la disminución del porcentaje de los de mayor tamaño. Este comportamiento se fundamenta en las observaciones realizadas al ESEM que demostró la formación de nuevos espacios vacíos por la pérdida de material cementante así como la aparición de fisuras que podrían salirse del rango medible por PIM y provocando que el valor de porosidad registrado resulte ser más bajo respecto al de las muestras sanas. TA ha presentado un comportamiento totalmente contrario ya que la migración de los porcentajes ha ocurrido desde los de menor tamaño hacia los mayores. Este hecho indica que el daño sufrido se debe a la aparición de fisuras (como también se pudo observar mediante ESEM) más que a la aparición de nuevos poros interclásticos. La mayor debilidad de SP se ha debido a la presencia de poros de gran tamaño (Everett, 1961) y al bajo contenido en cemento, provocando la descohesión entre los clastos más fácilmente respecto a las otras variedades.

En cuanto al ensayo de cristalización de sales, SP y AR son las rocas que han sufrido mayor daño y se ha observado una disminución de los poros de menor tamaño y el aumento hacia los de mayor tamaño. En efecto, el daño se inicia en los poros igual o menores a $1\mu\text{m}$ (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999) y a partir de estos se van generando poros de mayores dimensiones, llegando incluso a formarse las fisuras observadas en las muestras de mano. En MR, el porcentaje de porosidad para los rangos " $<0,1\mu\text{m}$ ", " $0,1-1\mu\text{m}$ " y " $10-100\mu\text{m}$ " aumenta en comparación con las muestras sanas por la aparición de nuevos poros y puntos precursores de fisuras,

así como a la eliminación de material cementante y de la matriz arcillosa. Estos resultados concuerdan con la disminución de velocidad de los ultrasonidos que se relacionaba con una pérdida de cohesión entre los clastos y el aumento de la anisotropía por la aparición de fisuras. Por último, en TA la diferencia observada se debe fundamentalmente a la heterogeneidad de esta roca, aunque se aprecia un aumento de los poros en el rango "1-10 μm " y una disminución de los rangos inferiores, debido a la disolución de los bordes de los cristales de calcita que se detectó mediante ESEM.

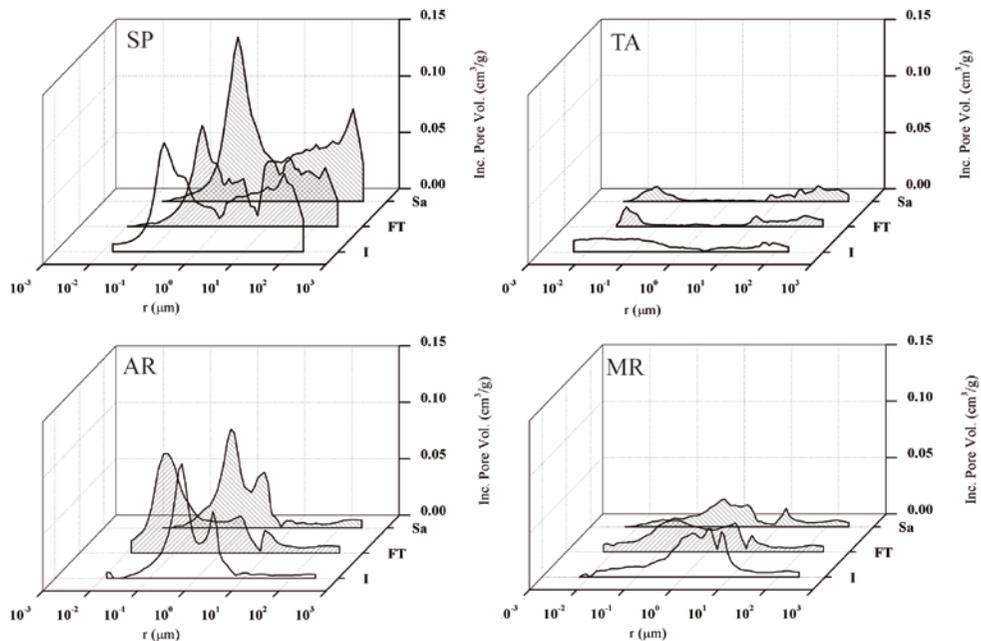


Figura VI-7. Curvas de distribución porométrica de las muestras sanas (I) y alteradas por los ensayos de hielo-deshielo (FT) y cristalización de sales (Sa) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Los resultados están expresados según el volumen intruido de mercurio (Incr. Pore Vol., en cm^3/g) frente al radio del poro (r , en μm)

Tabla VI-1. Medidas de porosidad obtenidas mediante PIM de las muestras sanas (I) y alteradas por los ensayos de hielo-deshielo (FT) y cristalización de sales (Sa) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: P_{PIM} , valores de porosidad abierta (en %) y la desviación típica entre paréntesis obtenidas de tres medidas; ρ_b , densidad aparente (en kg/m^3); ρ_a , densidad real (en kg/m^3); P_p , porosidad parcial (en %), los valores entre corchetes indican la cantidad de porosidad relativa (en %) y el tamaño medio del radio de poro (r , en μm) de acuerdo a los rangos de tamaño de poro (<0,1; 0,1-1; 1-10; 10-100; >100 μm).

	P_{PIM}	ρ_b	ρ_a	<0,1		0,1-1		1-10		10-100		>100	
				P_p	r	P_p	r	P_p	r	P_p	r	P_p	r
I	32,8 (2,3)	1725	2616	1,5 [4,6]	0,05	12,3 [37,5]	0,4	7,7 [23,4]	4,4	9,6 [29,4]	39,9	1,7 [5,0]	138,5
SP													
FT	30,2 (0,6)	1862	2666	6,4 [21,2]	0,04	9,8 [32,6]	0,5	5,9 [19,4]	3,6	6,7 [22,3]	39,3	1,4 [4,5]	187,4
Sa	34,1 (0,2)	1744	2649	0,3 [1,0]	0,06	9,6 [28,2]	0,6	7,6 [22,2]	3,6	40,0 [13,6]	21,7	3,0 [8,7]	191,9
I	7,6 (1,2)	2416	2624	3,5 [45,5]	0,03	1,9 [25,4]	0,3	0,7 [9,7]	0,9	1,2 [15,4]	44,5	0,3 [4,0]	140,6
TA													
FT	4,9 (1,1)	2544	2675	2,0 [34,0]	0,03	0,7 [11,9]	0,5	0,7 [12,1]	5,3	1,8 [30,2]	42,6	0,7 [11,8]	194,8
Sa	5,8 (1,4)	2568	2726	1,7 [29,9]	0,06	0,2 [3,0]	0,4	1,9 [33,0]	1,2	24,7 [1,4]	49,3	0,5 [9,4]	190,9
I	17,6 (0,2)	2195	2662	0,5 [3,1]	0,07	10,9 [62,2]	0,5	5,1 [29,3]	2,5	0,7 [4,0]	38,1	0,3 [1,5]	220,6
AR													
FT	16,9 (0,4)	2106	2534	1,2 [6,9]	0,06	12,0 [71,0]	0,4	2,8 [16,7]	3,0	0,8 [4,7]	37,9	0,1 [0,8]	142,3
Sa	17,5 (0,5)	2220	2695	0,4 [2,4]	0,07	10,1 [57,4]	0,5	5,7 [32,6]	2,7	0,9 [5,1]	43,1	0,4 [2,6]	203,7
I	14,3 (1,0)	2217	2586	1,0 [7,0]	0,05	3,4 [24,1]	0,5	8,6 [60,0]	3,8	0,9 [6,6]	33,3	0,3 [2,3]	200,7
MR													
FT	12,6 (0,8)	2294	2527	1,7 [13,1]	0,04	6,9 [58,3]	0,4	2,7 [21,9]	2,7	0,9 [5,6]	39,1	0,4 [1,1]	142,7
Sa	10,3 (2,4)	2257	2476	1,4 [12,4]	0,04	3,9 [41,2]	0,5	2,6 [26,6]	2,2	1,7 [16,3]	32,4	0,6 [3,6]	194,2

Registro del cambio de color

La diferencia de color (ΔE^*_{94}) entre las muestras alteradas por heladicidad (FT) y cristalización de sales (Sa) y las sanas ha sido mínima en la mayoría de los casos al obtener valores inferiores al umbral de $\Delta E^*_{94} = 3$ (Tabla VI-2), por lo que no serían detectados a simple vista (Grossi et al., 2007). Sin embargo, en SP se han registrado valores superiores a 3 en ambos ensayos, siendo incluso, el valor de ΔE^*_{94} el doble para el ensayo de cristalización de sales respecto al de hielo. No obstante, a pesar de obtener esta marcada diferencia, las medidas triestímulo obtenidas están dentro de los valores registrados en las muestras sanas (Max-min, Tabla VI-2) por lo que estos cambios se pueden deber a la heterogeneidad propia de la roca. El valor de L^* está ligeramente por debajo de este límite, por lo que se puede afirmar que la alteración por sales, ha generado una disminución de la luminosidad en SP. En TA y AR los cambios se han debido a la variación del parámetro b^* mientras que en MR se ha detectado un ligero aumento de L^* y b^* .

En general, el ensayo por cristalización de sales ha sido el que más cambios de color ha producido, especialmente con un ligero aumento del valor de b^* respecto al de las muestras sanas, es decir, el color tiende hacia tonalidades amarillas. Estos cambios se deben posiblemente a la alteración y tinción de las superficies por los oxihidróxidos de hierro presentes en las muestras.

Tabla VI-2. Medidas de color de las muestras sanas (I) y alteradas por los ensayos de hielo-deshielo (FT) y cristalización de sales (Sa) de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: L*, luminosidad; a* y b*, parámetros cromáticos; ΔE^*_{94} , diferencia de color de las muestras alteradas respecto a las sanas; Φ (σ), valor medio de L*, a* y b* y la desviación típica mostrada entre paréntesis; Max-min, valores máximos y mínimos, respectivamente, de las muestras sanas; FT (σ) y Sa (σ), valores medios registrados en los ensayos de heladicidad y cristalización de sales, respectivamente, y su desviación típica entre paréntesis. En rojo se han marcado los valores de ΔE^*_{94} superiores a 3.

		L*		a*		b*		ΔE^*_{94}	
SP	I	Φ (σ)	85,3	(4,1)	3,0	(1,2)	14,3	(3,3)	
		Max - min	91,3	78,3	4,9	1,3	19,4	8,8	
		FT (σ)	81,3	(4,4)	3,4	(1,2)	19,1	(2,9)	4,9
		Sa (σ)	76,8	(2,4)	4,1	(0,8)	19,5	(1,6)	9,1
TA	I	Φ (σ)	72,5	(6,6)	5,4	(1,6)	17,1	(4,2)	
		Max - min	77,8	59,4	7,4	3,3	25,3	10,3	
		FT (σ)	72,5	(4,8)	5,9	(2,9)	17,8	(5,8)	0,5
		Sa (σ)	72,4	(4,6)	5,9	(2,8)	20,5	(5,8)	1,9
AR	I	Φ (σ)	72,5	(3,6)	5,9	(1,6)	16,8	(4,2)	
		Max - min	77,8	59,4	7,4	3,3	25,3	10,3	
		FT (σ)	72,5	(4,6)	5,9	(2,8)	17,8	(5,8)	1,0
		Sa (σ)	72,4	(4,8)	5,9	(2,9)	20,5	(5,8)	3,7
MR	I	Φ (σ)	56,5	(1,8)	10,1	(0,5)	14,7	(0,8)	
		Max - min	69,4	48,7	12,8	9,2	17,6	12,5	
		FT (σ)	58,3	(4,4)	9,8	(1,2)	15,1	(2,9)	1,9
		Sa (σ)	59,1	(2,4)	10,6	(1,8)	15,5	(1,6)	2,9

VI.3.b. Deterioro por acción del SO_2 en presencia de humedad

Descripción del daño a macro- y microescala

Tras finalizar el ensayo de envejecimiento por SO_2 , el principal cambio observado en muestra de mano ha sido la aparición de una pátina de color blanquecino en la mayoría de las probetas. Este material fue analizado mediante DRX y resultó estar compuesto exclusivamente por yeso. Es importante mencionar que el precursor del sulfato cálcico es el sulfito de calcio oxidado (Charola y Ware, 2002). En los cuatro litotipos estudiados no se ha detectado su presencia, aunque no se puede descartar totalmente su ausencia ya que podría quedar enmascarada por estar en muy baja proporción respecto al sulfato cálcico o que debido a la duración del ensayo, haya ocurrido la total oxidación del sulfito a sulfato. En algunas probetas de las variedades de AR y MR la pátina ha asumido el aspecto de una verdadera costra, mientras que en TA el yeso se ha presentado en cristales aislados de tamaño milimétrico. En SP no se han observado costras ni cristales. Entrando en detalle, primero se comentarán las observaciones de las probetas sometidas a la solución A (compuesta por 80 ml de ácido sulfuroso por 24 ml de agua desionizada) y posteriormente los de la solución B (compuesta por 24 ml de ácido sulfuroso por 80 ml de agua desionizada). Empezando con la solución A, en las probetas de SP no se ha observado la aparición de yeso pero sí un aumento del color amarillo en diferentes puntos que están asociados a zonas con mayor contenido en oxihidróxidos de Fe. El hierro podría haber procedido también de cristales de calcita que al disolverse liberan cierta cantidad de óxidos retenidos. En TA se ha desarrollado una gran cantidad de cristales de yeso más o menos bien definidos y concentrados en zonas de la superficie pero sin llegar a formar una costra. En AR ha aparecido una importante costra de yeso sobre toda la superficie. Por último, en MR los cristales de yeso se han presentado en agrupaciones muy puntuales por toda la superficie de las muestras, llegando en algunas zonas a desarrollarse una costra por la mayor concentración de yeso. Tras ser lavadas, las probetas de MR muestran abundantes zonas teñidas de color ocre. Este hecho está relacionado con la liberación de óxidos de hierro procedentes de los cementos carbonatado y ferruginoso así como de la matriz arcillosa, con un proceso similar pero de más acentuado del ocurrido en SP. Respecto a los acabados, no se ha determinado relación alguna entre la presencia y abundancia de yeso y el acabado superficial.

En las muestras de la solución B la presencia de yeso es equivalente a la observada en las muestras de la solución A pero en menor proporción. De hecho, en SP de nuevo no se ha observado yeso. En TA la concentración de cristales de yeso ha sido mucho menor. En las muestras de AR con el acabado S no se ha observado nada relevante. Por otro lado, en las muestras con acabado P se han observado importantes zonas cubiertas por la costra y también en las muestras con acabado J, pero en menor cantidad. En MR, la proporción de cristales de yeso ha aumentado según los acabados S, J y P. En todas las muestras limpias se han observado zonas de color ocre, al igual que en las muestras de la solución A. Por último, no se ha podido establecer una relación clara entre la aparición de yeso y el acabado superficial para las muestras de esta solución, exceptuando los casos comentados.

La medida del peso al finalizar el ensayo de envejecimiento por ataque de SO_2 se ha indicado en las figuras VI-8 y VI-9, tanto de las probetas alteradas con la costra de yeso (A y B) como el de las muestras alteradas y lavadas (A' y B'), es decir, tras la eliminación del yeso. Si se realiza la observación de la variación del peso en base a la solución de cada litotipo y a cada acabado (fig. VI-8), se puede ver como las muestras AR y MR han sido las rocas que mayor diferencia han presentado respecto a las sanas, tanto tras finalizar el ensayo de envejecimiento con un aumento del peso debido a la importante deposición de yeso en la superficie como, posteriormente, por la pérdida de peso registrada al ser limpiadas. En el otro extremo, se encuentra TA que debido a su elevada compacidad es muy resistente al deterioro. SP ha presentado valores intermedios entre las otras variedades. También se puede ver como la mayor agresividad de la solución A ha ocasionado un deterioro más o menos importante tanto en las rocas carbonatadas como en la siliciclástica mientras que el daño sufrido por la solución B ha interesado a SP y AR y en parte MR. La diferencia en el daño sufrido por las muestras en contacto con las soluciones A y B se debe a la disolución de la calcita en SP y AR, y en MR a la presencia de la matriz arcillosa y cemento carbonatado, que tienen una importancia relativa en el deterioro de esta roca.

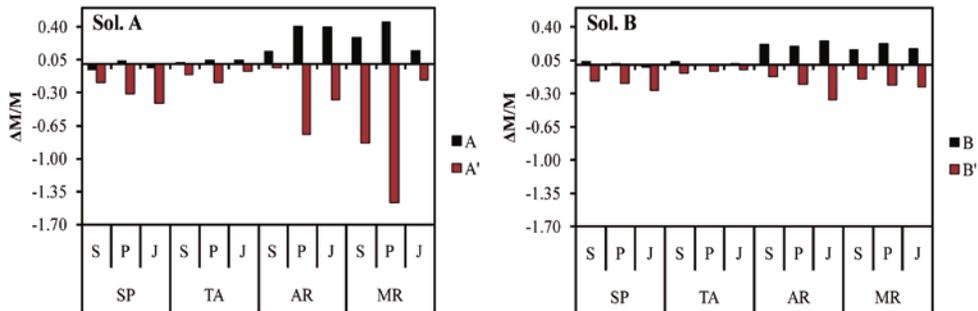


Figura VI-8. Diferencia de peso (en %) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función del acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) en referencia a la solución A y a la solución B. Leyenda: A y B, diferencia de peso entre las probetas alteradas con la costra de yeso respecto a las sanas; A' y B', diferencia de peso entre las probetas alteradas limpias de la costra de yeso respecto a las sanas.

En cuanto a la variación de peso registrada (fig. VI-9) se pueden observar tres hechos: el primero es que en todas las variedades de roca y prácticamente en todos los acabados, al lavar las muestras (barras A' y B') se ha registrado una pérdida de material por lo que este ensayo ha afectado de forma negativa a todas las rocas independientemente del acabado. El segundo es que la alta cristalinidad y compacidad de TA y el gran tamaño de los clastos de SP minimizan los daños respecto a las variedades AR y MR. Y, tercero, se ha detectado que el acabado P ha sido el que mayor pérdida de material ha sufrido, seguido por el acabado J. Este hecho se puede deber a que el método para realizar el acabado genere un aumento de la superficie específica y la modificación a nivel superficial del sistema poroso, favoreciendo un mayor deterioro.

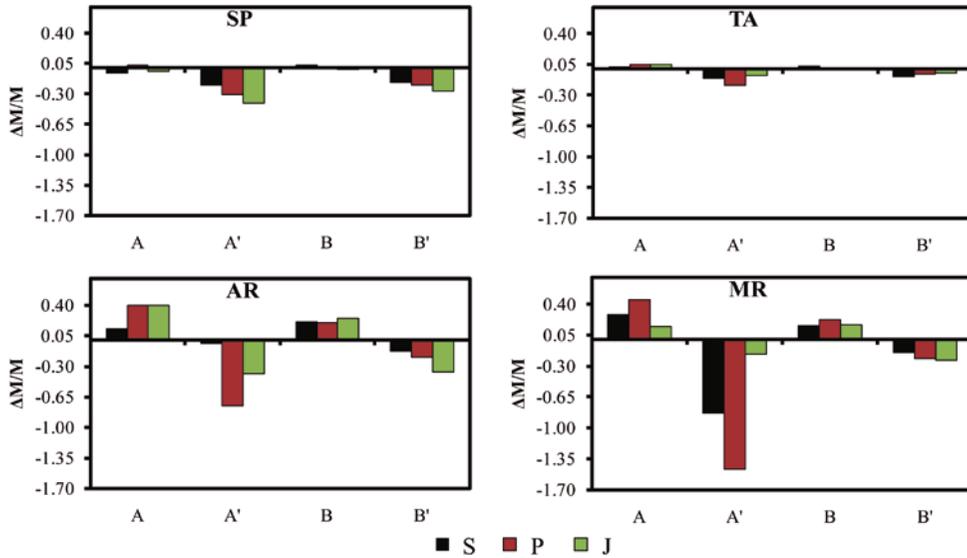


Figura VI-9. Diferencia de peso (en %) en función de los litotipos de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) y en referencia al acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) de las soluciones A y B. Leyenda: A y B, diferencia de peso entre las probetas alteradas con la costra de yeso respecto a las sanas; A' y B', diferencia de peso entre las probetas alteradas limpias de la costra de yeso respecto a las sanas.

Las microfotografías obtenidas mediante ESEM de las muestras al finalizar el ensayo de envejecimiento y tras ser lavadas para eliminar, donde estuviera presente, la costra de alteración, se muestran en las figuras VI-10 y VI-11, respectivamente. Las imágenes se han tomado sobre las muestras en contacto con la solución A que era más agresiva que la solución B. En las muestras de SP (fig. VI-10. a, b, c), que a simple vista no sufrió cambios, se observa la aparición de fisuras, fundamentalmente intraclásticas, debidas a la cristalización de yeso (confirmada su presencia mediante microanálisis). También se han observado cristales con hábito tabular bien desarrollado y tamaños comprendidos entre 50 y 300 μm . Cuando las muestras fueron lavadas, se observó una abundante presencia de materia orgánica (fig. VI-11. a, b) y el mayor daño producido ocurrió con la disolución y disgregación de los cristales de micrita procedentes de los bioclastos (con un proceso similar a la arenización) (fig. VI-11. c) y, por supuesto, la presencia de fisuras, como ya se comentó anteriormente. Los daños observados en SP han sido muy similares a los descritos por Cardell et al. (2008) y están relacionados directamente por la acción de la solución sulfatada, que en nuestro caso se debe primeramente al ataque ácido y posteriormente a la acción de cristalización ejercida por el yeso. En las muestras de TA se distinguen los cristales de yeso con un tamaño de cristal en torno a 100 μm que en algunas zonas se agrupan formando una costra (fig. VI-10. d, e, f). Tras lavar las muestras, se observa la disolución de los cristales de calcita (fig. VI-11. d, e) dando lugar a morfologías conocidas en la literatura como "disolución en V-in-V" (V-in-V etching) (fig. VI-11. f). Las muestras de AR se caracterizan por la presencia de una importante cantidad de cristales de yeso con hábito acicular y estructuras en forma de flor (en inglés, "acicular habit forming flower-like structures") (fig. VI-10. g, h). Aunque esta roca en muestra sana presenta algunas fisuras, en las muestras alteradas se detectó un aumento de las fisuras, especialmente intraclásticas, similar a lo ocurrido en SP. La porosidad asociada a las pequeñas cámaras de los fósiles (intraclástica) ha servido de germen para el desarrollo de cristales de yeso. Estos pequeños poros han actuado como puntos donde la sobresaturación ha ocurrido más rápidamente dando lugar a la formación de los cristales de yeso que han producido los daños observados (fig. VI-10. i). Al retirar la costra de yeso, la alteración observada ha sido una mezcla de las observaciones realizadas en SP y TA, es decir, una importante fisuración, el ataque de los cristales de calcita por disolución según los planos de exfoliación (etched cleavage) (fig. VI-11. g), la disolución en V-in-V (fig. VI-11. h) y la aparición de zonas más extensas y abundantes con materia orgánica (fig. VI-11. i). Finalmente, MR ha presentado los cristales de yeso de mayor tamaño y mejor desarrollados de entre las cuatro variedades. En este caso, los

crisales de yeso se han dispuesto fundamentalmente en agregados con un hábito acicular y estructuras en forma de flor y con un tamaño equidimensional de los crisales (fig. VI-10. j, k, l). Estos agregados son la versión a microescala de las zonas ricas en yeso que se observaron en muestra de mano. Cuando el yeso fue retirado, se pudo apreciar una pérdida de material interclástico (fig. VI-11. j), la aparición de pequeñas fisuras asociadas a la rotura de los granos, una ligera separación de las láminas de los filosilicatos (fig. VI-11. k) y la presencia de materia orgánica, principalmente en las zonas donde se había perdido el material cementante (fig. VI-11. l).

La aparición en las cuatro rocas de materia orgánica se ha caracterizado por presentarse a modo de película mucilaginosa. De hecho, esta película puede servir de precursor para el desarrollo de bacterias. Así mismo, y aunque no se ha observado ningún elemento concreto asociado a microorganismos, esta materia orgánica está ligada a su actividad.

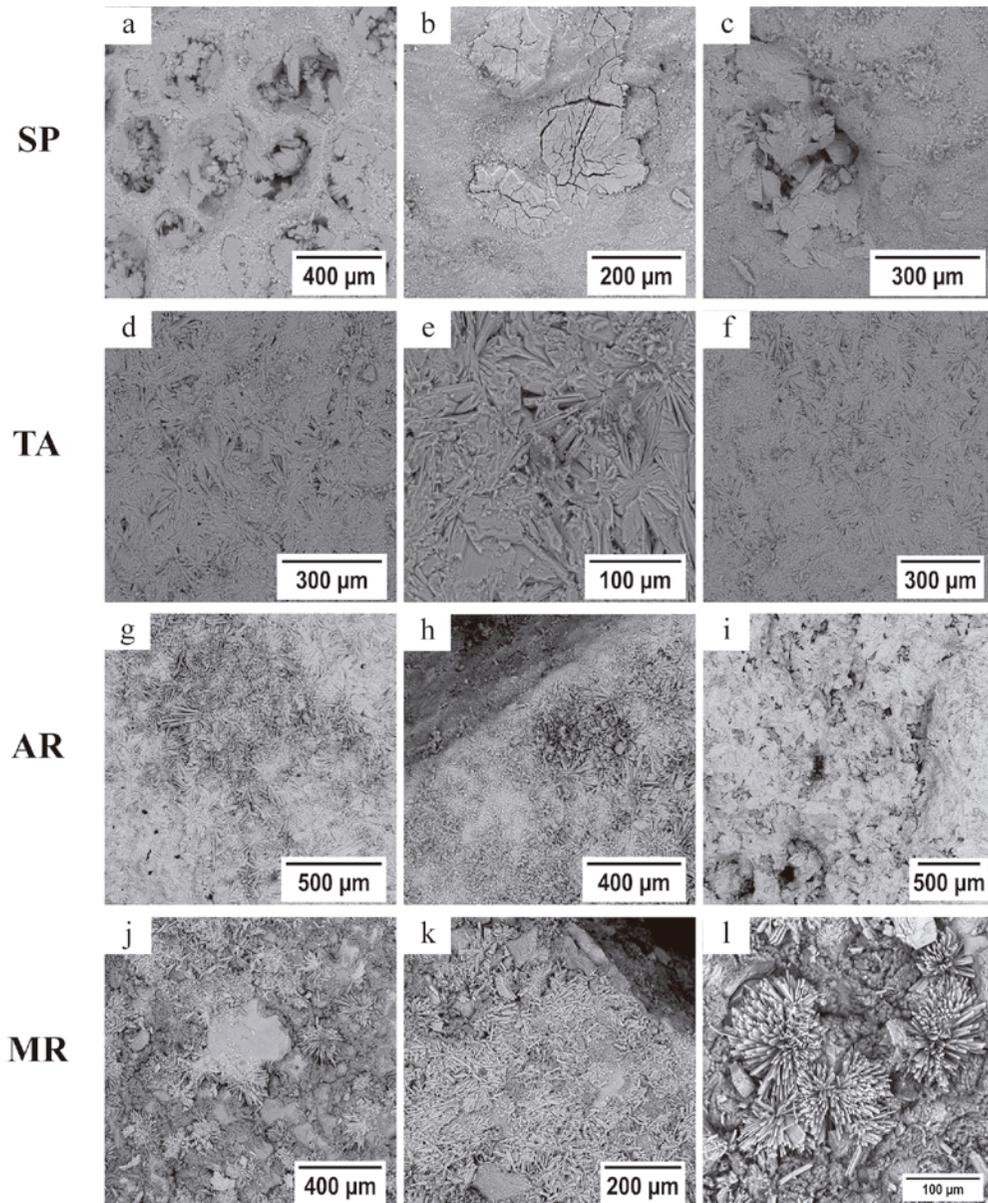


Figura VI-10. Microfotografías de ESEM de las muestras alteradas con la costra de yeso en las rocas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP; a, b, c), Travertino Amarillo (TA; d, e, f), Arenisca Ronda (AR; g, h, i) Molinaza Roja (MR; j, k, l).

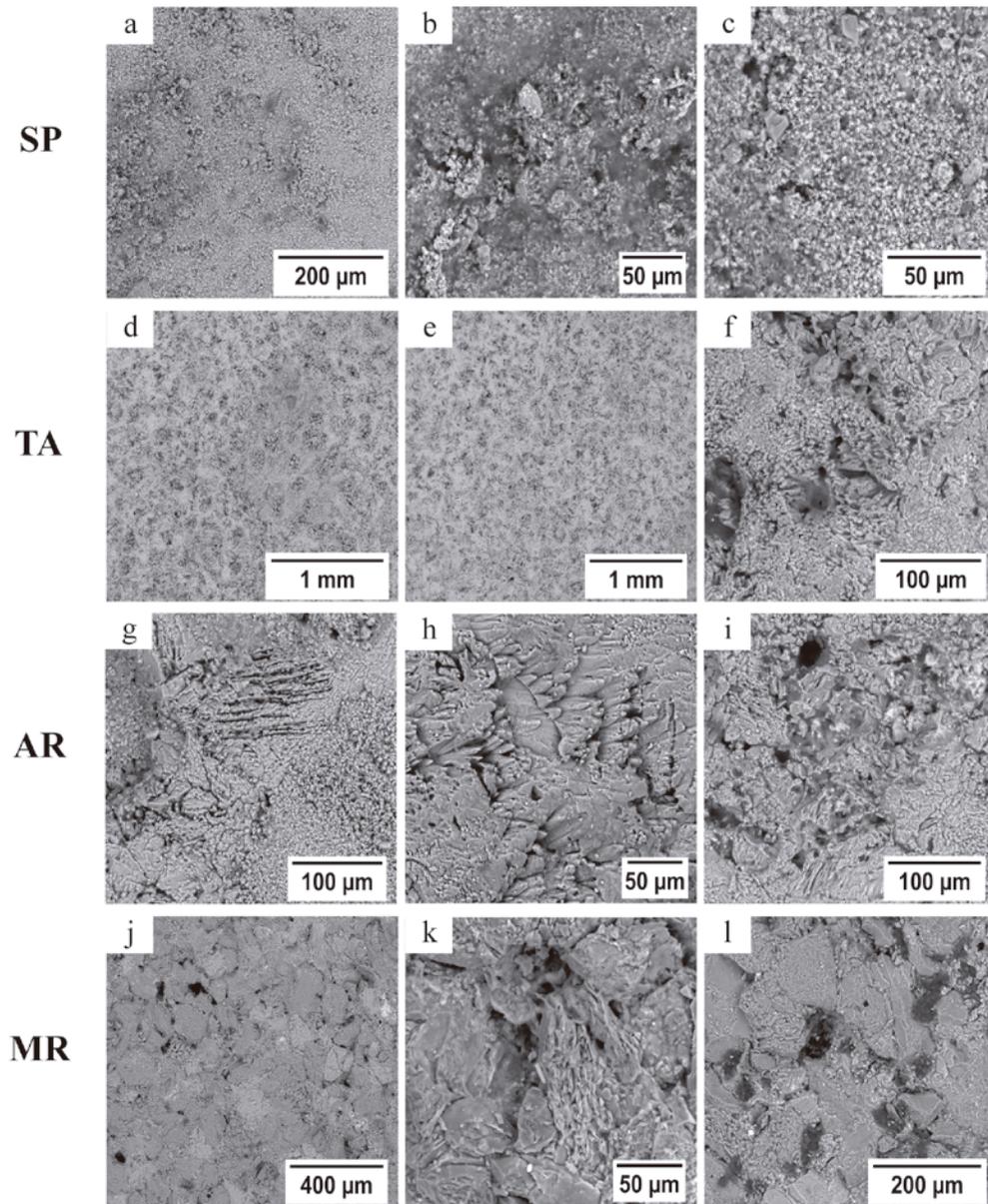


Figura VI-11. Microfotografías de ESEM de las muestras alteradas limpias de la costra de yeso en las rocas de la Calcarenita de Santa Pudia (SP; a, b, c), Travertino Amarillo (TA; d, e, f), Arenisca Ronda (AR; g, h, i) Molinaza Roja (MR; j, k, l).

Las formas y procesos de alteración observados han sido influenciados por la textura de cada roca. Varios autores han puesto de manifiesto que tanto las formas de deterioro, los hábitos de los cristales de yeso así como la formación de las costras, dependen de las propiedades intrínsecas de la roca (tamaño de los cristales, composición mineralógica, sistema poroso, acabado superficial) y extrínsecas (grado de humedad relativa, contaminación atmosférica, temperatura, etc.) (Elfving et al., 1994a; Malaga-Starzec et al., 2003; Thornbush y Viles, 2007; Urosevic et al., 2011). De entre estos factores, el tamaño de grano puede ser el más influyente (Gauri et al., 1982) en el comportamiento de las rocas y en nuestro caso, las muestras con menor tamaño de grano, TA, AR y especialmente MR, han sido donde más yeso ha aparecido. No obstante, aunque en SP en muestra de mano no se observó yeso, mediante ESEM se confirmó su presencia junto con los cristales de micrita. Por otro lado, si consideramos la composición química de las rocas, en MR hay tan solo un 5% de calcio, procedente fundamentalmente del cemento carbonatado. Sin embargo, aun a pesar de este bajo porcentaje de calcio respecto a los otros tres litotipos, ha sido una de las rocas en donde la formación de yeso ha sido mayor. Es muy posible que el ataque ácido haya provocado, en parte, una liberación de óxidos de hierro y manganeso contenidos en la matriz arcillosa y/o en los cementos ferruginoso y carbonatado. Se ha demostrado que estos óxidos cuando están contenidos en la solución facilitan la absorción del SO_2 , actuando de catalizadores (Charola y Ware, 2002) y favorecen, por tanto, la aparición de sulfato cálcico (Elfving et al., 1994b). Respecto al sulfato cálcico hemihidratado no ha podido confirmarse su presencia. No obstante, en algunas muestras se han observado algunos cristales con hábitos en estrella que son típicos de esta fase mineral por lo que no se puede descartar su presencia.

Medición de las diferencias en los parámetros de cromatismo y la rugosidad

La diferencia de color (ΔE^*_{94}) de las probetas expuestas al ataque ácido se indica en la Tabla VI-3 y en las figuras VI-12 y VI-13. Los cambios registrados en la mayoría de los casos están por debajo del límite de $\Delta E^*_{94} = 3$, por lo que esta variación es imperceptible visualmente. Aquellas medidas que están por encima de este límite han sido indicadas en rojo en dicha tabla así como la delimitación con una línea discontinua de color gris en ambas figuras. Si se analiza la figura VI-12, los cambios cromáticos de las probetas sometidas a la solución A (Sol. A, A y A') han registrado los valores más altos de ΔE^*_{94} en MR, AR y TA, especialmente en aquellas probetas alteradas con la presencia de una costra de yeso. Estos cambios se deben al aumento de luminosidad (L^*) y a la disminución de los parámetros cromáticos (a^* y b^*) debido a la presencia de yeso. En SP estos cambios han sido prácticamente nulos respecto a las probetas sanas. El aspecto más interesante surge cuando el color fue medido tras lavar las muestras alteradas. En efecto, SP, TA y MR muestran un aumento del valor de b^* , es decir, ha ocurrido un amarilleamiento de las muestras, producido por la aparición de óxidos. Esta tendencia en el aumento de b^* por la acción del ataque ácido en calizas también fue detectada por Grossi et al. (2007), aunque sus implicaciones en la estética son casi imperceptibles de forma visual cuando el valor absoluto de ΔE^*_{94} es inferior a 3.

El comportamiento de ΔE^*_{94} en el caso de la solución B (valores en "Sol. B" de la Tabla VI-3 y -B y B' en las figuras VI-12 y VI-13) es menos acentuado respecto a las muestras tratadas con la solución A porque precipita una menor cantidad de yeso en la superficie de las muestras. De todas formas, el valor final del color (B'), es similar y con la misma tendencia al observado con la solución A (A').

Tabla VI-3. Medidas de espectrofotometría de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) respecto a los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) en muestras sanas (I), en muestras alteradas con la costra (SO₂) y en muestras alteradas limpias de la costra (Limpias) procedentes de las solución A (Sol. A) y de la solución B (Sol. B). Leyenda: L*, luminosidad; a* y b*, parámetros cromáticos; ΔE*₉₄: diferencia de color entre las muestras alteradas y las sanas. En rojo se han marcado los valores de ΔE*₉₄ iguales o superiores a 3.

Sol. A		I			SO ₂				Limpias			
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔE* ₉₄	L*	a*	b*	ΔE* ₉₄
SP	S	84	3	15	83	3	16	2	83	3	15	1
	P	87	1	11	87	1	11	0	85	2	13	3
	J	88	2	11	87	2	11	0	85	2	14	4
TA	S	70	7	17	73	6	13	5	72	7	16	2
	P	66	12	31	69	10	23	9	68	10	27	5
	J	74	7	24	76	7	20	5	75	7	23	2
AR	S	77	5	13	77	6	14	1	78	5	14	1
	P	76	6	13	80	4	8	7	76	6	14	1
	J	74	6	13	80	4	8	8	74	6	14	1
MR	S	56	9	13	68	5	10	13	56	9	13	1
	P	59	10	15	67	5	10	11	56	11	17	4
	J	58	9	13	70	3	5	15	57	9	14	2

SOL. B		I			SO ₂				Limpias			
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔE* ₉₄	L*	a*	b*	ΔE* ₉₄
SP	S	84	3	16	85	2	15	1	84	2	17	1
	P	86	2	14	86	3	15	1	86	2	15	1
	J	85	2	13	86	2	13	1	83	2	13	2
TA	S	67	7	15	68	6	13	3	69	6	14	2
	P	68	12	31	69	11	28	4	70	11	29	3
	J	67	12	31	68	12	30	1	68	11	30	1
AR	S	78	5	13	77	6	14	2	76	6	16	3
	P	77	5	12	76	6	13	1	75	6	14	3
	J	75	6	13	76	6	12	1	74	6	15	2
MR	S	59	10	14	58	10	15	1	57	11	16	3
	P	60	9	13	58	9	14	2	57	10	16	4
	J	57	9	12	58	9	11	1	57	10	13	2

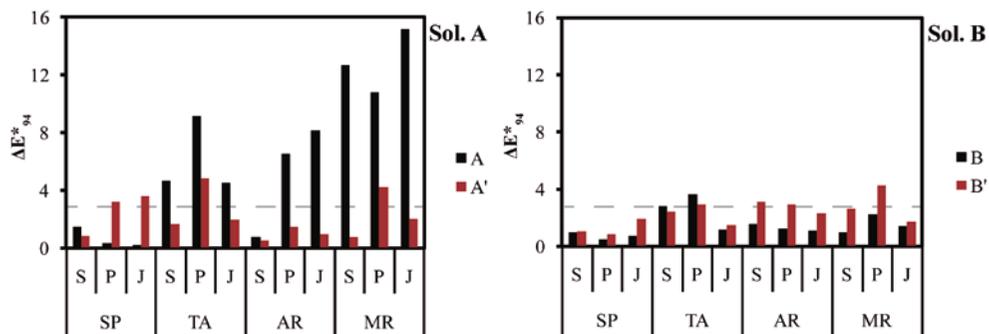


Figura VI-12. Diferencia de color (ΔE^*_{94}) de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función del acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) tratadas con la solución A y la solución B. Leyenda: A y B, valor de las probetas alteradas con la costra de yeso; A' y B', valor de las probetas alteradas limpias de la costra de yeso. El límite de $\Delta E^*_{94} = 3$ se ha indicado con una línea discontinua de color gris.

Si analizamos el acabado superficial por cada litotipo de ambas soluciones (fig. VI-13), los cambios de color ΔE^*_{94} presentan algunos patrones más claros. El acabado P ha sido el que más ha variado el color en TA, AR y MR, mientras que con los acabados S y J los cambios no son tan evidentes. Benavente et al. (2003) observaron que en rocas con baja cromaticidad y elevada luminosidad sometidas al mismo agente de deterioro apenas muestran cambios en el color. También observaron que durante el ataque ácido se producía un aumento de la luminosidad y una disminución de la cromaticidad; hecho que se ha observado en las muestras de TA y, en menor medida en AR. Por último, además advierten que existen cambios relacionados, no solo con la variación de la rugosidad, sino también a reacciones químicas. En este sentido, el cambio que se ha producido en MR, aunque haya sido mínimo, ha podido estar asociado en parte a la aparición de las zonas ocreas, ya comentadas anteriormente. Urosevic et al. (2010) evaluaron mediante un aerosol marino la alteración de un travertino en función de los acabados rugoso y pulido y observaron que, al igual que en nuestro caso, el acabado pulido sufrió un mayor cambio cromático frente al rugoso con el aumento de la luminosidad y la disminución del croma.

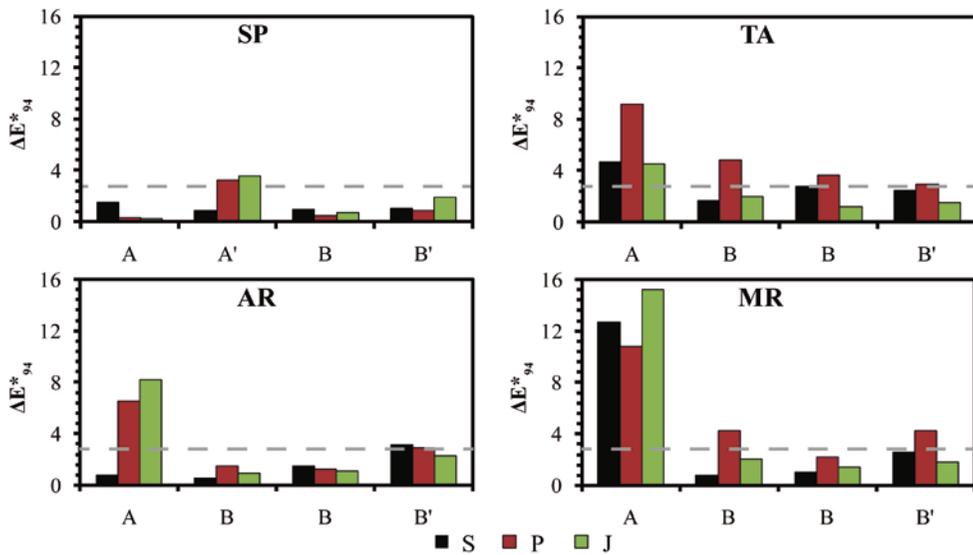


Figura VI-13. Diferencia de color (ΔE^*_{94}) en función de los litotipos de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) y en referencia al acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) de las soluciones A y B. Leyenda: A y B, valor de las probetas alteradas con la costra de yeso; A' y B', valor de las probetas alteradas limpias de la costra de yeso. El límite de $\Delta E^*_{94} = 3$ se ha indicado con una línea discontinua de color gris.

La observación de las probetas mediante videomicroscopio (VDM) ha permitido analizar los cambios en la rugosidad de la superficie entre las muestras sanas y las muestras alteradas limpias de la costra de yeso después del ensayo de envejecimiento por SO_2 . En la Tabla VI-4 se han indicado los valores de rugosidad de los tres acabados superficiales mientras que en la figura VI-14 se han representado las gráficas tridimensionales más significativas, es decir donde los cambios por pérdida de material han sido más evidentes en cada una de las cuatro variedades, y que han coincidido con el acabado superficial J.

Los acabados S y P tienen valores similares de rugosidad entre las muestras alteradas (Tabla VI-4) y su diferencia con las sanas es, en la mayoría de los casos, mínima. Las observaciones que se han llevado a cabo muestran una ligera corrosión de los cristales así como la eliminación de material entre los clastos. Sin embargo, las variaciones de rugosidad entre muestras sanas y alteradas son mínimas, por lo que se introduce un error importante en las medidas (Tabla VI-4). Por el contrario, en el caso del acabado superficial J, los principales cambios que se han observado se han debido a la profundización de zonas deprimidas preexistentes, como son las zonas próximas a poros o en los poros propiamente dicho. Estos cambios se pueden observar en las variedades SP y TA donde se aprecia como las depresiones existentes dan lugar, tras el ataque del SO_2 , a una profundización del poro y a una eliminación del material carbonatado, produciendo la variación en la rugosidad. En las muestras de AR y MR, debido al tamaño más homogéneo de los granos y a que son de menor tamaño respecto a las variedades de SP y TA, además del ataque por disolución, se puede observar como en ambas muestras los cambios en la rugosidad se deben a la pérdida de material por eliminación de los granos, es decir, ocurre un proceso de arenización; incluso se puede distinguir como esta pérdida de material en AR ha ocurrido en puntos aleatorios, mientras que en MR el deterioro de la superficie ocurre a favor de la laminación produciéndose la pérdida de material por capas, ocurriendo un retroceso de las cotas delimitadas por los falsos colores, especialmente en las tonalidades amarillas y rojas, con un aumento de las tonalidades azules, que indican una disminución de la cota respecto a las muestras sanas (fig. VI-14). Al comparar los valores S_a , S_{ku} y S_z de las muestras alteradas con los de las muestras sanas (Tabla VI-4), se puede apreciar un aumento de la rugosidad en todas las muestras (S_a) así como el aumento de la diferencia entre la zona más profunda y la más elevada (S_z). Este hecho se debe, como ya se ha comentado, a la disolución del carbonato cálcico así como a la arenización de las muestras. Respecto al valor de S_{ku} es interesante notar como en las variedades de SP

y TA, en las que solo ha ocurrido alteración por disolución, este parámetro ha disminuido, mientras que en AR y MR, en donde además ocurrieron procesos de arenización.

Tabla VI-4. Valores medios de la rugosidad de cada acabado superficial aplicado en las muestras sanas y limpias después del ataque ácido a la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: S, acabado al corte de sierra; P, acabado apomazado; J, acabado abujardado; S_a es el valor promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas dentro de un área definida (en mm), S_{ku} es el valor de la kurtosis de la superficie y S_z es la suma del valor de altura máxima de pico y de valle dentro de un área definida (en mm).

		Sanas			Alteradas		
		S_a	S_{ku}	S_z	S_a	S_{ku}	S_z
SP	S	0,27	3,31	2,60	0,27	3,42	2,54
	P	0,23	3,36	2,57	0,25	3,35	2,66
	J	0,42	5,27	3,24	0,46	3,81	3,76
TA	S	0,24	1,75	1,08	0,25	1,89	1,14
	P	0,22	1,86	1,11	0,24	1,75	1,47
	J	0,38	3,81	2,24	0,39	3,27	2,59
AR	S	0,18	2,29	0,67	0,20	2,32	0,80
	P	0,16	2,32	0,88	0,18	2,57	1,01
	J	0,28	2,39	1,84	0,31	3,08	1,99
MR	S	0,23	2,44	1,21	0,25	2,53	1,36
	P	0,21	2,71	1,17	0,25	2,69	1,31
	J	0,30	2,39	1,79	0,38	2,50	2,01

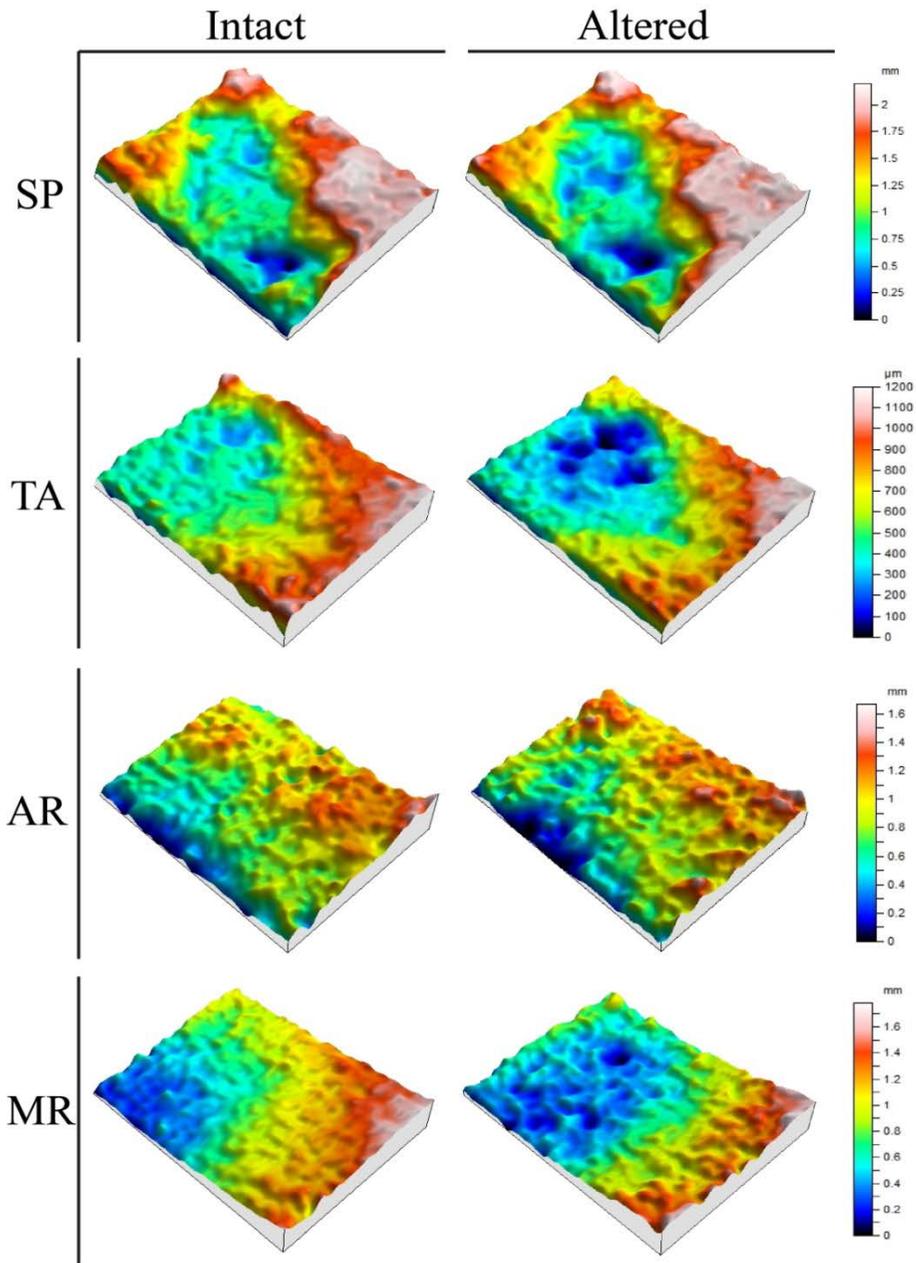


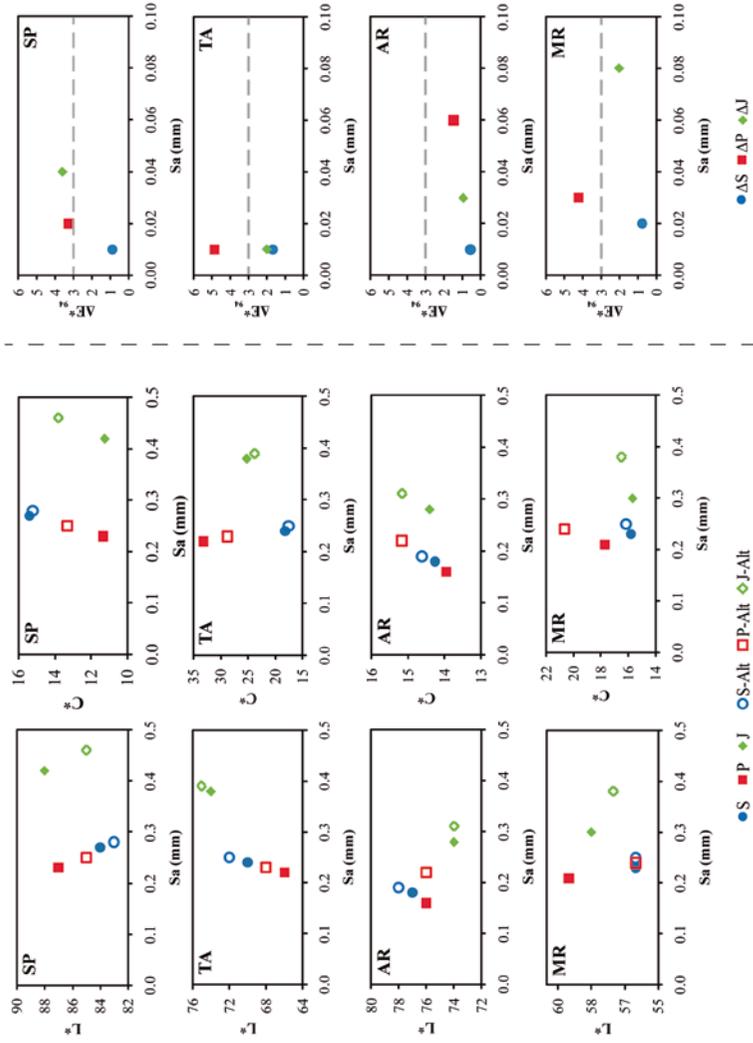
Figura VI-14. Mapas topográficos en 3D de la rugosidad de las muestras de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) con acabado abujardado (J) donde se muestra la diferencia (en mm o en μm) entre muestras sanas (Intact) y alteradas después de remover la costra de yeso (Altered).

Por último, la figura VI-15 compara las variaciones de color registradas tanto en las muestras sanas (símbolos rellenos) como en las alteradas limpias de yeso (símbolos vacíos) con la rugosidad. Concretamente, se han comparado los valores de la luminosidad (L^*), del croma (C^*), calculado este último como $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, y de la diferencia de color (ΔE^*_{94}) frente a la rugosidad obtenida mediante VDM (S_a).

En las gráficas que muestran los valores de L^* , se ve que no existe una clara relación entre la variación de L^* y de S_a . Benavente et al. (2003), como ya se ha comentado anteriormente, afirman que el aumento de la luminosidad está asociado a un aumento de la rugosidad. Esto es el caso de TA pero no de SP, AR y MR. En cambio, los valores de C^* presentan un comportamiento inverso al observado para L^* .

Las gráficas de la figura VI-15 no aclaran si la rugosidad influye de manera importante en el cambio de color registrado. En efecto, comparando la diferencia de rugosidad (ΔS_a) y la de color (ΔE^*_{94}) se demuestra que la influencia de la rugosidad en el cambio de color es mínima, o al menos no es el factor principal, sobre todo en TA, donde la diferencia de rugosidad es prácticamente idéntica para todos los acabados y el importante cambio de color que se registra vendría marcado por cambios en las fases minerales cromóforas más que por la rugosidad. En este mismo sentido, en los demás litotipos la diferencia de rugosidad no parece condicionar de forma definitiva las diferencias de color encontradas, También es importante recordar que los cambios de color registrados están en muchos casos por debajo del límite de 3, por lo que no serían apreciables a simple vista.

Figura VI-15. Valores de la luminosidad (L^*) y del croma (C^*) frente a la rugosidad (S_a , en mm) de muestras sanas (símbolos rellenos, S, P y J) y alteradas (símbolos vacíos, S-Alt, P-Alt y J-Alt) con los distintos acabados superficiales (S, al corte de sierra; P, apomazado; J, abujardado) de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). En la tercera columna se ha representado la relación entre la variación de color (ΔE^*_{94}) y la variación de rugosidad (ΔS_a) también entre muestras sanas y alteradas en función de los distintos acabados superficiales (ΔS , ΔP y ΔJ). La línea discontinua en estos gráficos representa el límite de 3.



Modificación del sistema poroso

Para evaluar los cambios ocurridos en el sistema poroso de las muestras, una vez eliminado el yeso, se les volvió a determinar la permeabilidad al vapor de agua (K_v , figuras VI-16 y VI-17). En general, el valor de la permeabilidad ha aumentado en las probetas alteradas (barras A y B, fig. VI-16) respecto a las muestras sanas (barras I, fig. VI-16), excepto en TA, donde la permeabilidad disminuyó. Asimismo, se puede ver como SP ha mantenido los valores más elevados de permeabilidad en todos los casos, mientras que TA ha presentado los más bajos. Las probetas alteradas de MR muestran un aumento considerable de la permeabilidad, llegando en algunos casos casi a duplicar el valor de las muestras sanas y siendo el litotipo con los segundos valores más elevados de permeabilidad. Por último, en AR se ha registrado también un aumento respecto a las sanas, pero menor que en MR.

El valor de K_v en función del acabado ha sido característico de cada material como se refleja en la figura VI-17. En todas las probetas alteradas (barras A y B) de SP el comportamiento ha sido igual, viendo que el acabado J ha sido el más permeable, seguido del acabado S y que el acabado P ha sido el de menor valor, de igual forma que en las probetas sanas. En el caso de TA el comportamiento en función de los acabados y de las soluciones, ha sido el más errático. Por ello, se puede deducir que la influencia en esta roca se debe más al sistema poroso, como el tamaño de poro y su distribución, que al acabado en sí. En AR, como se comentó para las muestras sanas (capítulo IV de esta Tesis), existe cierta tendencia en la disminución de la permeabilidad desde el acabado S, P hasta J. Sin embargo, en las muestras alteradas, se ha invertido este comportamiento. Por último, en MR se puede observar que el acabado P, de nuevo, es el que mayor diferencia ha presentado respecto a las muestras sanas, por lo que los cambios, tanto de color como de peso comentados anteriormente, se han reflejado aquí con un aumento de la permeabilidad debido a la pérdida de material, provocando un aumento del espacio interclástico.

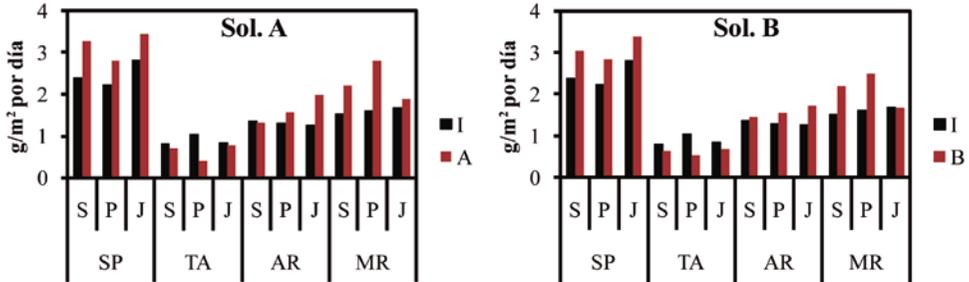


Figura VI-16. Valor de permeabilidad al vapor de agua (K_v , en g/m^2 por día) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función del acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) sometidas a la solución A y a la solución B. Leyenda: I, valor de las probetas sanas; A y B, valor de las probetas alteradas limpias de la costra de yeso procedentes de las soluciones A y B, respectivamente.

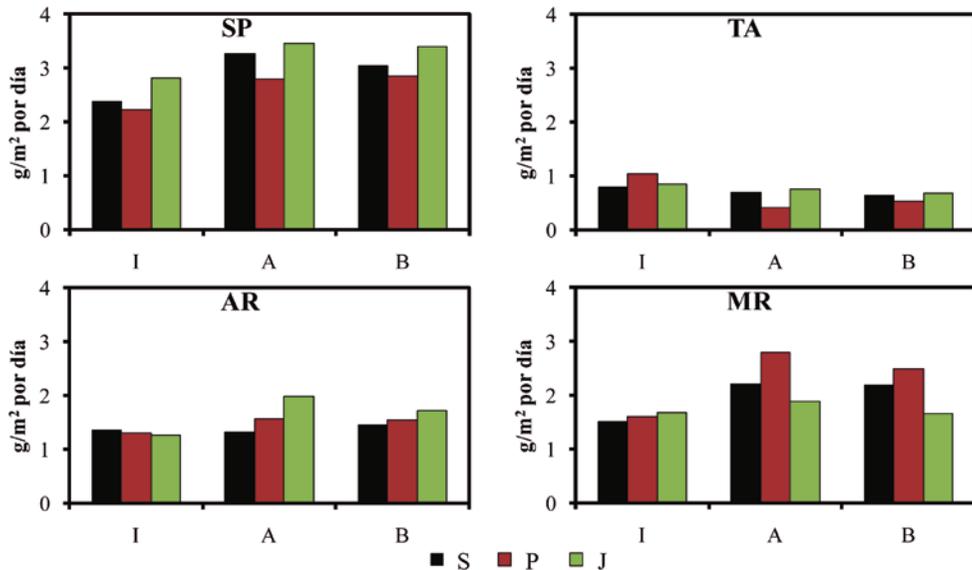


Figura VI-17. Valor de permeabilidad al vapor de agua (K_v , en g/m^2 por día) en función de los litotipos de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) y en referencia al acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) de las muestras sanas (I) y las alteradas mediante la solución A (A) y las de la solución B (B). Las probetas alteradas utilizadas estaban limpias de la costra de yeso.

VI.3.c. Deterioro por exposición a la intemperie

Después de una exposición a la intemperie durante cuatro años y medio de las probetas de los cuatro litotipos, estas han mostrado cambios visibles macroscópicamente debido a un oscurecimiento parcial así como a la colonización de la superficie por parte de diversos microorganismos (algas, hongos, cianobacterias, etc.). Respecto a la colonización, esta se ha observado de forma clara solo en el último periodo de exposición y siempre en la parte inferior de las probetas, que es donde se concentraba más la humedad. Solo en MR se ha apreciado una pérdida de material, extremadamente tenue, producida por la arenización de la superficie.

Evaluación de las probetas a la intemperie, cambios en el peso y color

Atendiendo a los cambios de peso (fig. VI-18), las variedades de AR y MR han presentado un comportamiento muy parecido entre sí mientras que SP y TA han sido diferentes. De hecho, entre AR y MR el comportamiento ha sido tan similar que incluso la variación semestral ha sido prácticamente idéntica; tan solo diferenciándose en el último año, ya que en AR se ha registrado un aumento del peso mientras que en MR una pérdida. Como tendencia general, los litotipos durante los tres primeros años han sufrido una pérdida de peso; periodo a partir del cual, la tendencia se invierte aumentando el peso pudiéndose relacionar con la aparición de microorganismos así como con el depósito y desarrollo de una costra negra en la superficie. La estacionalidad (semestral) está ligeramente marcada, ya que se observan disminuciones y aumentos de peso alternantes, especialmente en el caso de TA y más concretamente durante los primeros 24 meses, y en menor medida en el resto de rocas. Estos aumentos están más relacionados con las medidas registradas después de los periodos más calurosos y secos debido a la mayor deposición de partículas sobre la superficie de las probetas; mientras que por el contrario, en los periodos fríos y normalmente más húmedos, ha ocurrido la pérdida de material debido al lavado de las superficies. También, como comportamiento general, se observa que la pérdida sufrida es casi nula y la más alta se ha registrado en SP con un decremento del peso inicial de tan solo el 0,4%, mientras que la ganancia de peso en TA, AR y MR ha permitido que la diferencia de peso entre el inicio y el final del ensayo haya tendido a cero. Se puede deducir que durante los primeros 30 meses, las rocas han sufrido un proceso de deterioro que ha provocado la pérdida de material.

A partir de este momento, tanto por la colonización de organismos como por la deposición de material y la aparición de una costra negra, el peso ha comenzado a aumentar, llegando en todos los casos, excepto SP, a compensar la pérdida inicial sufrida. A nivel de acabado superficial, no se aprecia un patrón claro en la influencia frente al deterioro. No obstante este hecho puede ser debido a que el acabado superficial no sea tan influyente o que el periodo de exposición a la intemperie haya sido corto como para poder establecer con seguridad un patrón. A pesar de ello, en SP quizás sea más susceptible al acabado aunque no se puede concretar que este cambio dependa de la rugosidad, ya que el acabado al corte de sierra y el apomazado han presentado el mayor y menor cambio de peso, respectivamente. También, en TA se puede ver que el acabado P ha tenido una pérdida de peso mayor respecto a los otros dos acabados, aunque la desviación de los valores, podría indicar que se debe más a la heterogeneidad de este tipo de roca que al acabado.

Respecto a la variación de peso ocurrido en los ensayos de envejecimiento acelerado (figuras VI-2, VI-5 y VI-9) y a la intemperie, no se observa ninguna correlación, solo, tal vez, en el caso de SP que de nuevo es la variedad de roca que más peso pierde.

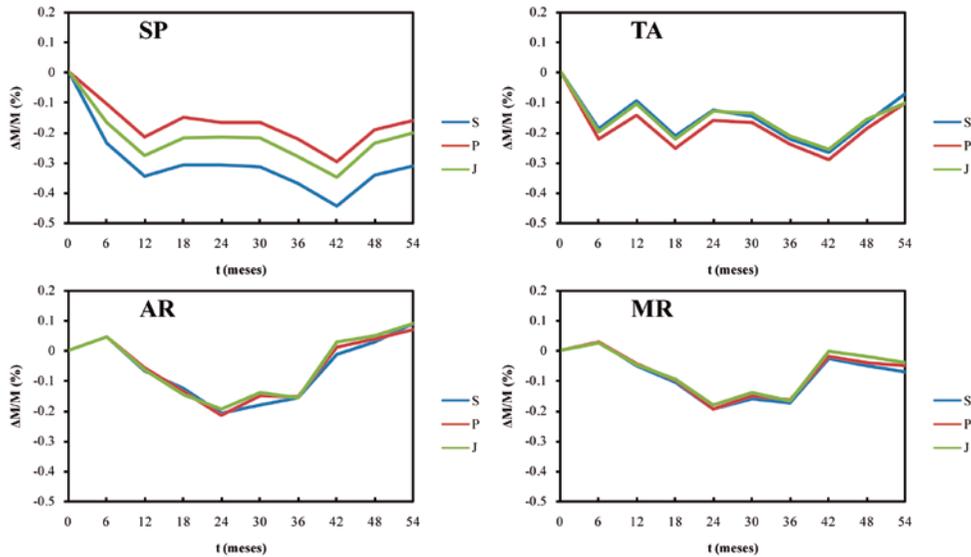


Figura VI-18. Variación del peso ($\Delta M/M$, en %) registrada cada seis meses (t) de las probetas de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) con los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) expuestas a la intemperie.

Para evaluar los cambios de color se han analizado los valores de los parámetros cromáticos L^* , a^* y b^* , y a partir de ellos se ha calculado la diferencia de color, ΔE^*_{94} , en el tiempo (t) respecto a las muestras sanas ($t = 0$) (figuras VI-19 y VI-20). Se han observado cambios en el cromatismo de las rocas, en algunos casos bastante importantes ($\Delta E^*_{94} > 3$). Los cambios más significativos han ocurrido en la luminosidad de las rocas (L^*), debido fundamentalmente al proceso de ennegrecimiento de la superficie por colonización y el desarrollo de una costra negra. El grado de ennegrecimiento de una superficie puede ser calculado midiendo el valor de L^* en un determinado tiempo (L^*_t) y referirlo al valor inicial (L^*_0), es decir, de acuerdo con la siguiente ecuación: $\Delta L^* = L^*_t - L^*_0$ (Grossi et al., 2003). A partir de este valor la variación de L^* en el tiempo es evidente y, dado que el proceso de ennegrecimiento se ha producido en todas las muestras, se ha caracterizado por la disminución de dicho valor. Por último, en cuanto al valor de L^* , se pueden distinguir a grosso modo tres etapas en su evolución: la primera se caracteriza por una disminución de su valor que ocurre durante los 12 primeros meses; el segundo, con un ligero aumento de la luminosidad para mantenerse o

incluso decrecer muy tenuemente; y, en el tercero, de nuevo ocurre una disminución del valor, llegando a registrar una diferencia final entre aproximadamente 5 y 10 unidades respecto a los valores iniciales.

En cuanto a la cromaticidad (a^* y b^*), se han observado diferencias más marcadas entre los litotipos. De hecho, entre las variedades SP y AR, ambas calcarenitas, el valor de a^* y b^* ha tenido un comportamiento similar (salvo en el caso de SP al corte de sierra), mostrando un aumento de los valores conforme transcurrió la exposición. Este hecho se ha debido fundamentalmente a los procesos de alteración y disolución que han afectado a la calcita y los oxihidróxidos de hierro contenidos en las muestras, generando el aumento de estos parámetros hacia tonalidades más rojizas y amarillentas. En el caso de TA, durante los 18-24 primeros meses, se ha registrado un aumento de la intensidad de a^* y b^* , presentando un comportamiento inverso al de la luminosidad; sin embargo, después de los 24 meses se ha registrado una disminución. En una comunicación personal con la empresa que distribuye este material, comentaron que al poco de ser puesta en obra, el travertino aumentaba la intensidad del color. No obstante, y como puede verse, a partir del segundo año, se ha registrado una disminución de los valores, llegando a ser similares a los originales tras salir de la fábrica. Por último, en MR se ha registrado al principio un ligero aumento de la cromaticidad para luego estabilizarse y no variar más. En general, en los cuatro litotipos, se ha observado una tendencia inversa durante los 24 primeros meses, entre la evolución de la luminosidad (L^*) y del cromatismo (a^* y b^*).

En la evolución registrada se observan ligeras variaciones asociadas a la estacionalidad, más marcadas en los primeros 24 meses y que están asociadas a las variaciones en la concentración de partículas en suspensión depositadas, los organismos presentes y las condiciones atmosféricas.

El valor de ΔE^*_{94} muestra que la tendencia en SP es la de un cambio gradual mientras que AR y MR presentan tres etapas distintas, muy en relación a los cambios de L^* . En TA, la evolución ha sido algo más peculiar, ya que la mayor diferencia registrada fue entre los 6 y 24 meses, momento a partir del cual esta diferencia fue disminuyendo. En este caso ΔE^*_{94} presenta mayor influencia de L^* que de los demás parámetros, por lo que los cambios ocurridos, están más asociados al ennegrecimiento de la superficie que a la variación producida por la alteración de las fases minerales presentes en el travertino.

Por último, ha sido interesante comparar los valores del color registrados en los ensayos de envejecimiento acelerado por hielo, cristalización de sales y ataque por SO₂ en presencia de humedad (Tablas VI-2 y VI-3) con los obtenidos en las probetas expuestas a la intemperie (figuras VI-18 y VI-19) ya que se encuentran ciertas similitudes. En SP la tendencia en la disminución de L* y el aumento de b*, queda reflejado en todos los ensayos; en TA se observa la disminución de L* y b*, excepto en el ensayo de SO₂ que registra un aumento de L*; en AR y MR se verifica el aumento de b*. También, hay que indicar que el parámetro con menor cambio entre probetas sanas y alteradas ha sido a*.

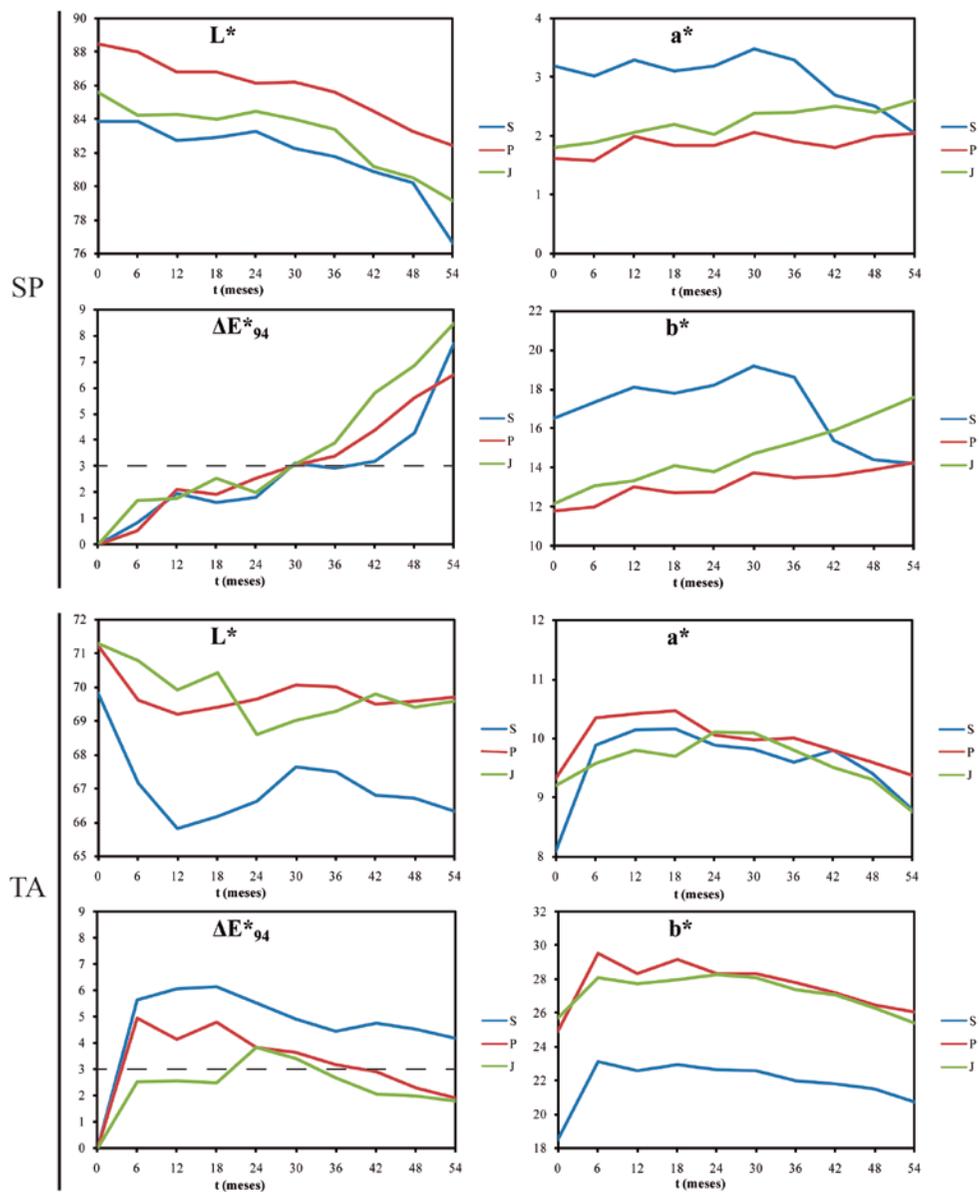


Figura VI-19. Variación de los parámetros triestímulo (L^* , a^* y b^*) y la diferencia de color (ΔE^*_{94}) registrados cada seis meses de la Calcarenita de Santa Pudía (SP) y Travertino Amarillo (TA) con los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) expuestas a condiciones reales.

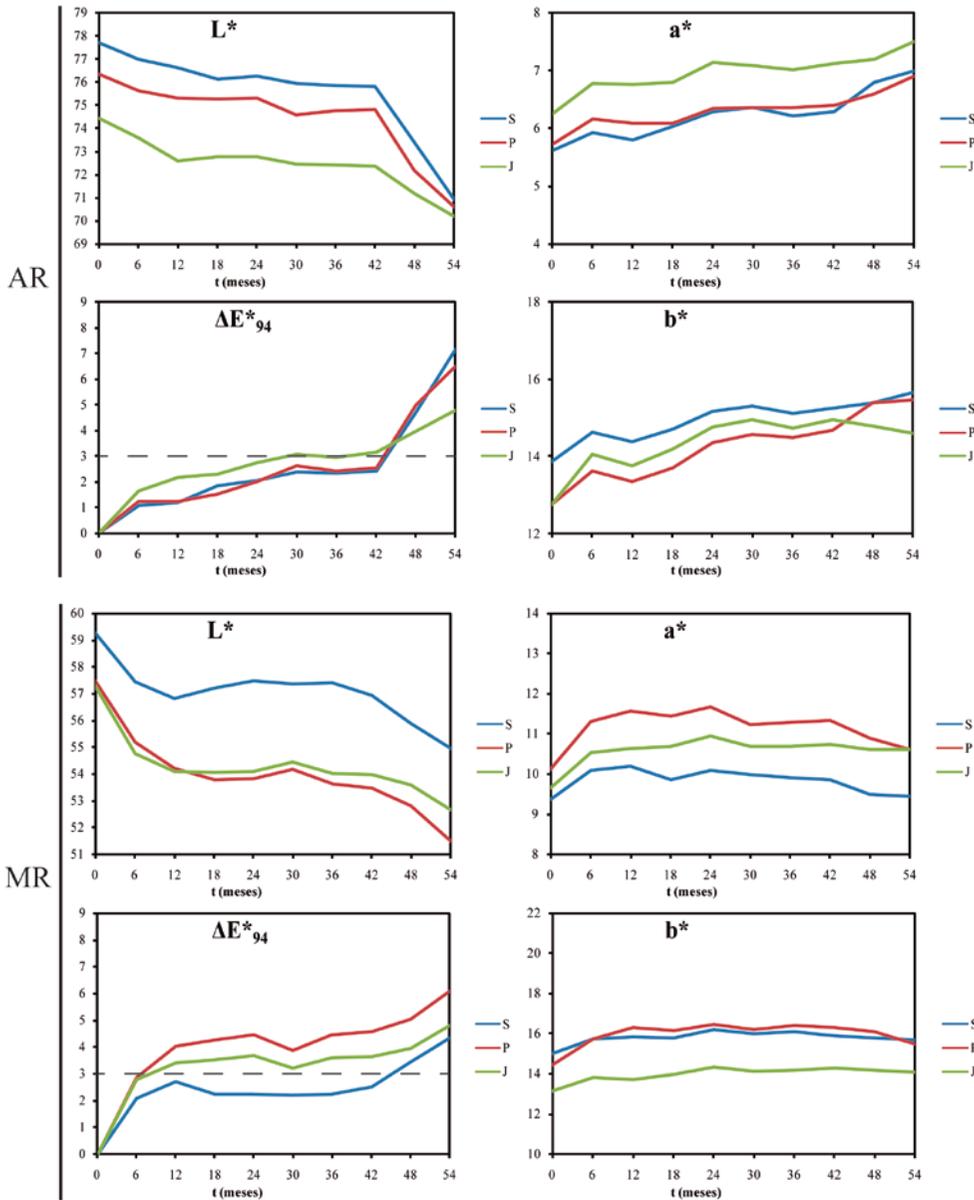


Figura VI-20. Variación de los parámetros triestímulo (L^* , a^* y b^*) y la diferencia de color (ΔE^*_{94}) registrados cada seis meses de las rocas de Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) con los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) expuestas a condiciones reales.

Análisis microtextural de probetas expuestas a la intemperie

Todos los resultados del análisis microtextural se recopilan desde la figura VI-21 hasta la VI-28. Las observaciones que se han realizado en los ensayos anteriores han indicado ciertos cambios entre el segundo y el tercer año, aproximadamente, por lo que los de ESEM se han dividido mostrando el aspecto de cada litotipo en los dos primeros años y luego, el tercer y cuarto año. Además, en cada figura se ha pretendido mostrar en las primeras imágenes los aspectos texturales a bajo aumento para tener una visión general y con las siguientes analizar algunos detalles más característicos de cada litotipo.

En términos generales se ha observado la aparición de materia orgánica en todas las rocas y la aparición de procesos de disolución de la calcita en SP, TA y AR y en MR, la pérdida de material cementante, alteración de zonas ricas en matriz arcillosa y modificación del espaciado entre los planos de los filosilicatos.

Más en detalle, en SP la textura de la roca no ha sufrido ningún cambio importante durante los dos primeros años de exposición a la intemperie (fig. VI-21. a, b, c d, e) excepto la presencia de materia orgánica (zonas de color negro, fig. VI-21. c) y la aparición de algunas fisuras de pequeña entidad. En cuanto a las fisuras, no se puede aseverar que hayan surgido tras su exposición y que no se deban a la preparación de la muestra. Sin embargo, se han podido identificar otras de menor tamaño (fig. VI-21. f) que sí podrían estar asociadas al daño por exposición ya que son intraclásticas y se han visto siempre asociadas a zonas con mayor grado de alteración de los bioclastos. En referencia a otros procesos de deterioro, se han observado pozos de disolución (fig. VI-21. g) y disolución de los cristales de esparita (fig. VII-21. h) así como la eliminación de cristales de tamaño micrita (fig. VI-21. h, i, k). En este sentido, se ha identificado con frecuencia materia orgánica, compuesta por bacterias (fig. VI-21. i), aglomeraciones de células de morfologías redondeadas (posiblemente cadenas de bacterias de tipo bacilos) (fig. VI-21. j), esporas (fig. VI-21. k) o partículas sin definir ricas en carbono (fig. VI-21. l) que se localizan en los puntos donde ha ocurrido mayor pérdida de micrita. En algunos casos, estas partículas orgánicas se encuentran rodeadas por pequeños cristales de micrita que o bien proceden de los bioclastos o son de reprecipitación.

Durante el tercer y cuarto año, no se ha observado ninguna variación importante a nivel textural (fig. VI-22. a, b, c). únicamente se han vuelto a observar procesos de deterioro asociados a la pérdida de cristales de micrita (fig. VI-22. d, e, h), a pozos de disolución (fig. VI-22. g), zonas con matriz arcillosa (fig. VI-22. j) y la presencia de materia orgánica (bacterias, esporas, películas mucilaginosas) (fig. VI-22. d, f, i, k, l). Tanto los procesos de deterioro de la calcita como la abundancia de materia orgánica ha sido mayor respecto a los dos primeros años.

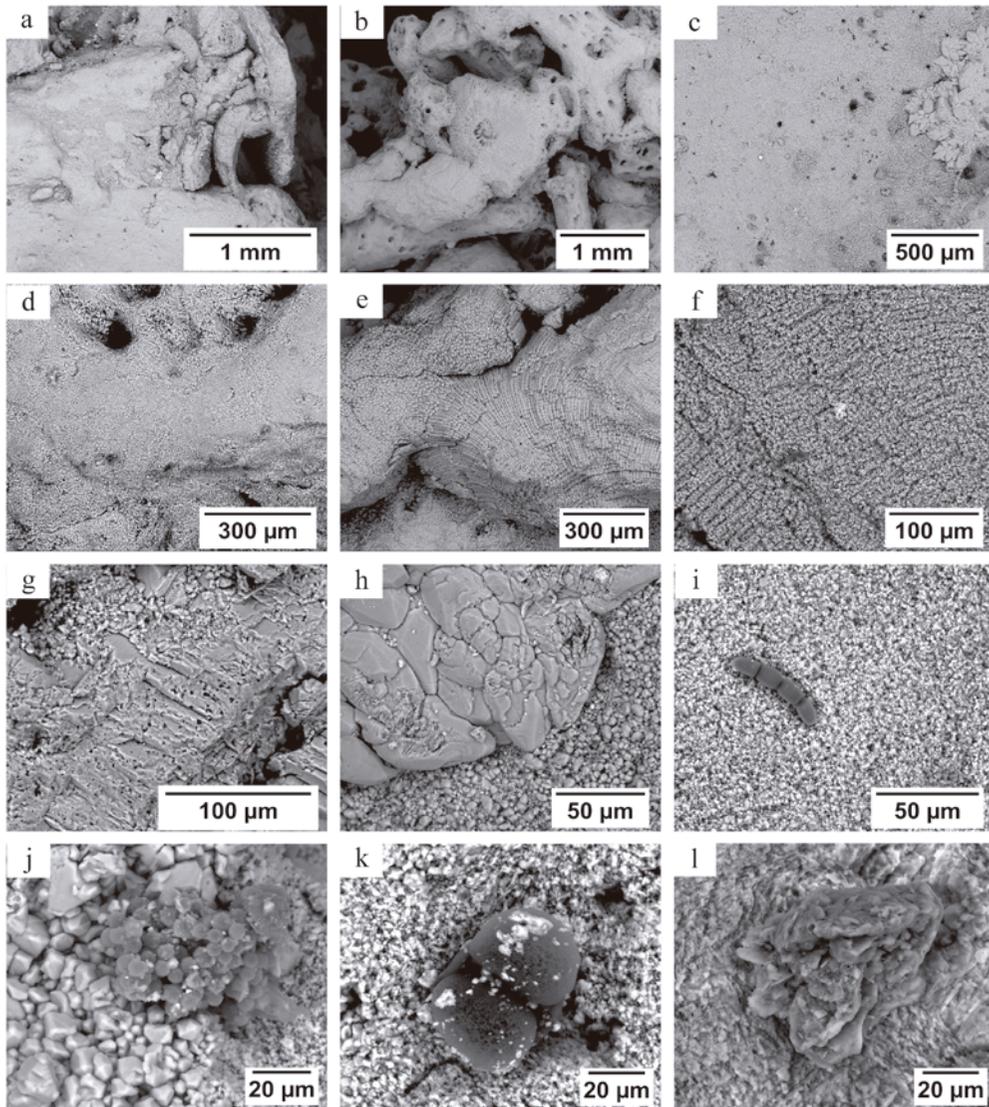


Figura VI-21. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie de la Calcarenita de Santa Pudía (SP) durante 1 y 2 años. Leyenda: aspecto general de la textura, materia orgánica y fisuras (a, b, c, d, e); fisura intraclástica (f); daños en los cristales de calcita por pozos de disolución (g), disolución de esparita (h), pérdida de cristales de micrita (h, i, k); microorganismos (i, j), espora (k) y partículas de materia orgánica sin definir (l).

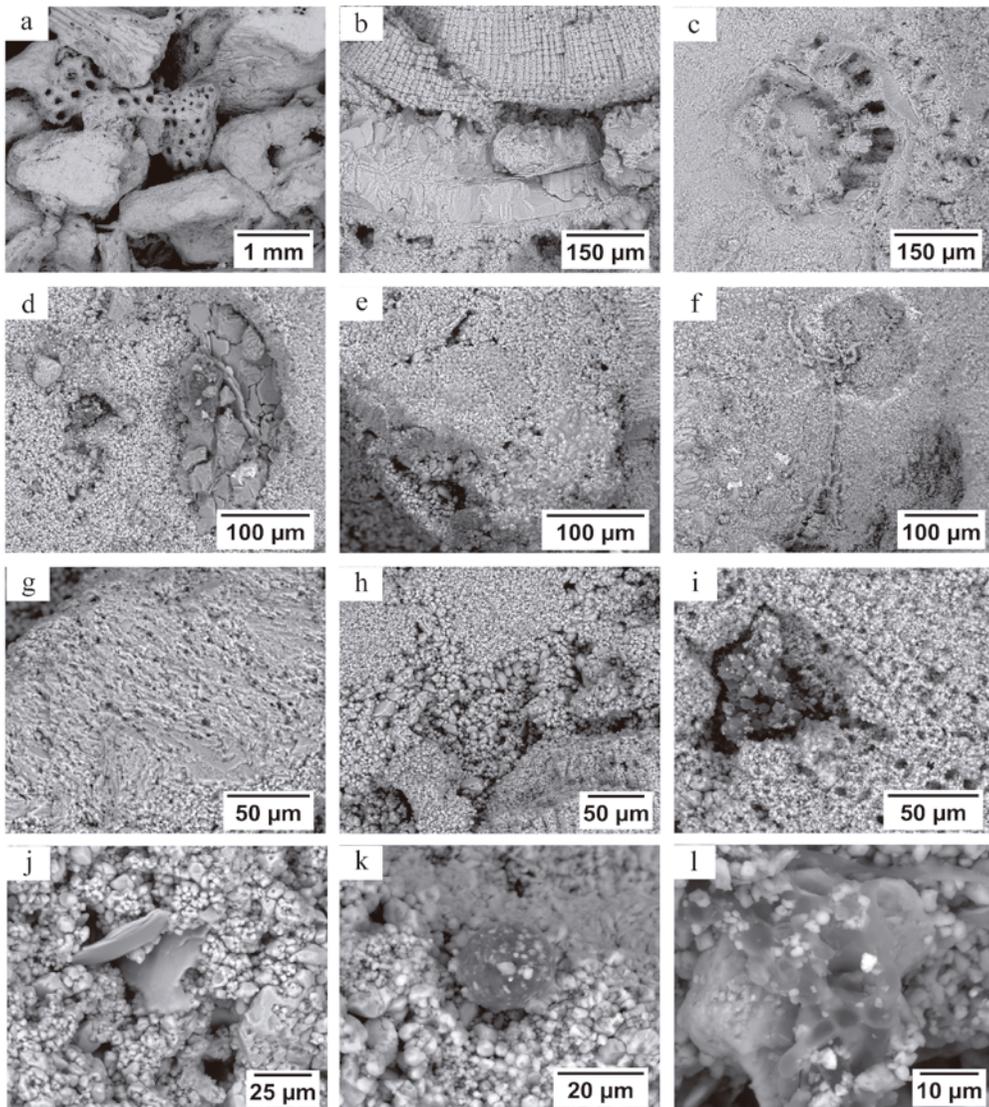


Figura VI-22. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie de la Calcarenita de Santa Pudía (SP) durante 3 y 4 años. Leyenda: aspecto general de la textura (a, b, c); deterioro por pérdida de cristales de micrita (d, e, h), por pozos de disolución (g), por la presencia de matriz arcillosa (j) y asociado a materia orgánica (d, f, i, k, l).

En TA, a bajos aumentos no se han detectado daños importantes (fig. VI-23. a, b) con la salvedad de la presencia de pequeñas zonas ricas en yeso (fig. VI-23. c, e) y materia orgánica (fig. VI-23. d, f). A nivel de detalle, en las restantes imágenes se puede observar la disolución de los cristales de calcita, especialmente intensa en los bordes de los cristales aumentando la porosidad intercrystalina (fig. VI-23. g, h, j, k, l) zonas con mayor grado de alteración asociadas a masas de óxidos de hierro (fig. VI-23. i). Además, se han encontrado partículas orgánicas procedentes de esporas y de combustión (fig. VI-23. j), conteniendo estas últimas cantidades variables en S, Fe, Mn, Si, Ba y V, entre otros elementos. También se han observado esporas (fig. VI-23. k, l)

En el segundo periodo, los daños observados se incrementaron al igual que ocurrió en SP. De nuevo, a baja magnificación, tan solo se aprecia la abundancia de materia orgánica (fig. VI-24. a) en zonas concretas de las muestras mientras que otras están totalmente limpias (fig. VI-24. b). La diferencia de tamaño de cristal entre esparita y micrita provoca que esta última sufra mayor deterioro (fig. VI-24. c). También se han observado cristales de yeso algo más abundantes que en las muestras expuestas durante 2 años (fig. VI-24. d, j, k). Más en detalle, se observan importantes procesos de disolución de la micrita (fig. VI-24. f, g, h, i, j, k, l) y la rotura de algunos cristales de esparita asociados a yeso (fig. VI-24. e). Destacar la proliferación de colonias con agregados de células de morfologías redondeadas (fig. VI-24. i) o de partículas procedentes de la combustión (fig. VI-24. l).

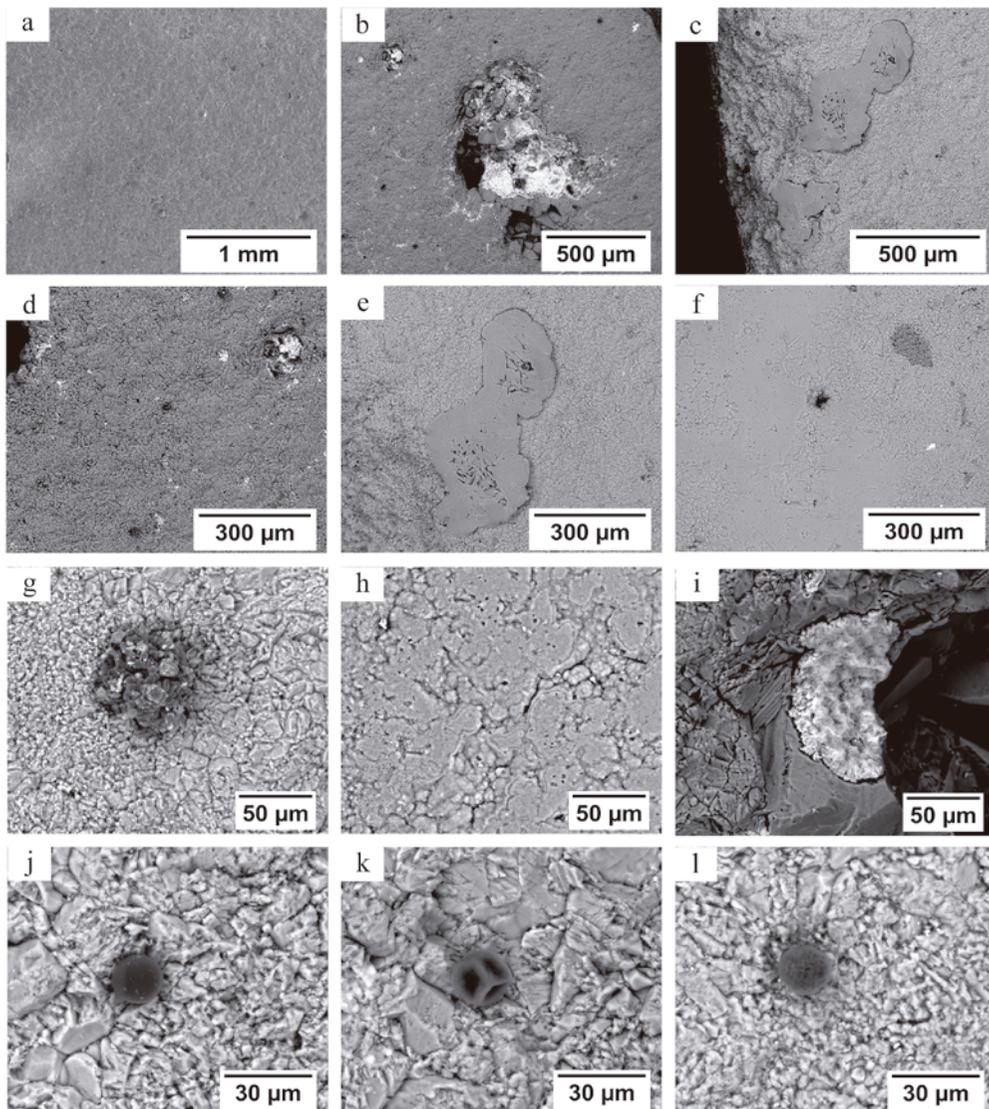


Figura VI-23. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie del Travertino Amarillo (TA) durante 1 y 2 años. Leyenda: aspecto general de la textura (a-f) con cristales de yeso (c, e) y materia orgánica (d, f); disolución de los bordes de los cristales de calcita (g-l); presencia de partículas procedentes de la combustión (j) y esporas (k, l).

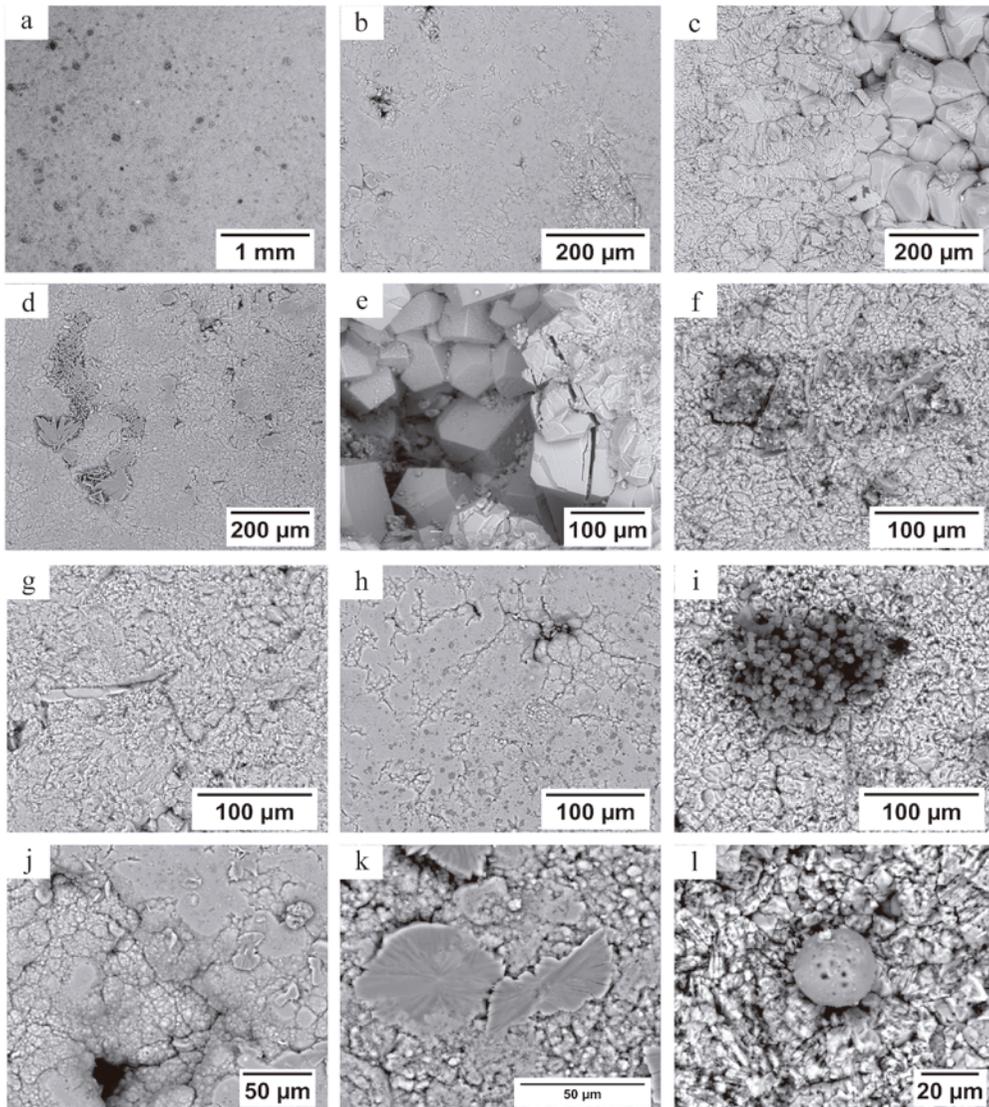


Figura VI-24. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie del Travertino Amarillo (TA) durante 3 y 4 años. Leyenda: aspecto de una zona rica (a) y otra limpia (b) de materia orgánica; detalle del deterioro de los cristales de micrita (c, e, l) y fisuración de un cristal de esparita (e); presencia de yeso (d, j, k); presencia de microorganismos (i) y de partículas procedentes de la combustión (l).

En el caso de AR, el daño es similar al observado en SP y TA por la abundancia en esta roca de cristales de calcita tanto de tamaño micrita como esparita. Sin embargo, y al contrario que en las otras dos variedades de roca, durante el primer periodo de exposición (fig. VI-25) se han observado muchas zonas con una alteración importante de la calcita, incluso a baja magnificación (fig. VI-25. a, b), con la aparición de fisuras (fig. VI-25. b, c). Este deterioro se hace más evidente en aquellas zonas donde la micrita está en contacto con la esparita (fig. VI-25. d) o asociada a microfósiles (fig. VI-25. e, f). Se ha observado la presencia (aunque escasa) de cristales de yeso (fig. VI-25. g) asociados fundamentalmente a esparita. También se ha observado la aparición de pequeñas fisuras asociadas a hifas de hongos (fig. VI-25. h). Asimismo, se han identificado partículas orgánicas tales como esporas, hifas o finas películas mucilaginosas distribuidas en la superficie (fig. VI-25. i, j, k) o partículas esféricas ricas en Fe y Si (fig. VI-25. l).

Después de estar expuestas cuatro años a la intemperie, las muestras de AR han presentado una importante pérdida de material ligada a los clastos micríticos (gris oscuro, fig. VI-26. a) con el consecuente aumento de la porosidad interclástica. Por otro lado, al aumentar la magnificación, se pueden distinguir distintos patrones de alteración según el tamaño de cristal de calcita (fig. VI-26. b), viendo como en la esparita se ha producido un importante proceso de disolución según los planos de exfoliación del mineral (fig. VI-26. c, d, g) llegando en algunos casos a mostrar una fracturación de estos cristales (fig. VI-26. c, e, g); mientras que en los de tamaño micrita el daño ocurrido se ha debido a su disgregación y a la formación de pozos de disolución (fig. VI-26. c, e, f, g, h, i, j, k, l). Respecto a la alteración de la micrita, se pueden ver casos que están relacionados con las cámaras de los microfósiles (fig. VI-25. h, i) así como a la presencia de materia orgánica (fig. VI-26. f, i, j, k, l).

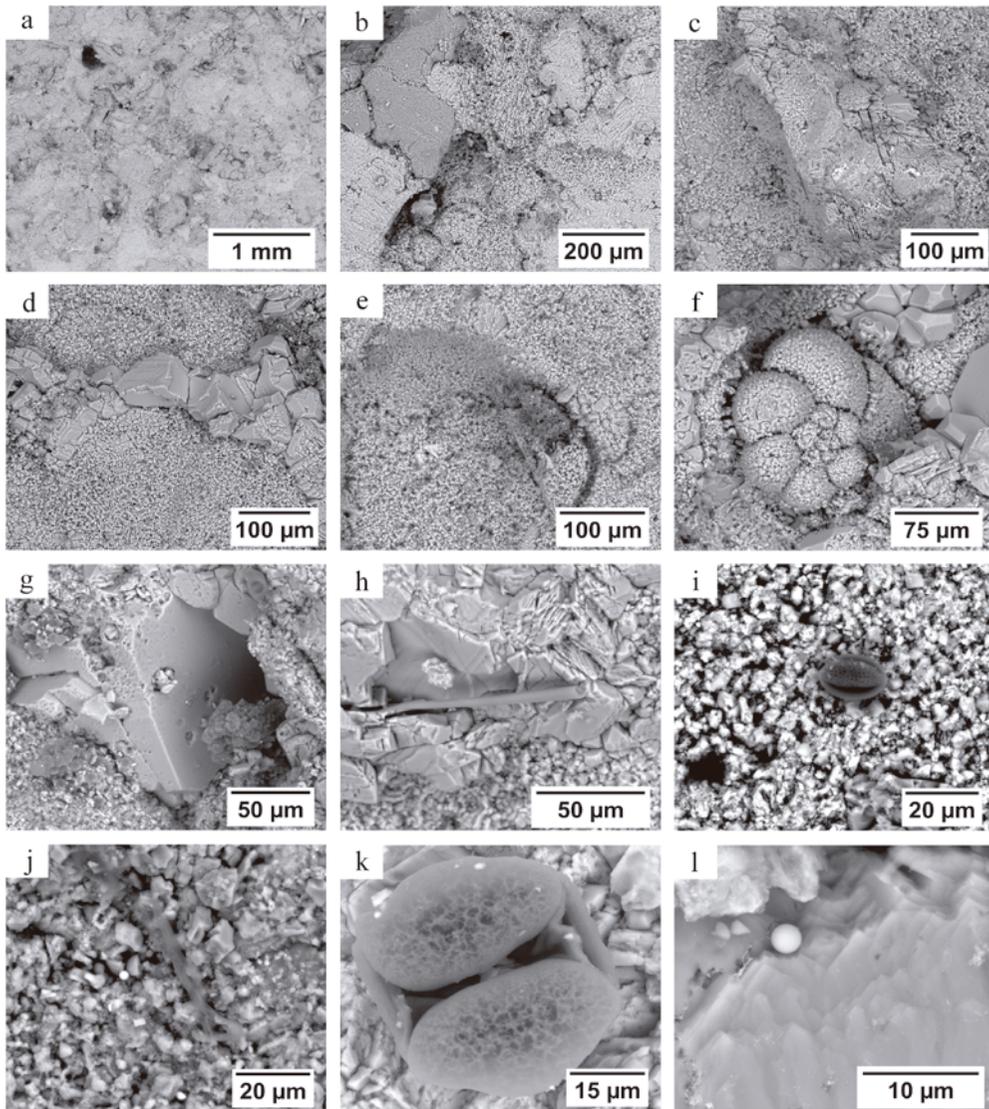


Figura VI-25. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie de la Arenisca Ronda (AR) durante 1 y 2 años. Leyenda: aspecto general con rasgos de deterioro (a, b) llegando incluso a aparecer fisuras (b, c); detalle del deterioro de cristales de micrita en contacto con esparita (d), asociado a los microfósiles (e, f), al yeso (g), a hifas de hongos (h); película mucilaginosa (i, j, k) y de partículas esféricas de combustión ricas en Si y Fe (l).

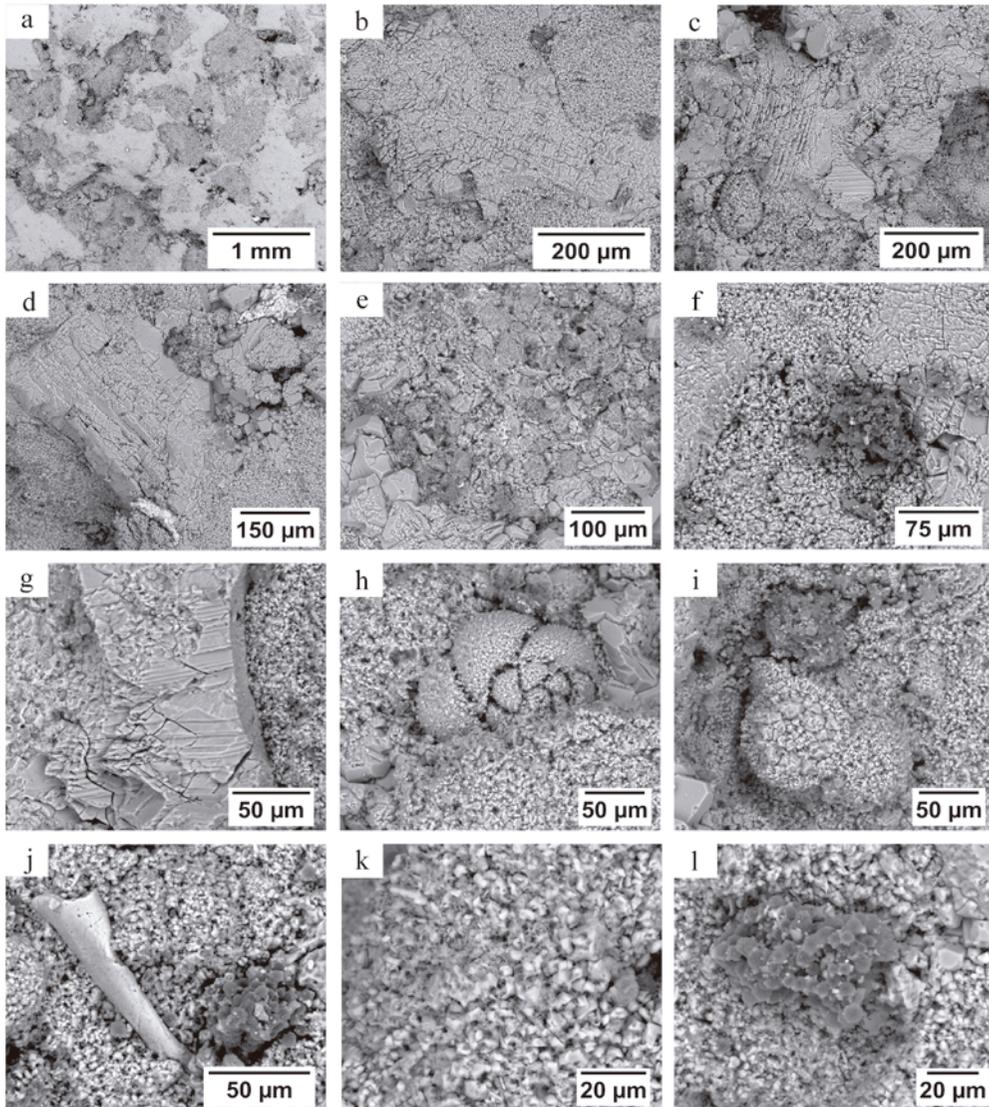


Figura VI-26. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie de la Arenisca Ronda (AR) durante 3 y 4 años. Leyenda: pérdida de material ligada a los clastos de micrita (a); diferencia en el daño ocurrido según los cristales de esparita y micrita (b); detalle del deterioro por disolución por los planos de exfoliación (c, d, g) con presencia de fisuras (c, e, g); disgregación y pérdida de cristales de micrita (c-l) asociados a las cámaras de los microfósiles (h, i) o a la materia orgánica (f, i, j, k, l).

En las muestras de MR la alteración durante el primer periodo de exposición ha dado lugar a la pérdida de material cementante (fig. VI-27. a) aumentando el espacio vacío entre los clastos (fig. VI-27. b). Como ya se ha comentado anteriormente, esta pérdida está asociada a feldespatos con un alto grado de alteración (fig. VI-27. c) o a zonas ricas en matriz arcillosa (fig. VI-27. d, e, g). Además, en estas zonas con un alto grado de alteración la presencia de materia orgánica es mayor (al igual que ha ocurrido en los otros litotipos) (fig. VI-27. e) así como es común la presencia de partículas esféricas producto de la combustión (fig. VI-27. f). Como anécdota, esta roca ha sido la única en la que se ha observado un ácaro (fig. VI-27. h). Respecto a los feldespatos, aquellos en los cuales el grado de alteración parecía más intenso, se observó que llegaron a fisurarse (fig. VI-27. i) así como que se detectó la presencia de cristales de yeso (fig. VI-27. j, k) con el típico hábito tabular y tamaño comprendido entre 5 y 25 μm . Por último, se identificó una partícula esférica rica en Fe, Si y C (fig. VI-27. l) que es común de productos de altos hornos. Dado que en las proximidades de Granada no existen estos hornos, muy posiblemente proceden del crematorio del cementerio de la ciudad.

En el periodo que comprendió el tercer y cuarto año, los procesos descritos anteriormente se acentuaron además de observar otros. La proliferación de microorganismos en la superficie fue mayor (fig. VI-28. a, c, f) y estaba asociada a zonas ricas en matriz arcillosa. A su vez, esta matriz y en las zonas donde el cemento se perdió, el daño fue mayor, observando una abundante porosidad (fig. VI-28. b) así como la alteración de filosilicatos (fig. VI-28. b, g), de los carbonatos, tanto calcita (cemento carbonatado, fig. VI-28. e) como dolomita (fig. VI-28. h, i) y de feldespatos (fig. VI-28. h, j). Asimismo, la presencia de cristales de yeso fue de nuevo observada (fases de color más blanco) asociados tanto a cristales de dolomita (fig. VI-28. i) como a feldespatos (fig. VI-28. j), al cemento carbonatado (fig. VI-28. k) o a la matriz arcillosa (fig. VI-28. l).

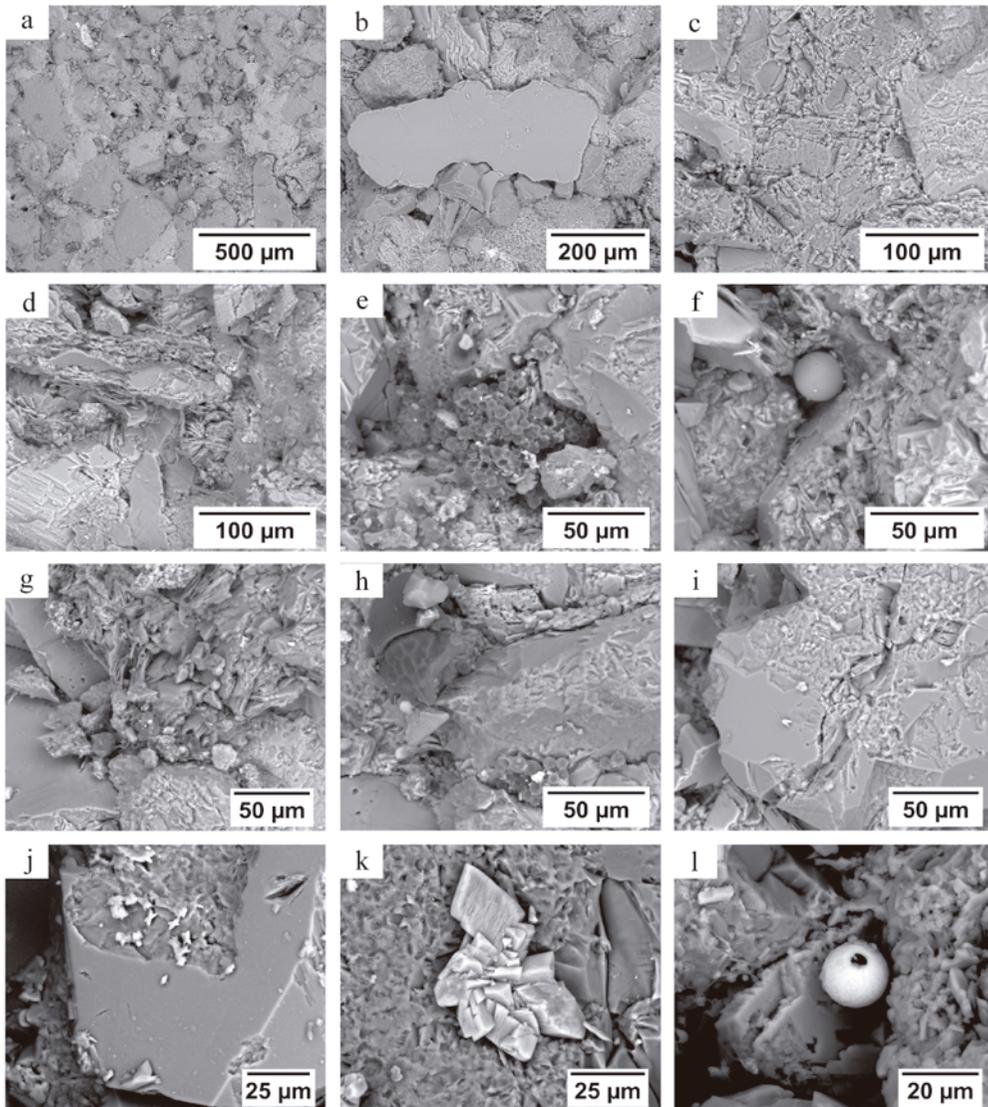


Figura VI-27. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie de la Molinaza Roja (MR) durante 1 y 2 años. Leyenda: detalle de la pérdida de material cementante (a, b), con una importante alteración de los cristales de feldespato potásico (c) que llegan incluso a fracturarse (i) y de la matriz arcillosa (d, e, g); presencia de microorganismos (e); partículas esféricas procedentes de combustión (f); ácaro (h); cristales de yeso (j, k); partícula esférica rica en Fe, Si y C (l).

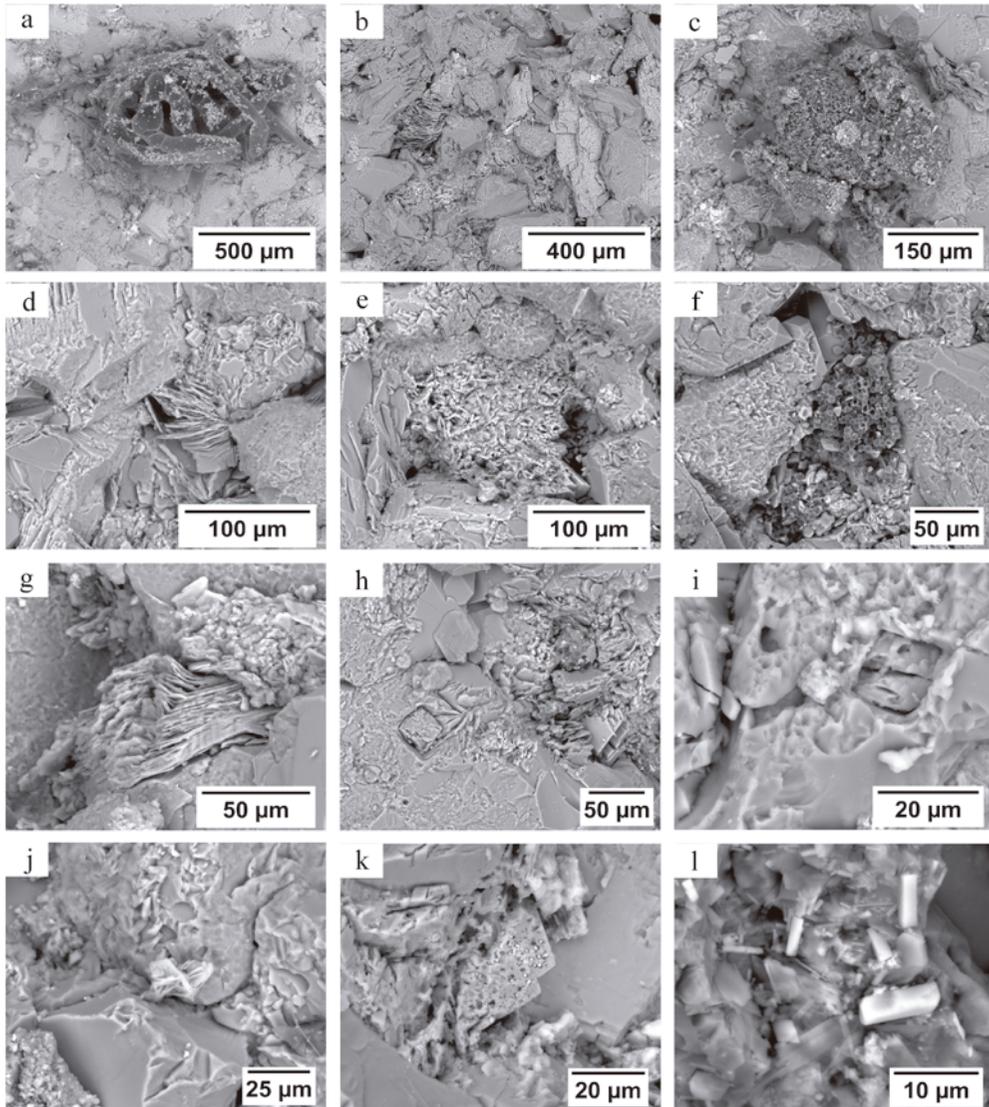


Figura VI-28. Microfotografías de ESEM de las probetas expuestas a la intemperie de la Molinaza Roja (MR) durante 3 y 4 años. Leyenda: detalle de zonas con abundante microorganismos (a, c, f); zonas con pérdida de material cementante (b); detalle de la alteración de filossilicatos por aumento del espaciado interlámina (b, g), del cemento carbonatado (e), de cristales de dolomita (h, i), y de cristales de feldespato potásico (h, j); yeso asociado dolomita (i), a feldespato potásico (j), al cemento carbonatado (k) y a la matriz arcillosa (l).

En resumen, en las probetas expuestas a la intemperie, tanto de las de mayor tamaño como las preparadas exclusivamente para ser analizadas mediante ESEM, se ha observado lo siguiente:

- Los daños observados al ESEM han sido similares a los de las muestras sometidas al ensayo de envejecimiento por ataque de SO₂ y en menor medida, al de cristalización de sales, por el deterioro de las distintas fases minerales por procesos de disolución así como por la pérdida de material cementante. En cambio, los daños sufridos tras el ensayo de hielo-deshielo han sido más de carácter físico (fisuración abundante), hecho que no se ha observado en estas muestras. En efecto, los días con heladas son mínimos en Granada, por lo que estos procesos tienen más dificultad en acontecer.

- En relación a los cambios ocurridos en las probetas de mayor tamaño (8 × 8 × 2 cm), visualmente no han sido iguales a los de los fragmentos que servían para ser vistos al ESEM, ocurriendo con menor intensidad en los de menor tamaño. De hecho, la potencialidad de la superficie para ser cubierta por partículas o por procesos de ennegrecimiento está claramente influenciada por el tamaño de dicha superficie (Pio et al., 1998; Grossi et al., 2003).

- Además de la influencia del tamaño de la probeta para sufrir un mayor o menor grado de deterioro, la terraza de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada no es el lugar más idóneo para realizar este tipo de ensayos, fundamentalmente por la lejanía de zonas realmente contaminadas. A pesar de ello, se han observado procesos de deterioro similares tanto por la pérdida de luminosidad por ennegrecimiento con otros trabajos que tenían el mismo objetivo (Turkington et al., 2003; Viles y Gorbushina, 2003; Urosevic, 2011).

VI.4. Conclusiones

En este capítulo se ha evaluado la capacidad de alterabilidad de las cuatro rocas frente a distintos ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio así como a la exposición a la intemperie bajo condiciones reales durante un periodo de tiempo de cuatro años y medio. Respecto a los ensayos de envejecimiento en laboratorio se han llevado a cabo el de resistencia a la heladicidad y a la cristalización de sales para estudiar la durabilidad de las rocas desde el punto de vista de las propiedades de volumen, mientras que el de ataque por SO_2 ha servido para evaluar el comportamiento desde el punto de vista de las propiedades de superficie. Las principales conclusiones que se han obtenido para los ensayos de resistencia a la heladicidad y la cristalización de sales son las siguientes:

- el ensayo de cristalización de sales ha sido el más agresivo, tanto en cantidad como en rapidez del daño producido afectando a los litotipos de la Calcarenita de Santa Pudía, Arenisca Ronda y Molinaza Roja. Los daños ocurridos se han caracterizado por la arenización y fisuración de las muestras. En cambio, en el ensayo de hielo-deshielo solo se vio afectada la Calcarenita de Santa Pudía. El Travertino Amarillo, por contra, no ha sufrido ningún daño, al menos visualmente, en ninguno de los dos ensayos.

- En todas las variedades se observaron daños a nivel microscópico. Además, la pérdida de material cementante así como la apertura de fisuras y la modificación de los poros preexistentes, justifican la variación del sistema poroso registrado. En el caso del Travertino Amarillo, aun a pesar de su buen comportamiento en muestra de mano, se ha podido comprobar que ha sufrido daños por fisuración y disolución de la calcita.

Las conclusiones derivadas del ensayo de envejecimiento por SO_2 son:

- la solución A (con una concentración de 80 ml de ácido sulfuroso por 24 ml de agua desionizada) ha sido más agresiva respecto a la B (con una concentración de 24 ml de ácido sulfuroso por 80 ml de agua desionizada). De hecho, las probetas expuestas a la solución B han presentado procesos tanto de precipitación de yeso como de alteración similares a las de la solución A pero con una intensidad menor.

- Macroscópicamente se han observado diferencias entre las variedades de roca y la solución empleada pero no en base al acabado superficial. Respecto a la abundancia

de yeso precipitado en la superficie, se ha visto que en la Arenisca Ronda se han desarrollado importantes costras, una menor cantidad de yeso en la Molinaza Roja respecto a la anterior y en el Travertino Amarillo solo se ha detectado su presencia en cristales aislados. Por otra parte, en la Calcarenita de Santa Pudía no se ha observado yeso.

- La mayor variación de peso registrada ha sido en la Molinaza Roja, seguida de la Arenisca Ronda, la Calcarenita de Santa Pudía y finalmente, con una variación mínima, el Travertino Amarillo. En cuanto al acabado superficial, el apomazado ha sido el que mayor variación ha presentado.

- Tras lavar las muestras y eliminar la costra de yeso se ha podido observar que en la Calcarenita de Santa Pudía y Arenisca Ronda los daños producidos se caracterizan por la generación de fisuras fundamentalmente intraclásticas, abundante materia orgánica y la disolución de los cristales de calcita con la disgregación de los de tamaño micrita. En el Travertino Amarillo se ha observado una disolución focalizada en los bordes de los cristales de esparita así como la disgregación de cristales de micrita. En la Molinaza Roja, el daño se ha focalizado en la pérdida de material cementante, la separación de las láminas de filosilicatos, la alteración de los feldespatos y la aparición de fisuras y de materia orgánica.

- Los cambios de color en la mayoría de los casos están por debajo del límite de 3 unidades por lo que no son perceptibles visualmente. No obstante, la variación de L^* ha dependido de la cantidad de yeso depositado mientras que la variación de b^* se ha debido a cambios en las fases minerales presentes, como la tinción de oxihidróxidos de hierro liberados a partir de los cristales de calcita en las variedades carbonatadas o de la matriz arcillosa y/o del cemento ferruginoso y carbonatado de la Molinaza Roja. Respecto al acabado superficial, de nuevo ha sido el apomazado el que mayor variación ha presentado. Los valores de rugosidad se han incrementado en todos los acabados de las cuatro rocas. Se han comparado las variaciones de luminosidad, croma y la diferencia de color respecto a la rugosidad y no ha apreciado ninguna relación que indique que la variación de color registrada dependa de la rugosidad de la muestra, por lo que esta se debe a cambios en las fases minerales cromóforas.

- Por último, el sistema poroso se ha visto modificado en todas las variedades pero ha mantenido el mismo comportamiento frente a la permeabilidad al vapor de agua

que en muestras sanas. Respecto al acabado superficial el comportamiento observado ha sido diferente en función de cada litotipo.

Finalmente, los resultados del ensayo de exposición a la intemperie ha puesto de manifiesto que:

- el periodo entre el segundo y tercer año ha supuesto un cambio en las tendencias de la variación de peso y color de las muestras. El peso ha registrado una disminución para luego crecer debido a la acumulación de partículas y costras sobre la superficie de las probetas. Los cambios cromáticos han mostrado una disminución de la luminosidad debido al ennegrecimiento de la superficie así como un aumento del croma, especialmente del parámetro b^* . De hecho, L^* y C^* han tenido un comportamiento inverso. Macroscópicamente, solo ha sido a partir del cuarto año cuando se han visto diferencias en la superficie de las muestras. Respecto a los acabados superficiales no se ha observado ninguna tendencia clara.

- Las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido ambiental han mostrado que las muestras preparadas para este fin, al ser de menor tamaño, no han sufrido con igual intensidad los procesos de deterioro observados en las de mayor tamaño. Se han visto procesos de deterioro relacionados con procesos de disolución y pérdida de material cementante, similares a los observados para el ensayo de ataque por SO_2 .

Como comentario general, la variedad de la Calcarenita de Santa Pudia ha presentado el peor comportamiento frente al deterioro mientras que el Travertino Amarillo el mejor debido a las propiedades intrínsecas de estos materiales pétreos. Por otra parte, la Arenisca Ronda y Molinaza Roja han mostrado ser bastante más susceptibles al daño por ataque ácido que la Calcarenita de Santa Pudia y el Travertino Amarillo. Los acabados superficiales no han mostrado una clara diferencia ni entre ellos ni entre los litotipos; tan solo quizás el acabado apomazado ha sido el que peor comportamiento ha tenido para el ensayo de ataque por SO_2 .

VI.5. Bibliografía

Anania L, Badalà A, Barone G, Belfiore CM, Calabrò C, La Russa MF, Mazzoleni P, Pezzino A. 2012. The stones in monumental masonry buildings of the Val di Noto area: new data on the relationships between petrographic characters and physical-mechanical properties. *Constr Build Mater* 33, 122-132.

Benavente D, Martínez-Verdú F, Bernabeu A, Vigueira V, Fort R, García del Cura, MA, Illueca C, Ordoñez S. 2003. Influence of surface roughness on color changes in building stones. *Color Res Appl* 28, 343-351.

Benavente D, García del Cura MA, García-Guinea J, Sánchez-Moral S, Ordóñez S. 2004. Role of pore structure insalt crystallization in unsaturated porous stone. *J Cryst Growth* 260, 534-544.

Benavente D. 2011. Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Macla* 15, 41-42.

Buj O, López P, Gisbert J. 2010. Characterization of pore system and their influence on decay rates caused by salt weathering on limestones and dolostones quarried in Abanto (Zaragoza, Spain). *Mater Constr* 60, 99-114.

Cardell C, Benavente D, Rodríguez-Gordillo F. 2008. Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Mater Charact* 59, 1371-1385.

Charola AE, Ware R. 2002. Acid deposition and the deterioration of stone: a brief review of a broad topic. In *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. Siegesmund S, Weiss T, Vollbrecht A. (Eds). Geological Society, London, Special Publications 205, 393-406.

Chen TC, Yeung MR, Mori N. 2004. Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze-thaw action. *Cold Reg Sci Technol* 38, 127-136.

Colas E, Mertz JD, Thomachot-Chneider C, Barbin V, Rassineux F. 2011. Influence of the clay coating properties on the dilation behaviour of sandstones. *Appl Clay Sci* 52, 245-252.

Cultrone G, Sebastián E, Ortega Huertas M. 2007. Durability of masonry systems: a laboratory study. *Constr Build Mater* 21, 40-51.

Elfving P, Panas I, Lindqvist O. 1994a. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone I. Initial surface sulphite formation on calcite. *Appl Surf Sci* 74, 91-98.

Elfving P, Panas I, Lindqvist O. 1994b. Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone III. Manganese and iron mediated sulphation of natural stone. *Appl Surf Sci* 78, 373-384.

Espinosa RM, Franke L, Deckelmann G. 2008. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. *Constr Build Mater* 22, 1350-1367.

Espinosa RM, Hamilton A, McNall M, Whiteker K, Scherer GW. 2011. The chemomechanics of crystallization during rewetting of limestone impregnated with sodium sulfate. *J Mater Res* 26, 1472-1481.

Everett DM. 1961. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Trans Faraday Soc* 57, 2205-2211.

Gauri KI, Popli R, Sarma AC. 1982. Effect of relative humidity and grain size on the reaction rates of marble at high concentration of SO₂. *Durability of building Materials* 1, 209-216.

Grossi CM, Eibert RM, Díaz-Pache F, Alonso FJ. 2003. Soiling of building stones in urban environments. *Buil Environ* 38, 147-159.

Grossi CM, Brimblecombe P, Harris I. 2007. Predicting long term freeze-thaw risks on Europe built heritage and archaeological sites in a changing climate. *Sci Total Environ* 377, 273-281.

King MS. 2002. Elastic wave propagation in and permeability for rocks with multiple parallel fractures. *Int J Rock Mech Min Sci* 39, 1033-1043.

Laycock EA. 2002. Ten years of frost testing at Sheffield Hallam University. *Constr Build Mater* 16, 195-205.

Ludovico-Marques M, Chastre C. 2012. Effect of salt crystallization aging on the compressive behaviour of sandstone blocks in historical buildings. *Eng Fail Anal* 26, 247-257.

Malaga-Starzec K, Panas I, Lindqvist JE, Lindqvist O. 2003. Efflorescence on thin sections of calcareous stones. *J Cult Herit* 4, 313-318.

Molina E, Cultrone G, Sebastián E, Alonso FJ, Carrizo L, Gisbert J, Buj O. 2011. The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Eng Geol* 118, 110-121.

Ordoñez S, Fort R, García del Cura MA. 1997. Pore size distribution and the durability of a porous limestone. *Q J Eng Geol* 30, 221-230.

Pio CA, Ramos MM, Duarte AC. 1998. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment. *Atmos Environ* 2, 1979-1989.

Rancan A. 2002. La protezione per la conservazione del patrimonio storico artistico e monumentale. *Notiziario Tecnico* n° 5 “Cultura e Tecnologia del Restauro”, 127 pp.

Rodriguez-Navarro C, Doehne E. 1999. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf Process Landf* 24, 191-209.

Ruedrich J, Siegesmund S. 2007. Salt and ice crystallization in porous sandstones. *Environ Geol* 52, 225-249.

Sebastián E, Cultrone G, Benavente D, Linares Fernández L, Elert K, Rodriguez-Navarro C. 2008. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *J Cult Herit* 9, 66-76.

Steiger M. 2005. Crystal growth in porous materials. I: the crystallization pressure of large crystals. *J Cryst Growth* 282, 455-469.

Török A, Vásárhelyi B. 2010. The influence of fabric and water content on selected rock mechanical parameters of travertine, examples from Hungary. *Eng Geol* 115, 237-245.

Turkington AV, Martin E, Viles HA, Smith BJ. 2003. Surface change and decay of sandstone samples exposed to a polluted urban atmosphere over a six-year period: Belfast, Northern Ireland. *Build Environ* 38, 1205-1216.

Urosevic M. 2011. Physico-chemical decay of carbonate stones: the role of atmospheric aerosols and dissolution processes. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 356 pp.

Urosevic M, Sebastián-Pardo E, Cardell C. 2010. Rough and polished travertine building stone decay evaluated by a marine aerosol ageing test. *Constr Build Mater* 24, 1439-1448.

Viles HA, Gorbushina AA. 2003. Soiling and microbial colonisation on urban roadside limestone: a three year study in Oxford, England. *Build Environ* 38, 1217-1224.

Vergès-Belmin V (ed.). 2008. Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns = Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre. English-French ed. *Monuments & Sites 15*. Paris: ICOMOS (International Council on Monuments and Sites) and ISCS (International Scientific Committee for Stone).

Quinta parte

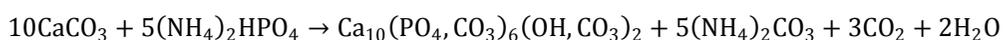
TRATAMIENTO Y CONSOLIDACIÓN DE
ROCAS CON HIDROXIAPATITO

CAPÍTULO VII

Efectividad del hidroxiapatito como consolidante

VII.1. Introducción. Antecedentes y criterios de selección

Desde los años 60 del siglo pasado se lleva investigado una amplia gama de productos consolidantes (etil-silicatos, siliconas, siloxanosoligoméricos, silanos, compuestos aluminio-orgánicos, fosfatos, resinas acrílicas, vinilos, epoxi, ceras fluosilicatadas, hidróxidos de bario y calcio, etc.) para tratar de contrarrestar el deterioro de los materiales de construcción y decoración. Hoy en día, son numerosos los estudios sobre productos consolidantes que ayudan a evitar o reducir el deterioro que puedan sufrir los materiales (Miliani et al., 2007; Maravelaki-Kalaitzaki et al., 2008; Zárraga et al., 2010; Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues, 2012; Slavíkova et al., 2012; Pinho y Mosquera, 2013). Sin embargo, la mayoría de estos productos están orientados para aplicarlos en materiales silicatados, mientras que los consolidantes compatibles con materiales carbonatados son menos frecuentes y de menor eficacia (Snethlage y Sterflinger, 2011). Además, si se tiene en cuenta que, y ya no solo en España, sino en Europa, una importante parte del patrimonio está realizado tanto con materiales carbonatados, la utilización de productos que sean efectivos para estos materiales, se hace necesaria. En los últimos años distintos autores (Matteini et al., 2011, Sassoni et al., 2011, 2012, 2013; Yang et al., 2012; Naidu et al., 2011; Naidu y Scherer, 2014; Franzoni et al., 2015; Naidu et al., 2015) han empezado a utilizar como agente consolidante de materiales carbonatados el fosfato amónico dibásico (DAP, por sus siglas en inglés), que reacciona con el CaCO_3 para dar lugar a hidroxiapatito (HAP, por sus siglas en inglés), y actuaría como agente consolidante a través de la siguiente reacción:



Las propiedades que promueven su uso como consolidante de rocas carbonatadas se debe a que las distintas fases precursoras del hidroxiapatito tienen una alta solubilidad (≈ 10 g/l) y, tras reaccionar con el carbonato cálcico, teóricamente, dan lugar a nuevas fases fosfatadas más insolubles que el propio carbonato cálcico, u otros compuestos tales como el hidróxido de bario o los oxalatos cálcicos. Otra ventaja es que no es tóxico, por lo que su manipulación no entraña ningún riesgo (Matteini et al., 2011).

Sin embargo, dado el escaso número de trabajos que evalúan las posibles ventajas de este consolidante, es necesario profundizar en su comportamiento sobre el material pétreo, también para buscar los posibles inconvenientes que podría presentar este

consolidante, especialmente si se tiene en cuenta que, en muchas ocasiones, el uso de consolidantes y la falta de previsión de su comportamiento a largo plazo ha dado lugar en numerosos casos, a un ulterior y más pronunciado deterioro de los materiales (Snethlage y Sterflinger, 2011). En este sentido, se hace también necesaria la evaluación de la efectividad en función del acabado superficial del material, así como la influencia del sistema poroso ya que es, en parte, el responsable en la penetratividad del producto.

Por todos estos motivos, el objetivo principal de este capítulo ha sido evaluar y caracterizar la eficacia del hidroxiapatito como consolidante. En muestras sanas se ha analizado la presencia de hidroxiapatito y/u otras fases en las cuatro rocas así como la relación textural y los posibles cambios de color. A continuación, se han realizado dos ensayos de envejecimiento acelerado con agentes de deterioro muy comunes, el sulfato sódico (daño por cristalización de sales) y el ataque por SO₂ en presencia de humedad. Paralelamente, se han evaluado el grado de deterioro y de consolidación de las muestras alteradas por sales mediante microtomografía de rayos X (μ CT). El uso de esta técnica ha supuesto una gran ventaja ya que, al tener carácter no destructivo, ha permitido conocer las modificaciones del sistema poroso en las muestras alteradas y posteriormente consolidadas. Además, se han podido representar tridimensionalmente los resultados ofreciendo una imagen completa de los procesos ocurridos.

VII.2. Metodología

Para determinar las condiciones de aplicación del consolidante, se han considerado los resultados obtenidos por otros autores (Matteini et al., 2011; Sassoni et al., 2011; 2013) debido a que no se tenía una experiencia previa en el uso de este producto. Además, esta elección estuvo favorecida por las sugerencias de los profesores G.W. Scherer (Princeton University) y M.J. Mosquera (Universidad de Cádiz) tras comunicaciones personales. Las condiciones de aplicación del consolidante fueron las siguientes:

- el producto utilizado como precursor del consolidante ha sido el fosfato amónico dibásico (DAP) suministrado por Sigma Aldrich con una pureza superior al 98%. La concentración de la solución ha sido de 1M en agua destilada. Las probetas se mantuvieron en la solución durante 3 días a una temperatura media de 20 °C y en recipientes cerrados para minimizar posibles cambios debidos a la evaporación. Para la aplicación del consolidante las probetas se dispusieron con la superficie del acabado superficial en contacto con la solución para favorecer el proceso por capilaridad, pudiendo posteriormente determinar diferencias en función de los acabados; por otro lado, las probetas preparadas para los ensayos de resistencia a compresión uniaxial y de cristalización de sales, se sumergieron completamente en la solución debido a que en estos ensayos no se tuvieron en cuenta los acabados superficiales. Transcurridos los 3 días, se procedió al lavado de las muestras por inmersión en agua destilada una vez al día durante tres días para eliminar el exceso de fosfato que hubiera quedado sin reaccionar. Por último, se dejaron secar las probetas a una temperatura de 20 °C hasta alcanzar una masa constante durante sucesivas medidas y se ensayaron al transcurrir dos semanas. El periodo de dos semanas entre la finalización del proceso de consolidación y la realización de los ensayos se eligió para asegurar que la fase que se analizaba solo fuera hidroxiapatito y no otra fase precursora del hidroxiapatito.

Los ensayos realizados se han dividido en función de los objetivos a alcanzar. Los procedimientos utilizados en este capítulo se rigen por las mismas condiciones descritas en el capítulo III - "Metodología" para cada ensayo, por lo que aquí solo serán tratados brevemente.

El primer grupo de ensayos ha servido para comprobar la presencia del hidroxiapatito como fase precipitada en el proceso de consolidación. Esta

determinación se ha llevado a cabo mediante DRX. Asimismo, se prepararon pequeños fragmentos de 1 cm^3 aproximadamente de cada variedad de roca para observar la precipitación del HAP mediante ESEM. Finalmente, a las probetas consolidadas se les midió el color mediante espectrofotometría para evaluar los posibles cambios cromáticos respecto a las muestras sin tratamiento.

El segundo grupo de ensayos ha permitido evaluar la efectividad del consolidante respecto a distintas propiedades petrofísicas, tanto de volumen (resistencia a compresión uniaxial) como de superficie (resistencia a la flexión y al drilling en función de cada acabado superficial). Además, en las probetas utilizadas para el ensayo de resistencia a compresión uniaxial, se midió la velocidad de propagación de ultrasonidos antes y después de aplicar el consolidante. Por último, se prepararon probetas para medir los cambios tanto en el sistema poroso mediante la permeabilidad al vapor de agua (K_v) como en la porosidad y en la distribución porométrica a través de PIM.

El tercer grupo de ensayos se ha basado en la alteración de las probetas. Se han llevado a cabo dos ensayos de envejecimiento acelerado distintos y las condiciones y procedimientos han sido los siguientes:

- probetas sanas sin tratamiento y tratadas con DAP se han sometido al ensayo de envejecimiento por SO_2 en presencia de humedad. Los cambios ocurridos se han analizado de igual forma que en el capítulo VI. En este sentido, inicialmente se pesaron las probetas sanas (con tratamiento), se les midió el color mediante espectrofotometría y se realizó el ensayo de permeabilidad al vapor de agua. Transcurridos los 21 días de ensayo, las probetas se secaron hasta alcanzar peso constante y observar la aparición de una costra de yeso; se volvió a medir el peso, el color y se observaron pequeños fragmentos de muestra al ESEM para ver la relación entre roca y yeso. Por último, tras la eliminación del yeso, las muestras se pesaron de nuevo, se observaron al ESEM, se midió el color y la rugosidad, se realizó el ensayo de permeabilidad al vapor de agua para conocer la modificación del sistema poroso y, finalmente, se midió la resistencia al drilling. Con este último ensayo se puede conocer la capacidad de penetración del consolidante así como su efectividad.

- El segundo ensayo de envejecimiento acelerado ha consistido en someter las probetas al deterioro por cristalización de sales. Este ensayo se ha realizado para evaluar la capacidad de consolidación del DAP sobre probetas ya alteradas. Para ello, en primer lugar se pesaron y midieron los ultrasonidos en las probetas cúbicas

de 5 cm de lado sanas que iban a ser sometidas a envejecimiento. Luego, se realizaron 15 ciclos de cristalización de sales según la norma UNE-EN 12370 (2001). Una vez finalizado el ensayo de envejecimiento, se volvió a medir el peso y la velocidad de las ondas P sobre las probetas con la sal aun retenida en su seno. Después, las probetas envejecidas sin lavar, se introdujeron por inmersión en contenedores, cerrados herméticamente, con la solución de DAP. Para evaluar los posibles efectos de consolidación en función del tiempo, las probetas estuvieron expuestas a 1, 4 y 8 días a la solución de DAP, se retiraron y se lavaron con agua destilada durante tres días y una vez secadas a temperatura ambiente se les midió la velocidad de las ondas P. Finalmente, únicamente sobre las probetas que fueron envejecidas y consolidadas durante 8 días, se les volvió a realizar el ensayo de resistencia a cristalización de sales durante 10 ciclos. Para analizar esta última parte del ensayo, se registró el peso en cada ciclo y se volvieron a medir los ultrasonidos al final del ensayo. Paralelamente a este estudio, se extrajo un testigo cilíndrico de cada variedad de roca sana para ser analizado mediante microtomografía computarizada (μ CT). Para las condiciones texturales de SP y TA se recomendó preparar probetas de mayor tamaño que las de AR y MR; por lo que se utilizaron probetas cilíndricas de 4 cm de largo por 2,5 cm de diámetro para SP y TA con las que se pudo obtener una resolución para cada voxel de, aproximadamente, 15 μ m; en cambio, para AR y MR se prepararon probetas cilíndricas de 1 cm de largo por 0,5 cm de diámetro, obteniendo así una resolución por voxel de 6,14 μ m. Aunque estas probetas no fueron sometidas a envejecimiento, han servido para conocer en detalle el sistema poroso. Por otra parte, a partir de las probetas cúbicas alteradas con sal se extrajeron probetas cilíndricas de 1 cm de largo por 0,5 cm de diámetro para ver qué cambios habían ocurrido en el sistema poroso aunque se tratan de cilindros diferentes de las muestras sanas, así como identificar las zonas donde había quedado retenida la sal. Posteriormente, las mismas probetas cilíndricas alteradas con sal fueron sometidas a la solución de DAP durante 8 días; y tras ser lavadas y secadas, fueron de nuevo analizadas mediante μ CT para así evaluar, sobre los mismos cilindros, los cambios que habían ocurrido. Finalmente, indicar que esta técnica se fundamenta en los coeficientes de atenuación de los distintos minerales, por lo que diferenciar la sal respecto a las otras fases, al kilovoltaje elegido, no es posible ya que tienen la misma tonalidad de grises. Sin embargo, la visualización de las muestras alteradas con la sal y después tratadas con DAP, permite comprobar en qué zonas han ocurrido los procesos de deterioro y deposición de la sal.

Los resultados de espectrofotometría, ultrasonidos, resistencia a la compresión uniaxial y a la flexión, permeabilidad al vapor de agua y porosimetría por inyección de mercurio así como los del ensayo de envejecimiento por SO₂ de las probetas sanas, utilizados de nuevo en este capítulo para compararlos con los de las probetas tratadas con DAP han sido comentados en los capítulos IV, V y VI. Por ello, la discusión de este capítulo se centrará fundamentalmente en los nuevos resultados y realizar la comparativa completa entre probetas sanas y alteradas sin y con tratamiento.

VII.3. Resultados y discusión

VII. 3.a. Fases neoformadas. Mineralogía, microtextura y color

Mediante DRX se ha identificado como fase mineral neoformada el hidroxiapatito (HAP). Los difractogramas de la figura VII-1 muestran que el HAP se encuentra en muy baja concentración respecto a la calcita en SP, TA y AR o, fundamentalmente, al cuarzo en MR. En MR se ha observado también la presencia de otra fase fosfatada, el fosfato octacálcico (OCP) que es un precursor del hidroxiapatito. En efecto, en MR debido a su menor concentración en Ca respecto a las demás variedades, se deduce que la reacción a hidroxiapatito ocurre más lentamente.

Confirmada la presencia de HAP mediante DRX, las muestras se analizaron con ESEM para ver la relación de esta fase mineral con el sustrato rocoso. En la figura VII-2 se han representado los aspectos más significativos observados en cada roca, viendo importantes diferencias en el hábito de los cristales de HAP entre los litotipos. En SP y TA se observan abundantes zonas donde el consolidante había formado una costra (fig. VII-2. a, f); sin embargo, en SP los cristales que componen dicha costra o no presentaban hábitos definidos y el tamaño estaba comprendido entre 1 y 5 μm (fig. VII-2. b) o bien tiene cristales con hábitos fibrosos con un tamaño inferior a 5 μm (fig. VII-2. c, d), mientras que en TA las masas estaban formadas por cristales con hábito botroidal/globular de aproximadamente 5 μm (fig. VII-2. g, h, i). En AR, el HAP está principalmente asociado a los clastos con micrita (fig. VII-2. k, m, n) o donde había matriz arcillosa (fig. VII-2. l). Asimismo el hábito observado de estos cristales es fundamentalmente fibroso intercrecido entre los de micrita (fig. VII-2. m, n). Un detalle interesante ha consistido en que algunas de las caras de los cristales de esparita presentan un importante estado de alteración, fundamentalmente de disolución (fig. VII-2. k), mayor respecto a las muestras sanas. En MR, se observa el HAP más abundantemente en aquellas zonas donde el cemento carbonatado está presente o en zonas con matriz arcillosa. No obstante, tanto en las zonas con matriz arcillosa así como en otras aparentemente sin la presencia de fases carbonatadas, el HAP se detecta al realizar microanálisis e identificar P. Morfológicamente, el HAP en MR ha sido el más variado ya que se han observado cristales con hábito acicular (fig. VII-2. p), irregulares (fig. VII-2. q), primático-columnares (fig. VII-2. r) y fibrosos (fig. VII-2. s). Además, y al igual que en AR, se observan cristales de esparita con superficies con procesos de disolución (fig. VII-2. q). Los microanálisis que corroboran la presencia de hidroxiapatito en

cada roca se encuentran en las imágenes e, j, o, t, respectivamente, de la figura VII-2. En general, el espesor medio de la costra de HAP no ha superado los 5 - 10 μm en las muestras estudiadas.

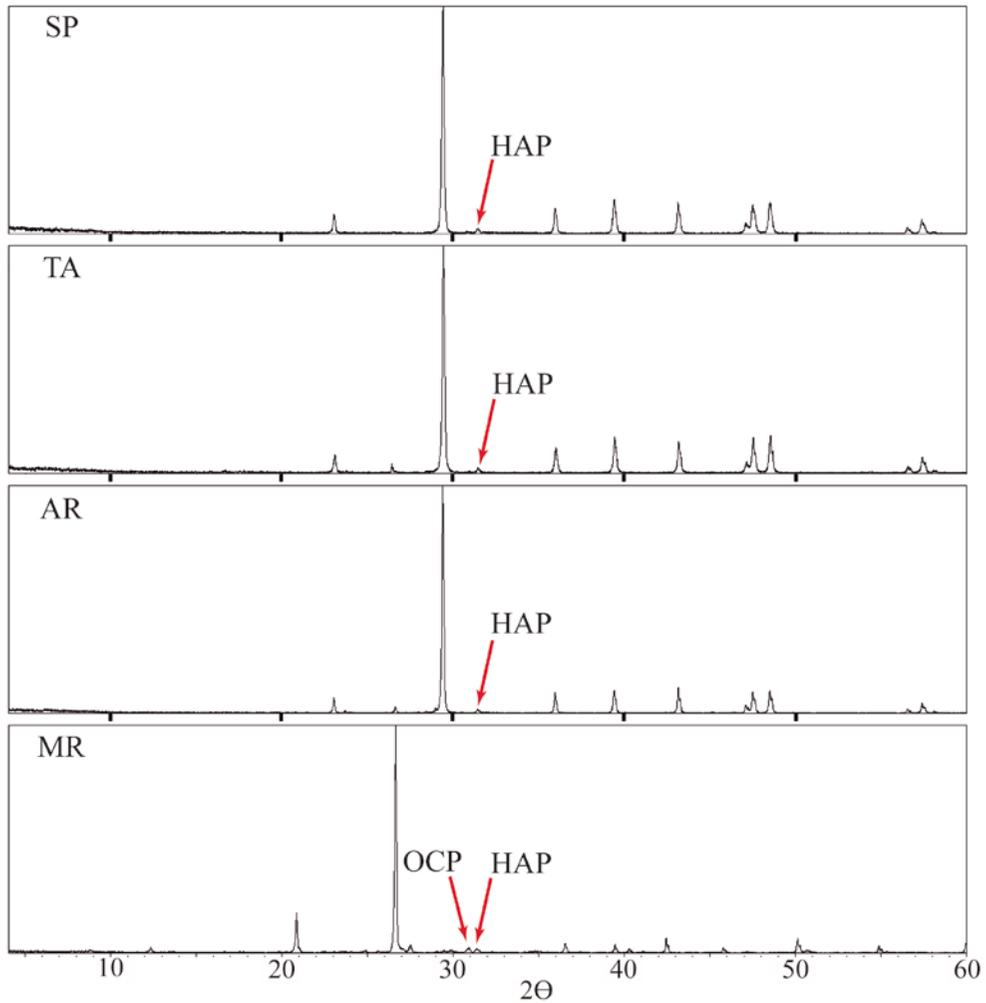
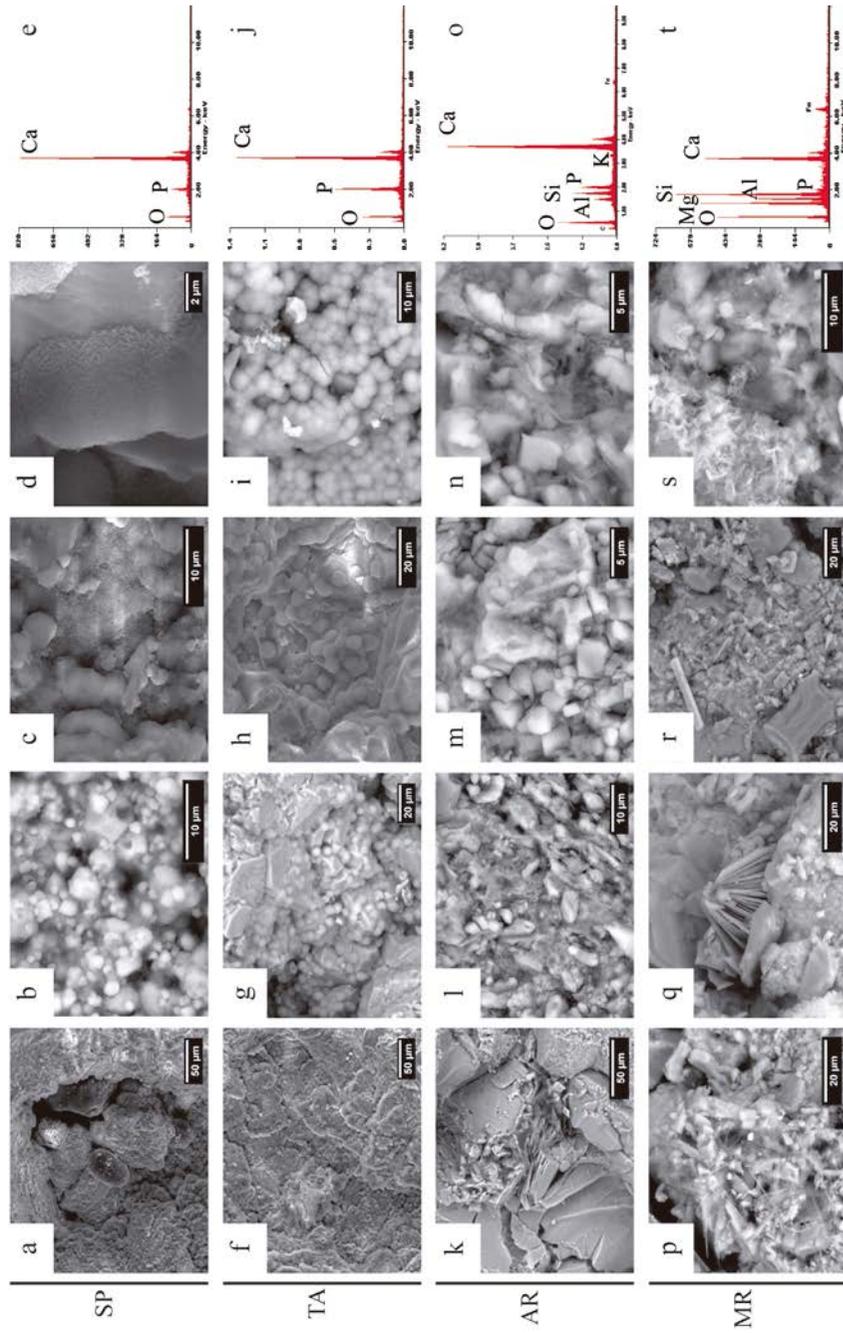


Figura VII-1. Difractogramas de muestras consolidadas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: HAP, hidroxiapatito; OCP, fosfato octacálcico. En el eje de abscisas se indica el valor del ángulo 2θ .

Figura VII-2. Microfotografías de ESEM de los distintos hábitos de los cristales de HAP en las muestras de la Calcarenita de Santa Pudía (SP, a-d), Travertino Amarillo (TA, f-i), Arenisca Ronda (AR, k-n) y Molinaza Roja (MR, p-s). Los microanálisis EDX que corroboran la presencia del HAP se muestran en las imágenes e, -j, -o y -t.



Por último, se ha evaluado mediante espectrofotometría si el consolidante modifica o no el color de las rocas. Para ello, se han evaluado las probetas antes (NT) y después de ser tratadas (T) y los resultados se indican en la Tabla VIII-1. La aplicación del consolidante fosfatado no introduce ninguna modificación significativa en el color. Tan solo TA ha presentado un valor de ΔE^*_{94} en torno a 3 unidades, lo que indica que los cambios son visibles a simple vista (Grossi et al., 2006). De hecho, en esta muestra y al igual que en AR y MR, en algunas zonas puntuales de la superficie se ha distinguido una delgada costra producida por la precipitación de HAP.

Tabla VII-1. Medidas de espectrofotometría en muestras no consolidadas (NT) y consolidadas (T) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) respecto a los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Leyenda: L*, luminosidad; a* y b*, parámetros cromáticos; ΔE^*_{94} : diferencia de color. El valor medio (Φ) y su desviación típica (σ) así como los valores máximos (Max) y mínimos (min) han sido obtenidos a partir de 20 medidas en cada muestra. En rojo se ha resaltado el valor de ΔE^*_{94} igual o superior a 3.

		Espectrofotometría													
		NT						T							
		L*		a*		b*		L*		a*		b*		ΔE^*_{94}	
SP	S	Φ (σ)	85	(3)	2	(1)	14	(2)	88	(2)	2	(0)	12	(1)	1
		Max - min	90	77	4	1	19	9	88	87	4	2	17	10	
	P	Φ (σ)	86	(2)	2	(1)	13	(2)	87	(1)	1	(0)	11	(1)	2
		Max - min	89	81	4	1	20	9	89	85	2	1	14	9	
	J	Φ (σ)	86	(3)	2	(1)	12	(2)	86	(3)	2	(0)	12	(1)	2
		Max - min	90	79	4	1	17	10	90	86	2	1	14	10	
TA	S	Φ - σ	69	(4)	8	(2)	17	(3)	72	(3)	8	(1)	17	(3)	3
		Max - min	76	57	11	5	24	12	75	59	11	5	22	13	
	P	Φ (σ)	65	(3)	12	(2)	31	(4)	64	(4)	13	(2)	32	(3)	3
		Max - min	74	57	16	9	36	12	69	63	13	10	36	21	
	J	Φ (σ)	69	(5)	10	(3)	27	(4)	68	(5)	10	(2)	27	(4)	3
		Max - min	80	60	15	5	34	13	80	67	10	5	32	22	
AR	S	Φ (σ)	77	(2)	6	(1)	13	(1)	78	(1)	5	(0)	12	(1)	1
		Max - min	79	71	8	4	16	10	78	77	6	5	14	13	
	P	Φ (σ)	76	(2)	6	(1)	13	(1)	77	(1)	6	(0)	13	(0)	1
		Max - min	79	70	8	5	15	11	78	75	7	5	14	12	
	J	Φ (σ)	74	(2)	6	(1)	13	(1)	75	(1)	6	(0)	13	(0)	1
		Max - min	77	69	8	5	14	12	75	73	7	6	14	12	
MR	S	Φ (σ)	58	(2)	9	(1)	14	(1)	59	(1)	9	(1)	14	(1)	0
		Max - min	61	54	11	8	16	12	59	54	10	8	14	12	
	P	Φ (σ)	58	(3)	10	(1)	14	(1)	58	(2)	10	(1)	15	(1)	2
		Max - min	64	52	12	8	16	12	64	57	11	8	16	12	
	J	Φ (σ)	57	(1)	10	(1)	13	(1)	57	(1)	10	(0)	13	(0)	1
		Max - min	60	55	11	9	14	10	60	57	10	9	13	10	

VII.3.b. Efecto sobre las propiedades dinamo-mecánicas y en el sistema poroso

La primera técnica analítica utilizada para evaluar si ha ocurrido algún cambio de tipo físico tras aplicar el consolidante ha sido la de ultrasonidos. Los resultados de las muestras no tratadas (NT) y tratadas (T) se indican en la Tabla VII-2 (V_p , en m/s). Exceptuando AR, se ha registrado un incremento de la velocidad de las ondas P, siendo de menor a mayor el incremento según TA, SP y MR. Aunque el incremento registrado ha sido leve, se puede afirmar que la aplicación del consolidante ha surtido efecto, al menos, si se refiere al efecto consolidante. De hecho, y aun a pesar de ser MR la roca con menor concentración de calcio y con un contenido más bajo de HAP (como se pudo ver mediante DRX, fig. VII-1), es notable que sea la roca que mayor incremento ha presentado. Por último, cabe indicar que las medidas tienen un alto valor de desviación (valores entre paréntesis de la Tabla VII-2); sin embargo, estos valores son prácticamente idénticos a la desviación de las muestras sin tratamiento, por lo que se puede suponer que la desviación detectada se debe a las características de cada muestra más que a la presencia del HAP.

Los resultados obtenidos mediante ensayos mecánicos son en parte contradictorios. Se ha observado que las probetas tratadas (T) han sido mecánicamente menos resistentes que las no tratadas (NT), especialmente TA y MR, con una diferencia en torno a 10 MPa. Estas diferencias se deben probablemente a las heterogeneidades de estos materiales; aunque también podrían tener relación con los procesos de disolución de la calcita observados al ESEM. Sassoni et al. (2011, 2013) indican un aumento de las propiedades mecánicas en muestras similares tratadas con DAP. Por ello serían necesarios nuevos estudios al respecto, teniendo presente las diferencias de textura y porosidad de estas muestras. Sin embargo, los resultados del ensayo a flexión han mostrado que AR y MR aumentan de manera significativa su resistencia indicando la eficacia del producto cuando se aplica por capilaridad. Por contra, en TA se observa una disminución de la resistencia posiblemente debido a la influencia de la textura que es muy heterogénea. Por último, comentar que para SP, y al igual que se explicó para muestras sanas (valores de R_{cf} , capítulo V), no se pudo realizar este ensayo por falta de material.

Tabla VII-2. Valores medios de la velocidad de ultrasonidos (V_p , en m/s), de resistencia a compresión uniaxial (R_C , en MPa) y de flexión (R_{if} , en MPa) de muestras sanas no tratadas (NT) y tratadas (T) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: ΔV_p , diferencia de V_p entre las muestras consolidadas y no consolidadas (en %); S, P y J, son, respectivamente, los acabados superficiales al corte de sierra, apomazado y abujardado. La desviación típica se expresa entre paréntesis.

	V_p		R_C		R_{if}					
	NT	T	NT	T	S		P		J	
					NT	T	NT	T	NT	T
SP	3450	3505	10	10	2,7	2,5	-	-	-	-
	(234)	(233)	(2)	(2)	(0,6)	(0,3)	-	-	-	-
TA	5650	5724	69	58	9,2	9,7	12,8	11,8	11,1	10,7
	(210)	(226)	(10)	(14)	(0,1)	(0,5)	(1,0)	(1,4)	(1,5)	(0,6)
AR	3843	3864	33	28	6,7	5,1	7,2	7,7	5,7	7,3
	(88)	(96)	(3)	(5)	(0,0)	(0,4)	(0,6)	(0,4)	(1,6)	(0,5)
MR	3059	3139	77	68	8,8	10,8	7,4	8,8	7,1	8,8
	(302)	(303)	(6)	(8)	(0,7)	(0,7)	(0,3)	(0,1)	(0,6)	(0,3)

Otro ensayo mecánico llevado sobre probetas sanas, tanto no tratadas como tratadas ha sido la resistencia al drilling (R_D , en N/mm) y cuyos resultados se indican en la Tabla VII-3 y en la figura VII-3. En general, el valor de resistencia obtenido en las muestras tratadas (T) ha sido más alto respecto a las no tratadas (NT). De hecho, el valor del acabado S ha sido en prácticamente todos los litotipos, el que mayor incremento ha obtenido, exceptuando el caso de MR, donde ha sido el acabado P. Una vez más, y al igual que con los ensayos anteriores, estos incrementos se deben en gran parte al efecto del consolidante, aunque en TA y MR se ha podido observar que la textura ha tenido un importante rol por la presencia/ausencia de poros y de zonas más o menos cementadas o con matriz arcillosa.

Tabla VII-3. Valores medios de resistencia al drilling (R_D , en N/mm) de muestras sanas no tratadas (NT) y tratadas (T) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función de los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Leyenda: ΔR_D , diferencia de R_D entre las muestras consolidadas y no consolidadas (en %). La desviación típica se expresa entre paréntesis.

		R_D				ΔR_D
		NT		T		
SP	S	0,7	(0,2)	1,2	(0,3)	71
	P	0,7	(0,2)	0,8	(0,2)	14
	J	0,7	(0,3)	0,8	(0,1)	14
TA	S	4,4	(0,8)	9,5	(2,3)	116
	P	8,2	(1,5)	7,1	(1,6)	-13
	J	4,9	(0,9)	8,0	(2,2)	63
AR	S	1,1	(0,2)	1,6	(0,3)	45
	P	1,1	(0,2)	1,2	(0,2)	9
	J	1,0	(0,1)	1,1	(0,2)	10
MR	S	3,0	(0,6)	5,4	(1,1)	80
	P	3,7	(1,2)	8,1	(1,5)	119
	J	3,3	(0,7)	4,8	(1,3)	45

A pesar de la variación que introduce el factor textural de estas rocas, el efecto del consolidante se detectó entre los dos primeros milímetros desde la superficie hacia el interior (fig. VII-3). De hecho y exceptuando las muestras de TA con los acabados S y J y las de MR con acabado P, en el resto de probetas se registra un aumento de la

resistencia al drilling. Por otra parte, es posible que exista un efecto de difusión del consolidante, dando lugar a zonas alternantes de mayor y menor resistencia al tomar el calcio de una parte de los carbonatos y precipitar HAP en otra. Este efecto parece más evidente en las muestras de SP y en menor medida en las de AR, viéndose que, aproximadamente, esta alternancia ocurriría en intervalos de entre 0,5 y 1 mm. La importancia de este hecho radica en que se generan zonas con menor resistencia respecto a otras, lo que podría dar lugar a zonas preferentes de alteración.

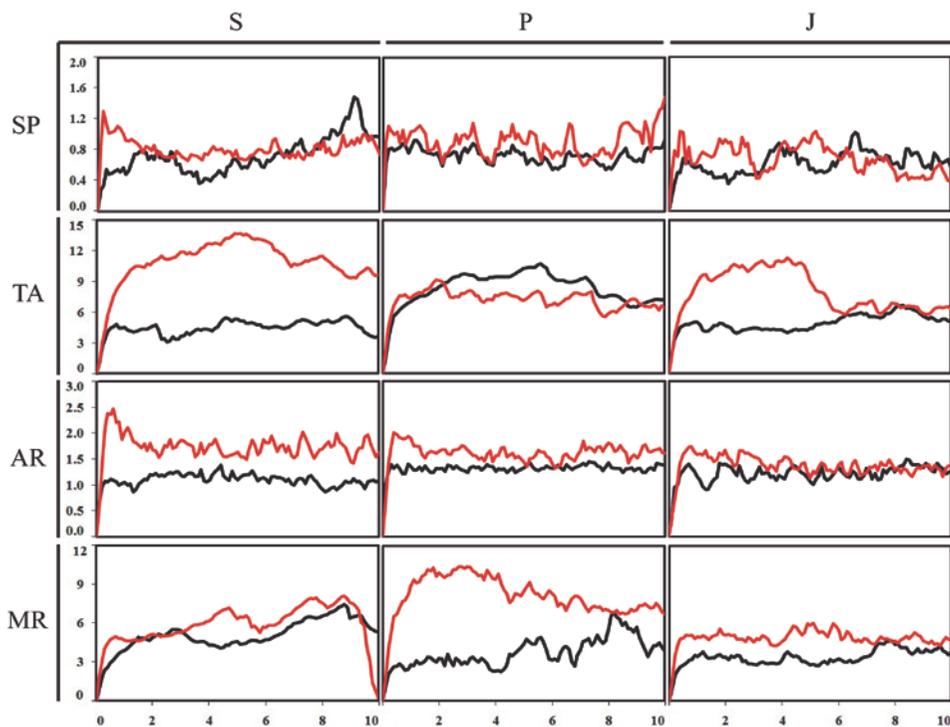


Figura VII-3. Curvas de resistencia al drilling de muestras sanas no tratadas (línea negra) y tratadas (línea roja) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función de los acabados al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Los valores de resistencia están representados en el eje de ordenadas (R_D , en N/mm) y la profundidad de la penetración (en mm) en el de abscisas.

Para tener una mejor visión del comportamiento mecánico, en la figura VII-4 se han comparado los valores obtenidos mediante drilling (R_D) con los de compresión uniaxial (R_C) y de flexión (R_{tf}). En la figura se ve que el consolidante ha actuado negativamente en las propiedades de volumen, al disminuir la resistencia a compresión. Sin embargo, cuando se ha aplicado por capilaridad (fig. VII-5) se ha observado que el efecto es positivo al incrementarse la resistencia a flexión. Esta diferencia sugiere que la aplicación del consolidante es más efectiva por capilaridad que por inmersión. Como última observación, las muestras con menor porosidad (TA y MR) y tratadas con HAP sometidas a ensayo de resistencia a compresión han sufrido una disminución de la resistencia, respecto a las rocas más porosas, especialmente SP. Este hecho no se observa en los resultados de resistencia a flexión.

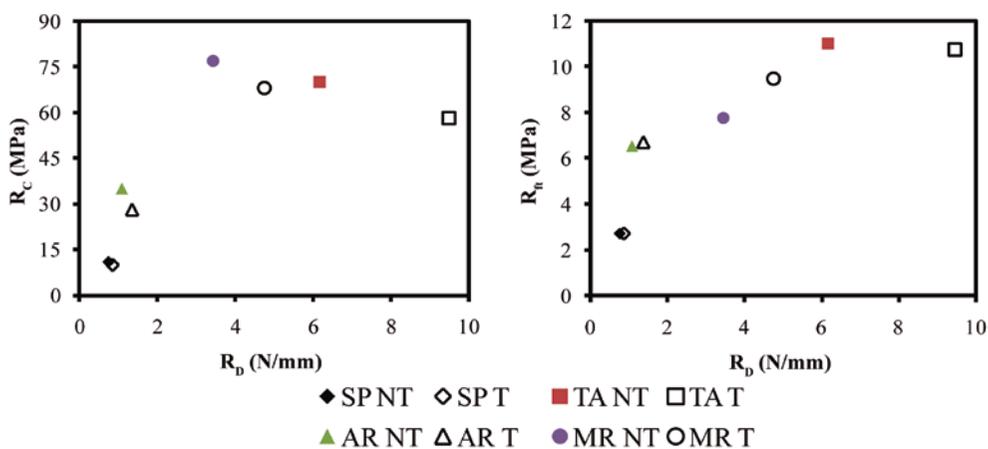


Figura VII-4. Gráficas comparativas entre los valores de resistencia al drilling (R_D , en N/mm) respecto a los de resistencia a compresión (R_C , en MPa - izquierda) y de flexión (R_{tf} , en MPa - derecha) de muestras sanas no tratadas (NT - símbolos rellenos) y tratadas (T - símbolos vacíos) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

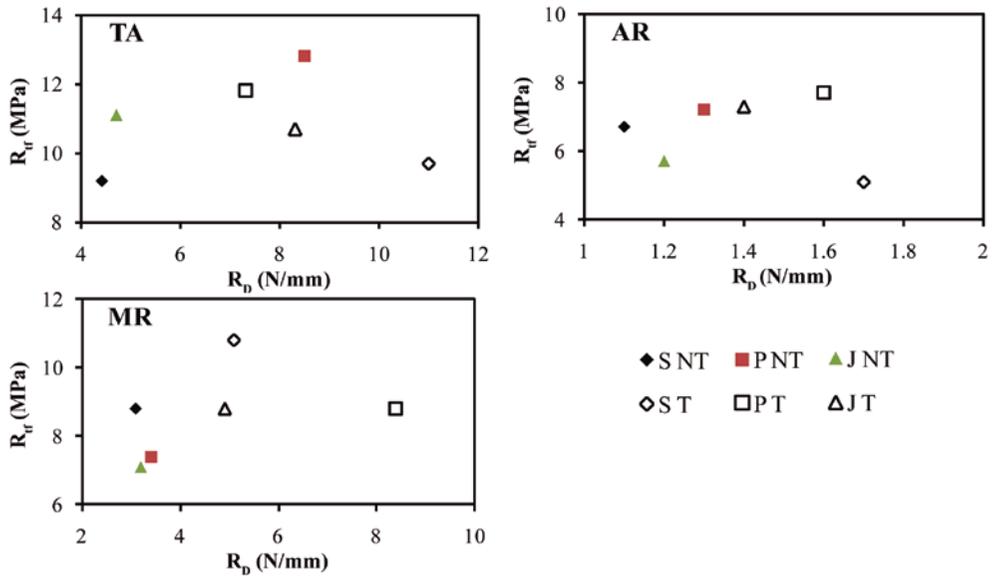


Figura VII-5. Gráficas comparativas entre los valores de resistencia al drilling (R_D , en N/mm) respecto al de resistencia a flexión (R_f , en MPa) de muestras sanas no tratadas (NT, símbolos rellenos) y tratadas (T, símbolos vacíos) del Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) y con los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J).

Finalmente, en las muestras consolidadas se han estudiado los cambios en el sistema poroso, en la porosidad y en la distribución porométrica mediante la permeabilidad al vapor de agua (K_v) y PIM. Así pues, los valores de K_v (Tabla VII-4) han reflejado en todos los casos una disminución de la permeabilidad, excepto en SP con el acabado S aunque los valores de desviación típica indican un comportamiento similar al de las muestras sin tratar. Las muestras de TA, independientemente del acabado, han presentado la mayor diferencia respecto a las muestras sin tratar con una disminución de la permeabilidad de entre el 36 y 50%. Este resultado, junto con las características de esta roca (baja porosidad y mala intercomunicación entre poros), podría suponer una importante ventaja respecto a los otros litotipos, ya que la mantendría protegida de la influencia de fases en estado de vapor y, en parte, líquidas. En cambio, AR ha sido la que menor variación de K_v ha presentado, seguida de SP y MR. De hecho, si comparamos estos resultados con los de resistencia al drilling, se puede ver que en AR la variación introducida por el consolidante fue menor respecto a otros litotipos, y que aquí queda reflejada con una

menor disminución de K_v ; algo similar ocurre con las demás rocas. Efectivamente, se observa una relación directa entre la variación en la resistencia al drilling (ΔR_D , Tabla VII-3) y la permeabilidad (ΔK_v , Tabla VII-4), ya que en aquellas muestras donde hubo mayor consolidación, se registró una mayor resistencia al drilling y, mayor disminución de K_v . Este hecho puede ser claramente uno de los condicionantes en el comportamiento mecánico como fue comentado anteriormente.

Tabla VII-4. Valores medios de permeabilidad al vapor de agua (K_v , en g/m^2 por día) de muestras sanas no tratadas (NT) y tratadas (T) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función de los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J). Leyenda: ΔK_v , diferencia de K_v entre las muestras consolidadas y no consolidadas (en %). La desviación típica se expresa entre paréntesis.

		K_v				ΔK_v
		NT	T			
SP	S	2,4 (0,1)	2,5 (0,2)			4
	P	2,2 (0,1)	1,8 (0,2)			-20
	J	2,8 (0,0)	2,2 (0,0)			-22
TA	S	0,8 (0,5)	0,5 (0,3)			-36
	P	1,0 (0,3)	0,5 (0,0)			-50
	J	0,8 (0,1)	0,5 (0,2)			-41
AR	S	1,4 (0,0)	1,2 (0,1)			-13
	P	1,3 (0,4)	1,0 (0,2)			-20
	J	1,3 (0,2)	1,1 (0,2)			-15
MR	S	1,5 (0,3)	1,3 (0,3)			-18
	P	1,6 (0,2)	1,2 (0,2)			-28
	J	1,7 (0,1)	1,1 (0,0)			-33

Por otra parte, en la figura VII-6 se muestra la variación de la porosidad y de la distribución porométrica comparando muestras sanas no tratadas y tratadas con DAP. En general, la porosidad apenas varía excepto en MR donde ha disminuido aproximadamente un 3% tras la aplicación del producto. Aunque las ligeras variaciones se pueden deber a diferencias propias de cada roca, es interesante notar la disminución en la cantidad de poros menores de $1 \mu m$, sobre todo en SP y AR, así como de los de tamaño entre 3 y $10 \mu m$. Está claro que esta disminución se debe a la precipitación del concolidante. Por otra parte, aumenta la concentración de poros en torno a $1 \mu m$. Los cambios en el sistema poroso se pueden correlacionar perfectamente con el tamaño de las costras y los cristales neoformados de

hidroxiapatito observados al ESEM que estaban comprendidos en estos rangos así como con la disminución del coeficiente K_V anteriormente comentado. Por último, la disminución de los poros en torno a $1 \mu\text{m}$ supone una ventaja para la durabilidad de estas rocas, ya que en este rango de poros es donde mayor daño produce la cristalización de sales (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999).

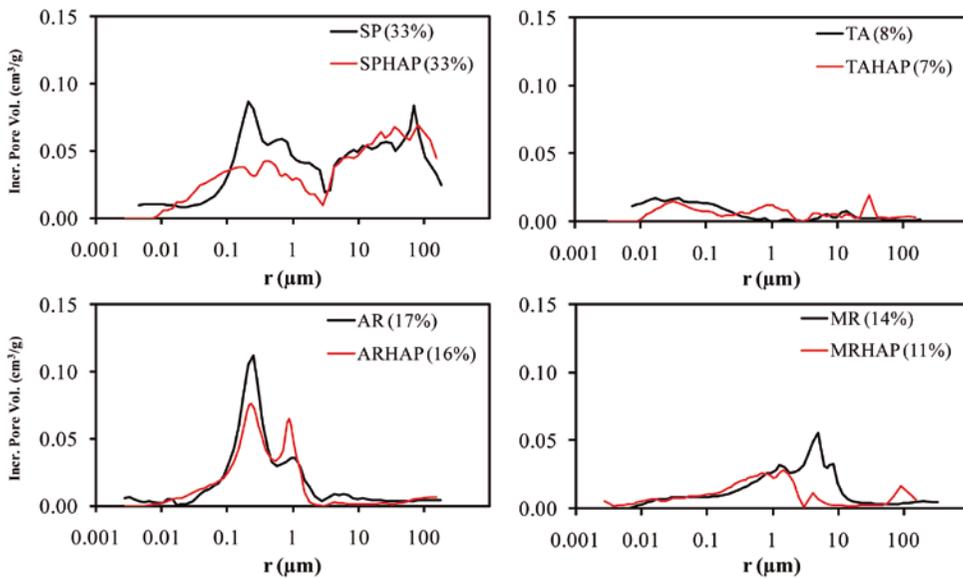


Figura VII-6. Curvas de distribución porométrica obtenidas a partir de PIM en muestras sanas no tratadas (línea negra) y tratadas (línea roja) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) Molinaza Roja (MR). Los resultados están expresados según el volumen intruido de mercurio (Incr. Pore Vol, en cm^3/g) frente al radio de poro (r , en μm).

VII.3.c. Deterioro por la acción del SO₂ en presencia de humedad

Descripción del daño a macro- y microescala

En muestra de mano, las probetas tratadas con DAP respecto y sometidas a deterioro por SO₂ presentan el mismo aspecto que las muestras no tratadas (descritas en el capítulo VI - Durabilidad). En este sentido, de nuevo en la variedad SP no se observa yeso, sino la aparición de zonas más amarillentas respecto a las sanas. La cantidad y morfología de los cristales de yeso aparecidos en TA han sido muy similares a los de las muestras no tratadas. En AR, de nuevo, por toda la superficie ha aparecido una costra de yeso. Por último, en MR la aparición del yeso en puntos concretos se ha desarrollado de igual forma que en las no tratadas y desarrollando en algunas zonas una tenue costra. Tras lavar las muestras, lo más destacable ha sido una vez más el aumento de zonas de color ocre en MR.

En las figuras VII-7 y VII-8 se presentan los valores de diferencia de peso tanto de las muestras sin HAP (Sol. A y Sol. B) que ya fueron comentadas en el capítulo anterior así como de las muestras con HAP (Sol. A - HAP y Sol. B - HAP) para ambas soluciones, A (con una concentración 80 ml de ácido sulfuroso por 24 ml de agua desionizada) y B (24 ml de ácido sulfuroso por 80 ml de agua desionizada). El incluir las gráficas de las muestras sin tratamiento permite una comparación entre muestras sin tratamiento y tratadas mucho más sencilla. En general, en la figura VII-7, se observa que la ganancia de peso debido a la precipitación de yeso (barras de color negro) ha sido mayor respecto a las muestras no tratadas. Sin embargo, en las muestras de la solución A la pérdida de peso por alteración (barras de color rojo) ha sido menor en las probetas tratadas, especialmente en AR, lo que indica una mayor estabilidad de rocas frente al deterioro, remarcando una buena funcionalidad protectora del HAP. En el caso de las muestras con HAP de la solución B, en SP y TA ha sido mayor la pérdida de peso respecto a las mismas en los otros casos, mientras que AR y MR han presentado una menor pérdida de peso. En cuanto al acabado, P ha sido el que peor comportamiento ha presentado.

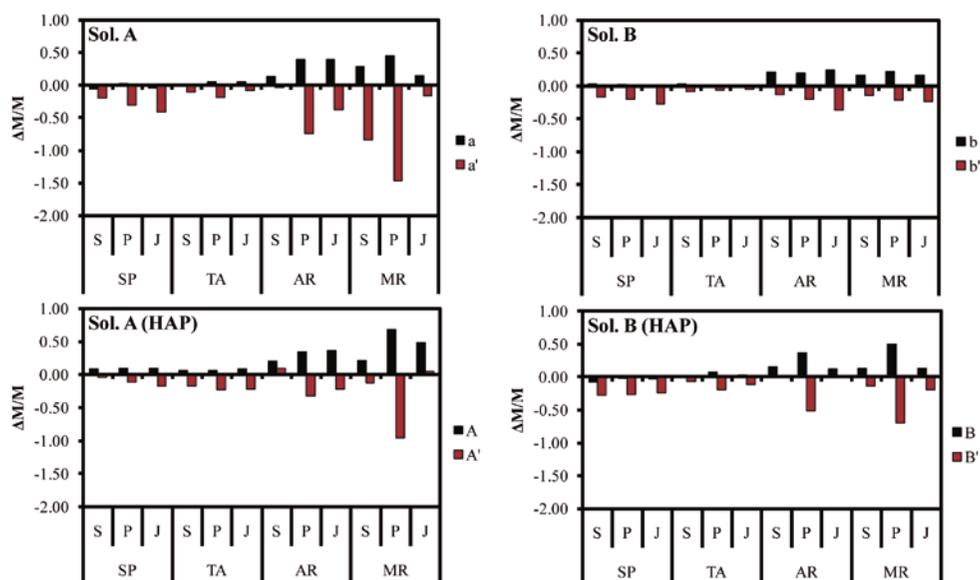


Figura VII-7. Diferencia de peso (en %) de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función del acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) en referencia a la solución A (Sol. A) y a la solución B (Sol. B) sin HAP y con HAP. Leyenda: a y b, diferencia de peso entre las probetas sin HAP alteradas con la costra de yeso respecto a las sanas; a' y b', diferencia de peso entre las probetas sin HAP alteradas limpias de la costra de yeso respecto a las sanas; A y B, diferencia de peso entre las probetas con HAP alteradas con la costra de yeso respecto a las sanas; A' y B', diferencia de peso entre las probetas con HAP alteradas limpias de la costra de yeso respecto a las sanas.

En la figura VII-8 se pueden observar las diferencias entre las dos soluciones y el tratamiento en base al tipo de roca. Los resultados obtenidos indican que las variedades SP y TA son las que menor daño han sufrido, el consolidante ha tenido una buena actuación excepto en TA y que el acabado P es el que mayor daño ha sufrido. Al comparar los resultados de la solución A y B, se encuentran ciertas diferencias. Por ejemplo, las muestras con HAP de la solución B presentan una importante pérdida de material, incluso mayor que las no tratadas de esa misma solución. El factor textural parece ser el que predomina independientemente de que las muestras estén o no consolidadas, o como en el caso de AR y MR, del tipo de acabado que tengan.

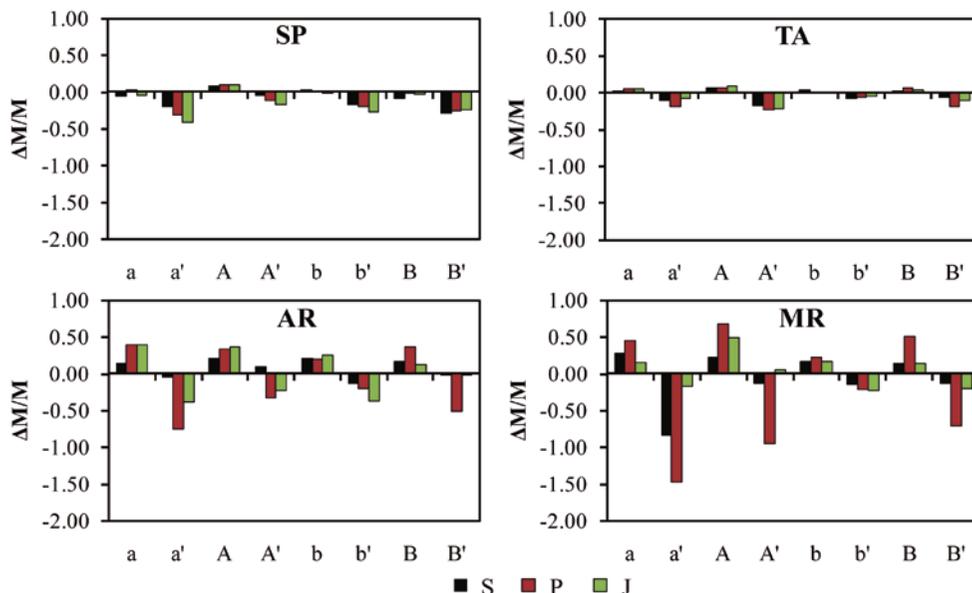


Figura VII-8. Diferencia de peso (en %) de las rocas de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función del acabado superficial al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) de la solución A (a, a', A y A') y de la B (b, b', B y B') sin HAP (a, a', b y b') y con HAP (A, A', B y B').
 Leyenda: a y b, diferencia de peso entre las probetas sin HAP alteradas con la costra de yeso respecto a las sanas; a' y b', diferencia de peso entre las probetas sin HAP alteradas limpias de la costra de yeso respecto a las sanas; A y B, diferencia de peso entre las probetas con HAP alteradas con la costra de yeso respecto a las sanas; A' y B', diferencia de peso entre las probetas con HAP alteradas limpias de la costra de yeso respecto a las sanas.

En las figuras VII-9 y VII-10 se muestra la microtextura al ESEM de las muestras tratadas con HAP al finalizar el ensayo de envejecimiento y tras ser lavadas para eliminar la costra de yeso. En SP, donde a simple vista no se apreciaban cristales de yeso, se observan zonas con pequeñas costras, o más comúnmente, poros parcialmente rellenos por cristales de yeso de entre 20 y 250 μm (fig. VII-9. a, b, c). La presencia de cristales bien desarrollados se ha observado en los poros, mientras que la costra se ha desarrollado encima de los fósiles o de la costra de fosfato (fig. VII-9. a, b). En algunos puntos, la costra de fosfato se ha visto fisurada (fig. VII-9. b, c), y asociado a estas zonas fisuradas, se han formado abundantes cristales de yeso con hábito en rosetas (fig. VII-9. d, e), llegando en muchos casos a que estos cristales se localicen intercrecidos entre otros cristales amorfos de yeso de mayor

tamaño (fig. VII-9. a, d). En general, en las muestras con consolidante se aprecia una mayor abundancia de cristales de yeso respecto a las no consolidadas. Esta mayor presencia se podría deber a la liberación de calcio tanto por el ataque del ácido sobre la calcita como sobre el consolidante o por la disolución del consolidante sobre la calcita. Cuando las muestras fueron lavadas, se observó la proliferación de zonas ricas en materia orgánica (zonas de color oscuro, fig. VII-10. a) así como la pérdida de costra de consolidante debido a la cristalización del yeso (fig. VII-10. a). La costra de HAP aparece parcialmente fisurada y con pérdida de la misma desde pequeños fragmentos en torno a 10 ó 20 μm (fig. VII-10. b) hasta fragmentos más grandes (fig. VII-10. c). Asimismo, en aquellos puntos donde el HAP se desprendió, se ha observado que los cristales de calcita micrítica han sufrido el mismo proceso de deterioro de las muestras no tratadas, es decir, su pérdida (fig. VII-10. c). En estas mismas zonas se pueden observar pequeñas escamas (“flakes” en inglés) de HAP intercrecidos entre los cristales de micrita (fig. VII-10. d). Por último, en la figura VII-10. e se observa un detalle de la costra parcialmente fisurada por los cristales de yeso y de HAP.

En las muestras de TA, se distinguen cristales de yeso con un tamaño menor respecto a los observados en muestras sin HAP siendo, generalmente, inferior a 100 μm (fig. VII-9. f, g) así como también el desarrollo de zonas recubiertas de yeso en forma de costra (fig. VII-9. h), aunque no tan densas como en las muestras sin HAP. También se han observado zonas que presentan un importante grado de deterioro, ya que se han observado cristales de muy pequeño tamaño, entre 5 y 30 μm , compuestos por calcita, HAP y yeso (fig. VII-9. g, h, i, j). Además, en los cristales de tamaño esparita se han observado procesos de disolución (fig. VII-9. i) que podrían ser debidos tanto al consolidante como al ataque por parte del SO_2 . La principal diferencia entre las muestras con HAP y sin él se ha observado tras lavar y eliminar la costra de yeso, ya que en la superficie de las probetas se observó que la capa de consolidante se había separado del sustrato de forma similar a una descamación además de que algunas películas de consolidante se habían replegado sobre sí mismas (fig. VII-10. f, h). La primera consideración que se extrae de este estudio es que si el consolidante no tiene una buena unión con el sustrato no será tan efectivo como cabe esperar, dando lugar a la disolución de la calcita para producir HAP y posteriormente, al desprenderse, dejar zonas expuestas del material que se quiere consolidar. La segunda es que tras el ataque y precipitación de yeso, el daño lo sufre la capa de consolidante y no el sustrato rocoso, aportando una ventaja para el uso de este producto. En las zonas donde se ha conservado intacto el consolidante

se muestra como costra (fig. VII-10. f, h) o como agregados esferulíticos (fig. VII-10. h). Por último, se han visto zonas sin consolidante en las cuales los cristales de calcita presentaban una importante disolución en “V-in-V” (fig. VII-10. i). En este caso es difícil decir si la disolución ha ocurrido por el ataque ácido o por la cristalización del HAP o por un proceso conjunto de ambos factores. En la figura VII-10. j se muestra un detalle de cómo la presencia de materia orgánica, muy posiblemente por la acción de hifas de hongos, se ha favorecido por la precipitación y aglomeración de partículas de HAP con hábito esférico en los esporangios de estos hongos. El análisis EDX sobre estas esferas indica que están exclusivamente compuestas por C. En las muestras consolidadas de AR, los cambios ocurridos se deben a la presencia de una importante costra de yeso que tapizó casi toda la superficie (fig. VII-9. k-n). De hecho, la costra ha dificultado la observación de las muestras. Tan solo se ha podido ver que en las zonas ricas en arcilla existe un alto grado de alteración (fig. VII-9. l). Esta roca ha sido además la única que ha presentado una importante fisuración de la costra de yeso (fig. VII-9. m, n), dejando ver, en zonas muy puntuales, el sustrato rocoso (fig. VII-9. o) y sin procesos de disolución de la calcita. Tras lavar las muestras, se pudo comprobar que la capa de consolidante se extendió de forma continua, solo presentando algunas zonas con pérdida de esta capa (fig. VII-10. k). Sin embargo, la capa de consolidante presentó una abundante fisuración (fig. VII-10. k, m, n) y también fue detectada una abundante cantidad de materia orgánica (fig. VII-10. k, l). En las zonas sin capa de HAP, se puede ver una fisuración de la muestra o, en la mayoría de los casos, un aumento del espacio interclástico (fig. VII-10. l) o en otros, la aparición de cristales de calcita con disolución en “V-in-V” (fig. VII-10. o), que podrían atribuirse a la precipitación del HAP. Como comentario general, sobre todo para las tres rocas carbonatadas, es necesario recordar que el proceso de movilización de calcio para generar el consolidante podría dar lugar a cierta debilidad del material como se observó con el ensayo de resistencia al drilling, ya que esta difusión puede desarrollar zonas más resistentes y otras más débiles en las rocas. Finalmente, MR ha presentado cristales de yeso en agregados, con hábito acicular y estructuras en forma de flor (fig. VII-9. q-t). Estas estructuras son ligeramente diferentes a las observadas en muestras sin HAP (ver fig. VI-10. j, k, l, en el capítulo VI), ya que en este caso el tamaño de los cristales no es equidimensional, sino que existen algunos con crecimiento mayor respecto a otros, llegando en algunos casos a superar los 300 μm de longitud y los 50 μm de anchura. También, y al igual que en las muestras no tratadas, estos agregados se encuentran en zonas deprimidas o próximas a los poros. Al limpiar las muestras de yeso, se ha podido detectar un ligero aumento en la

cantidad de materia orgánica (fig. VII-10. p, q, s, t) así como que algunos granos de feldespato potásico (fig. VII-10. q) y de dolomita (fig. VII-10. r) estaban más corroídos respecto a las muestras sanas. En las zonas con una elevada presencia de matriz arcillosa, la pérdida de material fue más evidente (fig. VII-10. p, q, s, t). La presencia de HAP solo se pudo confirmar con seguridad en zonas con matriz arcillosa y/o cemento carbonatado (fig. VII-10. q, s, t) y próximo a los cristales de dolomita (fig. VII-10. r).

La presencia de materia orgánica en todas las muestras analizadas se debe sin duda a que este consolidante contiene fósforo, un componente esencial para los organismos. La incorporación de este elemento se realizaría durante la precipitación de las fases precursoras del hidroxiapatito. Es recomendable realizar próximamente nuevos experimentos que contemplen la colonización biológica en muestras tratadas con este consolidante.

Figura VII-9. Microfotografías de ESEM de la Calcarenita de Santa Pudua (SP, a-e), Travertino Amarillo (TA, f-j), Arenisca Ronda (AR, k-o) y Molinaza Roja (MR, p-t) en donde se muestran los distintos hábitos de los cristales y costra de yeso en las muestras alteradas.

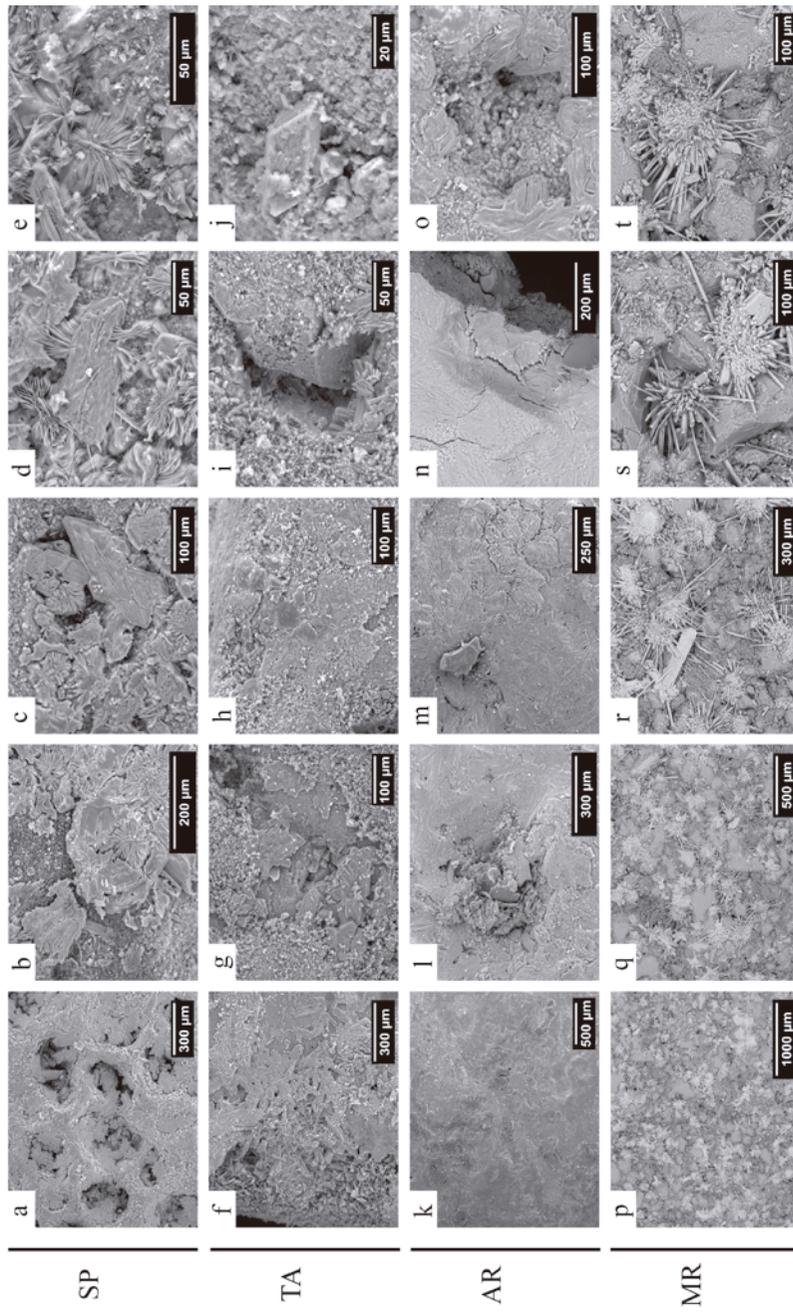
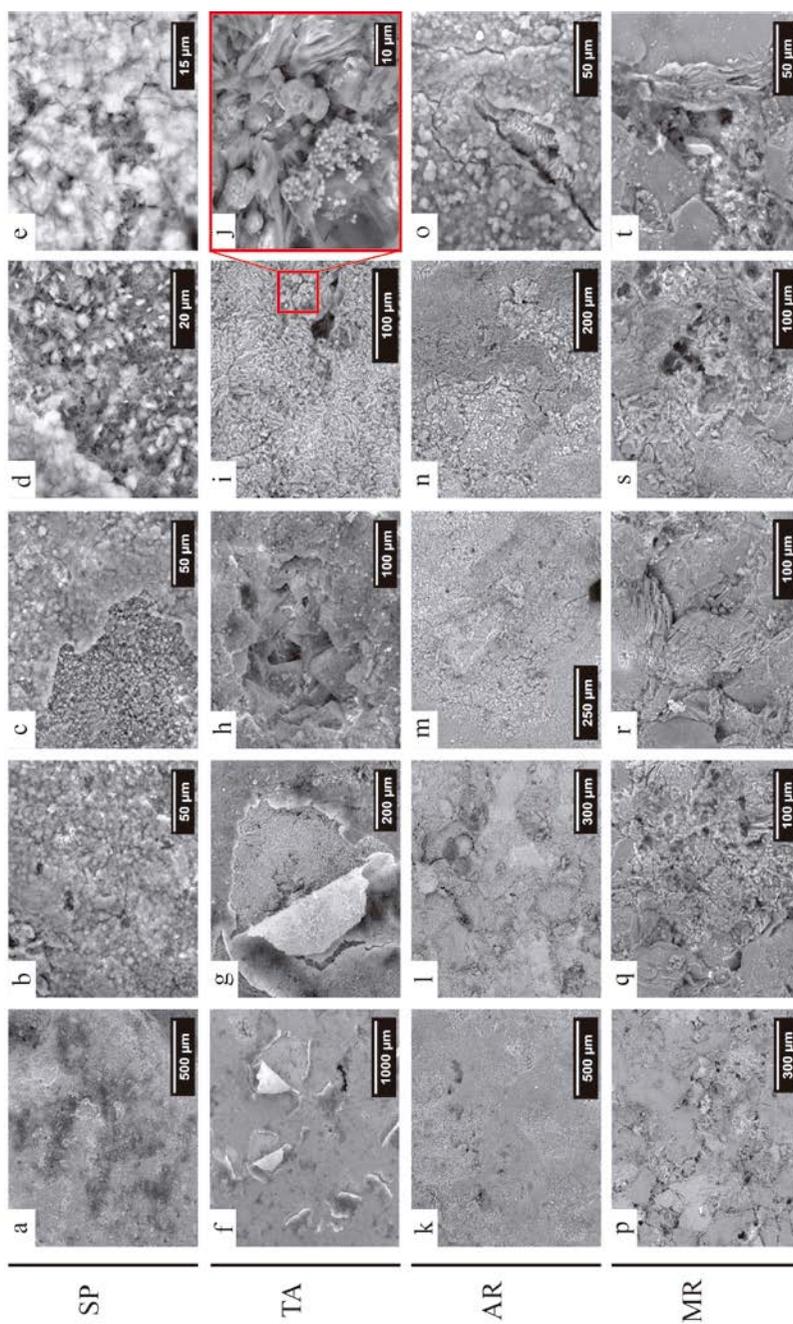


Figura VII-10. Microfotografías de ESEM de la Calcarenita de Santa Pudía (SP, a-e), Travertino Amarillo (TA, f-j), Arenisca Ronda (AR, k-o) y Molinaza Roja (MR, p-t) en donde se muestran los distintos efectos ocurridos sobre el HAP y la matriz rocosa sobre muestras alteradas tras lavar y eliminar el yeso.



Diferencia en los parámetros de cromaticidad y rugosidad entre muestras sanas y alteradas no tratadas y tratadas con HAP

En la figura VII-11 se resume la variación de color (ΔE^*_{94}) de las probetas alteradas con y sin costra de yeso respecto a las sanas para ambas soluciones y también en relación a si se les aplicó o no el consolidante. En la mayoría de los casos el valor de ΔE^*_{94} es inferior a 3 unidades, por lo que dicha variación sería imperceptible a simple vista (Grossi et al., 2006). De hecho, los mayores cambios se han producido, al igual que se comentó en el capítulo anterior, en las muestras alteradas con la costra de yeso cuyo cambio se debe al aumento de L^* (barras A, B', a y b'). Al retirar la costra de yeso y medir de nuevo el color, se aprecia que no se ha modificado significativamente respecto a las muestras sanas, excepto en las muestras de TA (barras C' y c') con consolidante. En estos casos, los cambios acaecidos se deben fundamentalmente a un incremento del valor de L^* y a una disminución de b^* . Este comportamiento ya fue observado para las muestras sin consolidante descritas en el capítulo anterior. Como también se comentó en el capítulo correspondiente al deterioro, estos cambios se han podido deber a la variación de la rugosidad superficial para producir el aumento de L^* y la disminución de b^* . Asimismo, esta variación de la rugosidad podría estar relacionada con la precipitación del HAP en superficie, provocando las variaciones registradas, especialmente si el cambio en el color se ha producido en parecida magnitud tanto en las muestras de la solución A como en las de la B, por lo que los cambios no se asociarían al deterioro de la roca sino a la presencia o no del consolidante como en el caso de TA.

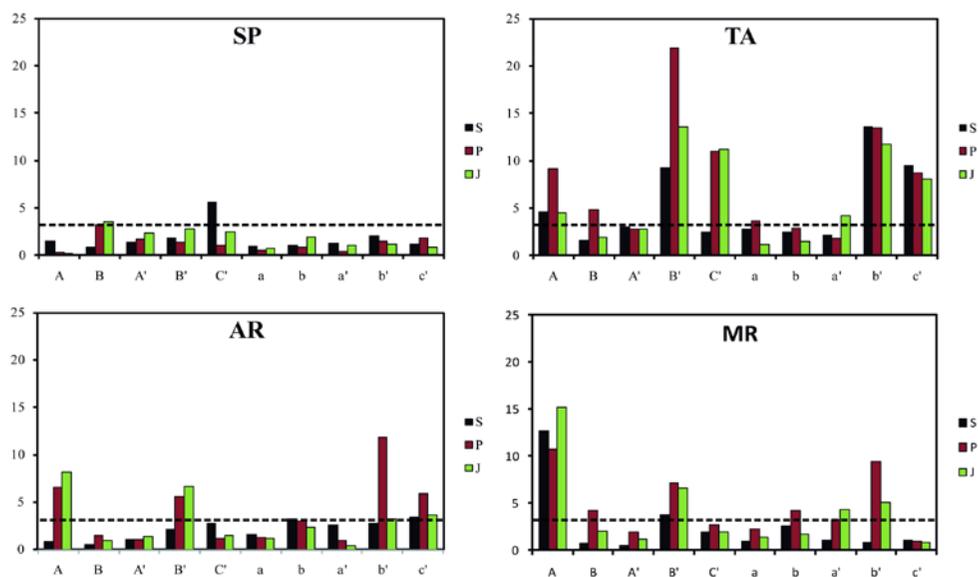


Figura VII-11. Medidas de la diferencia de color (ΔE^*_{94}) respecto a cada acabado superficial (al corte de sierra - S, apomazado - P y abujardado - J) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) procedentes de la solución A (letras en mayúsculas) y de la B (letras minúsculas) sin HAP (A, B, a y b) y con HAP (A', B', C', a', b' y c'). Leyenda: diferencia entre muestras alteradas con yeso y sanas sin HAP (A/a); diferencia entre las muestras limpias de yeso y sanas sin HAP (B/b); diferencia entre muestras sanas con y sin HAP (A'/a'); diferencia entre muestras alteradas con yeso y sanas con HAP (B'/b'); diferencia entre muestras limpias de yeso y sanas con HAP (C'/c'). La línea discontinua es el límite para $\Delta E^*_{94} = 3$.

Teniendo en cuenta que el cambio de color puede haberse debido al incremento de la rugosidad de la superficie, se ha analizado de nuevo la rugosidad de las probetas mediante VDM. Para ello, sobre la misma área que se seleccionó para analizar las probetas sanas (Intact), se han vuelto a medir los parámetros S_a , S_{ku} y S_z en las probetas alteradas sin la costra de yeso (Altered). La rugosidad ha aumentado en todas las probetas alteradas (Tabla VII-5). Además, si se analizan con más detalle los valores de TA y MR, el valor de la rugosidad (S_a) ha aumentado más, proporcionalmente, respecto al de las sanas para las probetas con HAP (Intact - T). En cambio, los valores de SP y AR se han mantenido similares entre las probetas alteradas y sanas, sin y con tratamiento. Por estos motivos, se puede concluir que la variación en la rugosidad puede haber influido en los cambios de color, especialmente en TA y MR.

Tabla VII-5. Valores medios de la rugosidad de muestras sanas (Intact) y alteradas sin costra de yeso (Altered), sin tratamiento (NT) y tratadas (T) respecto a cada acabado superficial (al corte de sierra - S, apomazado - P y abujardado - J) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: S_a , es el valor promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas dentro de un área definida (en mm); S_{ku} , es el valor de la kurtosis de la superficie; S_z , es la suma del valor de altura máxima de pico y la máxima de valle dentro de un área definida (en mm).

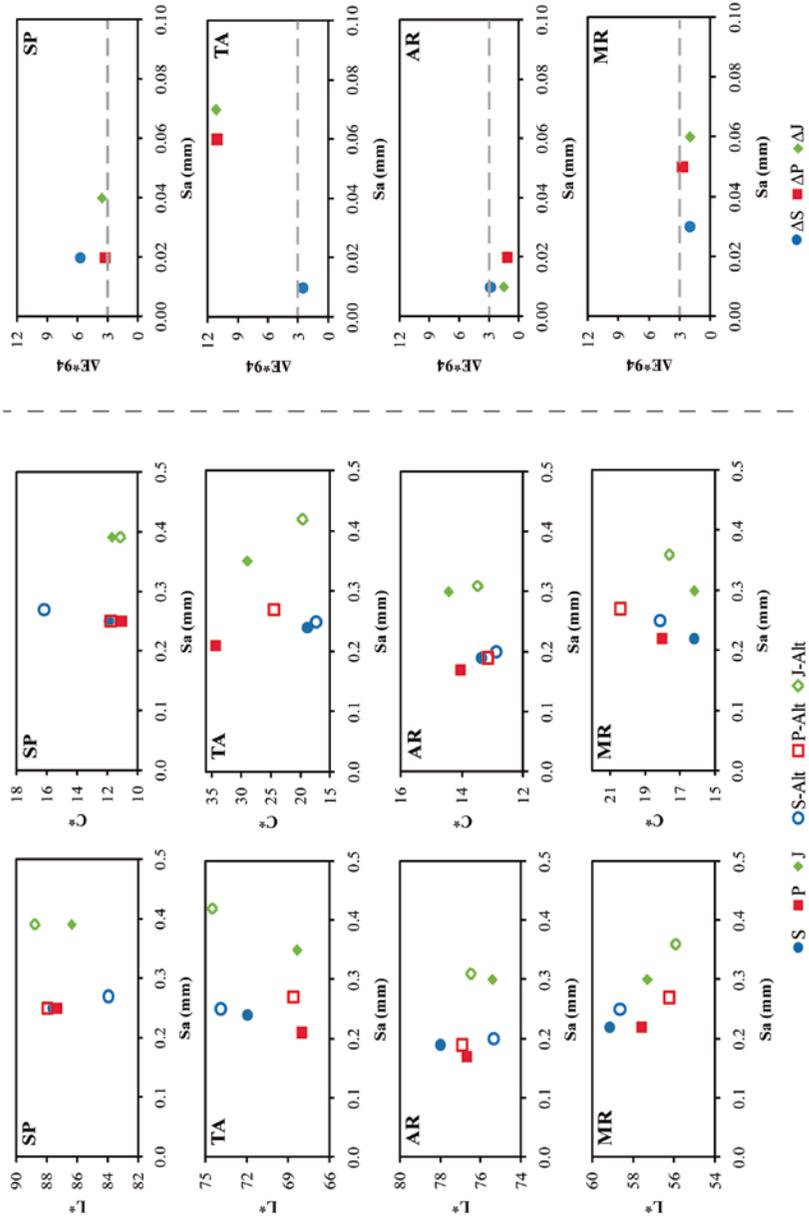
		Rugosidad											
		Intact						Altered					
		NT			T			NT			T		
	S_a	S_{ku}	S_z	S_a	S_{ku}	S_z	S_a	S_{ku}	S_z	S_a	S_{ku}	S_z	
S	P	0,27	3,31	2,6	0,25	3,67	2,80	0,27	3,40	2,54	0,27	3,47	2,79
	J	0,42	5,27	3,24	0,39	4,97	3,05	0,46	3,81	3,76	0,39	5,04	3,16
	S	0,24	1,75	1,08	0,24	2,10	1,40	0,26	1,89	1,14	0,25	1,89	1,57
TA	P	0,22	1,86	1,11	0,21	2,03	1,24	0,24	1,75	1,47	0,27	2,15	1,49
	J	0,38	3,81	2,24	0,35	2,68	2,34	0,39	3,27	2,59	0,42	2,93	2,56
	S	0,18	2,29	0,67	0,19	2,21	0,73	0,20	2,32	0,80	0,20	2,45	0,79
AR	P	0,16	2,32	0,88	0,17	2,26	0,75	0,18	2,57	1,01	0,19	2,61	0,82
	J	0,28	2,39	1,84	0,30	2,36	1,77	0,31	3,08	1,99	0,31	2,87	2,01
	S	0,23	2,44	1,21	0,22	2,38	1,15	0,25	2,53	1,36	0,25	2,42	1,29
MR	P	0,21	2,71	1,17	0,22	2,89	1,19	0,25	2,69	1,31	0,27	2,76	1,37
	J	0,30	2,39	1,79	0,30	2,56	1,83	0,38	2,50	2,01	0,36	2,69	1,99

Otra de las comparativas que se han realizado para evidenciar si la variación de la rugosidad tiene o no un peso importante en el cambio de color, ha sido relacionar los valores de rugosidad (S_a) con los de luminosidad (L^*) y croma (C^*) así como la diferencia de rugosidad (ΔS_a) con la diferencia de color (ΔE^*_{94}) de las probetas consolidadas y alteradas sin costra de yeso (símbolos vacíos) y sanas consolidadas (símbolos rellenos) (fig. VII-12).

En las gráficas que comprenden los valores de L^* , TA es el único litotipo con una clara relación directa entre el aumento de la rugosidad y la luminosidad, mientras que MR ha tenido un comportamiento inverso. SP y AR han presentado un comportamiento no tan evidente como en las otras dos rocas. Respecto a los valores de C^* , una vez más, y como ocurrió en las muestras sin tratamiento, todos los litotipos muestran un comportamiento inverso al de L^* .

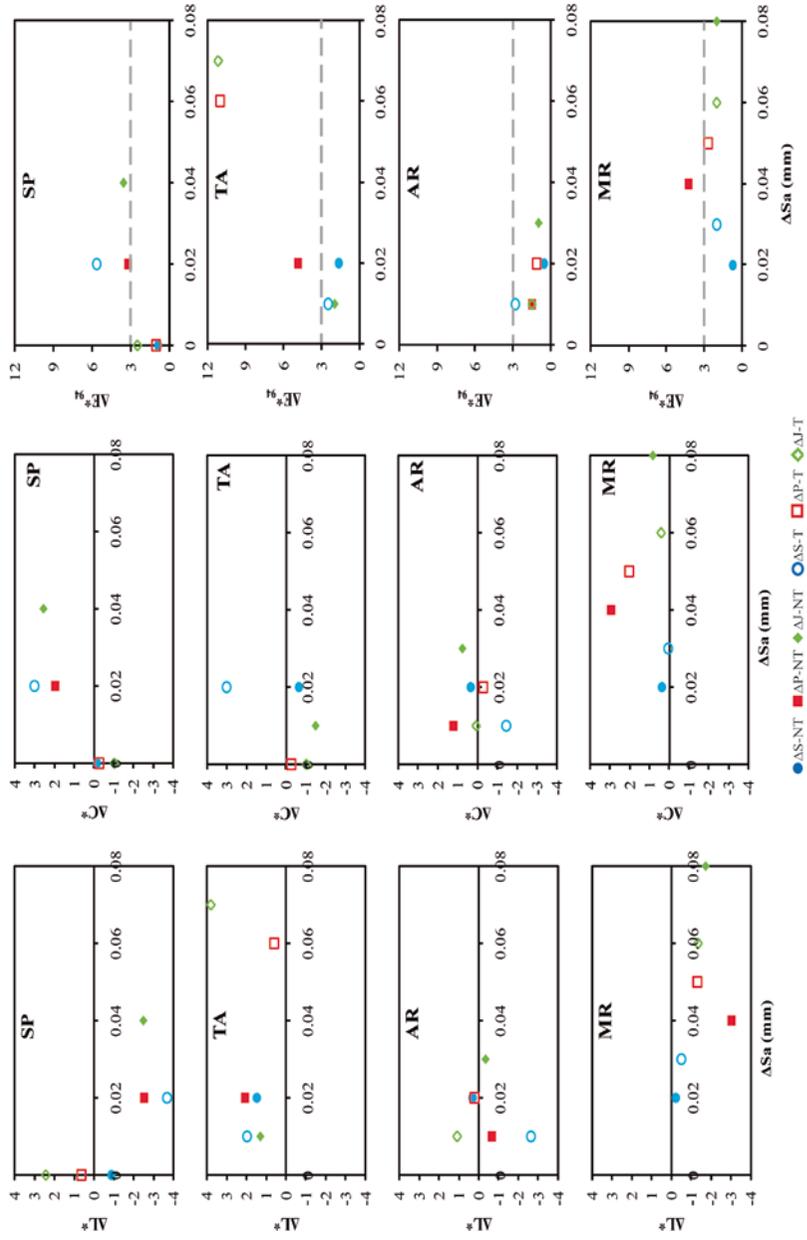
En la última columna de la figura VII-12, la que compara los valores de la diferencia de rugosidad y del color, para las muestras tratadas con HAP, se observan diferencias respecto a las no tratadas. Estas últimas mostraron un cambio de color debido a la aparición de fases cromóforas más que a la rugosidad. En las consolidadas parece existir una influencia de la rugosidad en el cambio de color, como son los casos de MR y especialmente de TA. Sin embargo, estos cambios no están ligados únicamente a las variaciones de L^* sino también a las de C^* . Por tanto, no se puede descartar la influencia del consolidante además de la rugosidad en el cambio de los parámetros cromáticos por la acción del SO_2 . La disminución de los valores de L^* después de ser alteradas, podría ser también debido a procesos de ennegrecimiento por la presencia de materia orgánica.

Figura VII-12. Valores de la luminosidad (L^*) y del croma (C^*) frente a la rugosidad (S_a , en mm) de muestras consolidadas con HAP sanas (símbolos rellenos, S, P y J) y alteradas (símbolos vacíos, S-Alt, P-Alt y J-Alt) en base a los distintos acabados superficiales (S, al corte de sierra; P, apomazado; J, abujardado) de la Calcarenta de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). En la tercera columna se ha representado la relación entre la variación de color (ΔE^*_{94}) y la variación de rugosidad (ΔS_a) también entre muestras consolidadas sanas y alteradas en función de los distintos acabados superficiales (ΔS , ΔP y ΔJ). La línea discontinua en estos gráficos representa el límite de $\Delta E^*_{94} = 3$.



Finalmente, en la figura VII-13 se ha representado la diferencia del valor de luminosidad (ΔL^*), del croma (ΔC^*) así como la variación del color (ΔE^*_{94}) respecto a la rugosidad (ΔS_a) de las muestras sanas teniendo en cuenta si habían sido o no tratadas con HAP y el acabado superficial que tenían. El valor de ΔL^* de las muestras sin tratamiento de SP decrece con el aumento de la rugosidad. En el caso de AR y MR, el acabado P presenta una mayor diferencia negativa de ΔL^* . En TA, para los tres acabados se ha registrado un aumento de ΔL^* . Respecto al croma (ΔC^*) de las muestras sin HAP se observa una cuasi perfecta relación inversa respecto a ΔL^* en todos los litotipos. Al igual que se concluyó en el apartado precedente, el cambio de color se debe más a la presencia de fases cromóforas que a la variación de la rugosidad al no encontrar una clara relación entre la variación de la rugosidad y el cambio de color, al menos para probetas sin HAP. Por otra parte, en las muestras tratadas con HAP (T), la relación respecto a ΔL^* se hace más compleja, y solo en MR, la única variedad que no es una roca carbonatada, se detecta una relación más clara entre la variación de la rugosidad y la disminución de ΔL^* , es decir, las muestras alteradas son mucho menos luminosas que las sanas. En cuanto a ΔC^* el comportamiento es aún más irregular y no se observa ningún patrón que permita asociarlo con los cambios en la rugosidad, excepto en MR que ha mostrado un comportamiento muy similar entre las muestras sin y con tratamiento. De nuevo, este comportamiento, hace pensar en que los cambios de color se asocian más a la mineralogía de la roca que al acabado superficial. De todas formas, los cambios ocurridos se encuentran casi siempre por debajo del límite de 3 unidades por lo que pasan desapercibidos a simple vista.

Figura VII-13. Diferencia de los valores de luminosidad (ΔL^*) y del croma (ΔC^*) frente a la rugosidad (ΔS_{ar} , en mm) de muestras alteradas sin yeso y sanas sin HAP (símbolos rellenos, ΔS_{-NT} , ΔP_{-NT} y ΔJ_{-NT}) y con HAP (símbolos vacíos, ΔS_{-T} , ΔP_{-T} y ΔJ_{-T}) con los distintos acabados superficiales (S, al corte de tierra; P, apomazado; J, abujardado) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). En la tercera columna se representa la relación entre la variación de color (ΔE^*_{94}) y la variación de rugosidad (ΔS_{ar} , en mm) también entre muestras alteradas sin yeso y sanas sin HAP y con HAP en función de los distintos acabados superficiales. La línea discontinua en este gráfico representa el límite de $\Delta E^*_{94} = 3$.



Cambios en el sistema poroso por acción del SO_2

Para evaluar los cambios ocurridos en el sistema poroso de las muestras deterioradas y posteriormente lavadas para eliminar la costra de yeso, se les volvió a determinar la permeabilidad al vapor de agua (figuras VII-14 y VII-15).

En función del tipo de solución (fig. VII-14), en general la solución A ha sido más agresiva que la B. La tendencia en la relación de permeabilidad y el litotipo se mantiene de igual forma que en las probetas estudiadas en el capítulo anterior. En efecto, las barras de color negro (A y B) se corresponden a los datos presentados en el capítulo anterior mientras que los nuevos datos se han indicado con las barras de color rojo (A' y B'). Las probetas con HAP de la solución A han sido más permeables que las equivalentes de la solución B. La solución A, al ser más agresiva, modificó más el sistema poroso, generando un aumento de la permeabilidad. MR no se ha comportado de igual forma que los litotipos carbonatados, y la permeabilidad de estas muestras tratadas con HAP ha sido menor que en las no tratadas. Lo mismo ocurrió en muestras sanas sin y con tratamiento. Esto indica que el tratamiento en sí es efectivo ya que no se modifica significativamente por el ataque de SO_2 , mientras que la variación de permeabilidad observada en SP, TA y AR se debe fundamentalmente al ataque de la calcita y no a la parte consolidada.

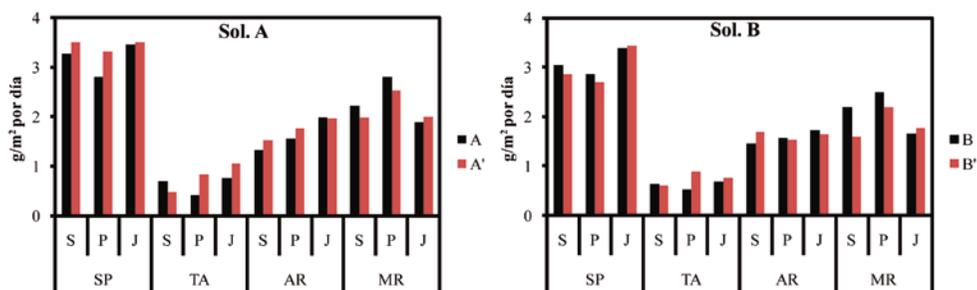


Figura VII-14. Valores de permeabilidad al vapor de agua (K_v , en g/m^2 por día) de la solución A y de la solución B respecto a cada acabado superficial (al corte de sierra - S, apomazado - P y abujardado - J) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: A y B, muestras alteradas limpias de yeso sin HAP de la solución A y B, respectivamente; A' y B', muestras alteradas limpias de yeso con HAP de la solución A y B, respectivamente.

En la figura VII-15, donde los valores de permeabilidad están agrupados por litotipo, se observa cómo en SP, TA y AR el acabado J es el más permeable mientras que en MR ha sido el acabado P. No se ha podido establecer ninguna relación que permita aclarar este comportamiento. Finalmente, los valores de K_V en función del acabado no muestran una tendencia unívoca en todos los materiales sino que cada uno tiene un comportamiento distinto, lo que indica que la permeabilidad depende fundamentalmente de la textura y fábrica de cada roca y posiblemente, de forma secundaria del acabado superficial.

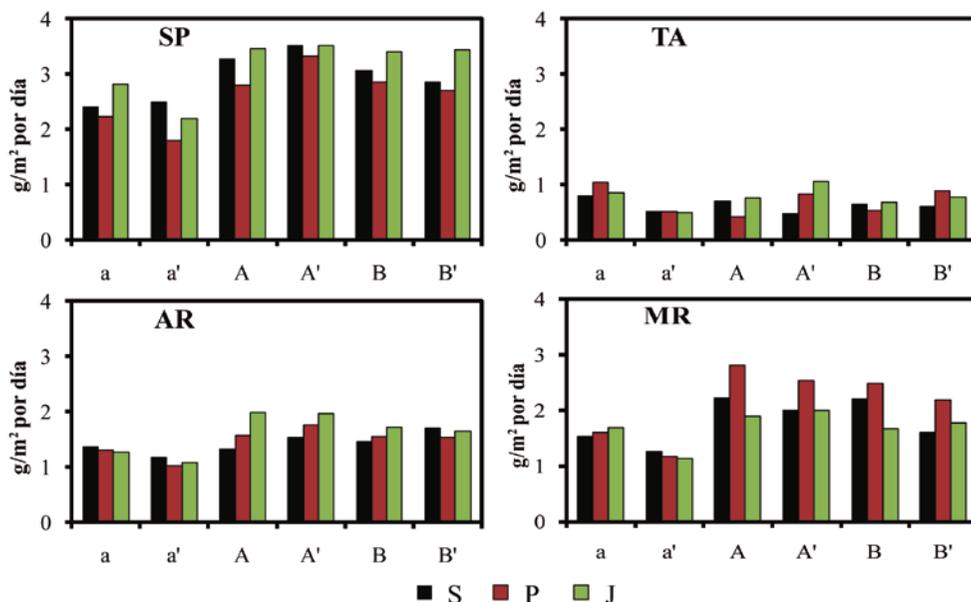


Figura VIII-15. Valores de permeabilidad al vapor de agua (K_V , en g/m^2 por día) respecto a cada acabado superficial (al corte de sierra - S, apomazado - P y abujardado - J) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Leyenda: a, muestra sana sin HAP; a', muestra sana con HAP; A y A', muestras alteradas sin yeso de la solución A sin y con HAP, respectivamente; B y B', muestras sin yeso después de la solución B sin y con HAP, respectivamente.

Efectividad de la consolidación después del deterioro por el ataque de SO₂

Los datos del ensayo de drilling (R_D) para las muestras alteradas sin yeso se muestran en la Tabla VII-6 (columnas "Sol. A" y "Sol. B") y en la figura VII-16 ("Sol. A" y "Sol. B"). En términos generales, los valores de R_D de las muestras con HAP son mayores respecto a las muestras no tratadas, independientemente de la solución en la que se hayan dispuesto. No obstante, algunas muestras tratadas han presentado valores inferiores frente a las no tratadas debido a una pérdida de material en los dos últimos milímetros por la presión del taladrado. Por este motivo, se ha recalculado el valor de resistencia al drilling para los ocho primeros milímetros (R_D (0 - 8 mm), Tabla VII-6) y, tras corregir los datos, los valores de R_D de las probetas tratadas son iguales o superiores a los de las probetas no tratadas. Este aumento, tanto en las probetas sanas como en las alteradas con tratamiento, indica que aun a pesar de sufrir daños, la actuación del consolidante ha sido positiva, al incrementar la resistencia así como minimizar en parte del deterioro de las muestras. Más concretamente, en SP y AR los valores de las probetas sin y con tratamiento son bastante similares y existe poca diferencia entre ellos, no siendo así en TA y MR, donde la diferencia es más alta. En estas dos variedades además de la acción de consolidación inducida por el HAP, hay que tener presente las diferencias texturales, ya sea por la presencia de poros o de matriz arcillosa y/o cemento.

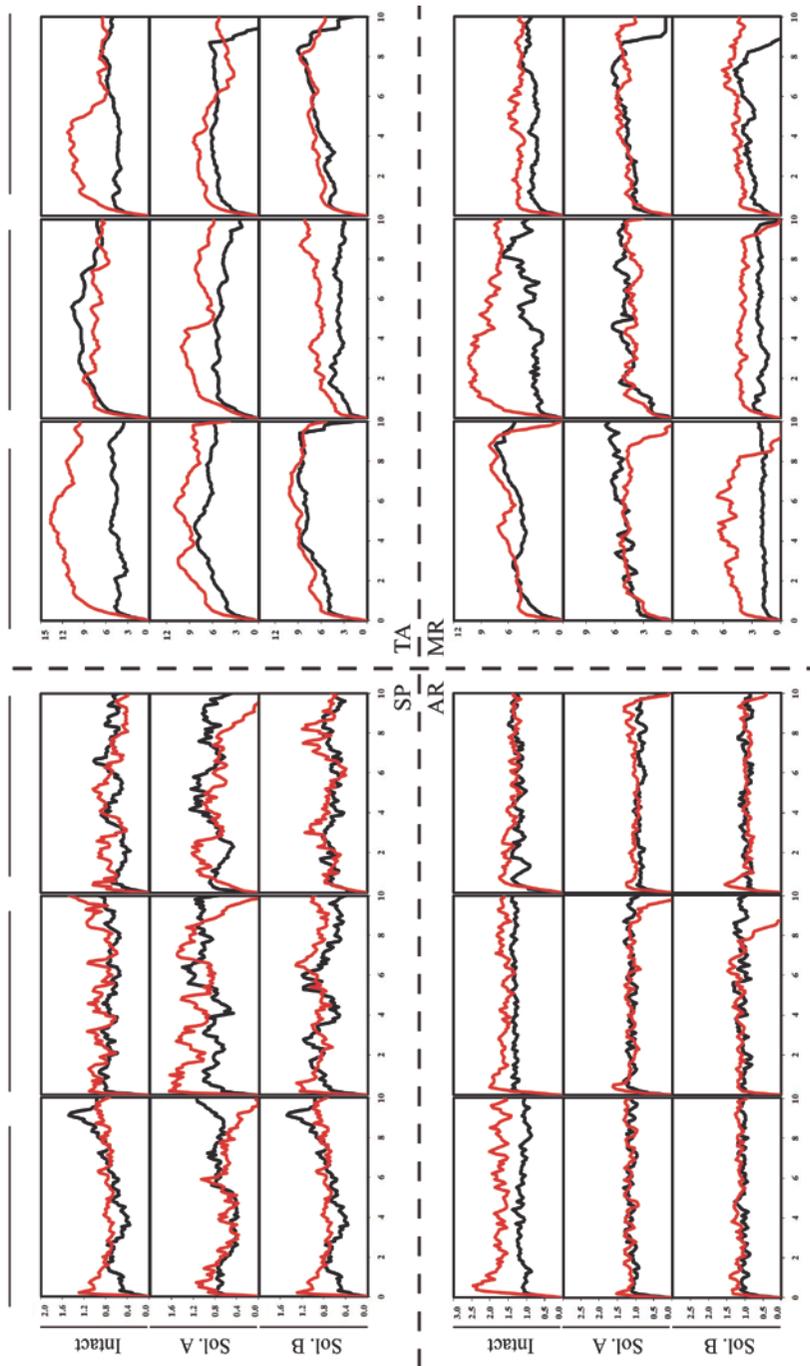
Tabla VIII-6. Valores medios de resistencia al drilling (R_D , en N/mm) de muestras sanas no tratadas (NT) y tratadas (T) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función de los acabados superficiales al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J) y de las soluciones A (Sol. A) y B (Sol. B). Leyenda: R_D (0 - 8 mm), perfil de resistencia corregido entre 0 y 8 mm. La desviación típica se expresa entre paréntesis.

		R_D (0 - 8 mm)											
		Sanas				Sol. A				Sol. B			
		NT		T		NT		T		NT	T		
SP	S	0,8	(0,2)	1,1	(0,3)	0,6	(0,2)	0,7	(0,2)	0,6	(0,2)	0,8	(0,2)
	P	0,7	(0,1)	0,9	(0,2)	0,3	(0,2)	1,2	(0,3)	0,8	(0,2)	0,9	(0,2)
	J	0,6	(0,2)	0,7	(0,2)	0,8	(0,2)	0,8	(0,2)	0,6	(0,1)	0,7	(0,2)
TA	S	4,4	(0,9)	11,0	(2,0)	6,6	(1,7)	7,0	(2,1)	7,4	(1,3)	8,6	(2,0)
	P	8,5	(1,9)	7,3	(1,3)	5,1	(1,1)	7,9	(2,0)	6,3	(1,4)	7,0	(1,7)
	J	4,7	(0,9)	8,3	(2,3)	5,6	(1,0)	6,5	(1,9)	5,8	(1,4)	7,2	(1,6)
AR	S	1,1	(0,2)	1,7	(0,3)	1,1	(0,2)	1,2	(0,2)	1,0	(0,2)	1,1	(0,2)
	P	1,3	(0,2)	1,6	(0,3)	1,1	(0,2)	1,1	(0,2)	1,0	(0,2)	1,1	(0,2)
	J	1,2	(0,2)	1,4	(0,3)	0,9	(0,1)	1,0	(0,2)	0,9	(0,1)	0,9	(0,2)
MR	S	3,1	(0,6)	5,1	(1,0)	4,7	(1,0)	5,0	(1,2)	1,9	(0,3)	5,3	(1,1)
	P	3,4	(0,9)	8,4	(1,8)	4,7	(1,3)	4,2	(0,9)	2,2	(0,4)	4,2	(1,3)
	J	3,2	(0,7)	4,9	(0,8)	5,0	(1,1)	5,0	(1,0)	3,5	(0,9)	4,8	(0,9)

Las muestras no consolidadas y consolidadas de AR presentan perfiles de resistencia muy similares independientemente del acabado y de la solución ácida utilizada (figura VII-16). Asimismo, la disminución global de resistencia que se registra se debe fundamentalmente a la pérdida de material en la cara opuesta a la que contiene el acabado superficial. En SP se ha observado de nuevo la variación cíclica de resistencia (descrita en el apartado de resistencia al drilling en muestras sanas y consolidadas en este mismo capítulo) así como la ligera disminución de la resistencia hacia la cara opuesta. El comportamiento de las muestras de TA y MR parece algo más errático y se debe fundamentalmente a la textura de estas rocas. En TA la influencia del consolidante ha ocurrido en los primeros milímetros, pero las mayores diferencias se han encontrado en función de la presencia o ausencia de poros. En MR las variaciones se deben a la presencia de cemento y matriz arcillosa, creando zonas más o menos resistentes.

Por último, se puede indicar que la variación registrada en el coeficiente K_V entre las probetas sanas y alteradas, puede estar relacionada con la pérdida de resistencia registrada en la parte media e inferior de las probetas respecto a la superior (cara que contiene el acabado superficial y más consolidada).

Figura VII-16. Diagramas de resistencia al drilling de muestras sanas (Intact), de la solución A (Sol. A) y de la solución B (Sol. B) no tratadas (línea negra) y tratadas (línea roja) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR) en función de los acabados al corte de sierra (S), apomazado (P) y abujardado (J)



VII.3.d. Deterioro por la cristalización de sales

Se han analizado probetas previamente alteradas mediante la cristalización de sales, para, posteriormente a la consolidación, volver a efectuar el ensayo de envejecimiento y evaluar la efectividad del consolidante.

Registro de la variación de peso debido al deterioro por la cristalización de sales

En la figura VII-17 se muestra la variación de peso de las muestras por la acción de la cristalización de las sales. Se han señalado dos zonas separadas mediante una línea discontinua, donde NT indica la pérdida de peso antes de aplicar el consolidante y T que muestra la pérdida de peso de las probetas consolidadas. Asimismo, el valor que se indica en este ciclo se corresponde con el peso de las probetas consolidadas y que se ha tomado como inicio de la segunda parte del ensayo. El comportamiento de los materiales ha sido similar al analizado en el capítulo VI “Deterioro”, con la salvedad de que esta vez el deterioro resultó ser ligeramente más acusado debido a la heterogeneidad de las rocas. En efecto, las muestras de AR y MR presentaban una mayor cantidad de material de tamaño muy fino debido al daño sufrido respecto a las otras muestras ensayadas previamente, mientras que SP sufre el mismo grado de deterioro por la pérdida de cohesión de los clastos y TA, de nuevo, no ha presentado ninguna variación de peso. De todas formas, se puede observar la misma tendencia que la observada en el capítulo anterior: AR es la que más deterioro sufre, seguida de SP y en menor medida MR; mientras que TA no ha variado el peso. En este ensayo, AR sufrió una importante pérdida de material por descamación mientras que SP y MR por arenización (Vergès-Belmin, 2008). Al aplicar el consolidante, SP y MR no modifican su peso, mientras que AR pierde algo de material. En este caso, la pérdida se debió fundamentalmente a que algunos fragmentos de material estaban sueltos pero adheridos por la propia sal. En los ciclos con las probetas ya consolidadas, SP y MR mantuvieron un peso más o menos constante durante los 3 ó 4 primeros ciclos mientras que AR continuó degradándose. Para SP y MR es evidente que al no estar tan alteradas como AR, el consolidante tuvo el deterioro durante estos ciclos y lo ralentizó en los sucesivos. Por otra parte, el consolidante no tuvo efectividad en las muestras de AR, ya que las escamas siguieron desprendiéndose hasta el ciclo 21, momento a partir del cual las probetas no siguieron alterándose de una forma tan marcada. Por tanto, la importante pérdida de material en los primeros ciclos de esta

segunda parte se debió a problemas heredados en la primera parte de ensayo. En general, el consolidante no fue capaz de frenar totalmente el deterioro que sufrían las variedades de SP y MR y, en especial AR, pero sí que lo ralentizó. Por último, las muestras de TA han presentado un comportamiento ideal, ya que no han presentado ningún daño visible en ninguna de las dos partes del ensayo de envejecimiento. En este caso, es difícil comprobar si el consolidante ha tenido algún efecto para esta roca aunque se puede afirmar una vez más, la alta durabilidad de esta roca frente al deterioro por cristalización de sales.

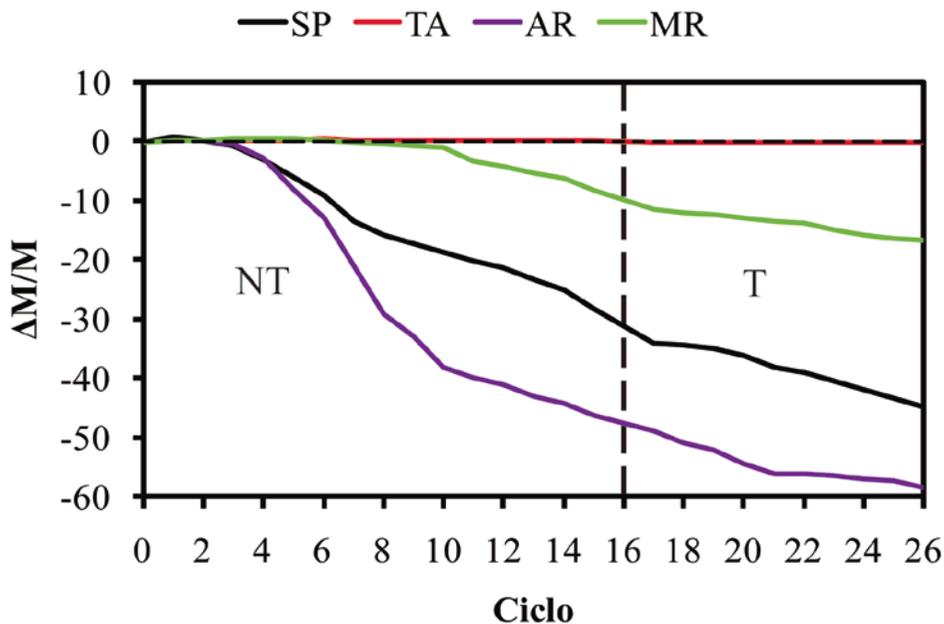


Figura VII-17. Variación de peso ($\Delta M/M$) registrada en el ensayo de resistencia a la cristalización de sales sin HAP (NT, 15 ciclos) y con HAP (T, 10 ciclos) de las muestras de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

Medición de ultrasonidos. Cambios en la compacidad de la roca

Otro ensayo llevado a cabo para evaluar la efectividad del consolidante HAP fue la medición de la velocidad de propagación de las ondas P mediante ultrasonidos (figura VII-18). Los valores de V_p de las muestras sanas (I), son prácticamente idénticos a los de las muestras estudiadas en el capítulo IV. Tras el ensayo de cristalización de sales se ha registrado una disminución del valor de V_p , incluso en TA aunque a simple vista no se observaran defectos. La mayor diferencia se encontró un día después de aplicar el consolidante (1D-HAP): en TA, AR y MR el valor de la velocidad bajó, mientras que en SP aumentó levemente. A los tres días (3D-HAP), la velocidad aumentó en todas las muestras excepto SP. Y a los 8 días (8D-HAP) los valores de las cuatro variedades eran ligeramente superiores y muy próximos a los obtenidos con las probetas alteradas y con la sal retenida. Estos resultados confirman que en un día el proceso de consolidación no es efectivo y la disminución en la propagación de ultrasonidos se ha podido deber al lavado de la sal, dejando una mayor cantidad de espacios vacíos. Por el contrario, como el efecto conseguido tras 3 y 8 días es prácticamente el mismo, permite indicar que el tratamiento es efectivo en poco tiempo y son suficientes 3 días para alcanzar la máxima eficacia del producto. Tras volver a exponer las muestras al deterioro por sales durante 10 ciclos, la pérdida solo se debió a la descohesión de fragmentos y granos muy superficiales por lo que realmente no se produjo ningún cambio en el interior de las probetas. Este comportamiento indica una buena actuación del consolidante en profundidad, al evitar y/o minimizar la pérdida de material y el deterioro, especialmente en AR. De hecho, los valores de V_p son prácticamente idénticos que los obtenidos a los 8 días de tratamiento.

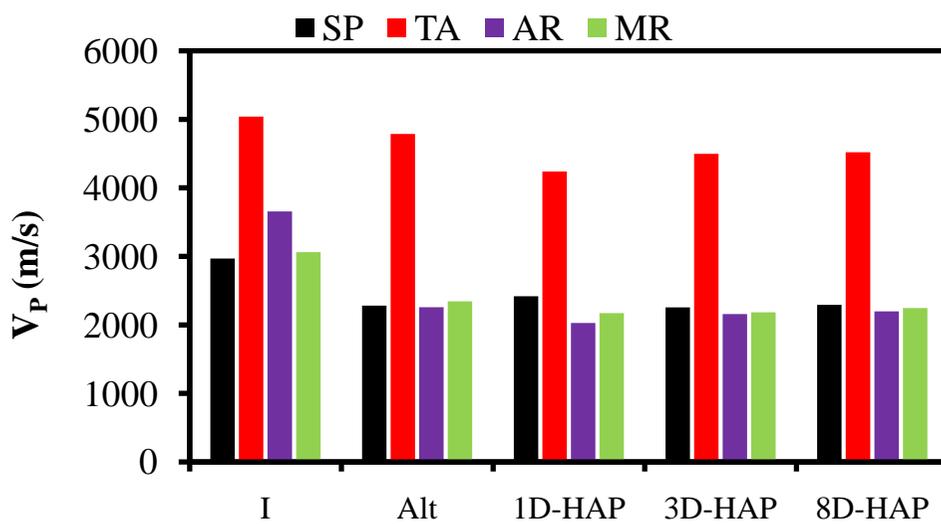
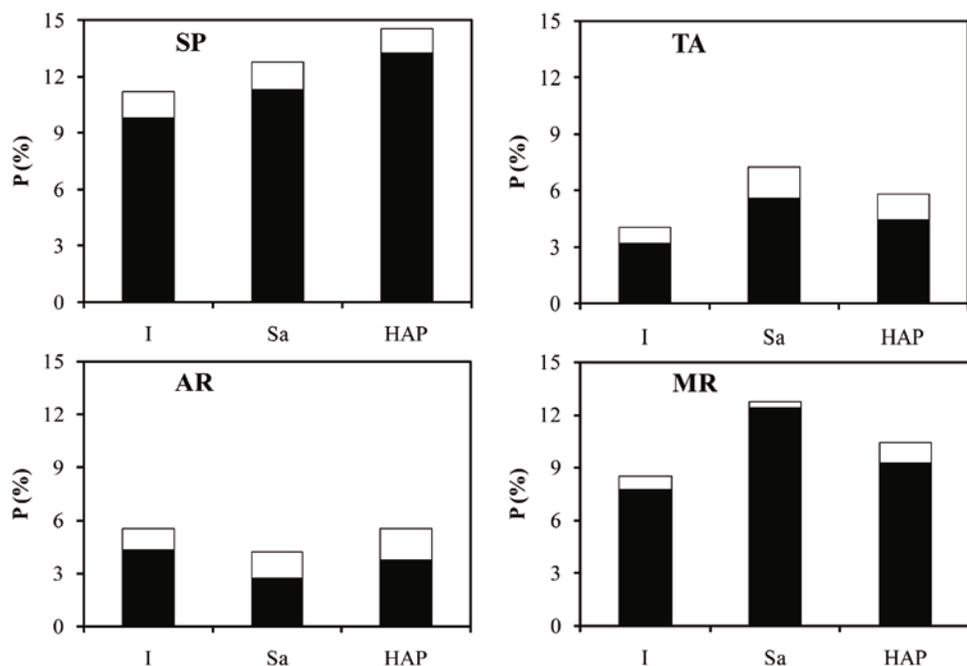


Figura VII-18. Variación de de las ondas P (V_p , en m/s) registradas en el ensayo de resistencia a la cristalización de sales para muestras sanas (I), alteradas tras 15 ciclos con la sal aún retenida(Alt), alteradas expuestas a uno, tres y ocho días en DAP (1D-HAP, 3D-HAP y 8D-HAP, respectivamente) y alteradas consolidadas con HAP después de 10 ciclos (Alt+HAP) de la Calcarenita de Santa Pudía (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

Medida de la porosidad. Porosidad total, abierta y cerrada

El análisis mediante microtomografía de rayos X (μ CT) ha permitido obtener los valores de la porosidad total, abierta y cerrada de muestras sanas (I), alteradas con la sal en su interior (Sa) y muestras sin sal pero consolidadas con HAP (HAP). En la figura VII-19 se han indicado los tres valores de porosidad para cada litotipo. El rango de tamaño de poro que se ha analizado ha variado entre 4 μ m y 1 mm. Esto justifica por qué los valores de porosidad obtenidos mediante esta técnica no sean similares a los de MIP. Mediante esta técnica se puede ver que SP es la variedad con mayor porosidad, seguida de MR, AR y TA. Cada litotipo se ha comportado de forma diferente frente a la cristalización de sales en función de su sistema poroso. Así pues, las variedades de SP y MR, y en menor medida TA, experimentan un aumento de la porosidad total al deteriorarse. En el capítulo VI se justificaba este incremento con el aumento del espaciado interclástico, a partir del cual se produce el deterioro por arenización en SP y MR y la aparición de fisuras en TA. AR, al ser la roca que mayor cantidad de sal retiene, provoca que la porosidad disminuya (valor de Sa, fig. VII-19). En el caso de las muestras tratadas con HAP, se han observado dos comportamientos diferentes: el primero comprende a SP y AR que registran un aumento de la porosidad respecto a las alteradas mientras que en TA y MR disminuye. Este comportamiento en SP se debe a que aun a pesar de ocurrir la consolidación, el proceso de deterioro genera una importante descohesión de los clastos que es más importante que el relleno por el consolidante. En AR el valor de porosidad de las muestras tratadas con HAP y las sanas es prácticamente el mismo; este hecho se explica con el importante deterioro por descamación que sufrió esta roca y que tras aplicar el HAP, este actuó sobre la parte más íntegra de las probetas y no sobre las escamas que acabaron perdiéndose. Finalmente, en TA y MR el descenso de porosidad de las muestras tratadas respecto a las alteradas refleja que el consolidante ha rellenado parcialmente el sistema poroso, reduciendo así el porcentaje de porosidad.

Respecto a la porosidad cerrada (porción blanca, fig. VII-19), al final del ensayo de sales se observa que ha aumentado respecto a las muestras sanas, lo que indicaría que parte de la porosidad original y/o generada a partir del deterioro por la cristalización de la sal, ha sido rellenada por el consolidante, excepto en SP que ha permanecido prácticamente sin variar.



		I	Sa	HAP
SP	P _O	9.8	11.3	13.3
	P _C	1.4	1.5	1.3
		11.2	12.8	14.6
		I	Sa	HAP
AR	P _O	4.4	2.7	3.7
	P _C	1.2	1.5	1.8
		5.6	4.2	5.5

		I	Sa	HAP
TA	P _O	3.1	5.6	4.5
	P _C	0.9	1.6	1.3
		4.0	7.2	5.8
		I	Sa	HAP
MR	P _O	7.7	12.4	9.3
	P _C	0.8	0.3	1.1
		8.5	12.7	10.4

Figura VII-19. Variación de la porosidad total, abierta (P_O y barra de color negro) y cerrada (P_C y barra de color blanco) de las muestras sanas (I), alteradas con sal (Sa) y limpias de sal con consolidante (HAP) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR).

Distribución porométrica. Medidas del parámetro "diámetro equivalente"

A partir del análisis de imagen de los cortes tomográficos realizados en las probetas mediante el software "morpho+", se ha obtenido el parámetro "diámetro equivalente" que permite comparar la evolución de la distribución porométrica de las muestras sanas, expuestas al deterioro y consolidadas. En la figura VII-20 se representa el valor de porosidad para cada rango determinado respecto al 100%, es decir, se expresa la porosidad relativa (columna izquierda), y el valor real de cada rango respecto a la porosidad obtenida para cada muestra (columna derecha). En general, las muestras sanas (barras y curvas negras) tienen una mayor distribución en los rangos de mayor tamaño. Dependiendo de cada litotipo, en SP y TA hay una mayor abundancia de poros mayores de 200 μm , mientras que en AR y MR predominan los poros de tamaños comprendidos entre 150 y 400 μm . Cuando se analizan los valores de las muestras alteradas aun con la sal retenida (barras y curvas rojas), se observa claramente como la sal rellena gran parte de los poros de mayor tamaño. Finalmente, en las muestras tratadas con HAP y limpias de sal (barras y curvas verdes) el proceso de consolidación disminuye el porcentaje de poros de tamaño menor de 250 μm , ya que tras ser lavadas las muestras consolidadas, estas mantienen aproximadamente la misma distribución en el rango mencionado pero con menor porcentaje, lo que indicaría que esta porosidad se cierra, al menos parcialmente. Al retirar la sal, en las muestras de SP, TA y AR se observa la aparición de una familia de poros de mayor tamaño, en torno a 700, a 600 y a 450 μm , respectivamente. La aparición de esta familia de poros se puede deber a que la sal ha cubierto poros de mayor tamaño o incluso fisuras y que al retirar la sal, esta nueva porosidad se registra como una nueva familia. En el caso de MR, la evolución que ha sufrido el sistema poroso refleja perfectamente los valores de porosidad que se comentaron en el apartado anterior (*Medida de la porosidad. Porosidad total, abierta y cerrada*) con el relleno de los poros de mayor tamaño por la sal, la pérdida de material interclástico y el posterior relleno del consolidante.

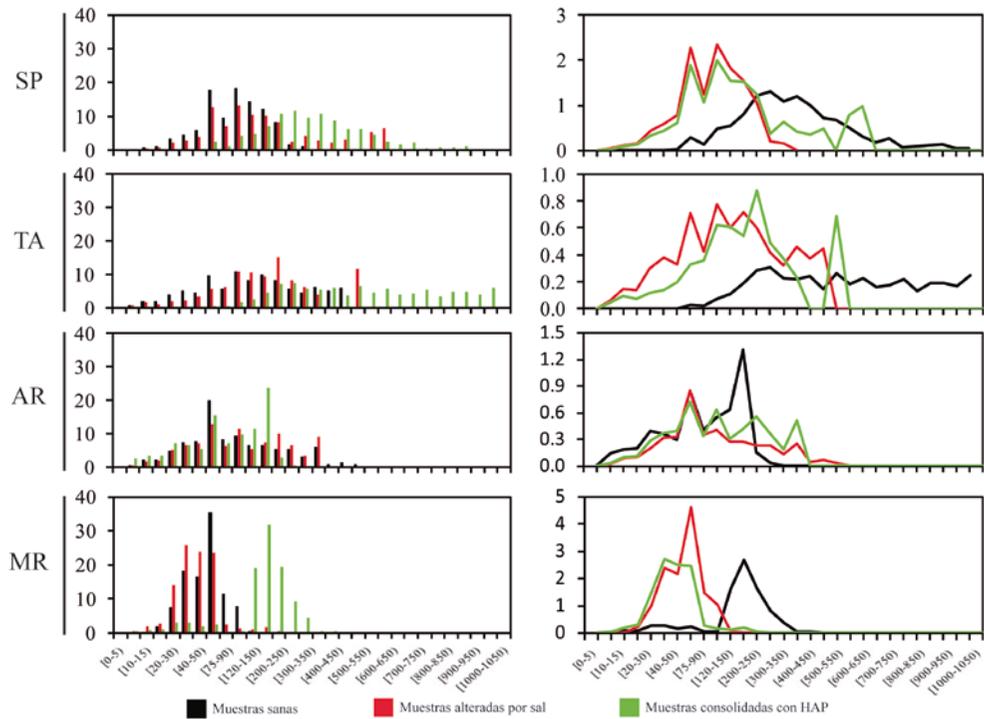


Figura VII-20. Distribución pométrica de las muestras sanas (barras y curvas negras), alteradas con la sal retenida (barras y curvas rojas) y limpias de sal y consolidadas con HAP (barras y curvas verdes) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). El eje de ordenadas representa los intervalos de tamaño del radio de poro (μm) y el eje de abscisas el porcentaje de porosidad relativa (gráficas de la izquierda) y real (gráficas de la derecha) obtenida mediante μCT .

Cambios texturales a partir del renderizado de cortes en 2D a volúmenes 3D

Se han creado imágenes en 3D a partir de los distintos cortes tomográficos obtenidos y tratados previamente con el software "morpho+". Es a partir de la información recibida tras establecer los umbrales y segmentar dichos cortes que se han creado las imágenes en 3D de las partes de interés de cada litotipo, y que en nuestro caso han sido la matriz y el sistema poroso. Los modelos tridimensionales de las muestras alteradas con sulfato sódico retenido (Sa) y de las muestras con HAP (HAP) se encuentran en las figuras VII-21 y VII-22. La sal no ha sido posible detectarla por tener similar coeficiente de atenuación que la calcita en base al kilovoltaje seleccionado. Sin embargo, las diferencias en la cantidad de poros han permitido localizarla. Además, las diferencias entre las muestras con la sal y muestras tratadas limpias de sal son claramente identificables, especialmente por la aparición y/o aumento del tamaño de las fisuras como en SP y AR (defectos que ya se observaron al ESEM) o el aumento de la proporción de poros pequeños (de color azul claro en las muestras de SP y TA, fig. VII-21) tras lavar las muestras. Se ha comprobado también que en SP y AR la propagación de fisuras ocurre de forma inter- e intraclástica. Respecto al consolidante, no ha sido posible detectar en que lugares ha precipitado debido a su bajo espesor. Por último, en MR se observa una importante diferencia en la textura entre la imagen de la probeta con sal y la consolidada, con los bordes de los clastos más marcados en la primera.

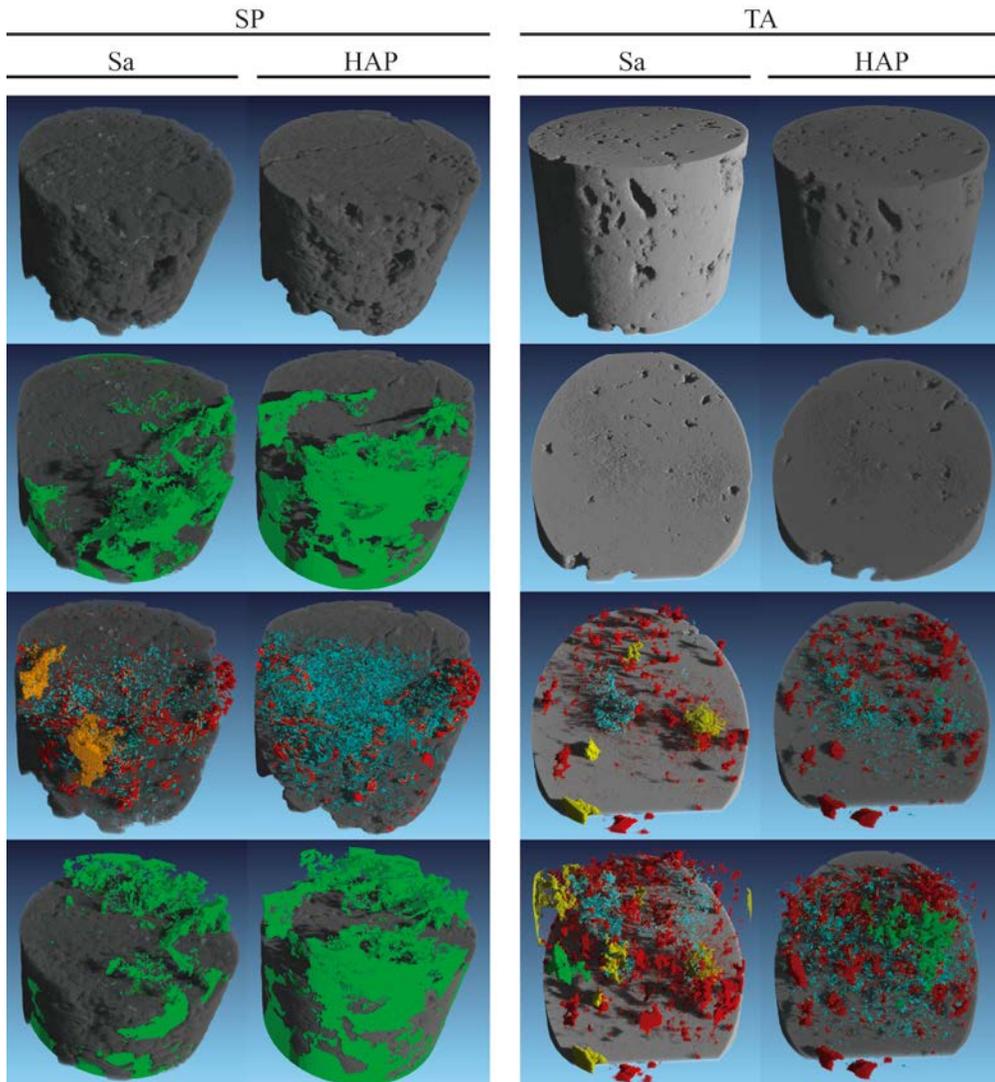


Figura VII-21. Representación en 3D del sistema poroso a partir de cortes obtenidos mediante μ CT de las muestras alteradas con sal (Sa) y alteradas-consolidadas (HAP) de la Calcarenita de Santa Pudia (SP) y del Travertino Amarillo (TA). El diámetro de las probetas es de 1 cm por, aproximadamente, 0,5 cm de alto. Los colores representan a poros de pequeño (azul) y mediano (rojo) tamaño no conectados y a poros de pequeño (amarillo), medianos (naranja) y mayor (verde) tamaño conectados.

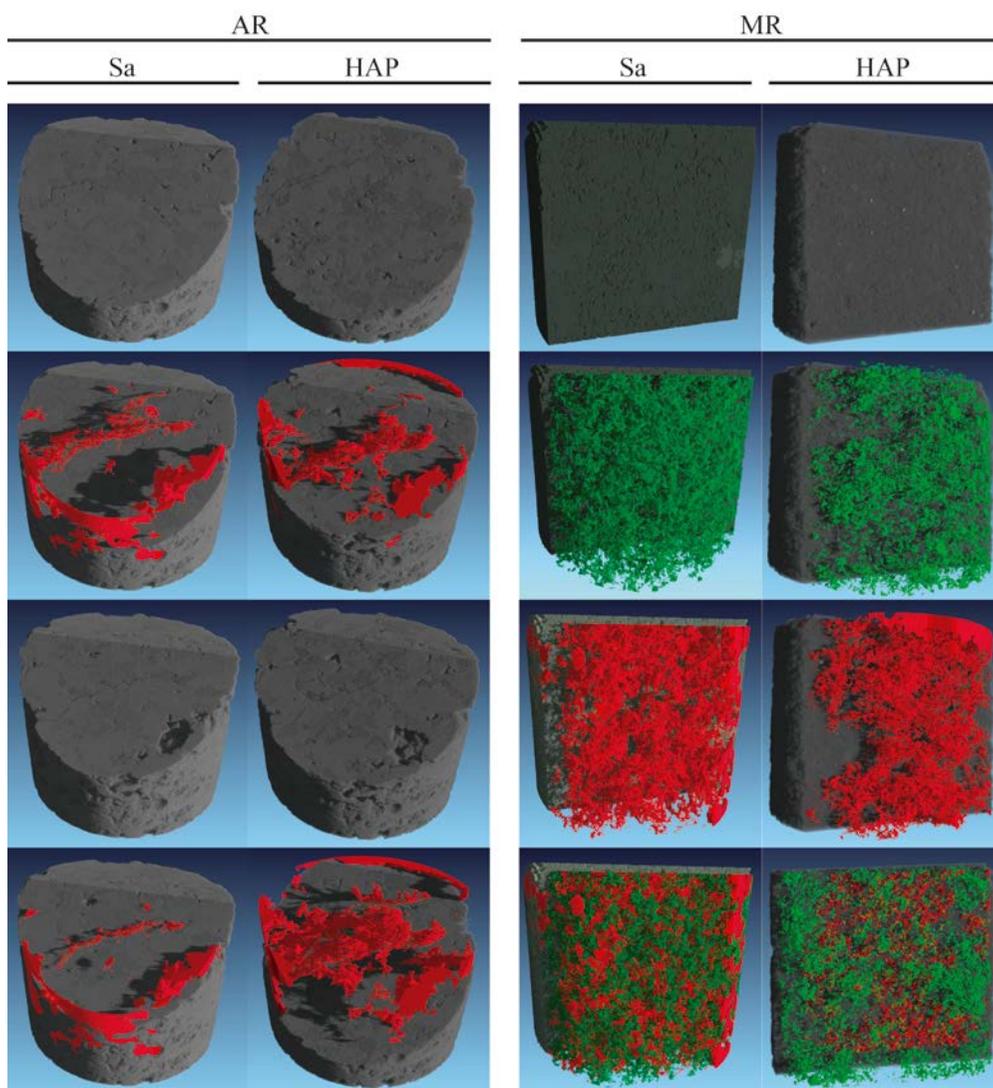


Figura VII-22. Representación en 3D del sistema poroso a partir de cortes obtenidos mediante μ CT de las muestras alteradas con sal (Sa) y alteradas-consolidadas (HAP) de las variedades de la Arenisca Ronda (AR) y de la Molinaza Roja (MR). El diámetro de las probetas es de 1 cm por, aproximadamente, 0,5 cm de alto. En AR el color rojo de la porosidad representa a poros y fisuras de gran tamaño y conectados. En MR, se han representado los poros de menor tamaño (verde) y los de mayor tamaño (rojo) conectados.

VII.4. Comentarios y perspectivas de futuro en el uso del HAP

Los resultados obtenidos sobre este consolidante hace pensar que en algunos casos la concentración de 1M de DAP sea insuficiente y que el proceso de lugar a que la roca siga sufriendo daños o incluso los acentue. Esta consideración surge de las propias condiciones que requiere la reacción, que es tomar Ca^{2+} del medio, es decir de la calcita o del cemento carbonatado causando su disolución. En algunos trabajos recientes (Franzoni et al., 2015) se está empezando a utilizar una concentración mayor, de 3M. Este hecho plantea la posibilidad de añadir calcio a partir de una fuente externa. Por esa razón se han llevado a cabo ensayos sobre cristales de calcita donde se ha evaluado el efecto de un aporte externo de carbonato cálcico en polvo a la solución de DAP, para facilitar el aporte de calcio sin tener que atacar a la calcita. Desafortunadamente, los resultados obtenidos han demostrado que ese aporte extra o no ayudaba en nada debido a que reaccionaba rápidamente con el DAP sin llegar a producir la precipitación de HAP sobre el cristal de calcita o el grado de disolución de la calcita era incluso mayor respecto a las muestras sin aporte externo de calcio. En efecto, cuando se estaban realizando estos ensayos, Naidu y Scherer (2014) demostraron que el aporte externo de calcio no es necesario y puede llegar a ser en algunos casos contraproducente. Asimismo, observaron que sobre cristales puros de calcita, la falta de irregularidades topográficas o defectos, pueden ser los causantes de que el HAP no precipitara en la superficie.

Por los datos obtenidos en esta Tesis se ha llegado a plantear que tal vez este consolidante no es tan efectivo como en un primer momento se pensaba y que además la roca debe contener calcio para que ocurra la reacción. No obstante, ha surgido una nueva idea sobre el uso de este producto al aunar el problema de la fuente de calcio, la eliminación natural de amonio que ocurre durante la reacción y la ineficacia frente a rocas que no contengan calcio. Por ello, cuando se estaban analizando los resultados de las probetas sometidas al envejecimiento por SO_2 ha surgido la idea de que tal vez el propio yeso, que ejerce de agente de deterioro, pueda cambiar su rol y actuar como precursor del hidroxiapatito de triple forma:

- en primer lugar, el yeso puede servir como fuente de calcio. Con ello se evita que la reacción tome el calcio de la calcita o del cemento carbonatado y la roca no sería atacada. Si la reacción ocurre, estamos desestabilizando el yeso y de forma paralela dando lugar a la precipitación de HAP, es decir a la consolidación de la roca.

- Al generar un ión SO_4^{2-} , éste puede reaccionar con el amonio que se libera en la reacción. En este sentido, la formación del sulfato de amonio tiene la ventaja de que es altamente soluble, por lo que si se aplica un correcto tratamiento, este compuesto puede ser eliminado, ocurriendo de forma simultánea un proceso de limpieza del material alterado por yeso.

- Otro punto a tener en cuenta, y quizás uno de los más importantes, es que si se trabaja con un material sin contenido en calcio, requisito necesario para producir HAP, al ser tomado este calcio del yeso, puede consolidarse cualquier roca alterada (por yeso) independientemente de la composición original de esta.

Es evidente que una nueva línea de investigación sobre la aplicabilidad de este consolidante se ha abierto y sobre la cual ya se están llevando a cabo algunos ensayos para evaluar si son factibles y correctas, o no, estas premisas expuestas. Al respecto, se ha comprobado que existe un método similar al descrito, el "método Ferroni-Dini" (Matteini, 1987) que utiliza carbonato de amonio en una primera etapa así como agua de bario en una segunda para completar y mejorar la consolidación.

VII.5. Conclusiones

Se ha seleccionado el fosfato amónico dibásico (DAP) para producir hidroxiapatito (HAP) y actuar como agente consolidante de los cuatro litotipos seleccionados en esta Tesis. Para llevar a cabo la evaluación de la efectividad del consolidante se han realizado tres grupos de ensayos diferentes.

En el primero se ha caracterizado la fase neoformada a partir de la solución con DAP, confirmándose la precipitación de hidroxiapatito en todas las rocas, con la excepción de que en la Molinaza Roja también se ha detectado fosfato octacálcico, uno de los precursores del hidroxiapatito. En base a la mineralogía de esta roca es de suponer la coexistencia de fases intermedias debido a una menor velocidad de reacción para dar lugar a la fase final, el hidroxiapatito. La observación mediante ESEM ha puesto de manifiesto diferencias notables en el hábito del HAP en función del tipo de roca, presentándose como costra especialmente en la Calcarenita de Santa Pudía y en el Travertino Amarillo. Como dato negativo, se han observado procesos de disolución, sobre todo en los cristales de esparita en contacto con la solución. Por último, la espectrofotometría no ha señalado diferencia apreciable a simple vista entre las muestras sin tratamiento y las tratadas.

En el segundo grupo de ensayos se han determinado las propiedades petrofísicas, tales como la velocidad de propagación de las ondas P, las resistencias a compresión, a flexión y al drilling en función de los acabados superficiales. Se han analizado también las variaciones ocurridas en el sistema poroso a través de la permeabilidad al vapor de agua y mediante porosimetría por inyección de mercurio. En general, la precipitación de hidroxiapatito ha favorecido y mejorado el comportamiento mecánico, especialmente cuando se ha analizado desde el punto de vista del acabado superficial. Por el contrario, desde el punto de vista de la resistencia a compresión, las probetas han resultado ser más débiles. El consolidante ha penetrado hasta aproximadamente unos dos milímetros. La adición del consolidante por capilaridad parece más efectiva que por inmersión. También se ha observado que a menor porosidad mayor ha sido la disminución de la resistencia a compresión respecto a las probetas no tratadas, mientras que una menor porosidad ha favorecido que el consolidante actúe con mayor eficacia en la superficie aumentando la resistencia a flexión y, en menor medida, al drilling. Este último ensayo parece haber detectado procesos de difusión del consolidante que ha desarrollado una alternancia de zonas con mayor y menor resistencia. Además, la

consolidación mediante HAP ha generado que la proporción de poros comprendidos entre 0,1 y 1 μm disminuya, lo que implica una ventaja al reducir la cantidad de los poros más susceptibles al deterioro por cristalización de sales.

El último grupo de ensayos ha comprendido los de envejecimiento acelerado por ataque de SO_2 en presencia de humedad y por cristalización de sales.

- Macroscópicamente durante el ensayo de envejecimiento por acción de SO_2 en presencia de humedad no se han observado diferencias entre las muestras sin tratamiento y las tratadas. La variación de peso sufrida al finalizar el ensayo ha indicado que la cantidad de yeso depositada ha sido mayor respecto a las no tratadas pero que tras lavarlas, el daño final sufrido ha sido menor. El acabado superficial apomazado ha sido el que mayor pérdida de peso ha experimentado, especialmente en la Arenisca Ronda y la Molinaza Roja. Las diferencias en el daño sufrido por las muestras entre la solución A (80 ml de ácido sulfuroso por 24 ml de agua desionizada) y la B (24 ml de ácido sulfuroso por 80 ml de agua desionizada), en algunos casos ha sido notable, especialmente en algunas muestras expuestas a la solución B. Esto implica que la textura tiene una gran influencia en el deterioro sufrido, mucho mayor que el acabado superficial y que bajo ciertas condiciones, la concentración de la solución no es importante, sino las propias heterogeneidades de cada variedad de roca.

- Las muestras con la costra de yeso han presentado pocas diferencias respecto a las muestras no tratadas, es decir, mayor abundancia de cristales de yeso en la superficie y presentar un menor tamaño de cristal. Sin embargo, tras lavar las muestras y retirar el yeso, se ha observado que la capa de consolidante ha sufrido importante deterioro, ya que se han desprendido fragmentos, se ha fisurado en algunos puntos o se ha descamado llegando incluso la capa de HAP a replegarse sobre sí misma. El consolidante parece haber actuado de forma positiva sobre los diferentes tipos de roca. Sin embargo, en la Molinaza Roja, donde la precipitación de HAP ha sido menor, se han observado los mismos procesos de deterioro que en las muestras no tratadas. En todas las muestras se ha observado la aparición de materia orgánica asociada al consolidante que podría suponer un inconveniente de cara a posibles efectos de biodeterioro.

- La variación de color en las muestras alteradas por SO_2 ha sido inferior al límite perceptible por el ojo humano, excepto en el caso del Travertino Amarillo. Aunque la rugosidad de las muestras atacadas ha aumentado respecto a las sanas, no se ha

podido establecer una clara relación entre las variaciones de color, el acabado superficial y la rugosidad. Estas variaciones se atribuyen fundamentalmente a cambios en fases cromóforas más que a cambios en la rugosidad de la superficie.

- La permeabilidad al vapor de agua se ha incrementado en las probetas sometidas a la solución A (más agresiva) que a la B. El ataque que ha modificado la permeabilidad ha ocurrido especialmente en la parte no consolidada ya que en los primeros milímetros se detectó el aumento de resistencia al drilling. El aumento de permeabilidad se podría relacionar también con el posible efecto de difusión del consolidante en el interior, dando lugar a zonas más débiles y susceptibles de ser deterioradas.

- La variación de peso de las muestras tratadas con DAP y sometidas al ensayo de cristalización de sales ha sido el mismo que se determinó en el capítulo VI que trataba el deterioro de las muestras, viendo que el mayor daño lo ha sufrido la Arenisca Ronda, luego la Calcarenita de Santa Pudía y la Molinaza Roja, mientras que el Travertino Amarillo se ha mantenido intacto. El proceso de consolidación se ha mostrado efectivo cuando las probetas alteradas y con la sal aun retenida en su seno, fueron expuestas una vez más a ciclos de deterioro. Así pues, en la Calcarenita de Santa Pudía y en la Molinaza Roja la presencia del consolidante durante los primeros ciclos del segundo ensayo de cristalización de sales aminoró la pérdida de material. En el caso de la Arenisca Ronda, cuyo grado de deterioro era mayor, la pérdida de material se estabilizó en los últimos ciclos, debido a que en los ciclos anteriores, se eliminaron los fragmentos sueltos en los cuales el consolidante no actuó de manera efectiva.

- La medición de ultrasonidos ha confirmado la eficacia del consolidante. Se ha visto que en las muestras tratadas durante 3 y 8 días aumenta la velocidad de las ondas P por precipitación de hidroxiapatito en el sistema poroso. Si se tiene en cuenta los resultados para estos dos periodos de tiempo, ambos ofrecen valores similares por lo que la precipitación ocurre en pocos días. Finalmente, tras realizar la segunda parte del ensayo de envejecimiento sobre las probetas lavadas y consolidadas, la velocidad de ultrasonidos ha aumentado ligeramente debido a la consolidación de las muestras.

- Arenisca Ronda ha sido la única roca que ha reducido la porosidad total (abierta + cerrada) de las muestras alteradas con sal respecto a las sanas, debido a la gran cantidad de sal retenida en el sistema poroso; en los demás litotipos ha aumentado debido al deterioro sufrido. Por otra parte, tras lavar las muestras se ha observado un

ulterior aumento de la porosidad en la Calcarenita de Santa Pudia y la Arenisca Ronda porque estas rocas poseen mayor porosidad respecto a los otros dos litotipos y la consolidación ha tenido menor efecto. En la Molinaza Roja y el Travertino Amarillo la disminución de la porosidad total se atribuye a una mayor deposición del consolidante en los poros de menor tamaño, como sugiere la distribución porométrica. Finalmente, el modelado en 3D de los cortes tomográficos ha corroborado las evidencias observadas en el deterioro de estas rocas por cristalización de sales: la propagación de fisuras y la pérdida de material interclástico son los causantes del deterioro en estas rocas. Además, la modificación en el relleno de las fisuras y poros observados entre las probetas alteradas con sal y las tratadas con HAP es un claro indicativo de los lugares donde se ha producido el mayor daño.

Con carácter general, se puede afirmar que:

- la concentración utilizada de 1M de DAP es, en parte, insuficiente y es muy probable que pueda suponer un inconveniente más que una ventaja, especialmente debido a los procesos de disolución de la calcita que se producen para que precipite el hidroxiapatito así como la protección parcial al no constituir una capa homogénea en la superficie. Asimismo, la penetrabilidad del consolidante ha sido de tan solo 2 mm.
- El uso de este consolidante ha mejorado distintas propiedades petrofísicas analizadas en estas rocas. Sin embargo, se requieren nuevos ensayos para confirmar y verificar el comportamiento real de este producto. Asimismo, y aun a pesar de que la roca tenga un bajo contenido en calcio, este puede ser suficiente para mejorar el comportamiento físico y mecánico. Por otra parte, no se han reconocido modificaciones importantes ni en el color ni en el sistema poroso. Indudablemente, el sistema poroso ha tenido un rol fundamental en la distribución y proceso de consolidación. La microtomografía computarizada podría ser una herramienta muy útil siempre que se tenga presente que la costra de HAP precipitada es de muy poco espesor por lo que podría pasar inadvertida si no se tiene en cuenta la relación entre tamaño de la muestra y los coeficientes de atenuación de cada fase.

VII.6. Bibliografía

Brabant L, Vlassenbroeck J, De Witte Y, Cnudde V, Boone MN, Dewanckele J, Van Hoorebeke L. 2011. Three-Dimensional Analysis of High-Resolution X-Ray Computed Tomography Data with Morpho+. *Microsc Microanal* 17, 252-263.

Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J. 2012. Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *J Cult Her* 13, 154-166.

Franzoni E, Sassoni E, Graziani G. 2015. Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J Cult Herit* 16, 173-184.

Maravelaki-Kalaitzaki P, Kallithrakas-Kontos N, Agioutantis Z, Maurigiannakis S, Korakaki D. 2008. A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents. *Prog Org Coat* 62, 49-60.

Matteini M. 1987. In review: An assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments, in *The Conservation of Wall Paintings: Proceedings of a Symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London*, 137-146.

Matteini M, Rescic S, Fratini F, Botticelli G. 2011. Ammonium phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: preliminary research. *Int J Archit Herit* 5, 717-736.

Miliani C, Velo-Simpson ML, Scherer GW. 2007. Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness. *J Cult Her* 8, 1-6.

Naidu S, Sassoni E, Scherer GW. 2011. New treatment for corrosion-resistant coatings for marble and consolidation of limestone. *Jardins de Pierres Section française de l'Institut interinternational de conservation, Champs-sur-Marne, France*, 289-294.

Naidu S, Scherer GW. 2014. Nucleation, growth and evolution of calcium phosphate films on calcite. *J Colloid Inter Sci* 435, 128-137.

Naidu S, Liu C, Scherer GW. 2015. Hydroxyapatite-based consolidante and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants. *J Cult Herit* 16, 94-101.

Pinho L, Mosquera MJ. 2013. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading. *Appl Catal B- Environ* 134-135, 205-221.

Rodriguez-Navarro C, Doehne E. 1999. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf Process Landf* 24, 191-209.

Sassoni E, Franzoni E, Pigino B, Scherer GW, Naidu S. 2012. Effectiveness of hydroxyapatite as a consolidating treatment for lithotypes with varying carbonate content and porosity. 5th Int Cong Sci Technol. Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, Estambul, 338-343.

Sassoni E, Franzoni E, Pigino B, Scherer GW, Naidu S. 2013. Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant. *J Cult Herit* 14, 103-108.

Sassoni E, Naidu S, Scherer W. 2011. The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *J Cult Herit* 12, 346-355.

Slavíková M, Frantisek K, Zemlicka J, Pech M, Kotlík P, Jakubek J. 2012. X-ray radiography and tomography for monitoring the penetration depth of consolidants in Opuka - the building stone of Prague monuments. *J Cult Her* 13, 357-364.

Sneath R, Sterflinger K. 2011. Building Stones. Capítulo 7, en *Stone in Architecture*. Siegesmund S y Sneath R (Eds). DOI 10.1007/978-3-642-14475-2, 411-544.

Vergès-Belmin V (ed.). 2008. Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns = Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre. English-French ed. *Monuments & Sites 15*. Paris: ICOMOS (International Council on Monuments and Sites) and ISCS (International Scientific Committee for Stone).

Vlassenbroeck J, Dierick M, Masschaele B, Cnudde V, Van Hoorebeke L, Jacobs P. 2007. Software tools for quantification of X-ray microtomography at the UGCT. *Nucl Instrum Meth A* 580, 442-445.

Yang FW, Lui Y, Zhu YC, long SJ, Zuo GF, Wang CQ, Guo F, Zhang BJ, Jiang SW. 2012. Conservation of weathered historic sandstone with biomimetic apatite. *Chinese Sci Bull* 57, 2171-2176.

Zárraga R, Cervantes J, Salazar-Hernández C, Wheeler G. 2010. Effect of addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants. *J Cult Herit* 11, 138-144.

Sexta parte

CONCLUSIONES

CAPÍTULO VIII
Conclusiones generales,
y líneas de investigación futuras

VIII.1. Conclusiones generales

En esta Tesis se han caracterizado las principales propiedades petrográficas y físicas de cuatro variedades de rocas sedimentarias utilizadas como materiales de construcción en edificios históricos y modernos y que en la actualidad son comercializadas con diferentes acabados superficiales más o menos rugosos; asimismo se ha estudiado la influencia de los procesos de envejecimiento para evaluar su durabilidad de cara a un uso correcto en obra. De hecho, solo una de las cuatro variedades de roca tratadas en esta Tesis, la Calcarenita de Santa Pudia, ha sido estudiada más en detalle por otros investigadores debido a que se trata del material de construcción más comúnmente utilizado en los edificios históricos de la ciudad de Granada. Por estos motivos, ampliar el conocimiento sobre la piedra natural que se ha usado y se sigue usando en la construcción actual es fundamental para poder llevar a cabo un aprovechamiento más eficiente de los recursos disponibles así como para una correcta actuación sobre el material ya deteriorado.

Las cuatro variedades de piedra natural que se han seleccionado proceden de la Comunidad Autónoma de Andalucía y actualmente son distribuidas a través de cuatro empresas distintas con la denominación comercial de Calcarenita de Santa Pudia (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) y Molinaza Roja (MR). Tres de estas variedades (SP, AR y MR) han sido explotadas y utilizadas en construcción desde hace al menos cinco siglos, adquiriendo además un carácter histórico y artístico. Las cuatro variedades son rocas sedimentarias porosas que admiten distintos acabados superficiales, de entre los cuales en esta Tesis se han seleccionado para su estudio los acabados "al corte de sierra", "apomazado" y "abujardado". Se ha querido verificar si la rugosidad superficial que se genera tras la aplicación de esos acabados tiene influencia en el deterioro de las rocas. Las variedades de Calcarenita de Santa Pudia y Arenisca Ronda se clasifican como calcarenitas, el Travertino Amarillo como travertino laminado y la Molinaza Roja como arcosa. Composicionalmente, las tres primeras variedades están compuestas casi exclusivamente por calcita mientras que la Molinaza Roja presenta cuarzo como fase principal y feldespato potásico en menores cantidades. Independientemente de la mineralogía característica de cada una de estas rocas, los factores que más condicionan su durabilidad son la textura, el sistema poroso y la presencia de minerales arcillosos en trazas en algunas de las variedades.

El estudio petrográfico ha proporcionado unos primeros datos sobre la calidad técnica de estas rocas. En este sentido, la Calcarenita de Santa Pudía por su abundante porosidad (tanto intra- como extraclástica), el bajo grado de cementación y mayor tamaño de los clastos en comparación con las otras rocas será susceptible a deteriorarse con una cierta facilidad. Por el contrario, la elevada compacidad y la baja porosidad del Travertino Amarillo sugieren que será más resistente al deterioro. La Molinaza Roja, gracias al pequeño tamaño de los clastos y su composición mayoritariamente silíceo, una baja porosidad y la presencia de cementos de tipo ferruginoso y carbonatado, le otorgarán un buen grado de resistencia al deterioro. Sin embargo, la presencia en la matriz de minerales arcillosos, aunque no sean hinchables, podrá favorecer la descohesión de los clastos. La Arenisca Ronda es la variedad que ha presentado el mayor porcentaje de fracción arcilla y, teniendo en cuenta que está compuesta principalmente por esmectitas, es un claro indicativo de que esta roca pueda presentar serios problemas de durabilidad asociados al hinchamiento de esas fases minerales.

El estudio de forma pormenorizada del sistema poroso, ateniendo tanto al porcentaje de porosidad como a la distribución y al tamaño de poro ha aportado toda una serie de datos que están relacionados con la calidad, y en sí, la durabilidad de estas rocas, ya que el sistema poroso facilitará o entorpecerá la circulación de gases y fluidos que pueden llevar sales disueltas por el interior de la roca. Los resultados obtenidos indican que la Calcarenita de Santa Pudía y la Arenisca Ronda son las más susceptibles de sufrir daños ya que su grado de saturación y absorción de agua han sido los más elevados registrados entre los cuatro tipos de rocas, unido a una buena interconexión entre los poros, lo que indica que la circulación de fluidos en estas dos rocas no estará limitada como ocurre en el Travertino Amarillo. El peculiar sistema poroso del travertino le confiere el mejor comportamiento hídrico de cara a la calidad técnica de las cuatro variedades ya que su porosidad es la más baja (en torno al 8%) y los poros están mal conectados. Tan solo deben tenerse en cuenta los poros de mayor tamaño, que si bien quedan excluidos en el estudio de las propiedades hídricas, sí pueden ser importantes en el comportamiento mecánico. La orientación de las heterogeneidades texturales presentes, tales como laminaciones y orientación preferencial de los clastos, ha marcado una clara diferencia en el comportamiento hídrico, especialmente en los procesos capilares de las cuatro variedades de roca. En este sentido, es aconsejable que estas rocas no se dispongan en obra con estos planos paralelos a la dirección del ascenso capilar para evitar, o al menos dificultar, el movimiento del agua.

Las propiedades mecánicas que se han determinado dependerán claramente, al menos en parte, de las características de la textura y del sistema poroso previamente definidas. Así pues, el Travertino Amarillo y la Molinaza Roja han obtenido los mejores resultados, indudablemente influenciados por la elevada compacidad en el primero y por el tamaño y homogeneidad de los clastos y el porcentaje de cemento en la segunda. Por el contrario, la Calcarenita de Santa Pudía y la Arenisca Ronda han presentado los peores resultados, especialmente la primera por sus características texturales antes mencionadas. También las propiedades dinámicas ponen de manifiesto las diferencias composicionales y texturales de los cuatro tipos de rocas y corroboran la presencia de heterogeneidades en cada una de ellas al determinar marcadas anisotropías en función de la orientación de las muestras.

No se ha apreciado una relación clara entre el tipo de acabado superficial y las propiedades de superficie, tales como la resistencia a flexión, al drilling, a la abrasión, la capilaridad y la permeabilidad al vapor de agua. No obstante, se ha determinado que en muestras sanas la textura (tamaño de cristal y grado de cementación, fundamentalmente) y el sistema poroso son los que condicionan los procesos de alteración. El ensayo de resistencia al deslizamiento ha indicado además que en la Calcarenita de Santa Pudía el acabado superficial, debido al tamaño de los clastos y a la abundante porosidad, apenas influye en los resultados; en el Travertino Amarillo, al ser la roca más cristalina, el acabado apomazado ha dado lugar al valor de resistencia más bajo; la Arenisca Ronda ha mostrado valores intermedios y, finalmente, en la Molinaza Roja el aumento de rugosidad se ha traducido en una disminución del valor de resistencia al deslizamiento. Por tanto, se aconseja no utilizar el Travertino Amarillo como material para pavimentos, sobre todo con acabados pulidos o apomazados en ambientes exteriores; para la Molinaza Roja, por contra, se desaconseja su uso en pavimentos con acabados rugosos, como podrían ser los envejecidos. En general, el acabado al corte de sierra ha obtenido los mejores resultados para estos valores de resistencia. Finalmente, la resistencia a la abrasión (independientemente del acabado superficial) ha dependido claramente de la mineralogía y la textura de las rocas. En este sentido, la Molinaza Roja, debido a su composición rica en sílice, es la más resistente, seguida del Travertino Amarillo y Arenisca Ronda por sus texturas y, con la mayor tasa de desgaste, la Calcarenita de Santa Pudía. El análisis térmico ha mostrado que los cristales de cada roca no están cristalográficamente orientados, ya que el valor de conductividad registrada es idéntico para las tres variedades carbonatadas y de casi el doble para la Molinaza Roja, debido a la diferente mineralogía. Asimismo, la dilatación térmica muestra que

la Arenisca Ronda puede ser la más susceptible de alterarse al alcanzar el valor más alto. Estas diferencias han dependido de la textura y/o de la presencia de una matriz arcillosa en función de la roca en concreto. Respecto a este valor, la Molinaza Roja no ha presentado apenas estrés térmico lo que indica el buen comportamiento de esta roca respecto a las demás frente al cambio de temperatura.

La durabilidad de los materiales fue evaluada mediante los siguientes ensayos de envejecimiento acelerado: hielo-deshielo, cristalización de sales y ataque por SO₂ en presencia de humedad. También se monitorizó el comportamiento de los cuatro tipos de rocas tras estar expuestos a condiciones climáticas reales durante cuatro años y medio en una terraza de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Los resultados de los ensayos de envejecimiento acelerado muestran que el daño provocado por las sales ha sido el más agresivo, tanto por la cantidad de daño producido como por la rapidez en presentarse. Las variedades afectadas han sido la Calcarenita de Santa Pudia, Molinaza Roja y, sobre todo, Arenisca Ronda. Los procesos de deterioro aparecidos han sido arenización de las muestras y aparición de fisuras. El grado de cementación ha sido el factor que más ha contrarrestado el deterioro de estas rocas. En la Arenisca Ronda, su deterioro se debió a la presencia de esmectitas y al elevado porcentaje de poros en el rango comprendido entre 0,1 y 1 μm que es especialmente sensible al daño por sales. Respecto al ensayo de hielo-deshielo la Calcarenita de Santa Pudia fue la única que sufrió daños. Por otra parte, el Travertino Amarillo no fue afectado por ninguno de los ensayos de envejecimiento, manteniendo intacto su peso y su apariencia. Sin embargo, las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido ambiental y microtomografía computarizada de rayos X, pusieron de manifiesto la degradación textural que sufrieron todas las rocas por la pérdida de material cementante y, que éste a su vez, ocasionaba la descohesión de los clastos, la aparición de fisuras y la modificación de la porosidad preexistente; todos estos datos se confirmaron mediante porosimetría por inyección de mercurio y ultrasonidos.

Para el ensayo de SO₂ se utilizaron dos soluciones ácidas llamadas A y B, siendo la solución A más agresiva (es decir, conteniente más ácido sulfuroso) que la B. La precipitación de yeso en la superficie de las muestras no ha sido homogénea y ha variado de una variedad de roca a otra. La mayor variación de peso se ha registrado en la Molinaza Roja y respecto al acabado superficial, el que ha mostrado más cambios ha sido el apomazado. Tras retirar la costra de yeso, el daño ocurrido ha sido, en general, la aparición de fisuras y de materia orgánica, la pérdida de cristales

de micrita y alteración de los de esparita en las variedades carbonatadas y del material cementante y la alteración del feldespato potásico en la Molinaza Roja. Los cambios de color registrados han sido mínimos y se han debido fundamentalmente a variaciones en los parámetros L^* y b^* . Se ha evaluado la influencia en el color del aumento de la rugosidad de las muestras alteradas respecto a las sanas y se ha observado que estos cambios están más asociados a la presencia de fases cromóforas más que a la variación de la rugosidad.

La exposición de las muestras a la intemperie durante cuatro años y medio ha revelado que fue a finales del segundo año cuando comenzaron a sufrir cambios que consistieron en un aumento del peso de las probetas por la deposición de partículas de arcillas o metálicas de forma esférica, precipitación de yeso y de halita y aparición de colonias de microorganismos. Todos ellos han provocado la disminución del parámetro L^* , por el ennegrecimiento de las superficies. Las modificaciones microtexturales observadas se han caracterizado principalmente por la disolución de los cristales de calcita así como por la pérdida de material cementante. Este daño ha sido similar al observado tras el ensayo de envejecimiento por SO_2 debido a la contaminación atmosférica de la ciudad de Granada.

Finalmente, la aplicación del fosfato amónico dibásico (DAP) como agente consolidante a través de la precipitación de hidroxiapatito (HAP) por reacción con la calcita, ha mostrado que dicha reacción mejora las propiedades mecánicas de las rocas, apenas modifica la permeabilidad al vapor de agua, disminuye el rango de porosidad comprendido entre 0,1 y 1 μm (que es el más susceptible para que ocurran daños por cristalización de sales), no introduce cambios de color y es efectivo incluso en rocas que presentan una baja concentración de carbonato, como es el caso de la Molinaza Roja. También, se ha observado que el método de aplicación por capilaridad ha sido más efectivo que por inmersión total de las muestras y que una aplicación mayor a tres días no da lugar a mayores beneficios. El tratamiento, en general, ha sido efectivo en las muestras contaminadas por SO_2 y en las envejecidas por cristalización de sales. En el primer caso, la actuación más destacable del consolidante ha sido que su deposición entre los dos primeros milímetros ha amortiguado parte del daño sufrido por el ataque ácido y la posterior cristalización de yeso, al observarse el deterioro de la costra de consolidante pero no en el sustrato. Sin embargo, la pérdida de consolidante podría indicar que la unión del producto con el sustrato rocoso no ha sido buena. En el segundo caso, la actuación ha sido también buena ya que ha minimizado el daño en probetas previamente alteradas

como en el caso de la Calcarenita de Santa Pudia, Arenisca Ronda y Molinaza Roja. Respecto a las condiciones generales de aplicación seleccionadas en esta Tesis, por la concentración empleada de DAP de 1M ha mejorado parcialmente distintas propiedades pero, en cambio, su precipitación en las muestras no ha sido homogénea. Por otra parte, la penetración registrada ha sido de aproximadamente dos milímetros, por lo que se necesitarán de nuevos ensayos para evaluar si se puede aumentar dicha penetratividad. También, parece que existen procesos de difusión del consolidante que dan lugar a bandas alternantes de mayor y menor resistencia al drilling. Por último, este consolidante puede ser una muy buena alternativa de cara a la consolidación de rocas carbonatadas poco compatibles con otros productos. Igualmente, la nula toxicidad y rápida polimerización aconsejan su uso. Asimismo, la presencia de yeso como producto de alteración de las rocas podría utilizarse como fuente de calcio para que precipite el hidroxapatito evitando deteriorar aun más la roca.

En base a los datos presentados en esta Tesis, comparativamente se pueden ordenar las cuatro variedades de rocas estudiadas, en función de su calidad técnica, de la siguiente forma:

Travertino Amarillo > Molinaza Roja >> Arenisca Ronda > Calcarenita Santa Pudia.

El estudio pormenorizado realizado en esta Tesis de todas las propiedades petrofísicas y de durabilidad, especialmente la textura y el sistema poroso, han permitido comprender los factores de riesgo más importantes para la integridad de estas rocas, aportando datos reales y útiles para las empresas que suministran estos materiales, ya que esta información es una herramienta fundamental si se pretende, por una parte proporcionar unos datos de elevada fiabilidad y contrastados mediante el uso de diferentes técnicas analíticas, y por otra sobrepasar esa barrera de difícil comunicación y entendimiento que existe en muchas ocasiones entre la Universidad y las empresas, ya que de otra manera estos trabajos serían de escasa aplicación tanto en intervenciones de restauración del Patrimonio Arquitectónico como en las obras de edificación moderna.

Líneas de investigación futuras

Las líneas para futuras investigaciones que surgen a partir de esta Tesis Doctoral son las siguientes:

- Estudiar estas mismas variedades de roca *in situ* y comparar las patologías que sufren los materiales puestos en obra con los patrones obtenidos en este estudio, ya que en esta Tesis se han analizado únicamente muestras procedentes de cantera.

- Caracterizar de forma precisa el efecto de fatiga que puedan ocasionar las dilataciones térmica e hídrica en estos materiales.

- Evaluar la influencia de los organismos en la alterabilidad de estos materiales pétreos.

- Desarrollar una metodología más efectiva de aplicación del hidroxapatito como consolidante. Por otra parte, se está desarrollando el uso de este consolidante para la limpieza de la costra de yeso y consolidar al mismo tiempo la roca, inclusive, independientemente de la mineralogía inicial.

VIII.2. General conclusions

In this Thesis we have characterized the main petrographical and physical properties of four varieties of sedimentary rock used as building materials in historic and modern buildings and sold in a range of surface finishes with varying degrees of roughness. We have also studied the influence of aging processes on each type of rock in order to assess their durability and so ensure their correct use in construction work. In fact, only one of the four varieties studied in this Thesis, Santa Pudia Calcarenite, has previously been studied in detail by other researchers, due to the fact that it is the most commonly used stone in historic buildings in the city of Granada. It is therefore essential to broaden our knowledge of the natural stones that were used and continue to be used in construction, so as to ensure a more efficient use of the available resources and discover the best ways of restoring damaged stone.

We selected four varieties of natural stone from the Andalusia region that are currently on sale under the following brand names: Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR). Three of these varieties (SP, AR and MR) have been quarried and used in construction for at least five centuries, in which they have become part of local art, architecture and history. The four varieties are porous sedimentary rocks that are sold with different surface finishes. In this Thesis we have studied three of these finishes namely "saw-cut", "pumice-polished" and "bush-hammered". The aim was to try to assess whether the roughness produced on the surface of the rock after the creation of these finishes influences the deterioration of the rocks. The Santa Pudia Calcarenite and Arenisca Ronda varieties are classified as calcarenites, while Travertino Amarillo is a laminated travertine and Molinaza Roja an arkose. In compositional terms, the first three varieties are composed almost exclusively of calcite while the main phase in Molinaza Roja is quartz, with potassium feldspar appearing in smaller amounts. Irrespective of the particular mineralogy of each rock, the factors that most influence their durability are texture, the porous system and the presence of traces of clayey materials in some of the varieties.

The petrographic study has provided some initial data about the technical quality of these rocks. In this sense the Santa Pudia Calcarenite is more likely to decay due to its abundant porosity (both intra- and extra-clast), poor cementing and large pore size compared with the other rocks. By contrast the high compactness and low

porosity of Travertino Amarillo suggest that it will be the most resistant of the four to decay. In the case of Molinaza Roja, its small clasts and its mainly siliceous composition, low porosity and the presence of ferruginous and carbonated cements make it strongly resistant to decay. However the presence of clayey minerals in the matrix, even though they are not swellable, could reduce the cohesion between the clasts. Arenisca Ronda has the highest clay fraction percentage and is composed above all of smectites, factors which indicate that this rock could have serious problems of durability as a result of the swelling of these mineral phases.

Our exhaustive study of the porous system, in which particular attention has been paid to the percentage of porosity, pore size and pore distribution, has provided an extensive set of data about the quality and the durability of these rocks, given that the porous system facilitates or obstructs the circulation inside the rock of fluids and gases that may contain dissolved salts. Our results indicate that the Santa Pudia Calcarenite and Arenisca Ronda are most likely to suffer damage given that of the four rocks they had the highest degree of water absorption and saturation, together with good interconnection between the pores, which suggests that the circulation of fluids in these two rocks will be substantially greater than in Travertino Amarillo. Travertino has the lowest porosity of the four varieties (around 8%) and its pores are poorly connected, the best properties for a high quality stone. Its largest pores should however be taken into consideration, because although they are excluded from the study of the rock's hydric properties, they may affect its mechanical behavior. The orientation of textural heterogeneities such as laminations and the preferential orientation of the clasts caused a marked difference in hydric behavior, especially in the capillary processes in the four rock varieties. To this end, we recommend that when used in building these stones are laid with these planes parallel to the direction of capillary rise, so as to prevent or at least obstruct water from moving through the stone.

The mechanical properties of the rocks depend at least in part on the previously defined characteristics of their texture and porous system. The best results were obtained by Travertino Amarillo and Molinaza Roja, undoubtedly influenced by the high compactness of the former and the size and homogeneity of the clasts and the percentage of cement in the latter. The worst results, by contrast, were achieved by Santa Pudia Calcarenite and Arenisca Ronda, in the case of the former due to its textural characteristics described above. Our study of the dynamic properties also revealed compositional and textural differences between the four kinds of rock and

confirmed the presence of heterogeneities in each one of them by identifying pronounced anisotropies depending on the orientation of the samples.

We did not establish any clear relationship between the type of surface finish and surface properties such as flexural strength, resistance to drilling, resistance to abrasion, capillarity and water vapor permeability. Nonetheless, we did find that in healthy untreated samples, the texture (above all crystal size and degree of cementing) and the porous system are the most influential factors in the decay processes. In the Santa Pudía Calcarenita, the slip resistance test also indicated that, due to the clast size and the abundant porosity, the surface finish has almost no influence on results; in Travertino Amarillo, the most crystalline of the four rocks, the lowest resistance value was obtained with the pumice-polished finish, while Arenisca Ronda showed average values and in Molinaza Roja an increase in roughness resulted in a drop in the slip resistance value. We therefore do not recommend the use of Travertino Amarillo as outdoor paving material, above all with the polished or pumiced finishes; Molinaza Roja, by contrast, should not be used in paving with rough finishes such as the bush-hammered finish. In general, the saw-cut finish obtained the best results for slip resistance. Finally, resistance to abrasion had nothing to do with the particular surface finish and depended exclusively on the mineralogy and texture of the rocks. In this sense, Molinaza Roja is the most resistant due to its silica-rich content, followed by Travertino Amarillo and Arenisca Ronda because of their textures, while the Santa Pudía Calcarenita suffers the highest degree of wear. Heat analysis showed that the crystals from each rock are not crystallographically oriented, as the conductivity value is identical for the three carbonated varieties and almost double that for Molinaza Roja, due to its different mineralogy. Arenisca Ronda obtained the highest values in the thermal dilation tests, indicating that it may be more vulnerable to damage of this kind. The differences in thermal dilation are due to the texture and/or the presence of a clay matrix in specific rocks. The thermal dilation value obtained by Molinaza Roja indicates that it does not suffer heat stress. This suggests that it performs better than the others when subject to changes in temperature.

The durability of the materials was assessed via the following accelerated aging tests: freeze-thaw, salt crystallization and SO₂ attack in the presence of moisture. We also monitored the performance of the four kinds of rock when exposed to real climate conditions over a period of four and a half years on a roof terrace at the University of Granada Science Faculty. The results of these accelerated aging tests

showed that the most aggressive damage was caused by salt crystallization both in terms of the amount of damage and the speed with which it took place. The varieties affected included Santa Pudia Calcarenite, Molinaza Roja and above all Arenisca Ronda. The decay processes included the sanding of the samples and the appearance of cracks. The factor that most counteracted the decay of these rocks was the degree of cementing. In Arenisca Ronda, this decay was due to the presence of smectites and the high percentage of pores in the 0.1 to 1 μm range, which is particularly sensitive to salt damage. As regards the freeze-thaw test, the Santa Pudia Calcarenite was the only one that suffered damage. The Travertino Amarillo was unaffected by any of the aging tests, maintaining its original weight and appearance. However the environmental scanning electron microscopy and X-ray computerized microtomography revealed the textural degradation suffered by all the rocks due to the loss of cementing material, which in turn led to reduced cohesion between the clasts, the appearance of cracks and changes in the porosity. All of these results were confirmed via mercury intrusion porosimetry and ultrasound testing.

Two acid solutions called A and B were used for the SO_2 test. Solution A was more aggressive (i.e. it had a higher sulfurous acid content) than Solution B. The gypsum did not precipitate homogeneously over the surface of the samples and varied from one rock to the next. The greatest weight change was observed in Molinaza Roja and as regards the different surface finishes, the greatest change was observed in the pumice-polished finish. In general, after removing the crust of gypsum, we discovered damage in the form of cracks and organic matter, the loss of micritic crystals and the alteration of sparite crystals in the carbonated varieties (SP, TA and AR), and of cementing material and the alteration of the potassium feldspar in Molinaza Roja. Only minimal color changes were observed and these were due above all to variations in the L^* and b^* parameters. We assessed the effect on color of the increase in the roughness of the treated samples compared to the healthy ones and observed that these changes are more closely linked with the presence of chromophore phases than with any variation in roughness.

Analysis of samples exposed to the elements for over four and a half years revealed that at the end of the second year, the samples began to undergo changes in the form of an increase in weight due to the deposition of clay particles or spherical metal particles, the precipitation of gypsum and halite and the appearance of colonies of micro-organisms. All of these caused a drop in the L^* parameter, indicating a blackening of the surfaces. The microtextural changes we observed involved above

all the dissolution of the calcite crystals and the loss of cementing material. This damage was caused by atmospheric pollution in the city of Granada and was similar to that caused by the SO₂ aging test.

Finally, we analyzed the application of dibasic ammonium phosphate (DAP) as a consolidant. DAP reacts with the calcite causing the precipitation of hydroxyapatite (HAP). Our results showed that this reaction improves the mechanical properties of the rocks, hardly affects water vapor permeability, diminishes the number of pores within the 0.1 to 1 μm size range (the range most susceptible to damage by salt crystallization), does not produce any color changes and is effective even in rocks with a low carbonate concentration like Molinaza Roja. We also observed that application by capillarity was more effective than total immersion of the samples and that continued application beyond three days did not bring additional benefits. In general the consolidation treatment proved effective in the samples contaminated by SO₂ attack and in those aged by salt crystallization. In the first case, the consolidant achieved some success in that its deposition in the first two millimeters mitigated part of the damage caused by acid attack and the subsequent crystallization of gypsum, as decay was observed in the crust of consolidant but not in the rock below. However the loss of the consolidant could indicate that the bond between the product and the rocky substrate was weak. In the case of samples damaged by salt crystallization, the consolidant also performed well in that it minimized the damage in previously altered samples such as those of Santa Pudia Calcarenite, Arenisca Ronda and Molinaza Roja. As regards the general application conditions selected in this Thesis, the amount we used of 1M concentration DAP improved the different properties to some extent, although it did not precipitate out across the sample evenly. It penetrated to a depth of approximately two millimeters, and further tests will be required to assess whether this depth can be increased. The application of the consolidant seems also to have produced alternating bands with varying resistance to drilling. Finally, it could be a good option for the consolidation of carbonated rocks that are poorly compatible with other products. The consolidant can also be recommended for use because of its rapid polymerization and the fact that it is non-toxic. Likewise, the gypsum produced by the alteration of the rocks can be used as a source of calcium to enable the precipitation of hydroxyapatite

On the basis of the results presented in this Thesis, comparatively the four varieties of rock can be ordered as follows:

Travertino Amarillo > Molinaza Roja >> Arenisca Ronda > Santa Pudia Calcarenite.

The exhaustive study performed in this Thesis of all the petrophysical and durability properties of these rocks, and in particular of their texture and porous system has revealed the most important risk factors for decay, supplying useful, real data for the companies that produce the stone. This information is an essential tool firstly in that it is based on highly reliable, accurate data that have been checked and confirmed using a range of different analytical techniques, and secondly because it overcomes the barriers between universities and private sector companies which often obstruct communication and understanding between the two. Without this understanding, it would be difficult to apply research of this kind in either the restoration of Historic Heritage buildings or in modern construction work.

Future lines of research

The lines for future research arising from this Doctoral Thesis are as follows:

- Study the same varieties of rock *in situ* and compare the pathologies that affect them once they become part of the masonry of the building with those suffered by the quarry samples analyzed in this Thesis.

- Precisely characterize the fatigue effects caused by thermal and water-induced dilations of these materials.

- Assess the influence of different organisms in the alterability of these rocks.

- Develop a more effective methodology for the application of hydroxyapatite as a consolidant. At present, researchers are exploring the possible dual purpose of this consolidant for cleaning off the gypsum crust while at the same time consolidating the rock, regardless of its initial mineralogy.



Anexo I

Figure and Table captions

Chapter I

- Figure I.1. International Economic Data on Natural Stone. Adapted from Gussoni (2014).
- Figure I.2. Total value of exports of Natural Stone-related products (in %). Adapted from Gussoni (2014).
- Figure I.3. Synthesis of the procedure and criteria for Heritage restoration (by Fort, 2006).

Chapter II

- Figure II-1. General view of Santa Pudia Calcarenite (Escúzar, Granada).
- Figure II-2. General view of Travertino Amarillo (Albox, Almeria).
- Figure II-3. General view of Arenisca Ronda (Ronda, Malaga).
- Figure II-4. General view of Molinaza Roja (Montoro, Córdoba).
- Figure II-5. Geographic location of the quarries. Legend: A, Almeria; C, Córdoba; G, Granada; M, Malaga; TA, quarry in Albox; SP, quarry in Escúzar; AR, quarry in Ronda; MR, quarry in Montoro.
- Figure II-6. Geological context of the area in which the Santa Pudia Calcarenite quarry is located (adapted from González Donoso et al., 1980)
- Figure II-7. Photographs taken in the "Las Parideras" quarry. Legend: a, general view of quarry face; b, detail of an area of severe alteration and fracturing of the calcarenite; c, detail of a secondary deposit of clayey material and iron oxyhydroxides; d, detail of the dip towards the north and the discontinuity at the base of the these materials.
- Figure II-8. Geological context of the area in which the Travertino Amarillo quarry is located (adapted from Voermans et al., 1972).
- Figure II-9. Photographs taken in the Travertino Amarillo quarry. Legend: a, general view of quarry face with deformed and karstified areas; b, detail of an area of karstification with clayey material and iron oxyhydroxides; c, lenticular geometry of detritic bodies with lateral wedging; d, detail of the bodies with lenticular geometry filled with detritic material; e, detail of the discordance at the base of one of the travertine bodies.
- Figure II-10. Geological context of the area in which the Arenisca Ronda quarry is located (adapted from del Olmo Sanz et al., 1981).

- Figure II-11. Photographs taken in the Arenisca Ronda quarry. Legend: a, general view of quarry face; b, detail of the erosive discordance and of the karstification in the materials we studied; c, area with abundant sedimentary structures (d and e) and faults (f) syn- and post-sedimentary.

- Figure II-12. Geological context of the area in which the Molinaza Roja quarry is located (adapted from Armengot de Pedro et al., 1972).

- Figure II-13. Photographs taken in the Molinaza Roja quarry. Legend: a, general view of quarry face; b, detail of a stratum of sandstone with an estimated thickness of between 1.5 and 2 m; c, alternating strata of sandstone and clay-silt of differing thickness; d, detail of sedimentary structures; e, stepped appearance of the sandstone due to lamination; f, detail with strong contrast to highlight the abundance of oxides concentrated in layers and small nodules.

Chapter IV

- Table IV-1. Mineralogical composition of the total sample (TF) estimated semi-quantitatively, and of the lower fraction at 2 μm (clay fraction, CF) estimated qualitatively of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. It also shows the percentages of insoluble residue greater than and less than 2 μm ($\text{IR} > 2 \mu\text{m}$ and $\text{IR} < 2 \mu\text{m}$, respectively) and of carbonates (CBF). Legend: Cal, calcite; Qz, quartz; Dol, dolomite; Ms, muscovite; Fsp, feldspars *s.l.*; Chl, chlorite; Ght, goethite; Il, illite; K, kaolinite; Sme, smectites; Pg, paragonite (abbreviations for the minerals based on Whitney and Evans, 2010). The amounts of the total sample and clay fraction are indicated in percentage, in trace "tr" and absent "-".

- Figure IV-1. Diffractograms for the total sample of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: Cal, calcite; Qz, quartz; Dol, dolomite; Ms, muscovite; Fsp, feldspars *s.l.*; Chl, chlorite. Abbreviations for the minerals based on Whitney and Evans, 2010.

- Figure IV-2. Diffractograms for the clay fraction in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: AO, untreated oriented aggregate; EG: oriented aggregate treated with ethylene glycol; DMSO, oriented aggregate treated with dimethylsulfoxide; 550 °C, oriented aggregate treated by heating at 550 °C.

- Table IV-2. Chemical composition of the main elements (weight percentage of the oxides) and minor elements (in PPM) in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) stones.

- Figure IV-3. Microphotographs of Santa Pudia Calcarenite with a polarizer (left) and with crossed nicols (right). Legend: a and b, general view of the texture; c and d,

detail of a subrounded clast of dolomitic marble; e and f, detail of a polychrystalline aggregate of quartz with undulose extinction; g and h, detail of interclastic pseudosparitic cement; i and j, detail of inter- and intraclastic porosity.

- Figure IV-4. Microphotographs of Travertino Amarillo with a polarizer (left) and with crossed nicols (right). Legend: a and b, general view of the white lamina with macropores; c and d, detail of a schist clast and another of metamorphic quartz; e and f, detail of a pore with the edges stained with iron oxyhydroxides; g and h, general detail of the cream-colored lamina with small pores; i and j, detail of a transition area between the white and the cream-colored laminas with a large pore parallel to the lamination.

- Figure IV-5. Microphotographs of Arenisca Ronda with a polarizer (left) and with crossed nicols (right). Images a and b show the general texture, with partial orientation of the clasts; c and d, detail of a micritic clast with abundant microfossils; e and f, detail of a pore partially filled with sparite; g and h, fragment of schist composed of quartz, muscovite and other alteration phases; i and j, detail of a clay-rich area.

- Figure IV-6. Microphotographs of Molinaza Roja with a polarizer (left) and with crossed nicols (right). Images a and b show the general texture and the orientation of the clasts; c and d, area rich in clay matrix and feldspars; e and f, detail of a fan-shaped muscovite crystal; g and h, detail of carbonated cement and of a chalcedony crystal; i and j, detail of siliceous cement in syntaxial growth with a quartz crystal.

- Figure IV-7. FESEM (a-h) and ESEM (i-l) microphotographs of the biosparite from Santa Pudia Calcarenite. In these images we can see the abundant interclastic and intraclastic porosity and the varying pore sizes. At times we can see bottle-neck pores(f) and cracks along the edges of the clasts (k).

- Figure IV-8. FESEM (a-h) and ESEM (i-l) microphotographs of the Travertino Amarillo. Images a, d and i belong to the white lamina while images e-h and j belong to the cream-colored lamina. Legend: a, c and d, detail of the porosity; b, detail of a schist fragment; e, f and g, detail of porosity; h, detail of organic relict structures; i, detail of large sparite crystals; j, detail of micrite-rich area; k, detail of a fissured area and the presence of phyllosilicates; l, detail of an iron oxyhydroxide with botroidal habit partially filling a pore.

- Figure IV-9. FESEM (a-h) and ESEM (i-l) microphotographs of Arenisca Ronda. Legend: a, b and i, detail of the texture of AR showing the presence of recrystallized fossils; c, detail of an oxyhydroxide of iron and manganese; d-f, detail of areas rich in clayey matrix, so favouring the emergence of small fissures; g, area with severe alteration of the calcite; h, detail of a calcite clast enveloped by the clayey matrix seen in image g; j, detail of a foraminifer; k detail of a micritic clast rich in coccolithophores and clay; k, area of the sample with severe fissuring.

- Figure IV-10. FESEM (a-h) and ESEM (i-l) microphotographs of Molinaza Roja. Legend: a and i, detail of the texture of this rock composed above all of quartz (dark gray) and potassium feldspar (light gray); b, detail of a muscovite crystal oriented in the same direction as the main lamination; c-f and j-k, detail of areas rich in clayey matrix with a higher degree of decay and loss of material; g and k, detail of a potassium feldspar crystal which shows incipient alteration to clay minerals; h, detail of a dolomite crystal with a skeletal habit and double exfoliation.

- Table IV-3. Average values obtained using mercury injection porosimetry (MIP), nitrogen adsorption (N_2) and helium pycnometry (PHe). Legend: P_{PIM} , open porosity obtained using MIP (in %); ρ_b , apparent density (kg/m^3); ρ_{sk} , real density (kg/m^3); P_p , partial porosity (in %) and in square brackets the amount of relative porosity (in %) and the average pore radius (in μm) according to the following pore size ranges (<0.1; 0.1-1; 1-10; 10-100; >100 μm); SSA: specific surface area (m^2/g) obtained using the BET method; P_T , total porosity (in %). The standard deviation values are in brackets.

- Figure IV-11. Porosimetric distribution curves obtained using the MIP (black line) and the BJH method (red line) for Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rock samples. The results are expressed in terms of the volume of mercury intruded (Incr. Pore Vol, in cm^3/g) versus the pore radius (r , in μm). The left axis shows values for BJH and the right axis for MIP. Each curve presents an average of 6 analyses for each variety of rock.

- Table IV-4. Characterization of hydric behavior by hydric tests (HT). Legend: P_{HT} , open porosity (in %); ρ_{bHT} , apparent density; ρ_{aHT} , real density; A_b , water absorption at atmospheric pressure (%); A_f , water absorption in a vacuum (%); A_x , degree of interconnection between the pores (%); D_i , desorption index; S , saturation coefficient (%); C_C , capillarity coefficient ($g/m^2 \times s^{0.5}$); H_C : capillary rise coefficient ($mm \times s^{-0.5}$). Sub-indices 1 and 2 indicate the orientation of the samples perpendicular and parallel to the water rise; K_v , water vapor permeability ($g/m^2 \times 24h$). The standard deviation is shown in brackets.

- Figure IV-12. Absorption curves for free water (I) forced water (II) and desorption (III) of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Change in weight ($\Delta M/M$) with regard to time (in hours). Each curve represents the average value for each rock obtained from four test samples.

- Figure IV-13. Capillarity curves for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with the heterogeneities in each variety oriented perpendicular (black curve) and parallel (red curve) to the water rise.

- Table IV-5. Average values for the dynamic properties measured by ultrasound and static tests obtained from tests on uniaxial compressive strength (R_C , in MPa), flexural strength (R_{tf} , in MPa) and resistance to drilling (R_D , in N/mm) in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: V_p , Propagation velocity of the P waves in the three mutually perpendicular directions (V_{p1} , V_{p2} and V_{p3} , in m/s); V_s , wave propagation speed S; Δm and ΔM , relative and total anisotropy coefficients (in GPa); K , compression or volumetric module (in GPa); R_{Cper} and R_{Cpall} , uniaxial compressive strength with the samples oriented perpendicular and parallel to the direction of the load. Standard deviation is shown in brackets.

Chapter V

- Table V-1. Average values for the continuous capillarity tests (C , in $g/m^2s^{0.5}$), water drop absorption test (WDA, in s) and water vapor permeability test (K_v , in $g/m^2 \times 24h$) measured in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks and for the different surface finishes: saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J). The standard deviation for each average value appears in brackets.

- Table V-2. Spectrophotometry measurements for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks according to the different surface finishes: saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J). Legend: L^* , lightness; a^* and b^* , chromatic parameters; ΔE^*_{94} : color difference between surface finishes P and J compared to finish S. The average value (Φ) and its standard deviation (σ) and the maximum (Max) and minimum (min) values have been obtained from 20 measurements in each sample.

- Table V-3. Average values for each surface finish applied to the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: S, saw-cut finish; P, pumice-polished finish; J, bush-hammered finish; S_a is the arithmetic mean value of the absolute values of the heights within a certain defined area (in mm), S_{ku} is the kurtosis value for the surface and S_z is the sum of the maximum peak and the maximum valley within a defined area (in mm).

- Figure V-1. 3D topographic maps of the roughness of the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks.

- Table V-4. Average values for resistance to abrasion (R_{abr} , in mm), slip (R_{des} , in USRV), flexural strength (R_{tf} , in MPa), resistance to drilling (R_D , in N/mm) and thermal conductivity (K_α , in $Wm^{-1} K^{-1}$) for the saw-cut (S), pumice-polished (P) and

bush-hammered (J) surface finishes in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples. The standard deviation for each value is shown in brackets.

- Figure V-2. Thermal dilation curves and thermal dilation coefficient (α , in K^{-1}) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks for two heating cycles and one cooling cycle. Temperature (in $^{\circ}C$) versus thermal dilation (in $mm\ m^{-1}$). The first heating and cooling cycle is represented by the red and blue stages respectively and the second heating cycle by the orange stage.

Chapter VI

- Figure VI-1. Appearance of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks to the naked eye at the beginning of the freeze-thaw test (healthy), between cycles 20 and 25 and at the end of the test. Test samples were cubes with 5 cm edges.

- Figure VI-2. Curves showing the variation in weight ($\Delta M/M$) and P-waves (V_p , in m/s) recorded in the freeze-thaw test (25 cycles) on the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples.

- Figure VI-3. ESEM microphotographs of fragments of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples altered by the freeze-thaw test. Detail of the new fissures that appeared after the test (a, b, d, e, f, g, h, j and k); c, detail of the loss of micrite size crystals; i, detail of the cracking and alteration of a calcite crystal; l, detail of an area in which cementing material has been lost.

- Figure VI-4. Appearance to the naked eye of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples at the beginning of the salt crystallization test (healthy), during subsequent cycles (cycles 3, 7, 10 and 12) and at the end of the test. Test samples were cubes with 5 cm edges.

- Figure VI-5. Variation in weight ($\Delta M/M$) and in P-waves (V_p , in m/s) observed in the salt crystallization test (15 cycles) on the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples.

- Figure VI-6. ESEM microphotographs of fragments of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples altered by salt crystallization. Legend: fissuring (a), loss of material (b) and calcite dissolution pits (c) in SP; detail of fissuring and reduction in the size of the calcite crystal due to dissolution (d, e and f) in TA; fissuring and dissolution (g and

h) and fracturing of calcite crystals (i) in AR; loss of cementing material (j) and areas with a higher degree of alteration due to having a higher proportion of clayey matrix (k and l) in MR.

- Table VI-1. Porosity measurements obtained by MIP on healthy samples (I) and samples altered by the freeze-thaw test (FT) and salt crystallization test (Sa) from Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: P_{PIM} , in brackets open porosity values (in %) and standard deviation obtained from three measurements; ρ_b , apparent density (in kg/m^3); ρ_a , real density (in kg/m^3); P_p , partial porosity (in %), the values in square brackets indicate the amount of relative porosity (in %) and the average pore radius size (r, in μm) according to pore size ranges (<0.1; 0.1-1; 1-10; 10-100; >100 μm).

- Figure VI-7. Porosimetric distribution curves for healthy samples (I) and samples altered by the freeze-thaw test (FT) and salt crystallization test (Sa) from Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. The results are expressed in terms of the intruded volume of mercury (Incr. Pore Vol., in cm^3/g) versus the pore radius (r, in μm)

- Table VI-2. Color measurements for healthy samples (I) and samples altered by the freeze-thaw test (FT) and salt crystallization test (Sa) from Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: L^* , lightness; a^* and b^* , chromatic parameters; ΔE^*_{94} , difference in color between altered and healthy samples; Φ (σ), average value of L^* , a^* and b^* and the standard deviation shown in brackets; Max-min, maximum and minimum values, respectively for the healthy samples; FT (σ) and Sa (σ), values obtained in the freeze-thaw test and salt crystallization test, respectively, and their standard deviation in brackets. ΔE^*_{94} values greater than 3 are marked in red.

- Figure VI-8. Difference in weight (in %) of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rock samples for the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes when treated with solution A and solution B. Legend: A and B, difference in weight between altered samples with the gypsum crust and healthy samples; A' and B', difference in weight between altered samples with the gypsum crust cleaned off and healthy samples.

- Figure VI-9. Difference in weight (in %) in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rock samples for the surface finishes, saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) when treated with solutions A and B. Legend: A and B, difference in weight between altered samples with the gypsum crust and healthy samples; A' and B', difference in weight between altered samples with the gypsum crust cleaned off and healthy samples.

- Figure VI-10. ESEM microphotographs of altered samples with the gypsum crust in Santa Pudía Calcarenite (SP; a, b and c), Travertino Amarillo (TA; d, e and f), Arenisca Ronda (AR; g, h and i) and Molinaza Roja (MR; j, k and l) rocks.

- Figure VI-11. ESEM microphotographs of altered samples with the gypsum crust cleaned off in Santa Pudía Calcarenite (SP; a, b and c), Travertino Amarillo (TA; d, e and f), Arenisca Ronda (AR; g, h and i) and Molinaza Roja (MR; j, k and l) rocks.

- Table VI-3. Spectrophotometry measurements of the Santa Pudía Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with regard to the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes in healthy samples (I), in altered samples with the crust (SO₂) and in altered samples with the crust cleaned off (Limpías) treated with solution A (Sol. A) and solution B (Sol. B). Legend: L*, lightness; a* and b*, chromatic parameters; ΔE^*_{94} : difference in color between altered and healthy samples. ΔE^*_{94} values greater than or equal to 3 are marked in red.

- Figure VI-12. Difference in color (ΔE^*_{94}) of the Santa Pudía Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks for the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finish treated with solution A and solution B. Legend: A and B, value for the altered samples with a gypsum crust; A' and B', value for the altered samples with the gypsum crust cleaned off. The limit of $\Delta E^*_{94} = 3$ is indicated with a broken gray line.

- Figure VI-13. Difference in color (ΔE^*_{94}) in the Santa Pudía Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks for the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes when treated with solutions A and B. Legend: A and B, value for the altered samples with the gypsum crust; A' and B', value for the altered samples with the gypsum crust cleaned off. The limit of $\Delta E^*_{94} = 3$ is indicated with a broken gray line.

- Table VI-4. Average roughness values for each surface finish applied on healthy samples and samples cleaned after acid attack on the Santa Pudía Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: S, saw-cut; P, pumice-polished; J, bush-hammered (J); S_a is the arithmetic mean value of the absolute values for heights within a certain defined area (in mm), S_{ku} is the kurtosis value for the surface and S_z is the sum of the maximum peak and the maximum valley within a defined area (in mm).

- Figure VI-14. 3D topographic maps of the roughness of the Santa Pudía Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples with the bush-hammered finish, which show the difference (in mm or in μm) between healthy samples (Intact) and altered samples after removing the gypsum crust (Altered).

- Figure VI-15. Lightness values (L^*) and chrome (C^*) values compared to roughness (S_a , in mm) for healthy samples (filled symbols, S, P and J) and altered samples (empty symbols, S-Alt, P-Alt and J-Alt) with the different surface finishes (S, saw-cut; P, pumice-polished; J, bush-hammered) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. The third column shows the ratio between change in color (ΔE^*_{94}) and change in roughness (ΔS_a) also between healthy and altered samples according to the different surface finishes (ΔS , ΔP and ΔJ). The broken line on these graphs represents the limit of 3.

- Figure VI-16. Water vapor permeability value (K_v , in g/m^2 per day) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes treated with solution A and solution B. Legend: I, value for the healthy samples; A and B, value for the altered samples with the gypsum crust cleaned off treated with solutions A and B.

- Figure VI-17. Water vapor permeability value (K_v , in g/m^2 per day) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes for healthy samples (I), for the samples altered by solution A (A) and for those altered by solution B (B). The gypsum crust had been cleaned off the altered samples.

- Figure VI-18. Change in weight ($\Delta M/M$, in %) measured every six months (t) of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes exposed to the elements.

- Figure VI-19. Changes in the tristimulus values (L^* , a^* and b^*) and the difference in color (ΔE^*_{94}) measured every six months in the Santa Pudia Calcarenite (SP) and Travertino Amarillo (TA) rocks with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes exposed to real atmospheric conditions.

- Figure VI-20. Changes in the tristimulus values (L^* , a^* and b^*) and the difference in color (ΔE^*_{94}) measured every six months in the Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes exposed to real atmospheric conditions.

- Figure VI-21. ESEM microphotographs of the Santa Pudia Calcarenite (SP) rock samples exposed to the atmospheric elements for 1 and 2 years. Legend: general view of the texture, organic matter and fissures (a, b, c, d, and e); intraclastic fissure (f); damage in calcite crystals due to dissolution pits (g), dissolution of sparite (h), loss of micrite crystals (h, i and k); microorganisms (i and j), spore (k) and particles of undefined organic matter (l).

- Figure VI-22. ESEM microphotographs of the Santa Pudia Calcarenite (SP) rock samples exposed to the atmospheric elements for 3 and 4 years. Legend: general view of the texture (a, b and c); deterioration due to the loss of micrite crystals (d, e and h), due to dissolution pits (g), due to the presence of clayey matrix (j) and associated with organic matter (d, f, i, k and l).

- Figure VI-23. ESEM microphotographs of the Travertino Amarillo (TA) rock samples exposed to the atmospheric elements for 1 and 2 years. Legend: general view of the texture (a-f) with gypsum crystals (c and e) and organic matter (d and f); dissolution of the edges of the calcite crystals (g-l); presence of particles produced by combustion (j) and spores (k and l).

- Figure VI-24. ESEM microphotographs of the Travertino Amarillo (TA) rock samples exposed to the atmospheric elements for 3 and 4 years. Legend: view of an area rich in organic matter (a) and another area from which the organic matter has been cleaned (b); detail of decay of micrite crystals (c, e-l) and fissuring of a sparite crystal (e); presence of gypsum (d, j and k); presence of microorganisms (i) and of particles produced by combustion (l).

- Figure VI-25. ESEM microphotographs of the Arenisca Ronda (AR) rock samples exposed to the atmospheric elements for 1 and 2 years. Legend: general view with signs of decay (a and b) even to the point of fissures appearing (b and c); detail of decay of micrite crystals in contact with sparite (d), associated with microfossils (e and f), with gypsum (g), with hyphae from fungi (h); mucilaginous film (i, j and k) and of spherical particles produced by combustion and rich in Si and Fe (l).

- Figure VI-26. ESEM microphotographs of the Arenisca Ronda (AR) rock samples exposed to the atmospheric elements for 3 and 4 years. Legend: loss of material linked to micrite clasts (a); difference in the damage suffered by sparite and micrite crystals (b); detail of decay caused by dissolution due to exfoliation planes (c, d and g) with presence of fissures (c, e and g); breaking off and loss of micrite crystals (c-l) associated with microfossil chambers (h and i) or with organic matter (f, i, j, k and l).

- Figure VI-27. ESEM microphotographs of the Molinaza Roja (MR) rock samples exposed to the atmospheric elements for 1 and 2 years. Legend: detail of the loss of cementing material (a and b), with significant alteration of the potassium feldspar crystals (c) some of which even fracture (i) and of the clayey matrix (d, e and g); presence of microorganisms (e); spherical particles produced by combustion (f); mite (h); gypsum crystals (j and k); spherical particle rich in Fe, Si and C (l).

- Figure VI-28. ESEM microphotographs of the Molinaza Roja (MR) rock samples exposed to the atmospheric elements for 3 and 4 years. Legend: detail of areas with abundant microorganisms (a, -c and -f); areas in which cementing material has been lost (b); detail of the alteration of phyllosilicates due to an increase in the

interlaminar spacing (b and g), of the carbonated cement (e), of dolomite crystals (h and i), and of potassium feldspar crystals (h and -j); gypsum associated with dolomite (i), with potassium feldspar (j), with carbonated cement (k) and with the clayey matrix (l).

Chapter VII

- Figure VII-1. Diffractograms for consolidated samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: HAP, hydroxyapatite; OCP, octacalcium phosphate. The 2θ angle value is shown on the horizontal axis.

- Figure VII-2. ESEM microphotographs of the different habits of the HAP crystals in the Santa Pudia Calcarenite (SP, a-d), Travertino Amarillo (TA, f-i), Arenisca Ronda (AR, k-n) and Molinaza Roja (MR, p-s) samples. The EDX microanalyses corroborating the presence of HAP are shown in images e, j, o and t.

- Table VII-1. Spectrophotometry measurements in unconsolidated (NT) and consolidated (T) samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes. Legend: L^* , lightness; a^* and b^* , chromatic parameters; ΔE^*_{94} : difference in color. The average value (Φ) and its standard deviation (σ) and the maximum (Max) and minimum (min) values have been obtained from 20 measurements in each sample. ΔE^*_{94} values greater than or equal to 3 are highlighted in red.

- Table VII-2. Average ultrasound velocity (V_p , in m/s), uniaxial compressive strength (R_C , in MPa) and flexural strength (R_{tf} , in MPa) values for untreated (NT) and treated (T) healthy samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: ΔV_p , difference of V_p between consolidated and non-consolidated samples (in %); S, P and J, are respectively, the saw-cut, pumice-polished and bush-hammered surface finishes. Standard deviation is shown in brackets.

- Table VIII-3. Average resistance to drilling (R_D , in N/mm) values for untreated (NT) and treated (T) healthy samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes. Legend: ΔR_D , difference in R_D between consolidated and non-consolidated samples (in %). The standard deviation is shown in brackets.

- Figure VII-3. Curves for resistance to drilling for untreated (black line) and treated (red line) healthy samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with saw-cut (S),

pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes. The resistance values are shown on the vertical axis (R_D , in N/mm) and the penetration depth (in mm) on the horizontal.

- Figure VII-4. Graphs comparing the resistance to drilling values (R_D , in N/mm) with those for compressive strength (R_C , in MPa - left) and flexural strength (R_{tf} , in MPa - right) for untreated (NT - filled symbols) and treated (T - empty symbols) healthy samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks.

- Figure VII-5. Graphs comparing the resistance to drilling values (R_D , in N/mm) with those for flexural strength (R_{tf} , in MPa) for untreated (NT - filled symbols) and treated (T - empty symbols) healthy samples of Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks and with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes.

- Table VII-4. Average water vapor permeability values (K_V , in g/m^2 per day) for untreated (NT) and treated (T) healthy samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes. Legend: ΔK_V , difference in K_V between consolidated and non-consolidated samples (in %). The standard deviation is shown in brackets.

- Figure VII-6. Porosimetric distribution curves obtained by MIP in untreated (black line) and treated (red line) healthy samples of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Results are expressed according to the intruded volume of mercury (Incr. Pore Vol, in cm^3/g) versus the pore radius (r , in μm).

- Figure VII-7. Difference in weight (in %) of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes treated with solution A (Sol. A) and solution B (Sol. B) without HAP and with HAP. Legend: a and b, difference in weight between altered samples without HAP with the gypsum crust compared to healthy samples; a' and b', difference in weight between altered samples without HAP with the gypsum crust cleaned off and healthy samples; A and B, difference in weight between altered samples with HAP with the gypsum crust and healthy samples; A' and B', difference in weight between altered samples with HAP with the gypsum crust cleaned off and healthy samples.

- Figure VII-8. Difference in weight (in %) in the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rock samples depending on the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes in solution A (a, a', A and A') and solution B (b, b', B and B') without HAP (a, a', b and b') and with HAP (A, A', B and B'). Legend: a and b,

difference in weight between altered samples without HAP with the gypsum crust and healthy samples; a' and b', difference in weight between altered samples without HAP with the gypsum crust cleaned off and healthy samples; A and B, difference in weight between altered samples with HAP with the gypsum crust and healthy samples; A' and B', difference in weight between altered samples with HAP with the gypsum crust cleaned off and healthy samples.

- Figure VII-9. ESEM microphotographs of the Santa Pudia Calcarenite (SP, a-e), Travertino Amarillo (TA, f-j), Arenisca Ronda (AR, k-o) and Molinaza Roja (MR, p-t) rocks that show the different crystal habits and the gypsum crust in the altered samples.

- Figure VII-10. ESEM microphotographs of the Santa Pudia Calcarenite (SP, a-e), Travertino Amarillo (TA, f-j), Arenisca Ronda (AR, k-o) and Molinaza Roja (MR, p-t) rocks that show the different effects on the HAP and the rocky matrix on altered samples after washing and removing the gypsum.

- Figure VII-11. Measurements of the difference in color (ΔE^*_{94}) for each surface finish (saw-cut - S, pumice-polished - P and bush-hammered - J) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) stones from solution A (upper case letters) and B (lower case letters) without HAP (A, B, a and b) and with HAP (A', B', C', a', b' and c'). Legend: difference between the altered samples with the gypsum crust and healthy samples without HAP (A/a); difference between samples with the gypsum crust cleaned off and healthy samples without HAP (B/b); difference between healthy samples with and without HAP (A'/a'); difference between altered samples with the gypsum crust and healthy samples with HAP (B'/b'); difference between altered samples with the gypsum crust cleaned off and healthy samples with HAP (C'/c'). The broken line shows the limit for $\Delta E^*_{94} = 3$.

- Table VII-5. Average roughness values for healthy (Intact) and altered samples with no gypsum crust (Altered), untreated (NT) and treated (T) for each surface finish (saw-cut - S, pumice-polished - P and bush-hammered - J) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: S_a , is the arithmetic mean value for the absolute values for the heights within a defined area (in mm); S_{ku} , is the kurtosis value for the surface; S_z , is the sum of the maximum peak and the maximum valley within a defined area (in mm).

- Figure VII-12. Lightness (L^*) and chrome (C^*) values versus roughness (S_a , in mm) for healthy samples consolidated with HAP (filled symbols, S, P and J) and altered samples consolidated with HAP (empty symbols, S-Alt, P-Alt and J-Alt) with the different surface finishes (S, saw-cut; P, pumice-polished; J, bush-hammered) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. The third column shows the

relation between variation in color (ΔE^*_{94}) and variation in roughness (ΔS_a) also between healthy and altered consolidated samples for the different surface finishes (ΔS , ΔP and ΔJ). The broken line in these graphs represents the limit of $\Delta E^*_{94} = 3$.

- Figure VII-13. Difference in lightness (ΔL^*) and chrome (ΔC^*) values versus roughness (ΔS_a , in mm) for altered samples without gypsum and healthy samples without HAP (filled symbols, ΔS -NT, ΔP -NT y ΔJ -NT) and with HAP (empty symbols, ΔS -T, ΔP -T and ΔJ -T) with the different surface finishes (S, saw-cut; P, pumice-polished; J, bush-hammered) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. The third column shows the relation between variation in color (ΔE^*_{94}) and variation in roughness (ΔS_a , in mm) also between altered samples without gypsum and healthy samples without HAP and with HAP on the basis of the different surface finishes. The broken line in this graph represents the limit of $\Delta E^*_{94} = 3$.

- Figure VII-14. Water vapor permeability values (K_v , in g/m^2 per day) for solution A and solution B for each surface finish (saw-cut - S, pumice-polished - P and bush-hammered - J) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: A and B, altered samples with the gypsum crust cleaned off without HAP treated with solution A and solution B, respectively; A' and B', altered samples with the gypsum crust cleaned off with HAP treated with solution A and solution B, respectively.

- Figure VII-15. Water vapor permeability values (K_v , in g/m^2 per day) for each surface finish (saw-cut - S, pumice-polished - P and bush-hammered - J) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. Legend: a, healthy sample without HAP; a', healthy sample with HAP; A and A', altered samples without gypsum treated with Solution A with and without HAP, respectively; B and B', altered samples without gypsum treated with Solution B with and without HAP, respectively.

- Table VII-6. Average resistance to drilling values (R_D , in N/mm) for untreated (NT) and treated (T) healthy samples of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes and treated with solutions A (Sol. A) and B (Sol. B). Legend: R_D (0 - 8 mm), profile of resistance corrected between 0 and 8 mm. The standard deviation is shown in brackets.

- Figure VII-16. Diagrams for resistance to drilling for healthy samples (Intact), for solution A (Sol. A) and solution B (Sol. B) untreated (black line) and treated (red line) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) stones with the saw-cut (S), pumice-polished (P) and bush-hammered (J) surface finishes. The resistance values are shown on the

vertical axis (RD, in N/mm) and the penetration depth values (in mm) on the horizontal.

- Figure VII-17. Variation in weight ($\Delta M/M$) recorded in the salt crystallization test without HAP (NT, 15 cycles) and with HAP (T, 10 cycles) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) samples.

- Figure VII-18. Variation in the P-waves (V_P , in m/s) recorded in the salt crystallization test for healthy samples (I), altered samples after 15 cycles with the salt still retained inside (Alt), altered samples exposed to one, three and eight days in DAP (1D-HAP, 3D-HAP and 8D-HAP, respectively) and altered samples consolidated with HAP after 10 cycles (Alt+HAP) of Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) stone samples.

- Figure VII-19. Variation in total open (P_O and black bar) and closed (P_C and white bar) porosity for healthy samples (I), samples altered with salt (Sa) and with the salt washed out with consolidant (HAP) of the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks.

- Figure VII-20. Porosimetric distribution for healthy samples (black bars and curves), for altered samples with retained salt (red bars and curves) and with the salt washed out and consolidated with HAP (green bars and curves) for the Santa Pudia Calcarenite (SP), Travertino Amarillo (TA), Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. The vertical axis represents the pore radius size intervals (μm) and the percentage of relative porosity (graphs on the left) and real porosity (graphs on the right) obtained by μCT is shown on the horizontal axis.

- Figure VII-21. 3D representation of the porous system from slices obtained by μCT of the samples altered with salt (Sa) and altered-consolidated (HAP) samples of the Santa Pudia Calcarenite (SP) and Travertino Amarillo (TA) rocks. The diameter of the samples is 1 cm by approximately 0.5 cm high. The colors represent small (blue) and medium-sized (red) unconnected pores and small (yellow), medium-sized (orange) and large (green) connected pores.

- Figure VII-22. 3D representation of the porous system from slices obtained by μCT of the samples altered with salt (Sa) and altered-consolidated (HAP) samples of the Arenisca Ronda (AR) and Molinaza Roja (MR) rocks. The diameter of the samples is 1 cm by approximately 0.5 cm high. In AR the red color of the porosity represents large connected pores and fissures, while the pores represented in MR are small (green) and large (red) connected pores.



Universidad de Granada
Tesis Doctoral