

T 8/52

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Mineralogía y Petrología

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	614861525
N.º Copia	1606565F

**Causas y Mecanismos de Alteración de
los Materiales Calcáreos de
las Catedrales de Granada y Jaén.**

Memoria presentada por Carlos Rodríguez Navarro para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas por la Universidad de Granada.

Directores de la Tesis:

Dr. Eduardo Sebastián Pardo & Dr. Ugo Zezza
Univ. Granada Univ. Pavia (Italia)

Doctorando:

Carlos Rodríguez Navarro

Granada 1994

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Mineralogía y Petrología

**Causas y Mecanismos de Alteración de
los Materiales Calcáreos de
las Catedrales de Granada y Jaén.**

*Memoria presentada por Carlos Rodríguez
Navarro para aspirar al grado de Doctor en
Ciencias Geológicas por la Universidad de
Granada.*

Directores de la Tesis:

Dr. Eduardo Sebastián Pardo &
Univ. Granada

Dr. Ugo Zezza
Univ. Pavia (Italia)

Doctorando:

Carlos Rodríguez Navarro

Granada 1994

Fis: Kolors

- Mapping. Grudo.
- Mapping. Jaku.
- " " (unvogotai)
- 6 Fis. Fomal. t. grudo.
- 15 Fis. Tom. aku. Jaku.

24

+ 24 Lam

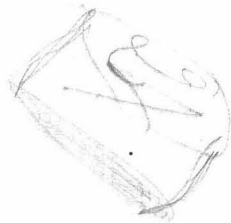
48 Fot. col.

+ Map. grudo

49

36 fot. Center

50



INDICE

	Pag.
- I. Introducción y objetivos	1
I.1. Antecedentes y enfoque actual del problema	1
I.2. Factores y mecanismos de alteración	5
I.3. Conservación	16
I.4. Objetivos	18
- II. Metodología	21
- III. Aspectos Histórico-Artísticos; Materiales Pétreos; Climatología; Formas de Alteración.	31
III.1. La Catedral de Granada	31
III.2. La Catedral de Jaén	55
- IV. Contexto geológico de la canteras	83
- V. Análisis mineralógico y petrográfico	99
V.1. Calcarenitas de la Catedral de Granada	99
V.2. Materiales pétreos de la Catedral de Jaén	117
- VI. Composición química	143
VI.1. Calcarenitas de la Catedral de Granada	143
VI.2. Materiales pétreos de la Catedral de Jaén	153
VI.3. Análisis de correspondencias tipo Cluster	161

Índice

VII. Características petrofísico-mecánicas	169
VII.1. Análisis del sistema poroso	170
VII.2. Propagación de pulsos ultrasónicos	225
VII.3. Propiedades mecánicas	251
VIII. Comportamiento hídrico	269
VIII.1. Introducción y antecedentes	269
VIII.2. Descripción de los ensayos	272
VIII.3. Resultados	278
IX. Ensayos de alteración en laboratorio	301
IX.1. Test de cristalización de sales	301
IX.2. Alteración en atmósferas contaminadas	330
X. Tratamientos	347
X.1. Introducción	347
X.2. Protectivos-reagregantes ensayados	354
X.3. Aplicación	358
X.4. Resultados	360
XI. Resumen y conclusiones generales	379
Referencias	391

I. Introducción y Objetivos

Degradación y Conservación de materiales pétreos ornamentales:

1. I. Introducción

antecedentes y estado actual de conocimientos

~~1.1. Antecedentes y enfoque actual del problema~~

¿ Dirección actual?
cómo va en Inge
Civil

La alteración y deterioro de los materiales pétreos ornamentales utilizados en la construcción de edificios históricos no es un problema que haya surgido súbitamente en nuestros días; de hecho autores de antiguos Tratados de Arquitectura y Escultura tenían siempre en consideración la "durabilidad de un material". Así, Vitruvio (sig. I a.c.), quejándose del grado de deterioro que observaba en distintos monumentos de Roma, escribía que "*la durabilidad debe de ser asegurada cuando ... se seleccionen libremente los materiales ... destinados a una construcción de importancia ...*". Plinio (siglo I d.c.), en su tratado "*Naturalis Historiae*" también indicaba qué materiales eran adecuados y cuales no lo eran, para uso ornamental, en base a los niveles de alteración que él observaba en distintos edificios. Del mismo modo, León Battista Alberti (1450), recomendaba la "*observación de edificios antiguos*" para una adecuada selección de los materiales a emplear en "*modernas*" edificaciones. Esta, era de hecho, una selección empírica para determinar la "*tendencia de una roca a resistir, ante la humedad, el hielo y las sales ...*", hecho que "*sólo se podía estudiar in situ*" (Cavalieri, 1831). S

Los problemas de alteración de los materiales pétreos de uso en edificios históricos, han llamado la atención de numerosos investigadores a lo largo de la historia. Especialmente, en el siglo XIX, comenzaron a realizarse estudios más precisos sobre este problema al tiempo que se iniciaban intervenciones de conservación en distintos edificios europeos. Así, por ejemplo, en Londres, en 1839, se propuso una Comisión encargada de estudiar la alteración de los materiales de las Casas del Parlamento (Schaffer, 1932). Sin embargo este tipo de trabajos no se llevaron a cabo de forma sistemática y precisa hasta comienzos del siglo XX, cuando autores como Howe (1910), Watson (1911), Hirschwald (1912), Scott Russell (1927) y Schaffer (1932) publicaron una serie de trabajos en los que de forma sistemática y precisa sentaron las bases del análisis de la alteración y durabilidad de los materiales pétreos naturales empleados en obras arquitectónicas, seguidas con pocas variaciones metodológicas en la actualidad.

En dicha época, diversos estudios se llevaron a cabo de forma más científica (en laboratorio) sobre las características de durabilidad y/o alterabilidad de materiales pétreos ornamentales, y de sus formas y procesos de alteración. Hirschwald (1912), comenzó a realizar diferentes tipos de análisis y ensayos que permitían relacionar las características intrínsecas de un material pétreo (dureza, porosidad, composición, textura, etc.) con su futura alterabilidad, al tiempo que planteaba hipótesis sobre las causas que provocaron los daños que observó en múltiples monumentos de Alemania.

Como ya ha sido señalado, en la primera mitad del siglo XX, de forma sistemática se realizó una aproximación más científica (experimental) a los problemas que presentaba el

estudio de la alteración y conservación de materiales ornamentales. Destacaron, por tal motivo, los trabajos de Scott Russell (1927), Schaffer (1932) y Honeyborne & Harrys (1956). Ellos propusieron una metodología analítica que ha persistido hasta nuestros días.

Más recientemente, se ha producido un enorme auge e interés del estudio de los problemas (en gran número de los casos, muy graves) que, tanto el patrimonio arquitectónico como escultórico, presenta actualmente, tanto en zonas urbanas (Winkler, 1973) como en ambientes menos contaminados (Emery, 1960).

El estudio e investigación de éstos, de acuciante interés en toda la comunidad científica internacional, se ha enfocado desde múltiples puntos de vista así como con metodología muy diversa, dependiendo de la disciplina de procedencia de cada grupo investigador: mineralogía, petrografía, física, química, biología, historia del arte, etc., ya que múltiples son las causas y mecanismos que provocan la alteración y deterioro de un material pétreo ornamental. Entre otras, cabría destacar la acción de los siguientes fenómenos:

- * Procesos de disolución por acción del agua (Winkler, 1966)
- * Fenómenos de hielo/deshielo (Fitzner, 1990)
- * Contaminación atmosférica (Del Monte et al., 1984)
- * Cristalización de sales (Evans, 1967)
- * Estrés térmico/insolación (Veniale and Zezza, 1987)
- * Acción humana ("poco humana"): guerras, incendios, vandalismo, etc.
- * Restauraciones poco adecuadas
- * Biodeterioro (Sainz-Jiménez, 1990; Del Monte, 1990)

Todos estos fenómenos (entre otros muchos) afectan de forma singular a los materiales pétreos que, una vez extraídos de una cantera, son tallados con una forma particular y emplazados en un ambiente (monumento) con características muy particulares y diferentes del medio natural en que se encontraban.

En el edificio se verán, por tanto, sometidos a uno o varios de los fenómenos de alteración antes enumerados. Parte de los mismos podrían haberlos afectado ya en cantera, pero su ubicación en un nuevo entorno, con una superficie expuesta a la alteración mucho mayor que la que presentaban en cantera, provoca que tales procesos y fenómenos de alteración actúen de forma mas rigurosa.

A todo ello, cabe sumar la acción notablemente nociva que en las últimas décadas ha provocado la actividad humana en centros urbanos e industriales, fruto fundamentalmente de la combustión masiva de carbón y derivados del petróleo, que han supuesto una enorme aceleración de las tasas de alteración y degradación de múltiples edificios emplazados en tales zonas (Meirding, 1983, 1993; Klein, 1984; Dragovich, 1986; Viles et al., 1989; Livingstone & Baer, 1990), sumandose al deterioro ya existente causado por fenómenos que podríamos denominar "naturales" (Winkler, 1973).

Esto ha provocado que en la actualidad se haya tomado conciencia del daño que se infiere a este legado de nuestros ancestros, que es patrimonio no sólo del pueblo en que este

de la sociedad

Introducción y Objetivos

se encuentra, sino de toda la humanidad. Por ello, a todos los niveles, (gobiernos, administraciones, foros internacionales, comunidad científica, etc.) se está tratando de aportar soluciones que eviten o, en la medida de lo posible, palien los daños que la gran mayoría de los complejos histórico-artísticos, actualmente sufren. p /

A nivel europeo, muchos investigadores han encaminado sus esfuerzos para tratar de conocer las causas y mecanismos que han dado lugar a las formas y niveles de alteración existentes en gran parte del rico legado arquitectónico de este continente. Así, desde los trabajos de Hirschwald (1889) en Alemania, Julien (1883) en Francia y Schaffer (1932) en Inglaterra, se trató de estudiar y evaluar de forma exhaustiva cómo eran éstos y en qué medida afectaban a los numerosos tipos de rocas ornamentales utilizados (mármoles, calizas, dolomías, areniscas, granitos, etc.). Esta preocupación ha hecho que surgieran diversos grupos o escuelas de investigadores que, desde múltiples enfoques y con técnicas analíticas muy diferentes, traten de identificar el origen u orígenes de este tipo de fenómenos y, a su vez, proponer soluciones adecuadas a cada situación. 0 / m

Fundamentalmente tres han sido los puntos de vista desde los que se ha enfocado el problema:

* Desde un punto de vista mineralógico-petrográfico: identificando y evaluando el tipo de componentes cristalinos y el tipo de relación existente entre estos (textura), así como la disposición de los espacios vacíos (poros y fisuras) de cada material pétreo utilizado.

Las técnicas analíticas más comúnmente empleadas corresponden a las clásicamente utilizadas en esta rama de la ciencia (Veniate, 1990): n

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía óptica de luz polarizada
- Microscopía electrónica (SEM y TEM)

* Desde un punto de vista químico, se realizan multitud de análisis tanto de elementos mayoritarios como trazas de materiales inalterados, así como de sus productos de alteración, tratando de identificar qué procesos han provocado las diferentes variaciones composicionales que generalmente se observan a medida que progresan los distintos tipos de fenómenos de alteración, fundamentalmente de tipo químico. Las técnicas más comúnmente utilizadas en este campo son:

- Análisis por vía húmeda
 - Absorción atómica (AA)
 - Fluorescencia de rayos X (FRX)
 - Espectrometría de emisión por plasma acoplado por inducción (ICP)
 - Espectrometría de infrarrojo (IRS)
 - Activación neutrónica (NA)
 - Espectrometría de masas (MS)
 - Cromatografía iónica (IC)
 - Microsonda electrónica (EMPA)
- 5 /

* Desde un punto de vista físico-mecánico: los aspectos relacionados con la dinámica de los procesos de degradación, así como los factores de tipo físico que la controlan, han sido estudiados cuantificando el tipo fuerzas de unión entre componentes de un sólido poroso, como es una roca ornamental, las características de su sistema poroso y todos aquellos parámetros relacionados con fenómenos de absorción de un fluido (agua). También se han tratado aspectos más específicos de mecánica de rocas, determinando diversos parámetros relacionados con las propiedades elásticas y de resistencia a distinto tipo de esfuerzos de las mismas.

Los tipos de análisis y técnicas más usuales en este campo son:

- Porosimetría:
 - * de inyección de Hg
 - * Absorción y saturación de agua
 - * Picnometría de He
 - * Análisis digital de imágenes (de microscopía óptica y SEM)
 - * Adsorción de N₂
- Técnicas de propagación de pulsos ultrasónicos
- Ensayos de resistencia mecánica:
 - * Compresión
 - * Tracción
 - * Flexión

En general, todo este último grupo de técnicas tratan de determinar las características físicas de un material pétreo, especialmente de aquellas relacionadas con su grado de cohesión, porosidad y los parámetros que condicionan su comportamiento hídrico (Esbert y Atonse, 1987). etal, 197

Aparte de este tipo de análisis que permiten una aproximación al problema de la alteración de un material pétreo ornamental, han sido propuestos multitud de test o ensayos de laboratorio que permiten de forma precisa evaluar su durabilidad ante diversos fenómenos de alteración. Tales son los llamados ensayos de alteración acelerada. Los más conocidos y comúnmente empleados desde el comienzo de este siglo son:

- Cristalización de sales
- Hielo/deshielo
- Atmósferas contaminadas (SO₂, NO_x, etc.)
- Térmicos
- Humedad/sequedad

Muchos de ellos, enormemente agresivos, permiten simular de forma acelerada los procesos que durante años ocurren en un edificio, pudiendo así predecir la durabilidad y/o alterabilidad de un material y, a su vez, estimar qué proceso o procesos han sido los que más han influido en su deterioro.

2. Factores y mecanismos de alteración

Como ya se ha señalado, los factores que provocan la alteración de un material pétreo son múltiples. En primer lugar hay que diferenciar claramente entre factores intrínsecos al propio material pétreo (composición, textura, porosidad, grado de decohesión intergranular, anisotropía textural, dureza, etc.), de aquellos factores extrínsecos a éste (De Angelis, 1972), es decir aquellos a los que se ve sometido un material una vez emplazado en un edificio (parámetros ambientales, contaminación, aporte de soluciones salinas, estrés térmico, etc.). De hecho, la alteración de una roca en su medio natural es un fenómeno normal, y extendido en toda la superficie del planeta. Es un proceso geológico que permite la formación de nuevos tipo de rocas y especies minerales en equilibrio con las condiciones, a veces muy agresivas, del medio en que estas afloran. Sin embargo, una roca ornamental, al ser desplazada de su medio natural, se ve sometida a condiciones muy diferentes. En primer lugar, normalmente se ubica en un edificio siendo tallada de forma particular, viéndose expuesta una elevada superficie de la misma al exterior. Por otro lado, las particulares condiciones de un entorno urbano (contaminación, aporte de soluciones salinas, etc.), hacen que los efectos sufridos se aparten considerablemente de los habituales en su entorno geológico (Iñiguez-Herrero, 1961). Como se puede apreciar, los factores de alteración extrínsecos al material son los que, en mayor medida, actuarán en su degradación; sin embargo la alterabilidad o susceptibilidad de un material a degradarse con una determinada velocidad, es controlada ampliamente por los factores intrínsecos.

La gran intensidad con que tales materiales se degradan, una vez ubicados en un edificio histórico, ha despertado de forma global el interés de múltiples investigadores por este tema, tanto debido a los llamativos aspectos que dicho estudio presenta desde el punto de vista teórico, bien por su importancia práctica, como por el indudable e incalculable valor de los elementos tratados.

En tales fenómenos de degradación, en primer lugar, juega un papel primordial el medio físico en que éstos se emplazan; en tales condiciones muchos son los agentes de alteración a los que se ven sometidos: lluvia, viento, temperaturas variables, insolación, humedad, contaminantes (sólidos y gaseosos), etc.

Por lo que respecta a los primeros, es posible indicar que éstos son comunes tanto en un ambiente urbano (donde se emplazan la mayoría de los edificios históricos actualmente existentes) como en un ambiente "natural" (por ejemplo, en zonas rurales o en las zonas de cantera que abastecieron de material la construcción de un determinado edificio). Sin embargo, el último de los fenómenos, contaminación, se encuentra bastante restringido a ambientes urbanos. Los procesos ligados a este último tipo de fenómenos han sido ampliamente estudiados (Winkler, 1973; Torraca, 1962; etc.) y se han señalado como máximos responsables del espectacular incremento en las tasas de alteración que en la actualidad sufre gran parte del legado arquitectónico del mundo industrializado (Winkler, 1966).

73
0,2
75

62
0,2
86

Introducción y Objetivos

Un gran número de edificios históricos se componen

Los edificios que nos ocupan en esta Tesis, Catedral de Granada y Catedral de Jaén, se componen mayoritariamente de materiales calcáreos (calizas y dolomías). Este tipo de rocas ornamentales han sido usados masivamente en la construcción de edificio históricos por diversos motivos: abundancia, facilidad de extracción y laboreo, belleza, etc. Sin embargo, fundamentalmente debido a su composición, textura y porosidad, una vez emplazados en un determinado edificio, son en términos generales los materiales que presentan mas problemas frente a fenómenos de degradación.

Calizas y dolomías han sido utilizadas en la construcción de distinto tipo de edificios, así como para la talla de multitud de obras escultóricas, desde tiempos inmemoriales en casi todos los países de la ribera del Mediterráneo, y de forma más general, en toda Europa. Desde el caso de la Esfinge y las Pirámides de Egipto (Emery, 1960; Chowdhury et al., 1990), hasta la gran mayoría de los edificios históricos de Italia (Zezza, 1976; Zezza and Saavedra, 1978; Rossi-Manaressi and Ghezzi, 1979), Grecia (Skoulikidis, 1981), Inglaterra (Schafer, 1937; Honeyborne and Harrys, 1956; Canner and Seley, 1979; Sperling and Cooke, 1989), Francia (Pellerin et al., 1978), Alemania (Mirwald et al., 1988; Fitzner and Lehnert, 1990) y países de centro Europa (Crnkovic, 1985; Kozlowski, 1990).

En España, tal tipo de materiales han sido los más ampliamente utilizados en la construcción de distinto tipo de edificios a lo largo de toda su historia (Iñiguez-Herrero, 1966; Esbert y Fierro, 1984; Alonso, 1986; Esbert et al, 1988; Esbert et al, 1989; Galán et al, 1990; Sebastián et al, 1991, 1992; Marcos et al, 1993; Rodríguez-Navarro and Sebastián, 1992; Rodríguez-Navarro et al, 1994).

2.1. Alteración de carbonatos

Alteración química

Dada su composición, mayoritaria en calcita y/o dolomita, genéticamente (intrínsecamente) tales rocas sedimentarias presentan una elevada alterabilidad debido a procesos de disolución que ambas fases minerales presentan en ambientes naturales.

De hecho, en la naturaleza, tanto calizas como dolomías, materiales que ocupan aproximadamente el 20 % de las rocas existentes en la superficie de la Tierra, se encuentran sometidas a procesos de solución, tanto por la acción de aguas subterráneas como por la acción del agua de lluvia. Este tipo de procesos conllevan el arrastre de un importante volumen de material, provocando la aparición de cavidades, que en algunos casos, pueden llegar a tener dimensiones espectaculares. Este proceso es conocido genéricamente como carstificación.

Aparte de este tipo de procesos "destructivos", los fenómenos de carstificación, llevan asociados una serie de procesos que podrían ser considerados como "constructivos". Este último tipo de procesos son debidos a la precipitación secundaria de carbonatos.

Los factores que controlan tanto la disolución de un material calcáreo, como su

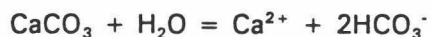
posterior precipitación son múltiples. Fundamentalmente son controlados por:

- a) Variables medioambientales (Temperatura, humedad relativa, Presión de CO₂, etc.)
- b) Aporte hídrico
- c) CO₂ disuelto en el agua
- d) Concentración de CO₃²⁻ y CO₃H⁻ en solución

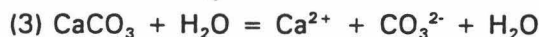
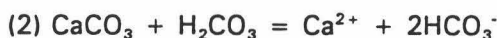
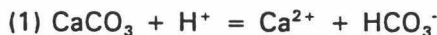
Gran parte de este tipo de factores pueden ser modificados por la acción humana, de forma que un proceso de tipo constructivo, puede verse alterado y transformado en un proceso claramente destructivo. Por estas razones es necesario un conocimiento profundo de los mecanismos que controlan este tipo de equilibrios, de cara a evaluar en que grado uno o varios factores han sido modificados por la acción humana.

Disolución de carbonatos

En primer lugar es necesario conocer la química de los procesos de disolución/precipitación de los carbonatos. Básicamente la disolución de calizas en presencia de agua y CO₂ es debida a la siguiente reacción:



Este tipo de reacción, de acuerdo con Plummer et al. (1978), se desarrolla según tres ataques diferentes a la superficie de la calcita:



En el caso de la dolomita la reacción que controla su disolución es la siguiente:



Por tanto, los procesos, tanto de precipitación de calcita/dolomita (si el equilibrio se desplaza a la izquierda) como de disolución (si el equilibrio se desplaza a la derecha), están controlados por la concentración en la solución de:

H⁺ (acidez del medio)

HCO₃⁻ (concentración de iones bicarbonato en solución)

CO₃²⁻ (concentración de iones carbonato en el medio)

H₂CO₃ (concentración de ácido carbónico en el medio)

Introducción y Objetivos

Este tipo de factores están en gran medida relacionados con la cantidad de CO₂ existente en la atmósfera, y por los factores ambientales (T°, fundamentalmente).

De los anteriores equilibrios que rigen la precipitación y/o disolución de estas dos fases minerales, se deduce que la presencia de CO₂ en solución es un factor clave en el desplazamiento del equilibrio en un sentido u otro. A su vez, la [CO₂] dependerá de la P_{CO2} existente en la atmósfera.

En una atmósfera contaminada, la concentración de CO₂ suele ser más elevada que en un ambiente natural. Winkler (1966) señala que el valor medio de concentración de CO₂ en el aire es del 0.034 % (entre 306 y 318 ppm); sin embargo en una atmósfera urbana se pueden alcanzar fácilmente valores de concentración de CO₂ del 0.27 %. Además se ha comprobado que existe una clara tendencia a aumentar su concentración en zonas industrializadas (Bolin & Erickson, 1959). *Fuerc.*

no esta en refer
El CO₂ puede ser atrapado en el agua de lluvia o en la de condensación, que alcanza la superficie pétreo de un determinado edificio y una vez disuelto *en esta*, provocaría una considerable disminución del pH de la misma debido a la siguiente reacción (Brownlow, 1975):



antes,
en tal caso, Se produciría el ataque al carbonato: en el caso de la calcita, el CaCO₃ es una fase de muy baja solubilidad en agua destilada, pero en agua con CO₂ disuelto, se forma rápidamente bicarbonato cálcico, extremadamente soluble. En el caso de la dolomita, ocurriría prácticamente lo mismo, siendo esta fase un poco mas soluble que la calcita (datos del Handbook of Chemistry, 1990):

- esta* →
- * Solubilidad del CaCO₃ en agua destilada (a 25 °C; 1 Atm.) = 0.0015 gr/100ml
 - * Solubilidad del MgCa (CO₃)₂ en agua destilada (a 25 °C; 1 Atm.) = 0.032 gr/100ml

La cantidad de CaCO₃ o bien de CaMg(CO₃)₂ que puede ser disuelta en agua dependerá, por tanto, de forma directa de la concentración de CO₂ disuelto que, como ya ha sido indicado, dependerá a su vez de la cantidad de CO₂ atmosférico (P_{CO2}).

Dado que el CO₂ es un componente natural de la atmósfera, el ataque ácido de los carbonatos es un proceso de alteración química natural. Sin embargo, en ambientes urbanos e industriales este tipo de alteración se ve enormemente potenciado como consecuencia del aumento de las concentraciones de CO₂ existentes en una atmósfera contaminada, fruto de las emisiones que la actividad humana ocasiona (industrias, calefacciones, vehículos, etc.). *a/*

9. | En resumen, se puede señalar que al ser todas estas reacciones en equilibrio, cualquier variación en la concentración de estas especies iónicas, provocará la disolución y, por tanto, *tráfico*

alteración del CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ existente en una roca caliza o dolomía. Es de señalar que la cantidad de CO_3Ca o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ disuelto (alteración) se incrementa drásticamente cuando la presión parcial de CO_2 aumenta (fruto en gran medida de la contaminación existente en un entorno urbano).

Otro tipo de procesos de alteración de tipo químico, ampliamente desarrollados en materiales pétreos ornamentales existentes en edificios históricos emplazados en zonas urbanas, se deben a la presencia de concentraciones anómalas de diverso tipo de contaminantes tanto sólidos como gaseosos, que actúan de forma especialmente agresiva sobre materiales calcáreos; tal es el caso de las emisiones de SO_2 , NO_x , y de partículas de contaminación de composición variable (metálicas y carbonosas), producidas fundamentalmente por la combustión de derivados del petróleo y del carbón (Gauri & Holdren, 1981; Gauri & Gwinn, 1983; Attewell & Taylor, 1990; Dragovich, 1991; Haneef et al., 1992; Zappia et al., 1993).

Básicamente la acción de este tipo de contaminantes se debe a dos tipos de fenómenos, muchas veces interconectados:

a) Deposición húmeda (Wet deposition): bajo este término se engloba el mundialmente conocido fenómeno de *lluvia ácida*. Se debe a que la oxidación del SO_2 y NO_x emitido a la atmósfera, en presencia de distinto tipo de catalizadores tanto gaseosos (p. ej. ozono) como sólidos (partículas carbonaceas, o metálicas), provoca la formación en las gotas de lluvia, o agua de condensación, de distinto tipo de ácidos, fundamentalmente H_2SO_4 y HNO_3 . La lluvia en tal caso alcanza valores de pH muy bajos (< 4), lo que provoca que sus efectos, una vez que esta entra en contacto con un material calcáreo, sean extremadamente notables (Gauri et al., 1992; Reddy, 1988; Camuffo, 1992; Guidobaldi and Mecchi, 1993).

b) Deposición seca (Dry deposition): este término alude al hecho en que se produce la fijación del SO_2 , NO_x , y partículas sólidas, directamente sobre el material pétreo en un determinado monumento. En tal caso, la presencia de agua es un factor que puede acelerar los procesos de degradación, pero no es un medio de transporte de este tipo de contaminantes (Haber et al., 1988; Amoroso & Fassina, 1989).

La alteración del soporte lapídeo debida a la formación de distinto tipo de sulfatos de Ca y Mg (yeso y epsomita) así como de nitratos (nitro, trona, etc), en el caso de un soporte carbonático, se produce mediante la oxidación de este tipo de contaminantes gaseosos, potenciada o catalizada por medio de partículas sólidas ("soot" y metálicas), que producen ácido sulfúrico y nítrico en presencia de H_2O . El resultado de este tipo de ataque es la formación de las conocidas y ampliamente observadas *costras negras* o *costras de yeso* (Del Monte et al., 1984; Camuffo et al., 1982, 1984; Del Monte et al., 1989; Cheng et al., 1987; Gauri et al., 1989; Rodríguez-Navarro and Sebastián, 1994).

Este tipo de procesos de alteración, en los cuales aparte de la clara degradación de tipo químico, se suman otra serie de fenómenos de alteración físico-mecánicos, son actualmente uno de los más extendidos y a la vez más nocivos, tanto desde el punto de vista estético, como por el daño físico que comportan al edificio en que se desarrollan, en gran parte del patrimonio arquitectónico del mundo industrializado.

Alteración Físico-Mecánica

Un material pétreo calcáreo (calizas y dolomias) al poseer un cierto volumen de huecos, en gran número de casos en proporción elevada, es permeable al agua, y por tanto, susceptible de sufrir diverso tipo de fenómenos de alteración física que ~~provocan~~ presiones considerables contra las paredes de sus poros y fisuras. Estos fenómenos al repetirse de forma continua pueden ocasionar la rotura y decohesión de la roca.

La cristalización de sales y los fenómenos de congelación del agua son una de las causas principales de este tipo de sollicitaciones mecánicas que sufre la estructura de una roca. Un factor ~~ulterior~~, que viene a sumarse a los anteriores, no siempre relacionado con la presencia de agua o soluciones acuosas en el seno poroso de un material pétreo, pero que puede contribuir de forma notable en la formación de microfracturas y en la decohesión intergranular de este, es la dilatación térmica. En casos más concretos, pueden producirse fenómenos de expansión de componentes minerales (arcillas) que pueden retener agua en su estructura, sin embargo, la magnitud de este fenómeno es bastante menor que la de los anteriores. A continuación de forma somera se describirá la acción de cada uno de estos fenómenos de alteración:

a) Acción del agua:

El agua, en sus diferentes estados (líquido, ^{sólido} gas y sólido) está asociada prácticamente a todos los procesos y tipos de alteración a los que se ve sometida una roca ornamental (Esbert et al., 1991). La acción que ~~esta desarrolla~~ es múltiple; tanto como medio de transporte de distinto tipo de compuestos en solución; la acción que sus cambios de estado provoca (hielo/deshielo); y la acción que por sí misma puede desarrollar en estado líquido, desde un punto de vista físico-mecánico. El agua, una vez que accede al interior de un material pétreo (proceso en el que juegan un papel ~~estelar~~ las características de distribución, forma y volumen de su sistema poroso), puede provocar fenómenos de decohesión intergranular (Zezza et al., 1990; Sebastián et al., 1992) debido a la disminución de la resistencia mecánica que ocasiona (especialmente a esfuerzos de tracción). De hecho se ha observado en materiales muy porosos ($n > 30\%$) que repetidos ciclos de absorción y evaporación ~~de agua pura~~ provocan fenómenos de alteración alveolar muy significativos (especialmente en calcarenitas) con importantes pérdidas de material por arenización y decohesión intergranular (Pauly, 1976; Couca & Astor, 1987). Por esta razón, ha sido propuesto un ensayo de alteración acelerada en laboratorio, mediante el cual se evalúa la durabilidad de un material frente a ciclos de humedad/sequedad, comprobándose que en determinados litotipos, es un fenómeno de alteración relativamente agresivo.

~~No nos detendremos en esta introducción general describiendo el resto de los~~ mecanismos y procesos de alteración en los que, de forma pasiva o activa, de alguna manera el agua juega un papel decisivo; tan sólo hay que señalar que suele estar presente y asociada a casi todos los fenómenos de alteración de tipo químico, físico-mecánico y biológicos que afectan al patrimonio arquitectónico y escultórico (Rossi-Manaresi, 1976). Además, al no actuar de forma aislada, los efectos del agua se ven potenciados por los de otros fenómenos de alteración (y a la inversa).

b) Cristalización de sales:

Quando el agua accede al seno poroso de una roca, puede contener disueltas diferentes especies salinas, de forma que al producirse un fenómeno de evaporación, éstas cristalizan. Al ir creciendo este tipo de sales, generan en el interior de poros, capilares y fisuras, presiones suficientes, en muchos casos, como para desintegrar la estructura del material lapídeo que las contiene (Wellman & Wilson, 1965; Cooke & Smalley, 1968; Evans, 1970; Lewin, 1981; Zehnder & Arnold, 1984; Esbert et al., 1990; Rossi-Manaresi & Tucci, 1991). Tal proceso, desde tiempos inmemoriales ha sido considerado como uno de los que mas activamente contribuyen al deterioro de un material pétreo ornamental. Así, Vitruvio, en su Tratado de Arquitectura señala que las sales producían cuantiosos daños en todo tipo de materiales de construcción (Morgan, 1914). 196

En general, una piedra ornamental puede contener originalmente mínimas cantidades de sales solubles. Sin embargo, puede existir un aporte, a veces en cantidades muy elevadas, desde el exterior (basamento, atmósfera, etc.), o bien como producto de la alteración química de constituyentes de la misma piedra, por ejemplo epsomita en dolomías (Gauri et al., 1992). En estos últimos casos, las presiones de cristalización de estas sales pueden ser un factor determinante en la destrucción del material pétreo y en la pérdida de costras de alteración superficiales (Charola & Lewin, 1979), ayudadas por otro tipo de factores como puede ser la dilatación térmica diferencial de este tipo de fases (Zehnder & Arnold, 1983). 1983, 1984

Winkler (1987), señala que las sales pueden provocar múltiples daños debido a distintos procesos que pueden desarrollar o sufrir, de forma esquemática son los siguientes:

- * presiones de cristalización (Winkler & Singer, 1972)
- * presiones de hidratación (Winkler & Wilhelm, 1970)
- * retención de agua higroscopicamente (Vos & Tammes, 1969)
- * Expansión y contracción por cambios de temperatura y humedad relativa (Puchinger, 1983)

En multitud de ocasiones, la gran variabilidad de hábito y diverso estado de hidratación de una misma sal, provocan que los daños causados sean extraordinariamente elevados; tal es el caso del sulfato sódico que con dos estados diferentes de hidratación (anhidro y decahidratado) puede aumentar su volumen 240 veces, con la consiguiente presión que este fenómeno ocasiona en un volumen confinado (poros o fisuras). Por ello, esta sal es una de las más utilizadas en ensayos de alteración acelerada en laboratorio (Evans, 1970; Price, 1978; Marscher, 1978; Sperling & Cooke, 1985). 29

Asimismo, en función del tipo de sal, grado de saturación de la solución a partir de la cual precipiten y tipo/dimensión de poros de una material pétreo, se generarán presiones de cristalización muy variables, que en gran número de ocasiones han provocado daños espectaculares en múltiples edificios construídos en piedra (Winkler & Singer, 1974; Charola & Lewin, 1974; Arnold & Zehnder, 1984; Rossi-Manaresi, 1989; Gauri et al., 1990). Por lo que respecta a las características del sistema poroso de el soporte lapídeo en el que se producen fenómenos de cristalización de sales, Schaffer (1932) señala que aquellos

materiales que más difícilmente se ven afectados por sus efectos son los de ^{escasa} menor microporosidad (según la definición de Scott Russell, 1927). Por el contrario, aquellos de mayor microporosidad se alteran de forma más acusada. Este mismo razonamiento se vio demostrado empíricamente en procesos de disolución de carbonatos por ácido carbónico (a mayor volumen de microporos, mayores tasas de disolución).

c) Acción del hielo

El efecto destructivo del hielo ha estado prevalentemente atribuido al aumento de volumen acaecido en el cambio de estado líquido a sólido del agua (un 9.2 %). Sin embargo, se han propuesto diferente tipo de hipótesis tales como que sus mayores efectos se deben a la presión hidráulica generada al inicio de la congelación cuando el agua líquida es presionada en un poro por el frente de hielo que avanza (Everett, 1977); o aquella que propone que los efectos destructivos de este fenómeno se deben a la presión ejercida por el crecimiento de cristales de hielo en un medio poroso, siendo este efecto en todo similar al de la cristalización de una sal en un medio poroso (Winkler, 1973).

Múltiples estudios han demostrado (Mc Greevy, 1982; Fitzner & Kalde, 1991) que tal proceso de alteración es muy dependiente de la litología y, en especial, de las características de su sistema poroso, como ya ha sido señalado para los fenómenos de cristalización de sales. Así, en medios fisurados o con elevada microporosidad, su durabilidad frente a fenómenos de hielo/deshielo y cristalización de sales es muy baja, ya que las presiones de cristalización (tanto del hielo como de distinto tipo de sales) son inversamente proporcionales al tamaño de poro/fisura (Schaffer, 1932; Everett, 1977; Punuru et al., 1990). Por el contrario, materiales de menor resistencia mecánica y elevada porosidad, correspondiendo gran parte de ésta a poros de gran tamaño (macroporos) muestran una elevada durabilidad frente a este tipo de procesos de alteración (Schaffer, 1932; Rossi-Manaresi, 1989; Rossi-Manaresi & Tucci, 1991).

Por todas estas razones, en gran número de casos, especialmente en rocas calcáreas de elevada porosidad, los fenómenos de hielo/deshielo solamente son una causa secundaria de alteración (especialmente en climas cálidos), y por lo que respecta a la dinámica y factores que controlan su acción, son muy similares a los de fenómenos de cristalización de sales.

d) Expansión térmica

Todos los materiales, al aumentar la temperatura se dilatan, y su diferente grado de dilatación térmica, que es una propiedad vectorial en un sólido anisótropo, puede provocar presiones y esfuerzos que acaban produciendo importantes fenómenos de fisuración y descohesión intergranular en una roca (Aires-Barros, 1977; Zezza et al., 1985), incluso en casos en que las variaciones de temperatura no sean extremadamente elevadas.

Existen múltiples antecedentes de este tipo de problemas: Schaffer (1932) presenta como ejemplo la degradación de un obelisco egipcio (Cleopatra's Needle) transportado en

Introducción y Objetivos

primer lugar a Londres y posteriormente a Nueva York, el cual, debido a las variaciones térmicas sufridas, acabó adquiriendo una cierta curvatura al tiempo que se desarrollaban fenómenos de decohesión intergranular y desplazados, por fenómenos repetidos de dilatación y contracción. Kessler (1919) mostró que después de calentar un mármol (como el del obelisco antes mencionado) no adquiría después su forma original, ya que sufría una deformación de tipo plástico, persistente. Además, múltiples trabajos de geología señalan que cambios diarios de temperatura provocan desintegración de ~~múltiples~~ tipos de rocas, incluso a elevadas latitudes (Schaffer, 1932). *la mayoría de las*

La diferencia de dilatación térmica entre distintos ^(ejes) tipos de minerales en una misma roca, puede provocar esfuerzos diferenciales en su seno, suficientes como para causar su descohesión y fisuración (Winkler, 1973; Peel, 1974; McGreevy, 1985).

En el caso de rocas calcáreas, *especial* y en especial en rocas con elevada isoorientación de cristales de calcita (mármoles), la ~~enorme~~ *enorme* anisotropía de esta fase respecto a fenómenos de dilatación térmica (máxima según una dirección paralela al eje óptico, y negativa perpendicularmente a este, según Touloukian et al., 1969; Lewin, 1989; Galán, 1991), provoca que el efecto de dilatación térmica (debido tanto a variaciones de temperatura ambiente, insolación, fuego, etc.) sea espectacular. Un incremento de la temperatura de 30 °C puede generar una presión de 340 kg/cm² en un mármol (Lewin, 1989) de marcada anisotropía (por isoorientación de cristales de calcita), suficiente para causar una tremenda descohesión intergranular si este proceso se repite de forma continua, ya que el esfuerzo a tracción que un mármol (medio) puede soportar una vez alterado es de valores mucho menores (Zezza y Sebastián, 1992). *no esta'*

En un clima como el existente en la gran mayoría de los países de la ribera del Mediterráneo, los efectos de este fenómeno, despreciados en multitud de ocasiones, pueden ser de hecho extraordinariamente graves (dada la temperatura media de los mismos y, en especial, la variación de la misma a lo largo de una jornada y el número de horas de sol existente a lo largo del año).

e) Otros tipos:

Bajo este epígrafe es posible englobar un cierto número de fenómenos de alteración, que, si bien en términos generales no son de gran importancia, en casos concretos pueden tener una importancia *clave*.

Arcillas: la presencia de minerales de la arcilla como constituyentes minoritarios de rocas carbonatadas y areniscas, ha sido señalada por múltiples autores (Delgado-Rodríguez, 1976; Caneer & Selley, 1978; Vicente & Brufau, 1986; Cichowsky, 1989; Martín-Patino et al., 1993) como responsables máximos de múltiples fenómenos y formas de alteración de estos. *num*

La acción de este tipo de minerales se debe a su capacidad de modificar el volumen que ocupan (expansión de la distancia interplañar) por adsorción de H₂O. Ello provoca en *interplañar* y *cationes*

Introducción y Objetivos

arcillas hinchables (fundamentalmente esmectitas), procesos de decohesión intergranular y fisuración nada despreciables, sobre todo si en las rocas que contienen estos minerales, las arcillas se encuentran isorientadas, y concentradas en determinados planos.

Inclusiones y minerales minoritarios: la presencia de determinados minerales minoritarios en una roca carbonatada puede jugar un papel importante en su futura alteración. Lewin & Charola (1981) señalan que la presencia de minerales tales como óxidos de Fe, por otro lado muy comunes en rocas sedimentarias, puede provocar fenómenos de oxidación e hidratación, que a la larga generen presiones lo suficientemente elevadas como para afectar la integridad de una roca. Livingstone (1986) señala que en el caso del Fe, su oxidación triplica su volumen molar; si además sufre un proceso de hidratación (formación de gohetita o lepidocrocita) el aumento de volumen puede llegar a ser de hasta 10 veces (Uhlig, 1964).

Un caso típico, y al tiempo espectacular, es debido a la presencia de pirita. Esta en contacto con agua genera por oxidación SO_4H_2 , el cual atacando a la calcita de una caliza produce yeso, que al crecer genera elevadas presiones de cristalización. Un caso más grave se presenta en el caso de dolomías y mármoles dolomíticos, donde este mismo proceso de ataque generaría yeso y epsomita, siendo la presión de cristalización de la última, en extremo elevada (Winkler & Singer, 1972).

Erosión eólica: proceso de enorme importancia en determinados ambientes (desiertos, grandes llanuras, zonas costeras, etc.) pero no de efectos tan dramáticos en el caso de la gran mayoría de los monumentos enclavados en áreas urbanas. Suele provocar una cierta arenización por fenómenos de abrasión (especialmente si el viento es lo suficientemente constante y fuerte como para transportar distinto tipo de granos minerales (arena).

En centros urbanos la importancia de la acción del viento, se restringe, en gran número de casos, a los efectos que puede ocasionar el transporte desde áreas industriales de distinto tipo de contaminantes, que posteriormente se pueden depositar sobre la superficie de un monumento (Amorosso & Fassina, 1983).

Problemas estructurales: en un edificio este tipo de problemas, bastante alejados de lo que sería un proceso clásico de alteración de un material pétreo, pueden llegar a ser muy importantes. Tanto, que en muchos casos permiten obviar o no considerar aspectos de la alteración tan relevantes como los hasta ahora comentados, pero que dado su amplitud y variedad se apartan notablemente de los objetivos de este trabajo.

En conexión clara con este tipo de fenómenos se encuentran los efectos que distinto tipo de movimientos y vibraciones del basamento de un edificio, provocan en su estructura o en determinados elementos del mismo: tal es el caso de los efectos de movimientos sísmicos y vibraciones debidas al tráfico, obras, etc.

Incompatibilidades: Existen distinto tipo de materiales que por separado no presentan problemas (salvo los normales) de degradación. Sin embargo en contacto con otros de diferente composición y/o textura, muestran un grado de alterabilidad, mucho mayor que por separado. Schaffer (1932) señala que la asociación de calizas y areniscas frecuentemente

Introducción y Objetivos

— provoca una rápida alteración de las últimas en zonas urbanas (con elevada contaminación), ya que, según dicho autor, el ataque a la caliza del SO_2 de contaminación, produce sulfatos (yeso), que si son arrastrados en solución (lluvia, humedad, etc.) y alcanzan el seno poroso de la arenisca, precipitando en esta (donde originalmente no se forma el sulfato) ocasionan cuantiosos daños.

— 0 piezas Otro tipo de incompatibilidades surgen del uso como materiales de refuerzo y anclajes, de barras de hierro. Usadas como sujeción de elementos exentos tales como pináculos, gárgolas y estatuas, han sido un error muy común incluso desde el siglo XV: los trabajos de Alberti y L'Orme, según señala Schaffer (1932), indican que ya al poco tiempo de implantar este tipo de refuerzos, los daños eran claramente apreciables.

Más modernamente, el uso inadecuado de cementos (portland) en intervenciones de restauración (desafortunadas) en distintos edificios históricos, han ocasionado múltiples daños al soporte lapídeo, ya que este tipo de materiales aportan grandes volúmenes de sales que cristalizando en el interior del material pétreo provocan su degradación.

aglomerante dentados álcalis

Alteración Biológica

Animales y plantas pueden ser causa de distintos fenómenos de alteración en un material pétreo. Así, las raíces de una planta pueden crear cierto efecto mecánico disruptivo y al tiempo producir una degradación de tipo químico, generando un nuevo volumen poroso en el material afectado (fundamentalmente de tipo fisural o fracturas).

Por otra parte, los excrementos de palomas, muy comunes en la mayoría de los monumentos de todo el mundo, contienen ácido fosfórico, entre otros tipos de ácidos, que pueden reaccionar con los carbonatos del soporte lapídeo.

Algas, líquenes y hongos pueden corroer la superficie de la piedra por un proceso de ataque químico (formación de ácido oxálico) y crear nuevas vías de acceso al interior de la misma, por las que seguirá progresando la alteración (Silverman & Muñoz, 1970; Del Monte, 1991).

progresando
algas

Del mismo modo, distintos tipos de bacterias pueden corroer la superficie de la piedra, especialmente en el caso de aquellas del ciclo del S, que atacan el carbonato formando yeso. De hecho, la acción de este tipo de organismos, ya fue mencionada como responsable de gran número de fenómenos de alteración de rocas ornamentales en trabajos del siglo pasado (Brauner, 1897)

Sin embargo, la contribución de todo este tipo de agentes biológicos parece ser secundaria respecto a los efectos debidos a los factores atmosféricos y/o a los ya señalados en apartados anteriores (Rossi-Manaresi, 1976).

3. Conservación

Comentados de forma somera los antecedentes, metodología de análisis y causas que en mayor medida inciden en la degradación de los materiales pétreos ornamentales usados en la construcción de edificios históricos, es necesario reseñar las posibles soluciones que han sido propuestas a lo largo de la historia, para tratar de paliar y, en la medida de lo posible, recuperar los daños que el tiempo, distintos fenómenos de alteración y la desidia y negligencia humana, han ocasionado en nuestro legado arquitectónico.

Innumerable
Múltiples han sido los métodos y propuestas que se han desarrollado para tratar de conservar un material pétreo alterado, debido a que múltiples también son las causas que provocan su degradación, y múltiples son, a su vez, las formas de alteración que sufre. De forma esquemática podemos agrupar este tipo de medidas en tres clases claramente diferenciadas (Lazzarini & Tabasso, 1980):

- a) Métodos de limpieza
- b) Métodos de protección y consolidación
- c) Métodos de reemplazamiento y sustitución.

Desde una perspectiva histórica, hay que señalar que desde la antigüedad ha habido numerosos intentos de rehabilitación y conservación de edificios y obras de arte realizadas en piedra, a menudo con mayor atención y sensibilidad que en la actualidad.

La práctica de sustituir y reintegrar zonas dañadas o perdidas ha sido un método de actuación bastante común, especialmente en objetos de particular relieve o de gran valor artístico. De hecho, antiguamente la restauración era entendida como el acto de renovar o poner en uso un determinado objeto artístico (Lazzarini & Tabasso, 1986). Ello, sin embargo, producía grandes cambios en los objetos restaurados: un ejemplo clásico es el de la famosa Victoria de Brescia (Italia), la cual originalmente era una Venus romana, transformada mediante la adición, en una intervención de restauración, de dos alas y una corona de laurel (Lazzarini & Tabasso, 1990).

En general, este tipo de actuaciones eran llevadas a cabo por famosos artistas de la época (caso de Fidias, en el Partenón de Atenas). Dicho modo de intervención permaneció prácticamente inalterado hasta pasado el Renacimiento.

Sin embargo, ya Vitruvio señalaba que para evitar daños futuros en un edificio de importancia o en obras de arte realizadas en piedra, era necesario llevar a cabo una intervención, aplicando diverso tipo de productos (generalmente naturales) tales como colofonia, cera de abejas, caseína, etc. Tales productos, con clara actividad hidrorrepelente, retrasaban, o en el mejor de los casos, protegían la obra de los efectos nocivos del ambiente (lluvia, humedad, etc.).

Del mismo modo, intervenciones de limpieza, si no habituales, sí esporádicas, fueron llevadas a cabo a través del tiempo en importantes edificios de toda Europa.

Introducción y Objetivos

No fue, sin embargo, hasta bien entrado el siglo XIX cuando se dio un enorme impulso a este tipo de intervenciones con la aplicación de compuestos que consolidaban y/o reagregaban el material alterado, todo ello basado en argumentos de nuevo corte renovador, defendidos por prohombres como Violet le Duc, los cuales entendían la restauración como sustitución, renovación, mejora y embellecimiento de la obra de arte.

Así, fue posible desarrollar y aplicar nuevas técnicas de restauración, y tratamientos que con mejor o peor fortuna contribuyeron a aportar soluciones a un problema que aparentemente, y desde un punto de vista fatalista, "no tenía solución" o era simplemente algo normal ya que, como el hombre, sus obras debían "envejecer, flaquear, desmoronarse y un postrero día, morir" (lo más dignamente posible).

Este último tipo de pensamiento fue claramente desechado, dando paso a nuevos criterios de conservación y restauración, en los que la intervención con modernos métodos de limpieza, protección y consolidación eran considerados. Dichas ideas se plasmaron inicialmente en la llamada "Carta de Atenas de 1931".

In numerale
De todos ~~estos~~ métodos, el primero, más popular y de mayor aplicación, fue la *limpieza*. Múltiples han sido los métodos empleados: agua (fría, caliente, vapor, a presión), arena (chorro a presión), y en general un gran número de métodos de abrasión (mecánicos), ataque químico (ácidos, NaSO₄, etc.). Lazzarini & Tabasso (1986) de forma exhaustiva, han recopilado y discutido los detalles de cada uno de ellos.

Por lo que respecta a los métodos de *protección* (hidrofugación) y *consolidación*, muchos han sido los distintos tipos de compuestos empleados para tratar de evitar los daños a los que un material se ve expuesto en la intemperie, y para tratar de devolver al mismo sus características originales, mermadas debido a la alteración (dureza, resistencia mecánica, etc.)

No nos detendremos en este apartado en mencionar los distintos tipos de productos empleados como consolidantes y/o protectivos, ya que en el último capítulo de esta Tesis, se hace una exhaustiva descripción de las mismas.

*aplicar
varios tipos
meros*
Por último, cabe señalar que las actuales tendencias sobre conservación de edificios y obras de arte realizadas en piedra, proponen, no una intervención directa sobre el material afectado, sino que tratan de evitar mediante una actuación preventiva que las causas y mecanismos que provocan su alteración sigan actuando. En este sentido, una intervención sobre el ambiente, especialmente ligada a un control de las emisiones contaminantes que en la actualidad produce de forma incontrolada el mundo industrializado, se presenta como una de las mejores actuaciones de conservación que el hombre puede desarrollar para paliar y evitar los daños que él mismo ha causado a su legado artístico, ya que la actividad humana en las últimas décadas ha provocado un extraordinario agravamiento de los fenómenos que *tanto* y de tantas formas afectan a un material como la piedra, que siendo paradigma de dureza y durabilidad, se muestra en multitud de ocasiones tan delicado y perecedero. *tau*

1.4. Objetivos

Expuestos los antecedentes, modos de abordar el problema de la alteración de los materiales pétreos ornamentales de uso en edificios históricos, causas y mecanismos de su degradación y métodos de conservación actualmente en uso; en base a esta metodología, se planteó estudiar las formas, causas y mecanismos de alteración de los materiales pétreos calcáreos que conforman los conjuntos catedralicios de Granada y Jaén.

La elección de ambos edificios históricos para la elaboración de este trabajo fue debida a múltiples razones, entre las que cabe destacar:

- a) Ambos edificios son máximos exponentes de la arquitectura andaluza de los siglos XVI y XVII.
- b) En los dos casos, de forma paralela, fue posible aprovechar el soporte técnico (andamiaje, etc) empleado en las labores de intervención y restauración desarrolladas en los últimos años, en base al plan de actuación en las Catedrales Andaluzas promovido por la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía.
- c) En extremo interesante fue la gran diversidad de litologías empleada en la construcción de las dos Catedrales: en conjunto fue posible analizar las formas y mecanismos de alteración, así como la durabilidad, de distinto tipo de materiales calcáreos, con gran variación textural, composicional, y en general, con valores extremos de porosidad y durabilidad. Los materiales empleados en la construcción de los dos edificios fueron distinto tipo de calizas (calcarenitas, calizas biomicríticas y calizas micríticas) y dolomías.
- d) Las distintas condiciones ambientales y de contaminación existentes en ambas ciudades, permitió establecer una adecuada correlación entre estos parámetros y las diferentes tasas de degradación observadas en las dos catedrales.
- e) Por último, las variaciones tanto morfológicas, de diseño en los relieves arquitectónicos, esculturas, etc., así como la diferente concepción arquitectónica de ambas Catedrales, permitió observar y analizar fenómenos particulares que provocaban tipos y formas de alteración muy variables, por lo que su análisis ofreció un amplio espectro de posibilidades y fructíferos resultados.

Expuestas las principales razones que dieron lugar a la elección de las Catedrales de Granada y Jaén para este tipo de trabajo, a continuación y de forma somera se señalan los objetivos que se trazaron en este estudio:

- 1.- Determinar qué tipos de materiales pétreos se utilizaron en su construcción, así como cuales fueron sus áreas fuente (canteras históricas).

2.- Evaluar las características medioambientales del entorno urbano de cada edificio, así como el tipo de formas de alteración desarrolladas y grado de conservación de cada uno de ellos.

3.- Caracterizar de forma exhaustiva la mineralogía, textura y composición química de cada litología inalterada (de cantera) y establecer los cambios sufridos a medida que progresaron los diferentes fenómenos de alteración a que cada uno de los materiales se vio expuesto en el monumento.

4.- Determinar los diferentes parámetros físico-mecánicos que controlan el tipo y grado de alteración de cada litotipo, comparando materiales inalterados (de cantera) y alterados (del monumento).

5.- Evaluar la durabilidad de cada material pétreo frente a los mecanismos de alteración preponderantes, o más nocivos, de los existentes en ambos conjuntos Catedralicios.

6.- En base a los datos de mineralogía, petrografía, quimismo, características físico-mecánicas, ensayos de durabilidad y/o alterabilidad (en laboratorio), así como considerando las variables ambientales de cada localidad (especialmente tipo/grado de contaminación), establecer un modelo o modelos adecuados que permitan explicar los mecanismos que han provocado los diversos fenómenos de alteración presentes en cada uno de los edificios, y en particular, sobre cada uno de los materiales.

7.- Proponer, ensayar y evaluar posibles soluciones a las causas y mecanismos de alteración existentes, así como plantear (mediante ensayos en laboratorio) posibles medidas y tratamientos de conservación.

II. Metodología

II. Metodología

El estudio de las causas y mecanismos de alteración de los diferentes materiales pétreos utilizados en la construcción de los conjuntos catedralicios de Granada y Jaén, así como de las distintas formas de alteración que presentan, requirió la utilización de técnicas de campo y de laboratorio propias de las Ciencias Geológicas, así como de las comunmente empleadas en otras ramas del saber. De hecho, se utilizaron técnicas pertenecientes a múltiples disciplinas (Ciencias Químicas, Físicas, Ingeniería, Arquitectura, etc.).

A continuación se enumeran las distintas etapas de estudio, y las técnicas empleadas en cada una de ellas, según el orden cronológico en que fueron llevadas a cabo.

Muestreo:

(I) Canteras históricas:

Como fase preliminar se realizó el muestreo exhaustivo de los cuatro tipos litológicos mayoritariamente empleados en la construcción de las catedrales de Granada y Jaén. Fue necesario, por tanto, la identificación y estudio de las características macroscópicas de cada uno de ellos, así como la obtención de toda la información documental existente en los archivos de ambas Catedrales, referente a los pagos realizados a los propietarios de las canteras históricas por este tipo de concepto. Una vez conocido su emplazamiento, se caracterizaron los diferentes niveles de explotación seleccionando, tanto por su afinidad con los materiales del edificio como por sus características macroscópicas (color, tamaño de grano, etc.), cada uno de los subtipos litológicos existentes en una misma cantera. Este trabajo se completó posteriormente, a medida que se obtuvieron mediante análisis de laboratorio, nuevos datos más precisos sobre cada variedad litológica.

Las canteras históricas muestreadas fueron:

a) *Canteras de la Escribana y Parideras* en el llamado cortijo de Santa Pudia, término municipal de Escúzar, en la provincia de Granada. En ellas afloran los materiales calcareníticos mayoritariamente utilizados en la construcción de la Catedral de Granada.

b) *Canteras del Cerro de las Canteras, El Castillo y La Imora*, en las cercanías de Jaén, donde afloran los materiales calizo-micríticos, mayoritariamente utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén.

c) *Canteras de La Duquesa*, en el sureste de Jaén. En ellas afloran los materiales dolomíticos que constituyen el segundo material en importancia utilizado en la construcción de la Catedral de Jaén.

d) *Canteras del Mercadillo*, al sureste de Jaén. Abastecieron la Catedral de Jaén de material calizo biomicrítico, el tercer material en importancia utilizado en su construcción.

(II) Monumentos:

Este tipo de trabajo, dadas las peculiares características y el valor histórico-artístico de los materiales emplazados en cada uno de los edificios, reunió los siguientes requisitos:

- En primer lugar, fue necesario establecer un compromiso entre su representatividad y reducir al mínimo su carácter destructivo. Esta premisa es obvia, ya que el inestimable valor de los elementos estudiados, indujo a un muestreo lo más selectivo posible.

- En segundo lugar, se muestreó cada uno de los tipos litológicos, procurando obtener muestras de cada una de las formas de alteración desarrolladas sobre elementos arquitectónicos de diversa morfología situados en diferentes orientaciones y alturas.

- En tercer lugar, se trató de sacar el máximo partido a todos los restos de material que por causa del grado de alteración, movimientos sísmicos, viento, etc., se encontraban desprendidos. Así mismo, se utilizaron bloques de material retirado del edificio, fruto de intervenciones realizadas a lo largo del tiempo, alguna de las cuales eran coetáneas al desarrollo de este trabajo.

El número total de muestras (en su mayoría de dimensiones inferiores a los 2 cm de lado), fue:

- * Catedral de Granada > 60
- * Catedral de Jaén > 70

Dicho muestreo en términos generales cumplió con creces los requisitos de representatividad y fiabilidad necesarios para la obtención de resultados concluyentes y reproducibles.

En la Catedral de Jaén, dada la variedad de materiales empleados en su construcción, así como el tipo, grado y formas de alteración desarrolladas, fue necesario un muestreo más exigente que el realizado en la Catedral de Granada.

Las Tablas II-1 y II-2, presentan el listado de cada una de las muestras tomadas, tipo de alteración que presentaban, litología y localización. Las Fig. II-1, II-2 y II-3, muestran los planos de las Catedrales de Granada y Jaén, con la situación de cada una de las mismas.

"Mapping"

Segun la metodologia desarrollada por Fitzner et al. (1992), se procedio a la confección de mapas con la distribución y situación de cada una de las variedades litológicas existentes. Para ello se seleccionaron elementos o partes de los edificios que, por su relevancia arquitectónica y/o su complejidad litologica, permitieran estimar de forma clara y adecuada el uso y extensión de cada variedad pétreo. Este tipo de representación es clave para la interpretación posterior de los fenómenos de alteración que, de forma selectiva, actuan sobre cada litología.

Documentación gráfica

Se fotografió cada tipo y forma de alteración de los dos conjuntos catedraliceos, así como detalles de elementos arquitectónicos que presentaban fenomenos de degradación particulares. Esta labor facilitó, en un estudio posterior de laboratorio, la correcta interpretación a los datos obtenidos.

Análisis de laboratorio

Microscopía de Polarización

Como técnica preliminar, simple y muy resolutive, se realizó el estudio petrográfico y mineralógico de láminas delgadas mediante microscopía óptica de luz transmitida (y en casos puntuales de luz reflejada). Se utilizaron microscopios Zeiss-Jenna, mod. Jenapol....., con dos objetivos principales:

a) determinar las asociaciones minerales de cada tipo litológico, así como de las diversas formas de alteración existentes en el edificio.

b) establecer las variaciones composicionales y texturales existentes entre materiales inalterados de cantera y materiales alterados de los diferentes edificios. Este tipo de análisis permitió además conocer, para cada muestra estudiada, si era necesario realizar un estudio mas complejo mediante otro tipo de técnicas.

Difracción de rayos X (DRX)

Como análisis rutinario, la composición mineralógica de todas la muestras, tanto de monumento como de cantera, fue determinada mediante difracción de rayos X usando el método de polvo. Para ello se utilizó el Difractómetro de rayos X del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, mod. Philips PW-1710 equipado con

goniometro automático, monocromador de grafito y rendija automática. Como fuente de rayos X, se empleo un tubo de Cu con radiación $\text{CuK}\alpha$ de λ 1.5418 Å. Como estandar interno se utilizó Si metálico, tomando como reflexión de referencia la (111) a $28.443^\circ 2\theta$.

Las condiciones instrumentales fueron:

a) Muestra total: barrido, desde 2 a 80° de 2θ , con velocidad del goniometro de $6^\circ 2\theta/\text{min}$.

b) Agregados orientados: la fracción arcilla obtenida mediante separación por centrifugado del residuo insoluble restante tras un ataque con CIH 0.2 N, de las muestras totales de cada litotipo de cantera, se estudió por DRX. Se realizó un barrido desde 2° a $70^\circ 2\theta$ (barrido general); 2° a $35^\circ 2\theta$, en agregados orientados solvatados con Etilen Glicol (EG), Dimetil Sulfoxido (DMSO), y tratados termicamente (calentamiento durante 1 hora en horno a 550°C). Velocidad del goniometro: $9^\circ 2\theta/\text{min}$.

c) Analisis detallados de cristalquímica de carbonatos (% Mg en calcita y dolomita): barrido de 25 a $35^\circ 2\theta$. Velocidad del goniometro: $2.4^\circ 2\theta/\text{min}$.

El análisis mineralógico semicuantitativo, presenta grandes limitaciones, tanto debido al tamaño de grano, cristalinidad, estructura, composición química, etc. Tales problemas, ampliamente tratados por Bradley and Grim (1961), Gibbs (1967), Rodriguez Gallego et al., (1968), hacen que sus errores se estimen en $\pm 10\%$. Este tipo de análisis se llevo a cabo en la mayor parte de las muestras estudiadas, pero los resultados demostraron ser poco significativos.

Para obviar este problema, la fracción $< 2\ \mu\text{m}$, una vez seperada mediante ataque acido de los materiales calcareos (solución 0.2 N de HCl, con labados sucesivos en agua), y concentrado de la misma mediante centrifugado a 2000 rpm durante 5 min, fue pesada y se calculó el porcentaje (en peso) en que esta se encontraba en cada una de las variedades litológicas de cantera, empleadas mayoritariamente en la construcción de las Catedrales de Granada y Jaén.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Microanálisis EDX

El estudio mediante esta técnica se realizó básicamente con el equipo mod. Zeiss DMS 950 de los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada, equipado con Microanálisis Link QX 10000.

Ocasionalmente se utilizó el SEM, Jeol Cambridge S 360, con Microanálisis Link, del Bayerische Landesamt Fur Denkmankfluge de Munich (Alemania), así como el SEM con microanálisis EDX, existente en el Geologisches Institut de la RWTH de Aachen (Alemania), mod. Zeiss DMS 1000, con microanálisis Link y procesador digital de imágenes.

Analisis Digital de Imagenes

El estudio y cuantificación del sistema poroso de secciones delgadas, realizado inicialmente mediante microscopía óptica de luz transmitida, fue completado mediante Video-Recording y Procesado Digital de Imagenes en el Geologisches Institut de la RWTH de Aachen (Alemania) segun la tecnología desarrollada por Fitzner (1990). Este tipo de análisis permitió observar y cuantificar simultáneamente, las características de tamaño, forma y distribución del sistema poroso de los materiales de cantera así como su evolución debido a procesos de alteración.

El instrumental utilizado consta de:

- Microscopio óptico Olympus mod. BH-2
- Cámara de Vídeo Hitachi mod. KP-C501
- Procesador Digital de Imágenes, via software Planif 5.2 (Planimetry)

Análisis Químico

Las técnicas analíticas utilizadas en el estudio de los componentes tanto mayoritarios como trazas de los materiales de cantera y monumentos fueron las siguientes:

* Fluorescencia de rayos X (FRX): llevada a cabo en los X-Ray Assay Laboratories de Ontario (Canadá) y en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada.

* Absorción Atómica (AA): realizada en los X-Ray Assay Labs. de Ontario (Canada) y en el Dep. de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

* Análisis por Espectrometría de Emisión por Plasma de Argon Acoplado por Inducción (ICP): en el Dep. de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada y en los X-Ray Assay Laboratories de Ontario (Canadá).

* Espectrometría de Infrarrojos (IRS): en el Dep. de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

* Activación Neutrónica (NA): en los X-Ray Assay Laboratories de Ontario (Canadá).

* Analisis de aniones (SO_4^- , y Cl) por vía húmeda: en el Dep. de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

Analisis Porométrico

Las técnicas utilizadas para caracterizar el sistema poroso de todos los tipos pétreos 2tanto inalterados como alterados de ambas catedrales, se llevo a cabo mediante las

siguientes:

- * **Análisis Digital de Imágenes (previamente comentado)**
- * **Saturación de agua en vacío y pesada hidrostática: determinación de la porosidad accesible al agua (Norma Rilem/84)**
- * **Picnometría de Helio; llevada a cabo en el Centro per la Conservazione de la Opere d'arte del CNR de Florencia (Italia).**
- * **Porosimetría de Inyección de Mercurio: realizada fundamentalmente con el porosímetro de Hg, mod. Autoscan 2000, existente en el Dep. de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Algunas muestras fueron analizadas en el CNR de Florencia (Italia) con el porosímetro mod. Carlo Erba 2000, y en el Geologisches Institute de la RWTH de Aachen (Alemania) con un modelo Micromeritics.**
- * **Absorción de N₂: dicho análisis, encaminado a la cuantificación de los poros de tamaño de acceso menor de 0.001 μm , se llevó a cabo en el Geologisches Institute de la RWTH de Aachen (Alemania), con la unidad de Absorción Mod. Micromeritics N.**

Medidas de Propagación de Pulsos Ultrasónicos (Vp)

Se determinó la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas longitudinales en el seno de probetas prismáticas de cada tipo litológico, inalteradas, alteradas experimentalmente y procedentes de materiales retirados de ambos edificios, empleándose los siguientes equipos:

- * **Steinkamp mod. Ultrasonic Tester BP-5, con transductores de 50 y 100 Mherz, del Dep. de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.**
- * **Control mod. con transductores de 25, 50 y 100 Mherz, del Dip.to di Scienze della Terra della Università' di Pavia (Italia).**

Como complemento a este estudio se realizaron medidas "in situ" (en ambos monumentos) dadas las características no destructivas de esta técnica.

Ensayos Mecánicos

Se determinó la resistencia a esfuerzos de flexión, compresión y tracción indirecta según diferentes orientaciones, con el fin de determinar los módulos elástico y de ruptura y la anisotropía mecánica, tanto de muestras inalteradas de cantera como de las provenientes de sustituciones llevadas a cabo en el monumento. Este tipo de análisis se efectuó en los laboratorios del Dip.to di Meccanica Strutturale della Università' di Pavia (Italia) y en el Dep. de Construcciones Arquitectónicas de la Universidad de Granada. La normativa seguida para su realización fue la propuesta por la ASTM, ISRM y UNE.

Para determinar el poder reagregante de los tratamientos orgánicos realizados en material calcareo de las Catedrales de Granada y de Jean, se realizó una prueba de resistencia mecánica a la abrasión siguiendo la normativa Normal.

Comportamiento Hídrico

Se realizaron los siguientes ensayos, tanto en muestras de cantera como del monumento, encaminados a determinar las características del comportamiento de cada una de las rocas ornamentales estudiadas frente al agua (elemento omnipresente en la mayoría de los procesos de alteración), así como las variaciones debidas a tratamientos de restauración con diversos productos orgánicos:

- * Absorción libre de agua
- * Desorción (secado)
- * Succión y penetración capilar
- * Saturación en vacío
- * Grado de hidrofobicidad (medida del ángulo de contacto de una gota de agua, emplazada sobre la superficie tratada)
- * Succión de agua a baja presión (método de la "pipeta")

Todos estos ensayos se realizaron en probetas de dimensiones normalizadas, mayoritariamente de cantera (ocasionalmente del edificio o alteradas experimentalmente). Se siguió la normativa Rilem/84 y Normal.

Ensayos de simulación de alteración en laboratorio

Se llevaron a cabo, tanto sobre materiales de cantera como del monumento procedentes de restituciones realizadas durante diferentes eventos sustitutivos, los siguientes ensayos de alteración:

- * Cristalización de sales por inmersión total en solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ al 14% (según normativa de la Comisión PEM-25 de la RILEM/84).
- * Cristalización de sales por succión capilar.
- * Sulfatación en atmósferas contaminadas con SO_2 y partículas sólidas emitidas en la combustión de derivados de hidrocarburos (según el protocolo experimental desarrollado por Rodríguez-Navarro and Sebastián, 1994).

Evaluación in situ mediante métodos no destructivos

Se procedió al análisis de las variaciones de velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos sufridas a medida que progresan los fenómenos de alteración en ambos monumentos. Todo ello fue completado con evaluaciones visuales, correlacionando ambos tipos de datos con los previamente obtenidos en laboratorio tanto por técnicas destructivas como no destructivas, según metodología propuesta por Rodríguez-Navarro et al. (1994). Este tipo de análisis permite determinar de forma precisa el grado de alteración alcanzado y estimar la conveniencia o no de un tipo determinado de restauración, ya que los resultados del mismo ofrecen en valores absolutos la categoría del daño alcanzado de una forma objetiva y reproducible (*damage categories*, según Fitzner et al, 1990).

Consolidación y/o hidrofugación con polímeros orgánicos

Se efectuaron ensayos de aplicación de polímeros orgánicos, con propiedades tanto adhesivas y consolidantes como hidrofugantes, sobre materiales que presentaban en el monumento grados extremos de alteración, y que debido a sus características texturales y sistema poroso permitían la corrección de este tipo de problemas (calcarenitas de la Catedral de Granada y calizas biocálcicas de la Catedral de Jaén). Los ensayos fueron llevados a cabo con los productos más novedosos existentes actualmente en desarrollo por la empresa Syremont del grupo Montedison (pionera y uno de los máximos exponentes mundiales en este campo de investigación). Para ello se trabajó en sus laboratorios de Novara (Italia).

Es importante subrayar, que la elección de este tipo de productos (poliuretanos fluorurados) y no de los clásicamente existentes en el mercado se realizó por las siguientes razones:

- Los productos tradicionales han sido ya, si no suficientemente, si exhaustivamente experimentados en gran diversidad de materiales calcáreos (entre los que se encuentran calcarenitas, dolomias, calizas biocálcicas, etc), por lo que una repetición de los mismos ensayos no aportaría nada nuevo.

- Sus resultados, tanto en laboratorio, como en sus aplicaciones en monumentos, en gran parte de los casos no han sido satisfactorios, y en los casos menos lesivos no han llegado a cumplir plenamente la función para la que fueron diseñados y empleados.

- En los laboratorios donde se ha llevado a cabo esta experimentación, la filosofía de trabajo e investigación es diametralmente opuesta a la tradicionalmente desarrollada hasta el momento. Así, en vez de aplicar multitud de productos a una roca con unas características particulares, tratando de encontrar el producto más adecuado, se lleva a cabo la fabricación del producto más idóneo para las características tanto composicionales como texturales del material problema. Ello permite un gran ahorro y una gran especificidad en el protectivo desarrollado, con el consiguiente beneficio que esto supone en una intervención.

Análisis por espectrofotometría de color

El color es una de las propiedades más llamativas de un material lapideo utilizado en una obra de arte. Cualquier variación del mismo repercutirá directamente en la percepción que el ojo humano tenga de esta. Es, por ello, necesario ante cualquier intervención que conlleve la aplicación de un determinado producto controlar las variaciones que el color del material tratado pueda sufrir. Así mismo es necesario cuantificar de forma precisa como es esta variación.

A los materiales que se sometieron a procesos de tratamiento químico, se les caracterizó el color que presentaban antes y después del tratamiento mediante el uso de un espectrofotómetro Hunter Miniscan mod., con iluminación de luz blanca mod. D-65 y observador a 10°. Los resultados se expresaron según el espacio de color tridimensional CIEL*a*b* 1976.

Tratamiento informático de datos

Gran parte de los datos obtenidos en cada uno de los apartados antes enunciados fueron debidamente tratados informáticamente, realizando diversos tipos de correlaciones tanto lineales como no lineales, así como análisis multivariantes (tipo cluster) en el caso de los resultados de composición química.

A continuación a título meramente informativo se enumeran los distintos paquetes informáticos (software) utilizados en la elaboración de esta Memoria:

- * Procesado de textos: Word Perfect 5.1, 6.0
(PC y Mackintosh)
Word (Windows)

- * Programas de gráficos y diseño: Hardwar Graphics 2.4, 3.0
Sigma Plot 4.1
Excel (PC y Mackintosh)
Quatro Pro 4.0
Free Hand (Mackintosh)
Fox Graphics
Photo Styler
Paint Perfect
Paint Brush
Draw Perfect

* Hojas de cálculo:

Excel
Cluster
Sigma Plot 4.1
Quatro Pro 4.0
Chondrit

* Otros

Polvo 2.0
Porro 2Pc
ICP
Planif

III. Aspectos Histórico-Artísticos
Materiales Pétreos
Climatología
Formas de Alteración



III.1. La Catedral de Granada

III.1.1. Historia y etapas constructivas

Este conjunto catedralicio se ubica en el espacio originalmente ocupado por la antigua mezquita Nazarí. Su construcción, muy dilatada en el tiempo, marcó el inicio del dominio cristiano en dicha ciudad fruto de los acontecimientos acaecidos en 1492.

En sus orígenes se construyó la actual Capilla Real, donde se encuentra el Sepulcro de los Reyes Católicos. Estos, cuando andaban en la conquista de este reino, se preocuparon sobremanera de organizar su jurisdicción eclesiástica, por lo que obtuvieron bulas del Papa en favor del Cardenal Mendoza y del Arzobispo de Sevilla, reservando dicha ciudad como futura sede metropolitana en la que se enclavaría una Iglesia Catedral dedicada a Santa María de la Encarnación (Gómez-Moreno, 1892).

La mezquita de la Alhambra fue por algún tiempo Catedral, pero a instancias de Doña Isabel la Católica se reconoció como tal la antigua Mezquita Mayor. En dicha zona de antiguo culto Nazarí, mandó edificar su Capilla de los Reyes en 1504, de estilo llamado "antiguo" (gótico). Junto a tal Capilla, seguía alzándose la antigua Mezquita, reconvertida en Iglesia de Santa María de la O; pero según se relata "*La vieja Mezquita era asaz mezquina y frágil*" por lo que se determinó construir un nuevo edificio junto a la Capilla.

Dicho proyecto quedó sin emprender hasta que años posteriores el Cabildo instó al Emperador Carlos a que se cumpliera el proyecto de su abuela de realizar una Iglesia Catedral junto a su Capilla de Enterramiento, prácticamente terminada en 1517 (Rosenthal, 1990). en

Los primeros proyectos de construcción de dicha Iglesia Mayor datan de 1505, un año después del testamento de la Reina Isabel. Pero habría que esperar al año 1519, en el que se obtuvo licencia para expropiar las casas necesarias para la ejecución de la obra. En 1521, el Arzobispo solicitó de S.M. informes referentes a la traza diseñada por Juan Gil de Ontañón y Enrique Egas, residentes en Salamanca y Toledo respectivamente. Este último había realizado la planta de la Catedral de Toledo, y según planta parecida a la de ésta, se diseñó la de la que sería Iglesia Catedral de Granada. Dicha planta, originalmente de clara influencia gótica, comenzó a construirse en 1522 abriéndose las zanjas de los cimientos, estando la dirección de la obra a cargo del maestro cantero Sebastián de Alcántara.

El día de Gracia 25 de Marzo del año del Señor de 1523, el Obispo Alesio Fernando de Rojas, puso solemnemente la primera piedra (Gómez-Moreno, 1892).

Aspectos Histórico-Artísticos - Materiales - Climatología - Formas de alteración

El año 1525, marcó una ruptura clave en el futuro, tanto de estilo como de dirección, de las obras de la Iglesia Mayor. Con tal fecha, tomo la dirección de la obra el insigne maestro Diego de Siloee, el cual ya dirigía las obras de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo. Siloee introdujo el "Nuevo Estilo" imperante en Europa (renacentista), por lo que agradando este al Cabildo, se le encomendó la construcción de la Iglesia Catedral, pero adaptándose a los cimientos de la planta ya comenzada. Esto hizo que el Rey diera inicialmente la orden de no hacer dicho edificio adosado al Panteón de sus abuelos, de clara influencia gótica, con el nuevo estilo "romano". Por ello Siloee tuvo que responder en la corte de su nuevo proyecto, el cual debió de agradar sobremanera a S.M. ya que con celeridad se continuaron las obras, realizándose la cabecera de la Iglesia y uno de los muros occidentales hasta la primera cornisa.

En 1540, ya se cubría la capilla central del ábside, construyéndose a continuación la cornisa baja del cimborrio. Las bóvedas del ábside fueron terminadas en 1559, lo que permitió su habilitación para el culto en 1561.

La muerte de Siloee en 1563 supuso una cierta ruptura, aunque su sucesor y discípulo, Juan de Maeda, que comenzó a construir el primer cuerpo y parte del muro Este, continuó según el diseño de su maestro. La insurrección de los moriscos de las Alpujarras, detuvo la obra por siete años hasta que en 1576 Maeda muere.

Su relevo es tomado por Juan de Orea, pero desafortunadamente muere un año más tarde. Tomó entonces el cargo de la obra el aparejador Ambrosio de Vico (Gómez-Moreno, 1992), que continuó levantando la Torre, la cual finalizándose en 1590, se declaró en ruinas. Entre las medidas adoptadas para su salvaguarda, se procedió al derribo de los dos cuerpos superiores, tratando de reforzar su basamento (incluso rodeando la base de la torre con cadenas). Por ello ésta quedó sin terminar.

Antes sin embargo, en 1583, se emprendió la construcción del crucero y del coro, según el estilo "moderno" (renacentista).

Fallecido Vico en 1623, se detuvieron las obras hasta 1636 en que tomó su dirección Miguel Guerrero, debido a que los maestros elegidos para tal fin, Gines Martínez y Juan de Aranda, uno de ellos murió y el otro se ocupó de la dirección de las obras de la Catedral de Jaén.

En 1667, Alonso Cano presentó su traza de la fachada principal, claramente separada del proyecto original de Siloee. Este nuevo diseño fue aprobado por el Cabildo y Cano fue elegido Maestro Mayor de las obras. Desgraciadamente murió un año después, continuando su proyecto José Granados de la Berrera, siendo Maestro Mayor hasta su muerte en 1684. En este período se completaron la fachada principal, los pilares y arcos de las naves centrales, continuándose las partes superiores del trascoro.

Teodoro Ardemans y Melchor de Aguirre retomaron la dirección de la obra a su muerte, completando la segunda bóveda del coro y parte de sus muros. Se acabó también la fachada, las dos bóvedas de la nave central y cuatro de las laterales. En 1703, Navajas y

Otero, construyeron la media naranja sobre el Altar Mayor y una última bóveda, concluyendo su construcción en 1704 (Gómez-Moreno, 1989)

III.1.2. Importancia Monumental

Esta Iglesia, cuya grandiosa elaboración tuvo origen en las palabras del Emperador Carlos, en su visita al Sepulcro de sus abuelos en la Capilla Real en el año 1526, "... más parecía capilla de mercader que de reyes por la estrechura y obscuridad que tenía", y por ello "Su Majestad cesarea trató de enterrarse en la Yglesia Mayor y no en la Capilla, como a su Majestad Real y a todo el mundo esta notorio" (Rosenthal, 1990). Por ello, se menciona el propósito de utilizar la rotonda situada sobre el Altar Mayor, de notable espaciosidad, como mausoleo de Sus Católicas Majestades. Esto está en contradicción con lo señalado por Gómez-Moreno (1913), ya que la cabecera ya había sido diseñada cuando se estaba terminando la Capilla Real para servir como Mausoleo Real. Debemos, por tanto, interpretar las palabras del Emperador como un notable apoyo al deseo de realizar un plan más ambicioso y sugestivo del inicialmente propuesto por Egas, de clara raigambre gótica. Por ello el proyecto "a lo romano" o renacentista, a la vez que grandioso, de Diego de Siloee, fue recibido con todas las bendiciones por el Emperador. Sin embargo, a medida que progresan los trabajos de construcción dirigidos por Siloee, este se desvincula de las influencias italianizantes introduciendo elementos claramente barrocos (Gómez-Moreno, 1988).

Como obra global, podemos señalar coincidiendo con lo defendido por Gómez-Moreno (1892) que "la Iglesia Catedral de Granada es la primera iglesia del renacimiento en España", especialmente en lo referente a toda su Capilla Mayor y demás elementos construidos por Siloee y Maeda. Esto llevo a afirmar al insigne D. Diego Hurtado de Mendoza, "... que es templo el mas suntuoso después del Vaticano de San Pedro...", otros no tan exagerados se limitaban a afirmar que era simplemente la octava maravilla del mundo.

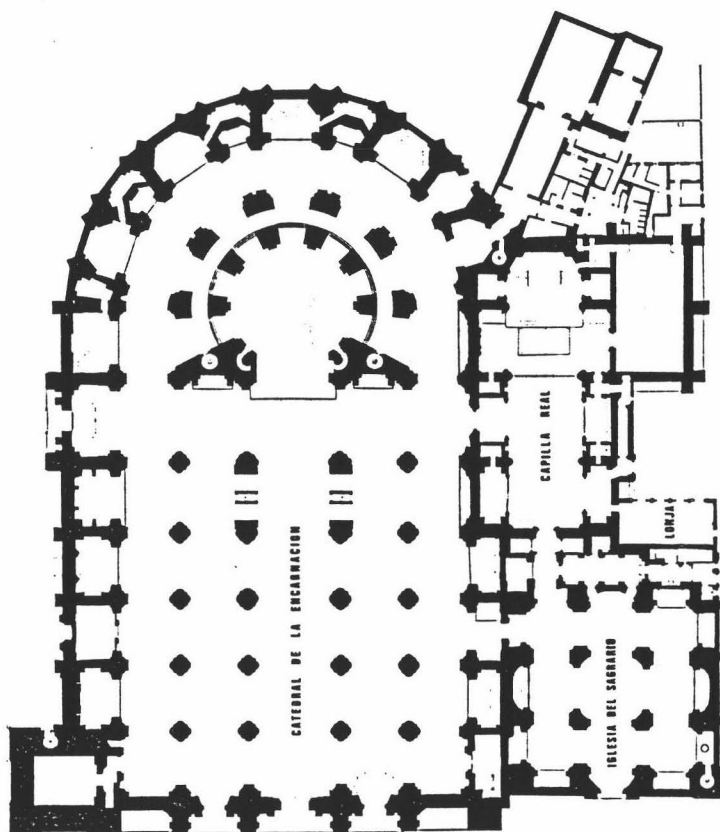
III.1.3. Partes de que consta

La Fig. III-1 muestra la planta del conjunto Catedralicio de Granada, que engloba las siguientes edificaciones: Iglesia Mayor de Santa Maria de la Encarnación (Catedral), Capilla Real, Casa de la Lonja e Iglesia del Sagrario. En la primera, y sin lugar a dudas la más relevante, podemos distinguir las siguientes partes de clara singularidad tanto arquitectónica como artística:

a) Fachada Principal, adosada a la única ^ttorre existente (según la traza original la Catedral se vería flanqueada por dos colosales torres gemelas). Se erige esta fachada, → de original diseño de Alonso Cano, sin la menor concesión al recargamiento y lo superfluo. Su sencillez es verdaderamente grandiosa: tres grandes bóvedas, con elevados estribos, todo ello interrumpido por dos niveles de cornisas. Ver Fig. III-2.

b) La Torre, se encuentra inconclusa, elevándose a una altura de 57 m, sobre 18 m. de base. Consta de tres cuerpos: 1º con entablamiento dórico, 2º jónico y 3º con columnas

corintias (respetando los órdenes clásicos). Sobre éstos se elevó originalmente un cuerpo octogonal, el cual tuvo que ser derruido debido a los problemas de cimentación de la base de la torre (asentada sobre un antiguo lecho arenoso). Se indica que la altura total debía de ser de 81 m. (Gómez-Moreno, 1892).



Escala?

*Figura 1. Planta del conjunto catedralicio de Granada. Tomado de Gomez-Moreno (1892)
Escala 1:1000*

c) El Cuerpo del Templo de grandiosas dimensiones (116 m x 67.25 m) sigue las líneas de las catedrales góticas (dado el diseño original de Egas), con 5 naves con 20 gruesos pilares. Las bóvedas que cierran el conjunto son de crucería semiojival.

d) Capilla Mayor, única por su forma cilíndrica con ornamentación plateresca. Las esculturas de Cano, Risueño y Pedro de Mena, hacen todo ello de una grandiosidad y belleza incomparable. De hecho, su original traza permite observar el Altar Mayor desde múltiples zonas del interior de tan magnífico templo.

e) Fachadas laterales. Se alzan, en la fachada Norte (Fig. III-3), la Portada del Perdón y la Puerta de S. Jerónimo. Ambas de estilo muy elaborado, con pilastras corintias, destacando el primer cuerpo de la primera y más grandiosa portada (del Perdón), obra

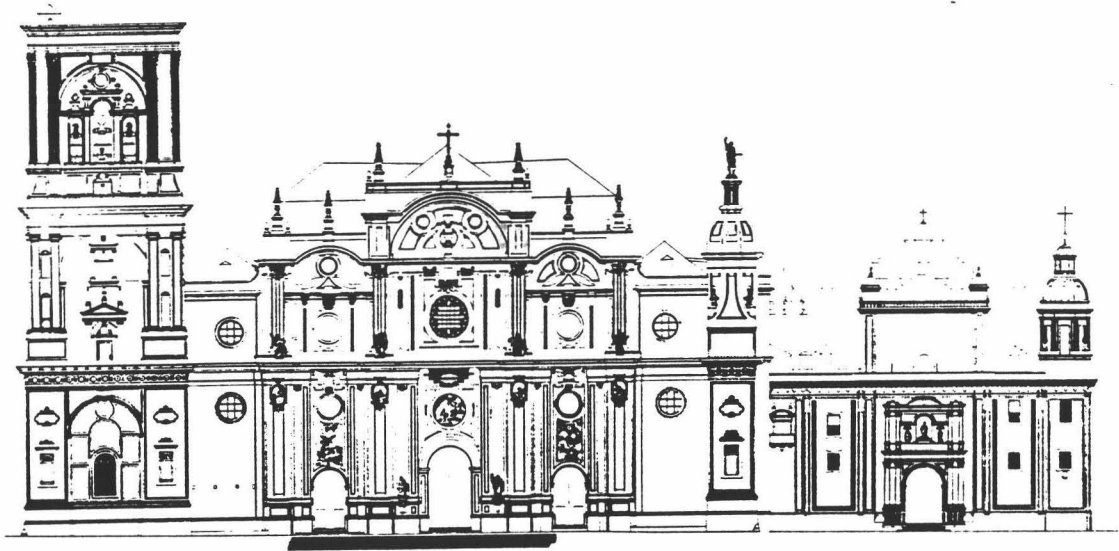


Fig. III-2. Fachada Principal, también llamada de "Alonso Cano" de la Catedral de Granada. A la derecha se alza la Iglesia del Sagrario. Escala 1: 1000

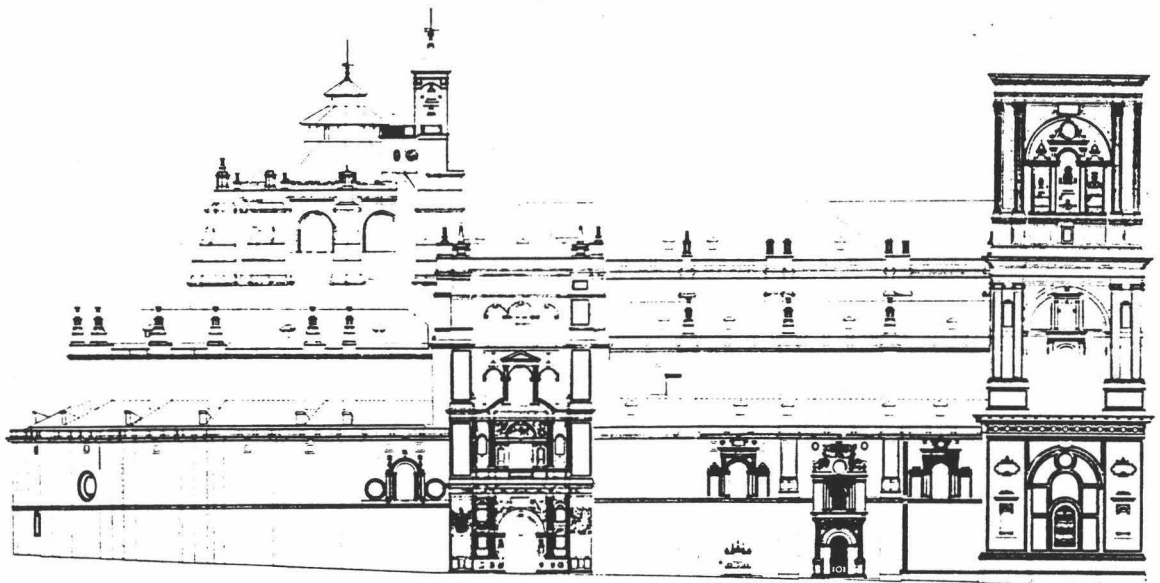


Fig. III-3. Fachada a c/ Cárcel Baja. Destacan las Portadas del Perdón y de San Jerónimo. Escala 1:1000

Aspectos Histórico-Artísticos - Materiales - Climatología - Formas de alteración

cumbre de Siloe como escultor, enmarcada por dos escudos de los Reyes Católicos. Esta fachada, apartándose del estilo clásico, invierte los órdenes y en conjunto evoca una traza claramente barroca.

La fachada Este (Fig. III-4), se ve resaltada por los motivos escultóricos y ornamentales que coronan la llamada Portada del Colegio o de "Ecce Homo". Un magnífico Ecce Homo, obra de Siloe, que desgraciadamente en la actualidad se encuentra en tan deplorable estado de conservación que ~~hace~~ difícil reconocer en algunas zonas los relieves labrados por tan insigne artista.

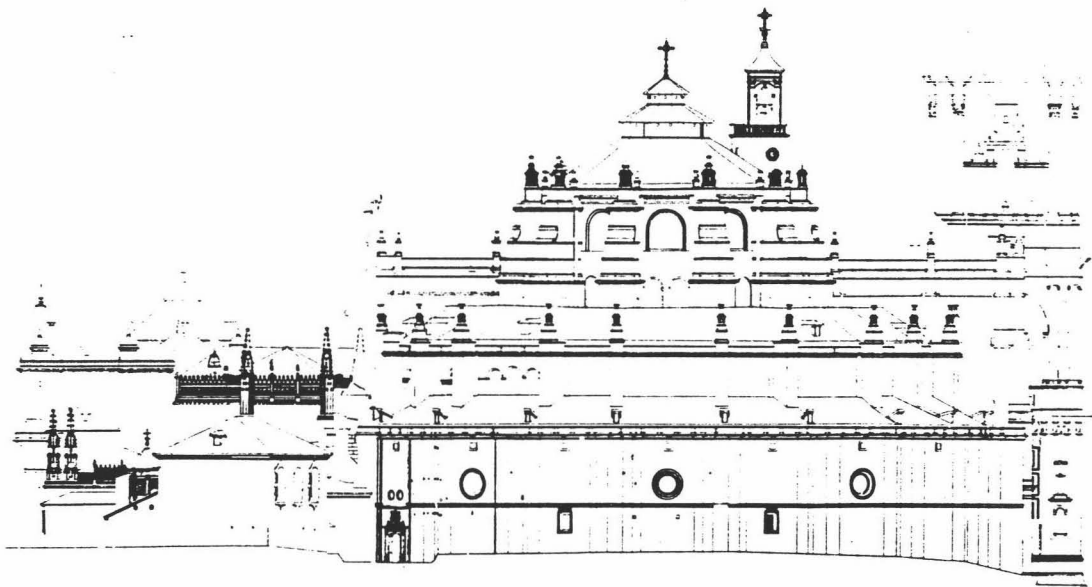


Fig. III-4. Fachada de la Calle Pasaje de Diego de Siloe, que engloba la Portada de Ecce Homo. Escala 1:1000

Las tres fachadas: De Ecce Homo (E), del Perdón (N) y de Alonso Cano (W), se encuentran delimitadas por varias cornisas, coronadas por gran número de pináculos.

La fachada Sur, adosada a la Capilla Real y a la Iglesia del Sagrario (situada exactamente en el antiguo emplazamiento de la mezquita nazarí), presenta una portada barroca que comunica la primera con el templo catedralicio (Fig. III-5).

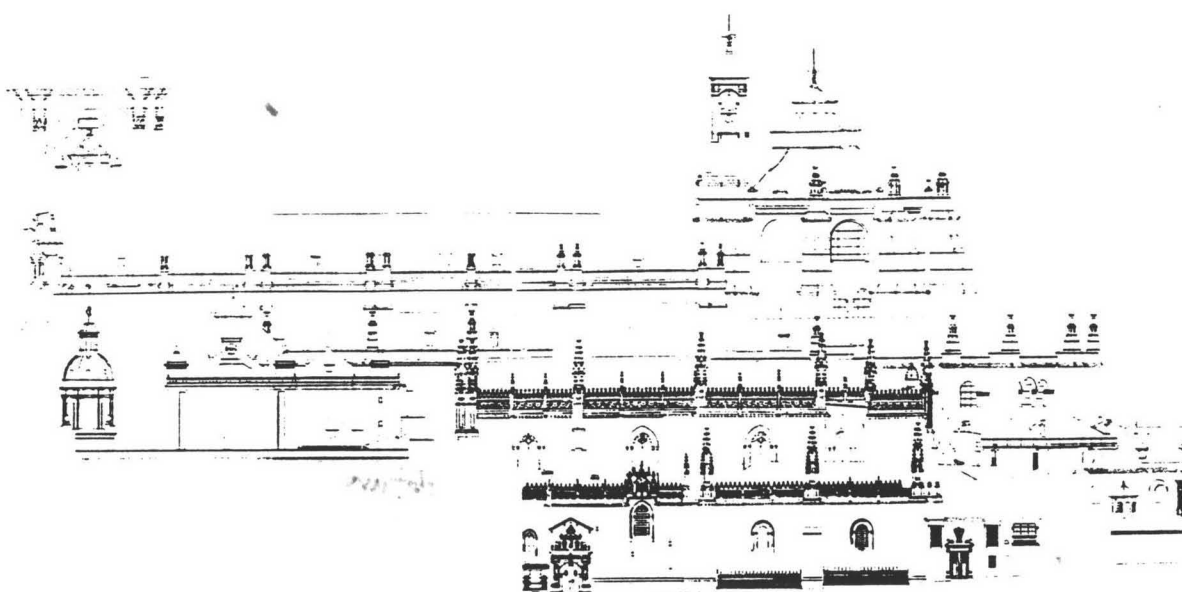


Fig. III-5. Fachada (Sur) a la Calle Oficios. Destaca la Capilla Real y el lateral derecho de la Iglesia del Sagrario. Escala 1:1500

III.1.4. Materiales Pétreos

III.1.4.1. Introducción

Durante el Renacimiento, la arquitectura granadina fue elaborada fundamentalmente como obra de albañilería, ya que la utilización de *cantería*, es decir, de la piedra como elemento constructivo quedó reservada "para ciertos edificios de un rango superior" (Gomez-Moreno, 1989). Así, la Catedral fue considerada como uno de estos últimos. En ella se utilizaron diferentes tipos de rocas ornamentales procedentes de otras tantas canteras históricas. Las crónicas relatan que de forma usual se vinieron explotando, para abastecer de material diferentes edificios históricos de Granada, como es el caso de la Catedral, Monasterio de San Jerónimo, Palacio de Carlos V, Hospital Real y Chancillería, las siguientes canteras:

a) de Alfacar: de ellas se extrajo "piedra toba" (travertino) de buenas características mecánicas pero excesivamente heterogénea y poco vistosa. Por ello se utilizó fundamentalmente en cimientos, pilares y zonas de interior (generalmente revestidas de estuco). La cantera más famosa es la llamada del Rey, en el término municipal de Alfacar (NE de Granada).

Aspectos Histórico-Artísticos - Materiales - Climatología - Formas de alteración

b) de Santa Pudia: se ^{saco} extrajo en ellas piedra calcarenítica también llamada "Piedra Franca", muy blanda y porosa. Explotadas en el término municipal de Escúzar, en las cercanías de Granada (a unos 24 Km, al SW). Este es el material de uso más extendido en todos los edificios mencionados. Dada su apreciada belleza y facilidad de elaboración, fue utilizada en todo tipo de zonas labradas, en especial en pináculos, estatuas, motivos ornamentales, etc.

c) de Sierra Elvira, en el término municipal de Atarfe al norte de Granada. En ellas se explotaron dos tipos de caliza: una, más abundante, micrítica compacta con nodulos de sílex, de color gris; otra de color rosado, menos vistosa y extendida, que corresponde a una caliza nodulosa (Ammonítico Rosso). Dichos materiales, en especial el primero se utilizaron especialmente al final del siglo XVII en portadas, como la de la Iglesia del Sagrario.

d) de Macael: de ellas se extrajo el famoso mármol blanco de Macael, muy extendido, y destinado mayoritariamente a zonas interiores de gran ornato y a pavimentos.

e) del San Juan en Sierra Nevada. De ellas se ^{de tuvo} extrajo, tratando de imitar la belleza del "Verde Antico" utilizado en la Italia romana (Panteón), un tipo de serpentina de gran belleza plástica, fundamentalmente utilizado en interiores, aunque en no pocas ocasiones en zonas labradas exteriores (Chancillería).

III.1.4.2. Distribución y emplazamiento

Comentadas someramente las diferentes rocas ornamentales de uso en la época, así como sus lugares de origen, a continuación se detallan las empleadas en la Catedral de Granada, indicando su uso y emplazamiento.

El reconocimiento y muestreo inicialmente realizado, así como los datos tanto documentales como experimentales, confirmaron la presencia en la Iglesia Catedral de Granada de las siguientes variedades litológicas:

1.- *Calcarenita o "Piedra Franca" de Santa Pudia*. Este litotipo caracterizado por su textura heterogénea, elevada porosidad, elevado tamaño de bioclastos, bajo grado de cementación y color variable entre el blanco marfil y el amarillo-anaranjado, fue utilizado masivamente en la mayor parte de las zonas exteriores, por sus características de fácil elaboración, bella tonalidad y agradecida puesta en obra. Con esta roca ornamental, que presenta una amplia variedad de subtipos, se construyeron:

- * Paramentos y muros de cerramiento de todas las fachadas
- * Pináculos, así como los paramentos sobre los que éstos se sitúan
- * Portadas: incluyendo en ~~en~~ todo el ornato escultórico, tanto de bajo como de alto relieve, allí existente.
- * Torre: sus diversos cuerpos, salvo el basamento y cornisas
- * Contrafuertes y muros de carga
- * Crestería

Resumiendo, este tipo de roca ornamental constituye más del 95 % del total de la empleada en la construcción de la Catedral de Granada. Por su situación, siempre en exteriores, se encuentra directamente sometida a los procesos de alteración imperantes en este entorno.

2.- *Caliza gris de Sierra Elvira*. Claramente identificable de visu por su coloración y por su textura, muy homogénea y compacta (sin porosidad apreciable de visu). Únicamente presenta, en ocasiones, una fábrica con estilolitos.

Esta roca se empleó, muy esporádicamente, en zonas en las que se trató de dar una cierta impermeabilización y/o pulimentado. Se utilizó en basamentos de algunas portadas (Ecce Homo, Perdon y Alonso Cano), pero nunca a alturas mayores del metro. En zonas más elevadas, aparece este material elaborado como finas losas (centimétricas), de gran extensión (varios metros cuadrados) que rematan cornisas, separando los diferentes niveles, tanto del cuerpo central del edificio, como de la cabecera y la torre. En la última aparece la variedad nodulosa intercalada entre la caliza gris, en la cornisa del segundo cuerpo.

Este tipo litológico, dado su escaso y puntual uso, como también su respuesta frente a la alteración (no presenta apenas problemas de deterioro, sobre todo si los comparamos con los materiales calcareníticos), no fue considerado al realizar estudios experimentales más detallados.

3.- *Travertinos de Alfacar*. Utilizados ^{dos} masivamente en los basamentos y muros internos del edificio. Exteriormente no aparecen visibles en ningún caso. Por el contrario, en muros interiores, bajo la zona de cubiertas, así como en casi todos los muros del interior (generalmente recubiertos de estuco) y dobles muros, ~~si fueron empleados~~. *no son empleados*

Su textura es muy grosera, con grandes oquedades y carniolas, lo que explica su nula utilización en zonas vistas. En interiores, para disimular tal defecto (desde el punto de vista estético), se cubrían con un grueso estucado. Sólo son visibles, por tanto, en zonas internas de dobles muros o en patios interiores.

Por todas estas razones, no se manifiestan en ellos ninguno de los efectos que los diferentes fenómenos de degradación ocasionan en las calcarenitas. Ello nos ha llevado a no considerar este material para un estudio detallado.

4.- *Otros materiales*. En interiores se utilizó mármol blanco de Macael y serpentina de Sierra Nevada, fundamentalmente en motivos ornamentales. Dichos materiales presentan un estado de conservación óptimo. No han sido por tanto considerados en este estudio.

conecto

III.1.4.3. "Mapping" de litologías

¿o Mapeo?

Para evaluar adecuadamente la distribución de cada tipo (o subtipo) pétreo, se realizó el mapeo de litologías existentes en cada una de las fachadas.

Se procedió según la metodología diseñada y perfeccionada por Fitzner (1990) y Fitzner et al. (1992), a la elaboración de mapas sobre los que, basándose en datos de laboratorio y obtenidos in situ, así como con la ayuda de diferentes registros fotográficos, se asignó a cada elemento del edificio su situación y composición litológica. Todos estos datos se plasmaron en planos procedentes del alzado fotogramétrico obtenido en las últimas labores de conservación desarrolladas en este conjunto arquitectónico.

El ^{mapa} mapping de un edificio permite observar de forma rápida y precisa la distribución espacial de un material determinado. Esto facilita enormemente las posteriores interpretaciones que se lleven a cabo sobre los procesos de degradación, que, actuando de forma generalmente selectiva, producen daños también del mismo orden. Por ello, el conocimiento exacto del tipo de material sobre el que se observa repetidamente un determinado mecanismo de alteración podrá indicar si existe algún tipo de relación de causalidad entre degradación y litología.

En la Catedral de Granada, dada la escasa variedad litológica existente en su exterior (la mayor parte es calcarenita), podría parecer poco útil este tipo de trabajo. Nada más lejos de la realidad ya que los materiales calcareníticos, debido a su enorme heterogeneidad, presentan una gran abundancia de subtipos litológicos, con características de alterabilidad (susceptibilidad de un material a degradarse al actuar sobre él un determinado fenómeno de alteración) y durabilidad (resistencia de un material a ser degradado) muy diferentes. En los materiales calcareníticos empleados en este monumento se diferenciaron cuatro subtipos litológicos:

- * Tipo E-1: más compacto y durable (blanco)
- * Tipo E-2: más poroso y alterable (blanco-amarillento)
- * Tipo E-3: textura de características intermedias entre los tipos E-1 y E-2, de color más oscuro (amarillo-anaranjado)
- * Tipo Par: de mayor tamaño de bioclasto (blanco)

Estos 4 subtipos litológicos, definidos de acuerdo con los diferentes estratos de explotación de las canteras históricas de procedencia, serán ampliamente descritos en capítulos posteriores. a/

Fruto de esta labor, en la Fig. III-6, se incluye el mapa de litologías de una de las zonas más emblemáticas de este edificio, la Portada del Perdón, escogida para la elaboración de este detallado mapa de litologías, tanto por la amplitud del motivo como por su representatividad a la escala de todo el edificio. Este tipo de distribución se repite con pocas diferencias en el resto de las fachadas del edificio. En algunos puntos más definidos, como puede ser la zona de cabecera, sobre el ábside, el único material existente es calcarenítico, con menor variedad en los subtipos empleados. Por tanto, salvo en este tipo de excepciones, las proporciones en que aparece cada tipo (o subtipo) litológico suelen ser las de la Fig. III-6.

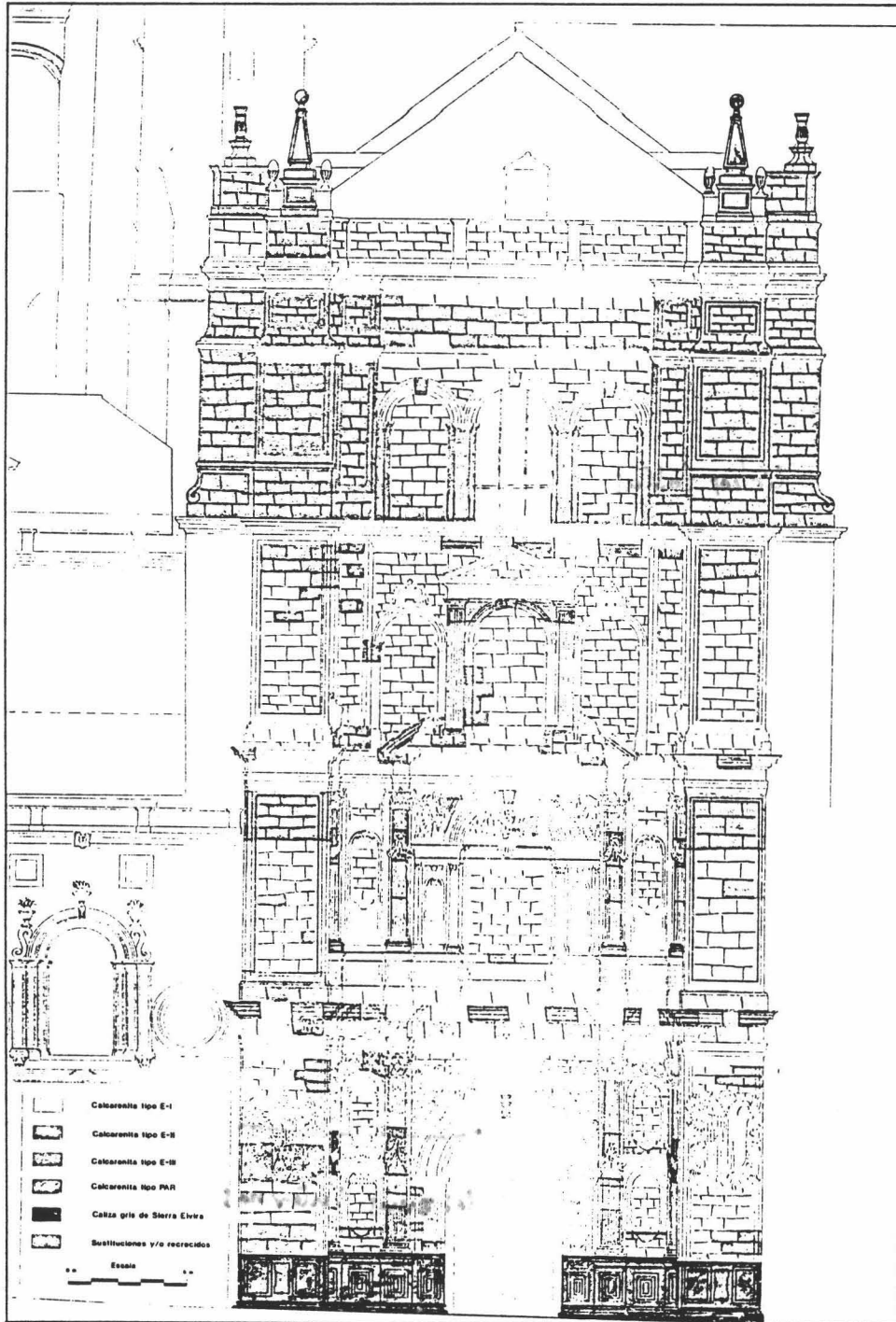


Fig. III-6. Mapa de distribución de litotipos ^x de la Portada del Perdón de la Catedral de Granada
en

III.1.5. Características medioambientales

La ciudad de Granada, se encuentra enclavada a una latitud 37° 8' N y longitud 3° 37' W (Greenwich), con una altitud media de 710 m sobre el nivel del mar.

Presenta en términos generales un clima mediterráneo, con características que lo asemejan a un clima continental semiárido.

En las Tablas III-1 y III-2, se resumen los datos climatológicos más significativos, registrados en la ciudad en el periodo de tiempo comprendido entre 1935-1960, con algunos datos (precipitación) del período comprendido entre 1923 y 1970. Se muestran los valores medios mensuales y anuales (fuente: Instituto Nacional de Meteorología).

En ^{dic las tablas} ellas se aprecia que los valores de temperatura máxima y mínima (medios mensuales y anuales) son muy dispares, lo que da una ligera idea de la elevada oscilación térmica que se sufre en esta ciudad, donde no es extraño que la diferencia entre la máxima y mínima temperatura en un día supere los 20 °C. A este fenómeno cabe sumar el elevadísimo número de días despejados y horas de sol existentes; por tal razón fenómenos de alteración por estrés térmico, no serán extraños en dicho entorno. ^{lo}

También hay que señalar que en un gran número de días, en los meses de invierno, la temperatura desciende por debajo de los 0 °C, con un número no despreciable de heladas. Además, en dicha ciudad no son extraños los fenómenos de precipitación en forma de nieve.

Por lo que se refiere a la precipitación de agua de lluvia, se aprecia que ~~esta~~ se suele concentrar en dos períodos de máxima pluviosidad: marzo-abril y noviembre-diciembre. Sin embargo, los valores de precipitación media anual no son excesivamente elevados (escasamente se superan los 400 mm), por lo que según la clasificación de climas en base a temperaturas medias anuales y precipitación (Peltier, 1950; Küppen and Geiger, 1954; Carroll, 1970; Ollier, 1984), es un clima típico semiárido. ^{del volumen de precipitación}

Sin embargo, en determinados períodos del año llega a ser considerablemente elevada y pueden darse numerosos episodios de escarcha. El resto del año (estío y primavera) los fenómenos de condensación en horas de madrugada son bastante numerosos. Por todo ello, no es extraño que el agua acceda a ~~la superficie e interior~~ de los materiales que componen la Catedral de Granada, desarrollando distinto tipo de acciones que serán estudiadas en

C ~~Capítulos~~ sucesivos. ^{las zonas internas}

Tabla III-1. Valores climatológicos medios y extremos de los periodos 1935 y 1940-1960.

	Presión media al nivel estación (mm Hg)	Temperatura del aire (° C)					Tensión Media del vapor (mm)	Humedad relativa media (%)	Evaporación media (mm)	Recorrido del viento (Km)			
		Media		Media Mensual	Extremas					Absoluta	Medio en un día	Máx. en un día	Medio por hora
		Máxima	Mínima		Máxima	Mínima							
Enero	704.5	11.7	1.2	6.4	23.4	-11.0	5.7	76	1.2	115	728	4.8	
Febrero	704.4	14.2	2.0	8.1	27.6	-13.0	5.6	67	2.2	147	655	6.1	
Marzo	702.9	17.6	4.6	11.1	28.4	-5.3	6.4	64	2.8	170	597	7.1	
Abril	702.1	20.4	6.6	13.5	33.4	-1.3	7.2	59	3.6	168	539	7.0	
Mayo	702.3	23.6	9.3	16.4	37.5	0.7	8.2	54	4.4	178	543	7.4	
Junio	703.7	30.0	13.7	21.9	39.0	5.6	9.8	46	6.1	191	579	7.9	
Julio	703.7	33.9	16.7	25.4	42.8	9.5	10.3	39	8.6	194	508	8.1	
Agosto	703.2	33.6	16.6	25.1	41.0	10.0	11.2	44	8.1	186	399	7.8	
Septiembre	704.0	29.2	13.8	21.5	39.5	5.2	10.4	53	5.9	156	390	6.5	
Octubre	703.8	22.3	9.2	15.8	33.2	-0.5	9.1	68	3.2	144	709	6.0	
Noviembre	704.0	16.8	5.3	11.1	27.6	-6.4	7.6	76	1.9	278	705	11.6	
Diciembre	704.3	12.3	2.1	7.2	21.7	-7.0	6.0	76	1.3	126	661	5.3	
Anual	703.5	22.1	8.4	15.3	42.8	-13.0	8.1	60	4.1	171	728	7.1	

Tabla III-2. Valores climatológicos medios y extremos - continuación:

	Precipitación (mm)			Número medio de días de:							Número de días:			Insolación
	Media mens.	Máx. Día	Máx. mes	Lluvia	Nieve	Grani-zo	Tor-menta	Niebla	Ro-cio	Es-car-cha	Des-peja-do	Nu-blado	Cubier-to	nº medio mensual h/sol
Enero	44.3	38.6	116.0	8.8	0.6	0.1	0.2	3.7	1.8	13.3	8.0	13.0	10.0	162.5
Febrero	42.6	50.5	166.0	7.7	0.7	0.2	-	2.1	4.2	10.1	8.0	11.5	8.5	173.1
Marzo	52.5	38.9	152.5	11.7	0.1	0.5	0.4	2.0	7.7	2.2	5.6	14.2	11.2	183.9
Abril	45.8	40.3	117.6	9.9	0.1	0.4	1.1	1.4	8.0	0.4	6.2	15.1	8.7	220.8
Mayo	37.8	44.7	120.0	9.0	-	0.6	1.3	0.2	10.9	-	6.4	17.3	7.3	286.5
Junio	10.8	25.6	84.2	4.4	-	0.1	1.5	0.1	8.5	-	11.5	15.7	2.8	332.5
Julio	3.1	27.2	28.9	1.8	-	-	1.0	-	3.1	-	21.2	8.6	1.2	336.5
Agosto	6.3	27.1	29.1	1.9	-	0.2	1.3	-	4.3	-	19.3	10.4	1.3	336.8
Septiembre	20.1	35.5	84.5	5.4	-	0.1	1.6	0.3	5.5	-	10.7	15.5	3.8	240.9
Octubre	43.3	39.2	91.2	8.0	-	-	1.0	0.8	8.5	0.4	8.0	15.2	7.8	202.7
Noviembre	41.4	50.7	87.9	9.2	-	-	0.2	3.7	11.0	2.1	7.2	13.8	9.0	174.7
Diciembre	54.2	35.6	182.6	10.7	0.3	-	-	3.6	4.6	10.1	8.6	13.2	9.2	149.9
ANUAL	402.2	50.7	182.6	88.5	1.8	2.2	9.6	17.9	78.1	38.6	120.7	163.5	80.8	2830.8

1.6. Formas de alteración

La documentación gráfica y observación macroscópica de los fenómenos de alteración desarrollados en los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, permiten establecer una adecuada descripción, catálogo y gradación de la incidencia y gravedad de los distintos tipos de formas de alteración en ella existentes.

Para una clasificación exhaustiva de éstas, se siguió la terminología propuesta por los siguientes autores: Zehnder (1979), Ordaz y Esbert (1988), Delgado-Rodríguez (1991), Alcalde y Martín (1991) y Fitzner et al. (1992).

Estos propusieron distintos términos específicos, referidos a cada una de las formas de alteración más comúnmente desarrolladas en edificios históricos realizados en piedra.

En este trabajo, se ha tratado de forma exhaustiva de agrupar los fenómenos y formas de alteración existentes en los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, en base a su distribución y grado o nivel de degradación que estas reflejaban. Algunas de estas formas de alteración fueron localizadas en la gran mayoría de los elementos que conforman la Catedral. Sin embargo, otras, aparecían en áreas muy restringidas.

Para una mejor comprensión de los datos expuestos, se ha tratado de establecer una gradación según la amplitud y extensión de cada una de ellas, tratando de simplificar al máximo el número de términos que se refieren a formas de alteración parecidas o que tan solo matizan aspectos dimensionales o pequeñas variaciones morfológicas, empleando sólo aquellos más representativos y más aceptados mundialmente.

Así, en la Catedral de Granada se observan las siguientes formas de alteración:

Arenización:

Este tipo de forma de alteración se caracteriza por la pérdida "grano a grano" del material pétreo (Ordaz y Esbert, 1988). Otros autores la consideran como el efecto más patente de un proceso de descohesión intergranular (Zehnder, 1979; Fitzner et al, 1992).

Esta forma de alteración es la más extendida en los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, independientemente de su ubicación y tallado.

Puede observarse en gran número de sillares en las cuatro fachadas de la Catedral. Además, es especialmente notable en los elementos labrados de éstas: estatuas, motivos florales, bajo relieves, y columnas. Muy llamativa, por la gravedad que alcanza este fenómeno, es la arenización de diversos elementos de la portada de Ecce Homo (Pasaje de Diego de Siloe, zona Este) y de la Portada del Perdón (Calle Carcel Baja, zona Norte).

Localmente, en zonas de intenso lavado (cornisas) esta forma de alteración no se limita a producir pequeñas pérdidas superficiales de material, sino que provoca la pérdida

¡ el quebranto !

completa de relieves, e incluso aparecen oquedades donde originalmente existía un sillar o un bajo relieve (Ej. Torre de la Catedral, bajo el campanario; Portada de Ecce Homo; cornisas del cuerpo superior).

Hay que señalar que este tipo de fenómeno de alteración es bastante selectivo, por lo que en sillares situados de forma contigua, en ^{unos} ciertos casos se observa la arenización total de ~~uno de~~ ellos, y, sin embargo, ^{los} el existente al lado, sometido a los mismos fenómenos y procesos de alteración, pueden no sufrir ningún daño aparente. En tales casos las características texturales y propiedades físico-mecánicas de cada uno de los materiales juegan un papel decisivo en el desarrollo de este tipo de forma de alteración (como se indicará en ^c Capítulos sucesivos).

La Fig. III-7, muestra diversos ejemplos de este tipo de forma de alteración, que como se ha señalado es la más extendida en esta Catedral.



Fig. III-7. Arenización: aspecto general (a); y detalle (b); de sillares y pináculos de la Catedral de Granada arenizados; Torre (c).

Alveolización:

Degradación de origen físico-químico (Ordaz y Esbert, 1988) caracterizada por la aparición de pequeñas (a veces de mayor tamaño) oquedades (alveolos) en la superficie de materiales generalmente muy porosos y de elevada dimensión de grano (mm o cm).

Fenómenos extremos de alteración alveolar provocan la aparición de formas particulares. Una de las más conocidas es la llamada alteración en "panal de abeja" (honeycombing, según Mustoe, 1982 y Mc Greevy, 1985) definida por primera vez ~~por~~ para describir la morfología de la alteración de rocas graníticas en Córcega, ligada a fenómenos de erosión eólica en presencia de humedad y aerosoles salinos (marinos).

De amplia extensión en todas las superficies externas de la Catedral de Granada (muros perimetrales). Llama la atención, sin embargo, su abundancia en la Fachada Norte (~~de~~ *de calle* Carcel Baja), especialmente en los niveles inferiores del primer cuerpo.

En casos puntuales, este tipo de degradación provoca pérdida ~~de~~ muy importante ~~de~~ material en sillares (hasta el 50 % ~~del~~ *de su* volumen ~~del mismo~~).

Las Fig. III-8, muestran dos ejemplos de esta morfología macroscópica de alteración.

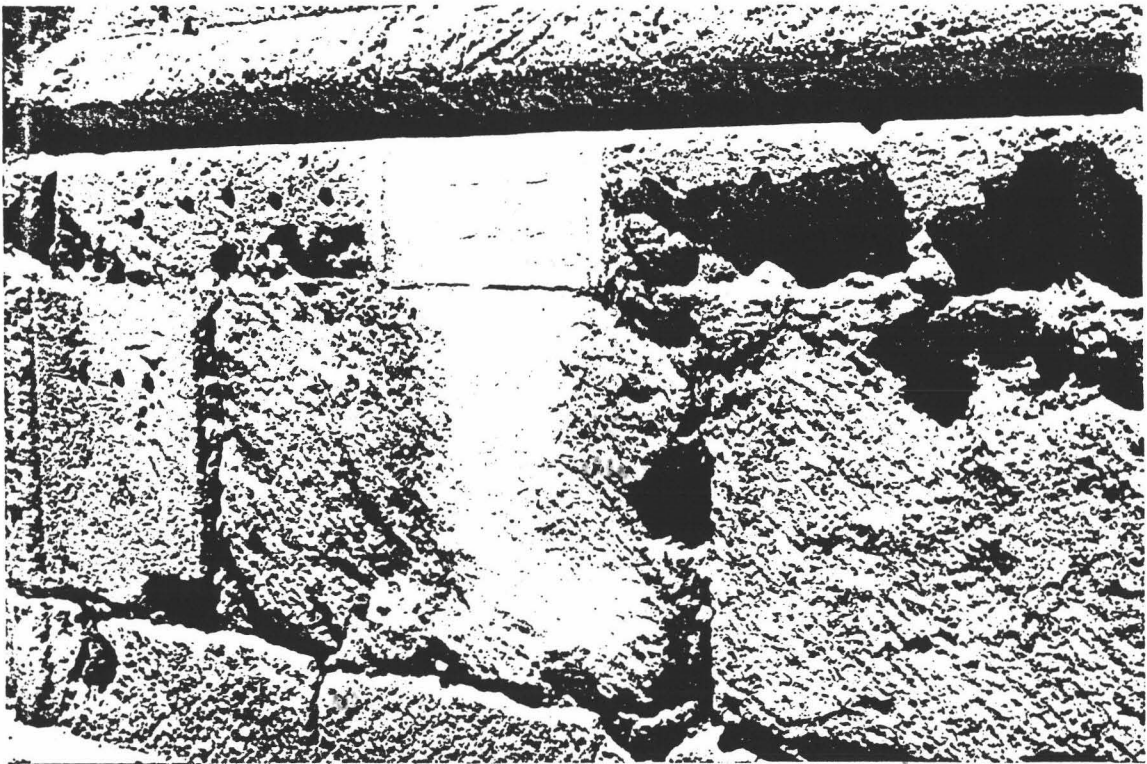


Fig. III-8. Alveolizaciones en calcarenitas de la Catedral de Granada: aspecto general (a) y detalle (b) Fachada Norte.

Costras:

Bajo este término se engloba toda una serie de formas de alteración desarrolladas en numerosos edificios históricos:

De acuerdo con la terminología de Camuffo et al. (1983), se diferencian tres tipos básicos:

- * Costras blancas
- * Costras grises
- * Costras negras

Las primeras, *costras blancas*, se refieren a las formadas por depósitos superficiales de calcita secundaria. El origen de las mismas se debe a la precipitación de CaCO_3 en la superficie de un material calcáreo por evaporación de soluciones ácidas que previamente han provocado el ataque y disolución de los carbonatos (cemento y bioclastos) del interior del mismo.

En la Catedral de Granada, siendo el fenómeno de alteración descrito bastante común, sin embargo, tan sólo en zonas de intenso lavado como cornisas y pináculos, aparece una especie de costra de coloración clara, más dura que el resto de la roca, formada por calcita secundaria. Esta podría corresponder a lo que Camuffo et al. (1983) han denominado como costra blanca, aunque su coloración es algo más oscura. Hay que señalar que este tipo de formas de alteración es más común en rocas calcáreas no tan porosas como la calcarenita de la Catedral de Granada.

Costras grises: fundamentalmente compuestas por acúmulos de polvo (partículas sólidas de contaminación, arcillas, calcita, etc.) y cantidades importantes de yeso (Del Monte et al., 1983; Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1994).

Tal forma de alteración es muy común en todas las zonas protegidas de las fachadas Norte y Este, y en casos concretos, Oeste. Especialmente bajo cornisas, molduras y en general en todos aquellos relieves en los que es posible que se acumule el polvo (por gravedad y/o fuerzas electrostáticas o de Stephan según Amoroso & Fassina, 1983) y no sea fácil su lavado por agua de lluvia que incida directamente.

Especialmente notable es la cuantía y desarrollo de este fenómeno en los dos cuerpos inferiores de la Portada del Perdon (Calle Carcel Baja). Ver Fig. III-9a

Costras Negras: Compuestas mayoritariamente por yeso y partículas de contaminación (Del Monte et al, 1981, 1984; Zappia et al., 1993; Gaury et al., 1988, 1989). Su origen, muy discutido, parece estar claramente ligado a fenómenos de sulfatación (ataque por soluciones ácidas de H_2SO_4) producidas a partir de contaminantes gaseosos, donde juega un papel clave la presencia de partículas de contaminación sólidas, carbonosas y metálicas (Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1994), que al ser de coloración oscura, dan a la superficie de este tipo de costras un color negro.

En la Catedral de Granada, se detecta su presencia en todos los niveles y orientaciones. Sin embargo, su máximo desarrollo se observa en zonas protegidas y en general con orientación N o E.

Al igual que en el caso de las costras grises, se localizan preferentemente bajo cornisas (en un porcentaje muy elevado), molduras, gárgolas y en zonas protegidas del

impacto directo de la lluvia.

Son extraordinariamente abundantes en los cuerpos inferiores de la fachada ^{del} al Pasaje de Diego de Siloe, Portada del Perdón (toda la fachada de la ^{calle} Cárcel Baja) y en ^{del} bajo las cornisas de los distintos cuerpos de la Torre.

Menos abundantes en la Fachada a la Plaza de las Pasiegas y Fachada Sur (zonas menos protegidas, y en donde se aprecia una menor humedad debido a su mayor tasa de insolación).

En general, este tipo de formas de alteración reflejan un estado de deterioro extremo, y suelen desprenderse dejando que el proceso de ataque por sulfatación del material calcarenítico subyacente se repita de forma cíclica.

Las figs. III-9b, III-9c y III-9d, muestran ejemplos de distintas costras ~~negras~~ existentes en la Catedral de Granada.

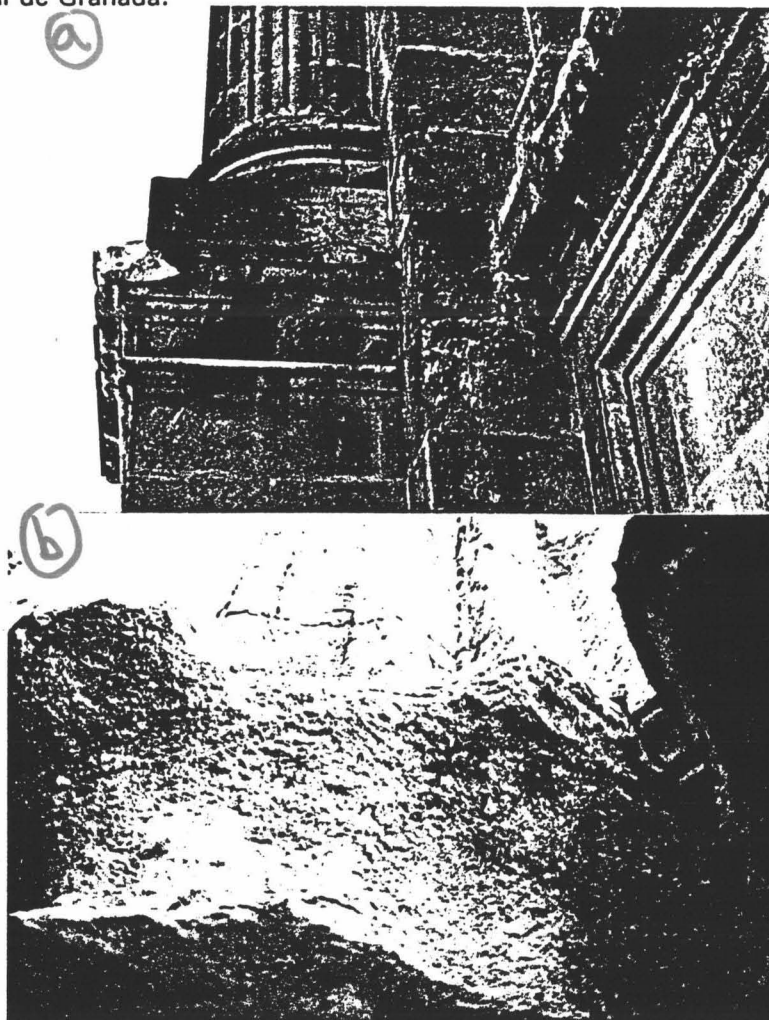


Fig. III-9. Costras: aspecto general de la portada del Perdón (a) con abundantes costras grises. Costras negras, aspecto general (b), y detalles: portada de Ecce Homo (c) y gárgola (d).

Eflorescencias:

La cristalización de sales, tanto externamente (visibles) como en el seno poroso de las calcarenitas de la Catedral de Granada, es un fenómeno de alteración extraordinariamente virulento, pero muy restringido en su extensión y localización.

Se detecta la presencia masiva de eflorescencias salinas en las partes inferiores de los paramentos del Pasaje de Diego de Siloe, y en especial, en la Portada de Ecce Homo (fachada Este). Se localizan preferentemente en la base de los muros, hasta una altura de tres o cuatro metros (Fig. III-10).

Los efectos que provoca su cristalización y crecimiento se manifiestan por importantes fenómenos de arenización (descohesión intergranular) y pérdidas de relieve (Fig. III-11) con efectos muy variables a tenor del subtipo de calcarenita sobre el cual se desarrollan.

Aparecen estacionalmente, con máximo desarrollo en épocas calurosas (primavera y estío) desapareciendo en la época invernal (más húmeda).

También aparecen en interiores, con desarrollo espectacular en el pasillo de entrada de la Portada de Ecce Homo, y Capilla Real. En la Calle Oficinas (Portada Sur de la Capilla Real e Iglesia del Sagrario) también es importante y llamativo su desarrollo, así como en menores proporciones en la base de los muros de la Portada Norte de la Catedral (C/ Cárcel Baja).

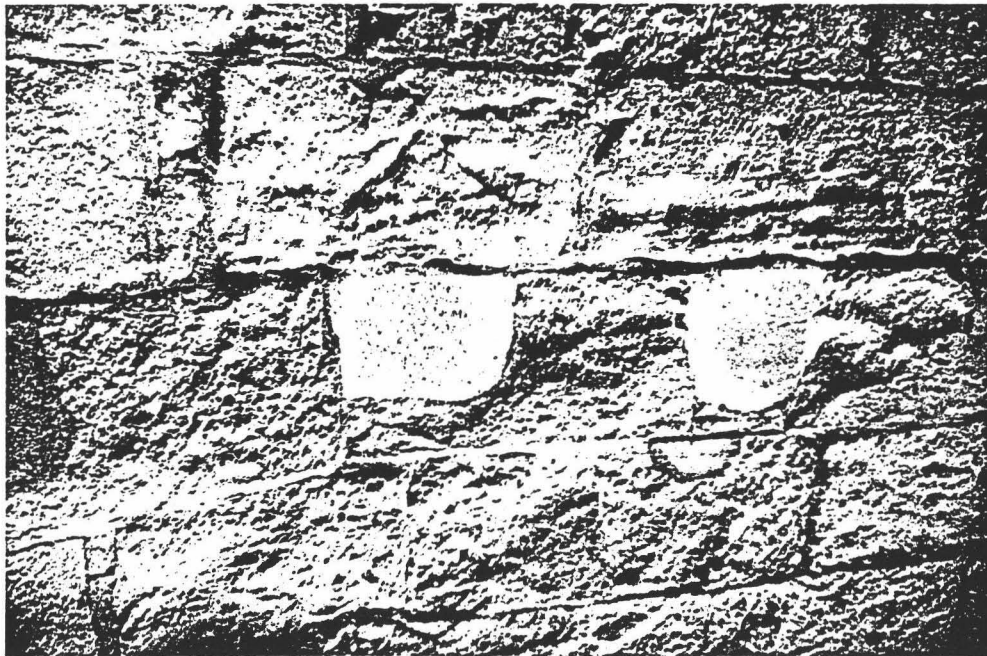


Fig. III-10. Eflorescencias: aspecto externo y efectos causados por la cristalización de sales en calcarenitas en la Portada de Ecce Homo (fachada Este de la Catedral de Granada)

Desplacados y descamaciones:

Tal tipo de formas de alteración se caracterizan por la separación o pérdida de continuidad con el resto del soporte pétreo, de elementos planares (más o menos grandes) paralelamente a la superficie externa de la piedra. Si el relieve de la misma es plano se habla de *case hardening* (Winkler, 1979) o simplemente "desplacados"; sin embargo, en zonas de relieve complejo (con cierta curvatura) la separación de las placas se suele desarrollar conservando toda la forma (curva) del elemento infradyacente, en tal caso el termino empleado para definir este tipo de forma de alteración es el de *contour scale* (Zehnder, 1979) o *flakes* y *scales*, según la terminología de Fitzner et al. (1992).

El desprendimiento y caída de esta lámina superficial, se produce cuando la coherencia o unión al resto del material lapídeo se pierde (Efes & Luckat, 1976).

Tal tipo de formas de alteración son muy comunes en zonas sometidas a la acción directa de la lluvia, que provoca la disolución del carbonato en el interior del seno poroso, con posterior precipitación de calcita secundaria en los niveles más superficiales de la roca. Ello ocasiona al endurecimiento de la capa más superficial, y un notable incremento de la porosidad del substrato, en el cual se produce la separación del resto de la roca (Fig. III-11).

Se localizan multitud de formas de alteración de este tipo en la Catedral de Granada, preferentemente en sus niveles superiores (cubiertas, cabecera y girola, Torre), en gárgolas, cornisas, paramentos (sillares), crestería y pináculos. Dada su localización, parece que contribuyen de forma decisiva en su desarrollo, las elevadas tasas de insolación (estrés térmico) e incidencia directa de la lluvia, existentes en dicho nivel

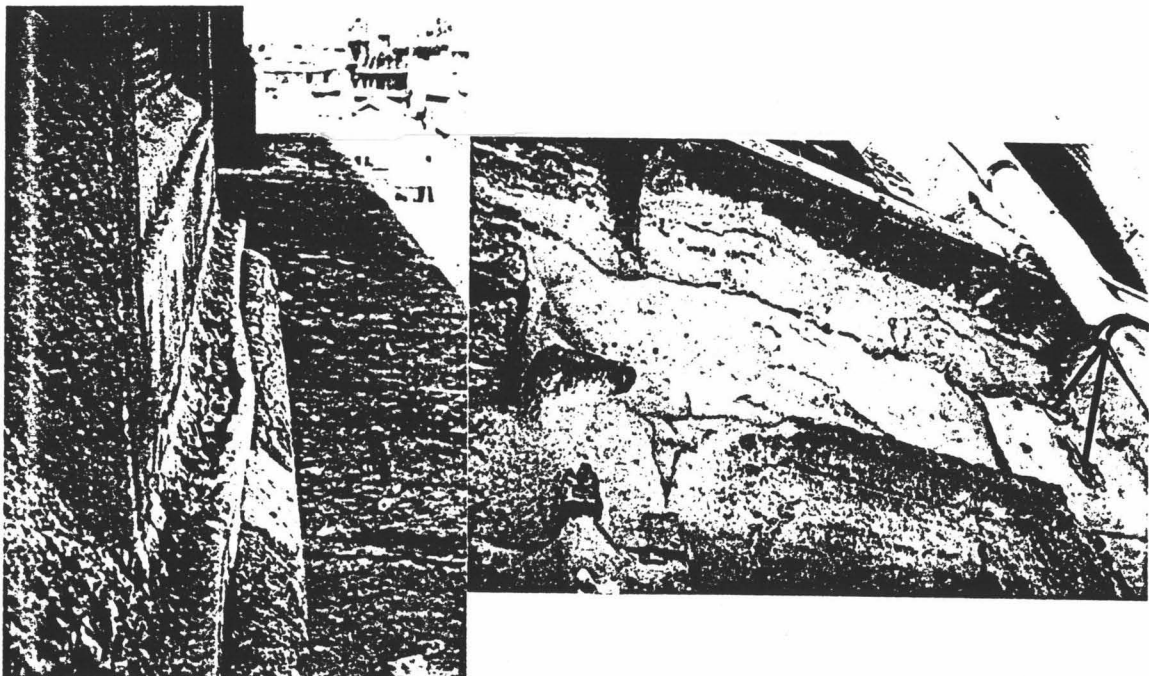


Fig. III-11. Desplacados desarrollados en calcarenitas de la Catedral de Granada. Detalle de la Torre

Ampollas:

Forma de alteración en cierto modo parecida a la anterior, pero desarrollada a menor escala. Se caracteriza por la aparición de una convexidad o abultamiento en la superficie del material pétreo alterado (en general en superficies verticales). Bajo esta convexidad, siempre aparece un espacio hueco.

Por lo general, se desarrollan en zonas de la Catedral de Granada cercanas a costras negras y grises. Se localizan preferentemente en columnas y en especial en las de la Portada del Perdón.

Su origen parece ligado a la formación de yeso ^{en superficie} superficialmente y a fenómenos de disolución y reprecipitación superficial de calcita.

La Fig. III-12 muestra un ejemplo de este tipo de forma de alteración.



Fig. III-12. Ampollas desarrolladas en las Columnas de la Portada del Perdón de la Catedral de Granada.

¿ está foto en el de la Catedral de Granada?

Fisuras y Fracturas:

Fenómeno muy extendido en la mayoría de los elementos exentos de la Catedral de Granada. Especialmente común en Pináculos (aparecen juegos de fracturas que se cortan a unos 60 °). En este caso, parece ser que su origen tendría relación con fenómenos estructurales y/o movimientos sísmicos.

En otros casos (Torre) aparecen enormes fracturas debidas a problemas de asentamiento diferencial ligados a inestabilidad del basamento.

En la ^{cupula} crestería que rodea a la cúpula de la Catedral, se detecta la formación de un importante entramado de fisuras y/o fracturas, en parte ligado a la fragilidad y esbeltez de dichos motivos y a problemas de vibraciones o inestabilidad sísmica.

Por lo que respecta al ataque y alteración de los materiales afectados por dichos fenómenos, parece obvio que tanto fisuras como fracturas, son importantes vías de penetración del agua, y por tanto, ^{en parte} vías de fácil acceso a la alteración.

Las Fig. III-13 ^{zonas} presenta ejemplos de este tipo de fenómeno.

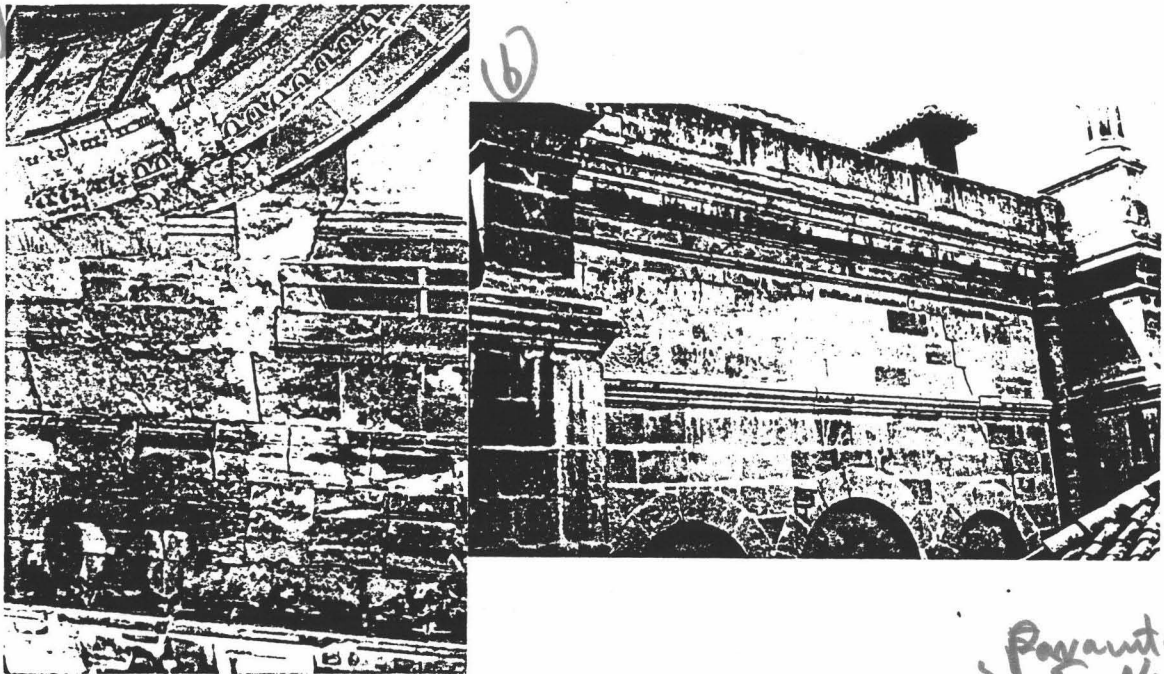


Fig. III-13. Fracturas existentes en la Torre de la Catedral de Granada, con desarrollo espectacular.

Otras: pátinas, graffitis, etc.:

Estas últimas formas de alteración, muy comunes desgraciadamente, en ^{la mayoría} gran número de ocasiones tienen un claro origen antrópico.

Aparecen pátinas de enmugrecimiento (oscuras, verdosas, etc.) en gran número de zonas de la Catedral pero en especial en la fachada Norte, con un claro origen biológico (musgo, líquenes, etc.).

En otros casos aparecen muy puntualmente pátinas de coloración verde, ligadas a fenómenos de ataque y lixiviación de elementos calcófilos de las campanas de la Torre (que contienen Cu, Pb, Zn, etc.). Otras pátinas de coloración rojiza aparecen junto a elementos de Fe, como verjas, clavos y anclajes de pináculos y estatuas, con localización muy diversa. Se deben a la formación, en presencia de humedad, de óxidos e hidróxidos de Fe (Fig. III-14).

Por último, actos de clara índole vandálica, han provocado la "aparición" de pátinas o mas exactamente "graffitis" en diversas fachadas de la Catedral, cuya lectura, en el mejor de los casos, no suele estar acompañada de ningún pensamiento favorable hacia su creador. Incluso a estos niveles, la alteración antrópica deja sus sucias huellas en nuestro legado artístico.

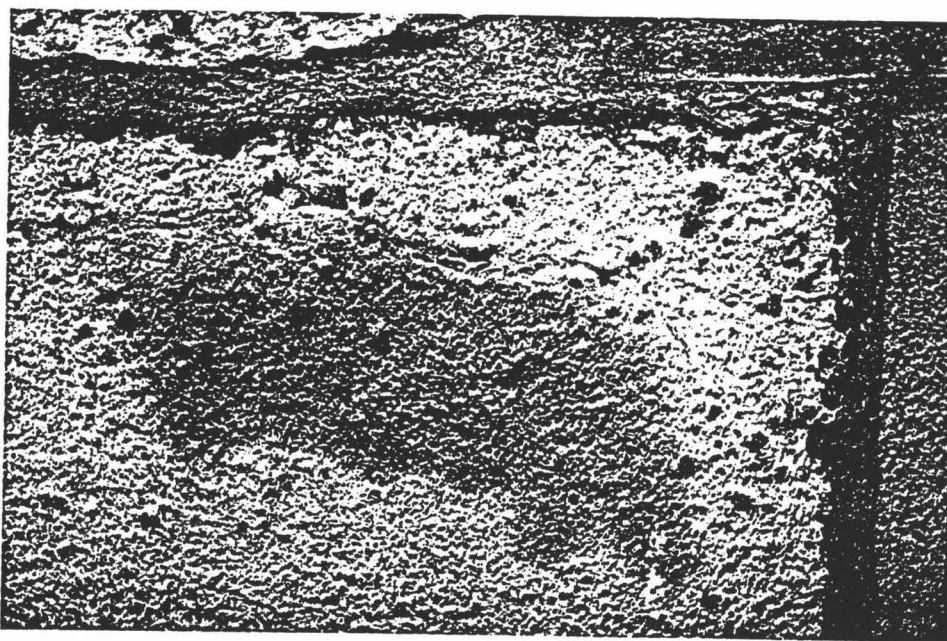


Fig. III-14. Pátina de oxidación en un sillar de calcarenita de la Fachada Principal de la Catedral de Granada.

III.2. La Catedral de Jaén

III.2.1. Historia y etapas constructivas

Como era costumbre entre los monarcas cristianos de la reconquista, una vez tomado Jaén por las tropas de Fernando III el Santo, en el Año de Gracia de 1246, se propuso consagrar al culto cristiano la Mezquita Mayor de la medina musulmana, enclavada en el ángulo sureste del recinto amurallado de dicha metrópoli (Ortega Suca, 1990).

Años más tarde, se obtuvo licencia Papal para convertir dicha sede en obispado, dada la importancia de ésta como punto estratégico y puente entre Castilla y el Reino de Granada. Hasta 1368, la antigua mezquita cumplió el papel de Catedral, cuando el Obispo, Nicolás de Biedma, decidió edificar un nuevo templo de claras influencias gótico-mudéjares, con un diseño ambicioso, por el cual la que sería futura Catedral contaría con cinco naves, crucero, capilla mayor cuadrangular (debido a las restricciones en cuanto a forma y dimensiones que suponían las murallas adosadas a este singular emplazamiento), y un pequeño claustro. Dicha construcción, según todos los indicios diseñada por Juan de Aranda, adolecía de graves inconvenientes, entre los que destacaban su escasa luminosidad, por lo que tras la conquista del Reino de Granada, el ilustre obispo D. Luis Osorio, decidió realizar en el mismo emplazamiento una nueva edificación. Las crónicas relatan que "... desde el año 1484 en que vino a esta Silla, pensó echarla por tierra... (aunque) tampoco este prelado hacer grandes progresos pudo..." (Martínez, 1978). No obstante en 1494, ya figuraba como maestro de la obra, Pedro López.

Posteriormente accedió al cargo de Obispo, D. Alonso Suárez, que continuó la fábrica, levantando la Capilla Mayor, acabándola en 1519, para lo que hubo de romper las murallas de la ciudad. En tal fecha, se concluyó lo que se ha llamado la "Catedral de Biedma" o "Catedral Gótica", de la que en la actualidad tan sólo se conserva parte del muro oriental, ya que según se relata, al poco tiempo de acabarla el cimborrio amenazaba ruina.

En 1523, el Cardenal Esteban Gabriel de Merino toma las riendas de la reedificación de este egregio templo. Tal persona, enormemente influido por las nuevas ideas humanistas que recorrían Europa provenientes de la noble Italia, tomó asesoramiento de los más importantes maestros de cantería de su tiempo: Jerónimo Quijano, Jacobo Florentino, Pedro Machuca, etc., partidarios del nuevo estilo, comenzando a elaborar un proyecto de templo "a la romana". Obtuvo fondos para realizar tan grandioso proyecto, gracias a las bulas pontificias obtenidas. Su muerte, en 1535, supuso una ruptura en la continuidad de las obras de reedificación, hasta que en 1548, el cabildo decidió comenzar las obras por la cabecera del templo.

Esta fecha señala el inicio de la actuación como Maestro Mayor de las obras de uno de las más relevantes figuras de su tiempo: Andrés de Vandelvira. Este diseñó lo que sería el templo que contemplamos en la actualidad, al tiempo que edificó la Sacristía, la antesacristía, Sala Capitular y cúpulas asociadas, el crucero, la portada sur y el panteón, situado bajo la sacristía.

Vandelvira, claramente influido por las nuevas corrientes artísticas surgidas ^{de} Italia, y por la interpretación que de estas plasmaron en su obra eximios artistas de su tiempo (Machuca, Siloee, etc.) realizó un proyecto de Nueva Catedral, que será respetado y continuado con gran empuje por sus sucesores. Su muerte en 1575, no supuso por tanto una ruptura, sino la continuación de su obra por Alonso Bárbra, nombrado por el Cabildo Maestro Mayor en 1578. Este, fiel a la traza del proyecto de Vandelvira, sin embargo plantea algunas lógicas modificaciones que concurren al feliz desarrollo de la obra.

En esta etapa, se comienza la 1ª fase de la construcción del muro interior. Este se continuará construyendo en sucesivas etapas durante el siglo XVII. Los muros exteriores, comenzaron a levantarse con Vandelvira. Su discípulo Alonso Barba, a quien el anterior reconocía "haberle comunicado todos los secretos de dicha obra" (Chueca Goitia, 1985), continúa su construcción. Sin embargo, la etapa comprendida entre los años 1582 y 1634, se caracterizó por una clara ralentización en la dinámica constructiva, debido fundamentalmente a la grave crisis económica que vivió el reino de Castilla en estas décadas.

Las obras se retomaron con el ritmo apropiado en 1634, ya que el Cardenal Baltasar de Moscoso y Sandoval, hizo llamar a Juan de Aranda y Salazar, que por aquel entonces había sido designado como Maestro mayor de la Catedral de Granada. Este, sin embargo, tomando este cargo Miguel Guerrero, pudo encargarse de la continuación de las obras catedralicias de Jaén.

Hasta 1654, año del fin de su dirección de la obra, Aranda edificó toda la cabecera del nuevo Templo, hasta la Portada Norte. Esta labor se vio entorpecida debido a la necesidad de desmontar parte de la fábrica gótica ya existente.

En 1667, tomó el cargo de las obras Eufrasio López de Rojas, discípulo de Aranda. Realizó la traza de la Portada Principal, concluyéndola en 1688. Acabáronse las dos torres gemelas que flanquean dicha excelsa portada a comienzos del XVIII, en obra dirigida por el maestro Blas Antonio Delgado.

Completada la fachada, se procedió con la llegada de José Gallego y Oviedo del Portal en 1726, a eliminar la parte de la Catedral medieval que aún se encontraba en pie en la zona central del templo (desde la fachada al crucero). Este momento marca la ruptura entre las corrientes estéticas hasta el momento en boga y las nuevas surgidas en el XVIII. El barroco triunfal, que hasta el momento disfrutaba del favor del pueblo, cedió ante los ideales neoclásicos impuestos a instancias de la administración.

A comienzos del último tercio del siglo XVIII, se procedió a la construcción de la nueva Iglesia del Sagrario, lo que marcó el final del programa constructivo de este magnífico

conjunto arquitectónico. El terremoto de Lisboa en el año 1755, afectó sobremanera algunas estructuras de este templo por lo que, llevadas a cabo las necesarias reformas, es acabada esta Iglesia Mayor a finales del XVIII, estando al cargo de la obra como maestro mayor el insigne Manuel Martín Rodríguez.

Importancia Monumental

Ocioso es incidir en la majestuosidad y prestancia de este conjunto arquitectónico, obra que por sus características y grandiosidad merece por derecho propio ser considerada como una de las más bellas del renacimiento español. En ella se ofrecen soluciones donde, en contraposición a lo imperante en Europa según los esquemas góticos, se resalta la valoración del ancho frente a la longitud del edificio. Ello será seña de identidad tanto de Vandelvira como de Siloe en Granada.

Al igual que en Granada, los espacios interiores se resuelven con la creación de un grandioso altar mayor en cabecera, pero en este caso, y en ello reside gran parte de la originalidad de esta obra, el coro situado en el centro de la nave se delimita por una excelsa muratura que crea un nuevo volumen arquitectónico independiente.

Un estudio detallado del interior de este templo nos sorprenderá por la magnífica distribución de espacios (no siempre visibles) que dan una gran funcionalidad al conjunto.

Exteriormente, la distribución de volúmenes, en especial si el observador se sitúa frente a su fachada principal, hacen que el templo, que dada su traza podría resultar excesivamente compacto, se resuelva con una majestuosa esbeltez. Ni siquiera la cabecera cuadrangular resta perfección al conjunto, ya que por el contrario le otorga una personalidad singular (Ortega-Suca, 1990).

Todo ello ha dado lugar a no pocas loas de ilustres observadores que tuvieron el privilegio de admirar esta obra. Así, en el XVII, con el templo en plena edificación ya se afirmaba que "Habrán pocos templos en el orbe que se igualen al de Jaén en materia de primor y arquitectura"¹. Otros (Galera, 1983; Araujo, 1976) afirmaban que "Este templo es de lo muy magnífico que puede verse en materia de arquitectura dentro y fuera del Reino ... en el todo es grandioso y causa un efecto terrible".

Más cercano a nuestros días Chueca Goitia (1971), calificaba la Catedral como "la más pura y armoniosa de cuantas catedrales renacentistas cuenta el patrimonio artístico andaluz y español".

¹ Citando las palabras del Padre Bálchez (Salmerón, 1992)

III.2.2. Partes de que consta

La Fig. III-15 muestra la planta del edificio, en el podemos describir las siguientes partes que por su entidad y orientación permiten ser diferenciadas:

a) Espacio central: está corporeizado por el muro que define el perímetro del salón en la cabecera y laterales, también denominado Muro Interior (Ortega Suca, 1990), que se manifiesta en el exterior en la zona de cubiertas.

En este espacio se encuentran la nave central, zona de culto, Altar Mayor y toda una serie de capillas que rodean la zona central ocupada por el coro (delimitado por tres muros).

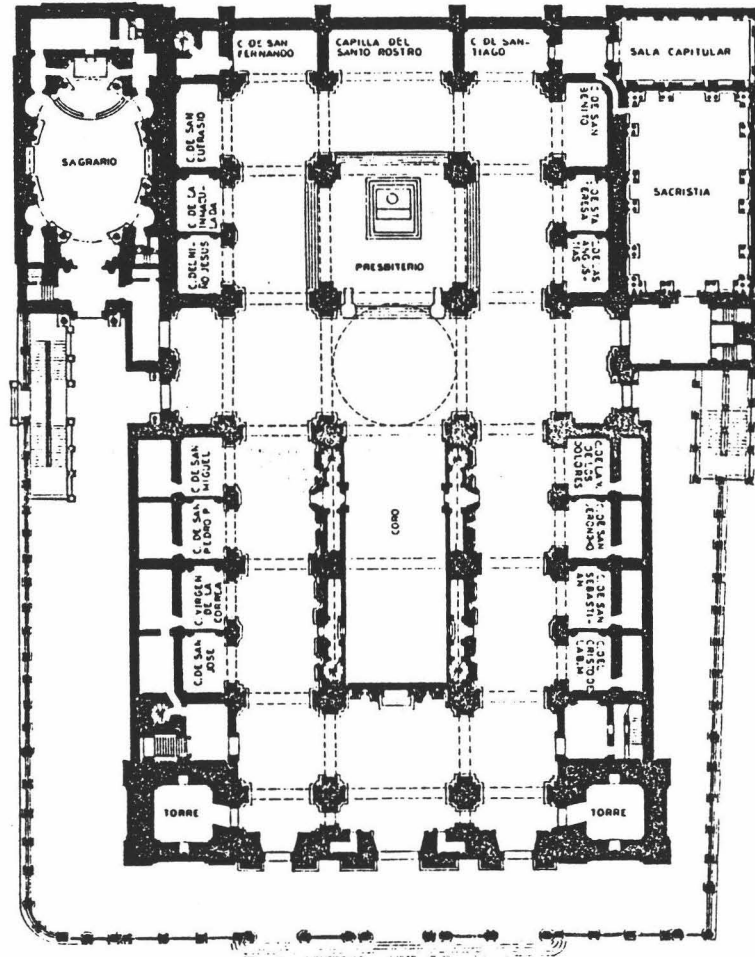


Fig. III-15. Planta actual de la Catedral de Jaén, con todas sus dependencias, así como los muros perimetrales de la verja. Escala 1:20. Tomado de Ortega-Suca (1990)

Aspectos Histórico-Artísticos - Materiales - Climatología - Formas de alteración

b) Muro Gótico, situado en la parte inferior del paramento que cierra en el lado Este la cabecera. Este muro es el más antiguo del conjunto.

c) Paramentos de la fachada lateral derecha o Sur, que encierran el Panteón, sala capitular, sacristía y dependencias superiores. De sencillo ornato y con pocas concesiones a lo superfluo. Rematado por una gran cornisa coronada de pináculos.

d) Muros Exteriores, que cierran las capillas de la cabecera y sacristías de las Capillas de los Navas (zona sud-oriental).

e) Fachada Principal: dividida en dos niveles claramente diferenciados (Fig. III-16). La zona basal con tres portadas, siendo flanqueada la principal por sendas figuras de dos apóstoles, se alza hasta una gran cornisa, bajo la que se abren cinco balconadas de magníficas proporciones. Dicha cornisa da paso al nivel superior, donde aparecen talladas las majestuosas figuras de nueve apóstoles sobre una balaustrada antepuesta a tres inmensos ventanales rematados por sendos frontones, siendo el central el más elevado, alcanzando la zona de cubiertas, donde se emplazan siete magníficos pináculos de grandes proporciones.

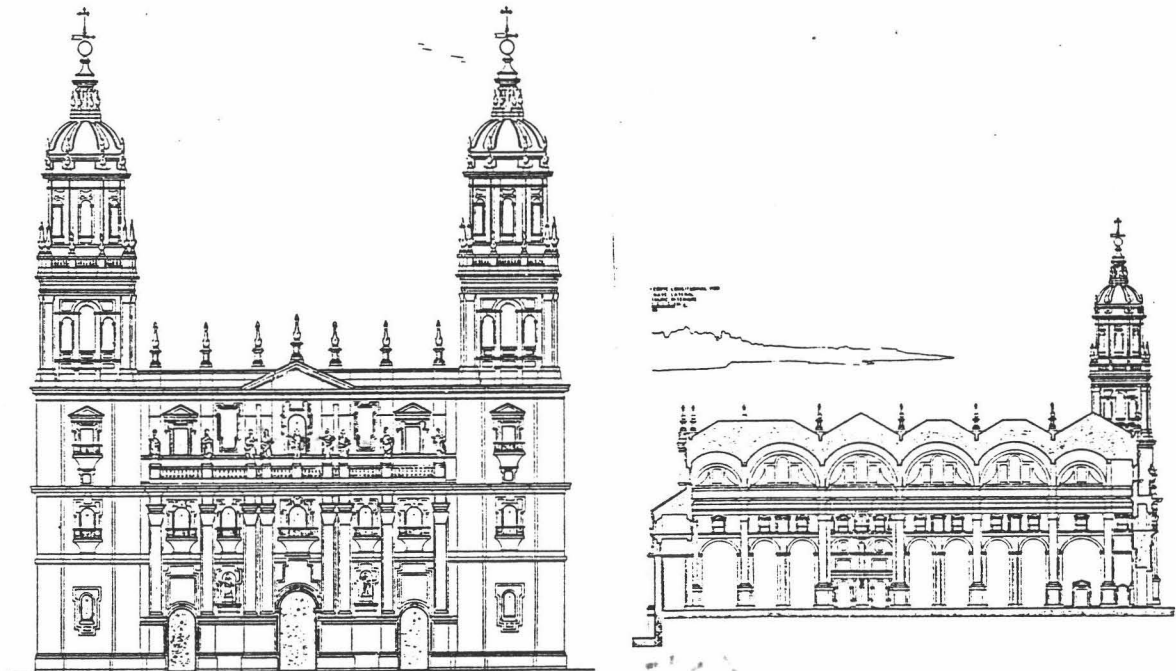


Fig. III-16. Fachada Principal y vista lateral de la Catedral de Jaén. Tomada de Ortega-Suca (1990)

f) Torres. A ambos lados de la fachada se alzan dos torres gemelas de cuatro cuerpos coronados por una cúpula con linterna. Los dos últimos cuerpos se rematan por sendos balaustres y dieciseis pináculos, el primero y con ocho, el segundo. Estos últimos rodean a la cúpula bajo la que se encuentra el campanario. Dicha cúpula acaba en su parte superior en una linterna también rodeada de pináculos.

g) Fachada Lateral Izquierda, delimitada por la Iglesia del Sagrario, a cuyo lado se abre una portada por la que se accede al interior de la Catedral, justo enfrente del Altar Mayor. Esta zona, con pocas concesiones al recargamiento ornamental, marcó el paso del Barroco imperante en otras zonas del edificio (fachada principal) al neoclásico. Estructura sólo interrumpida en su traza por la Portada antes enunciada y diversos niveles de ventanales, coronados por balconadas, fiel reflejo de la composición del muro sur.

III.2.3. Materiales Pétreos utilizados: Distribución espacial y usos

Al igual que en el caso de Granada, ^{importancia} la obra de cantería fue reservada para la construcción de los edificios de mayor ~~renombre~~ realizados en Jaén durante los siglos XVI y XVII. Históricamente se señalan como canteras de mayor renombre aquellas que abastecieron los magníficos edificios existentes en Ubeda y Baeza, antiguos centros de población, en principio de mayor relevancia que la propia ciudad de Jaén. En éstos se utilizó masivamente piedra franca (calizas clástico-dolomíticas), extraída de la depresión del Guadalquivir.

Como canteras propiamente utilizadas en la construcción de la Catedral de Jaén, así como en edificios de cierto renombre de la misma villa, encontramos citadas en los archivos existentes en dicha Iglesia Mayor las siguientes:

a) El Mercadillo. De ella se extrajo piedra caliza de tonalidad clara-grisácea, considerada como de excelente calidad por sus características de fácil laboreo y puesta en obra. Esta cantera así mismo abasteció diversas obras realizadas en las provincias limítrofes (por ejemplo, en la Portada de la Iglesia de San Pedro en Granada) siendo utilizada especialmente en obras escultóricas (Gómez-Moreno, 1989).

b) Canteras del Castillo y la Imora, situadas en los arrabales de la ciudad, bajo el cerro donde se enclava el castillo musulmán. De ambas se ^{obtuvo} extrajo piedra caliza, de color pardo-grisáceo, que por su grado de compactación y dureza, permitieron su empleo sistemático en la construcción de casi todos los pilares y muros de cerramiento de la Catedral.

c) Canteras del "Cerro de las Canteras". También situadas en los arrabales de la ciudad. Se extrajo de ellas ~~también~~ piedra caliza de similares características que la del grupo de canteras anteriormente citadas.

d) Canteras de La Duquesa: situadas al Sur de Jaén, en las proximidades de la cantera del Mercadillo, en el termino municipal de Pegalajar. De ellas se ~~extrajo~~ ^{Saco} piedra dolomía, de

textura homogénea y tonalidad clara-amarillenta, muy apreciada por su fácil labrado.

e) Otros materiales. Son citadas, además de las anteriores, otras canteras de uso más esporádico. ~~De ellas se extrajo también piedra caliza.~~ Destacan las de Carchalejo (en el término municipal del mismo nombre), de donde en etapas iniciales de la construcción de la Catedral se utilizó el material procedente de la misma caliza gris clara. Otras canteras son las de los Capuchinos, Fuente del Peral y de Pedro Codes (no se conoce en la actualidad su emplazamiento).

Referidas de forma sucinta las canteras que abastecieron de material (fundamentalmente calcáreo) las obras de la Catedral, seguidamente se detallarán las características de los diferentes materiales así como su situación y uso en el monumento, según su orden de importancia en cuanto al volumen utilizado:

1.- *Calizas micríticas de las canteras de: El Castillo, La Imora y Las Canteras*. Este tipo de materiales calcáreos, claramente identificables macroscópicamente por su color grisáceo y marcada laminación, que permite una fácil elaboración, fueron utilizados exclusivamente como elementos de fábrica (sillares) tanto en diferentes estructuras murarias, como en basamentos y pilares. Estas mismas características no permitieron su uso como material labrado, debido a su excesiva dureza y fragilidad.

2.- *Dolomias de las canteras de la Duquesa*. De tonalidad clara, fueron utilizadas fundamentalmente en zonas labradas. Tal es el caso de cornisas, alfeizares y dinteles de balcones y ventanales, columnas y diversos motivos ornamentales, así como en las cúpulas de las torres. Su distribución en el edificio es bastante amplia, siendo encontradas en todos los niveles y orientaciones.

3.- *Calizas biomicríticas de las canteras del Mercadillo*. Este tipo de calizas de textura homogénea y elevada porosidad, debido a su fácil elaboración y talla, se utilizaron fundamentalmente en zonas labradas o esculpidas; en general se encuentran mayoritariamente en los niveles superiores, formando pináculos, cornisas, paramentos, balaustradas y estatuas (como es el caso de ~~las~~ de los Apóstoles de la fachada principal).

4.- *Calizas biomicríticas de las canteras de Carchalejo*. Material muy minoritario, de color pardo-amarillento y textura homogénea, utilizado tan sólo en la zona basal del primer cuerpo del antiguo Muro Gótico situado en la zona de la cabecera (fachada Este). Es parecida a la del Mercadillo, pero menos porosa. Empleada sólo como sillares, reemplazados en gran parte por Materiales del Mercadillo.

5.- *Calizas clástico-dolomíticas*. De coloración gris y uso muy concreto. Sólo se encuentra, posiblemente emplazadas a causa de obras de restauración modernas, en un par de columnas adosadas a los muros del tercer cuerpo de la torre Norte.

o Mapeo
III.2.4. Mapping de litologías

Al igual que en el caso de la Catedral de Granada, y en este edificio con mayor motivo, dada la gran variedad de materiales pétreos utilizados, ha sido necesario efectuar un exhaustivo muestreo que permitió, una vez caracterizados los distintos litotipos existentes, así como sus características macroscópicas, realizar una cartografía de distribución de litotipos (*Mapping*).

La su mapeo
Su metodología fue similar a la desarrollada en la Catedral de Granada. Se seleccionaron zonas de notable complejidad arquitectónica y que, a su vez, presentaran una composición litológica que fuese lo más representativa posible del volumen total del edificio. Por ello se realizó el *mapping* de la fachada principal, donde aparecen cuatro de los cinco litotipos antes descritos. *mapeo*

Dado que en la zona de cabecera, en el antiguo Muro Gótico (Este), aparece una variedad litológica diferente, fue necesario efectuar también su mapping de detalle (Fig. III-17) Los resultados del mapping de toda la fachada principal (cara Oeste) podemos observarlos en la Fig. III-18.

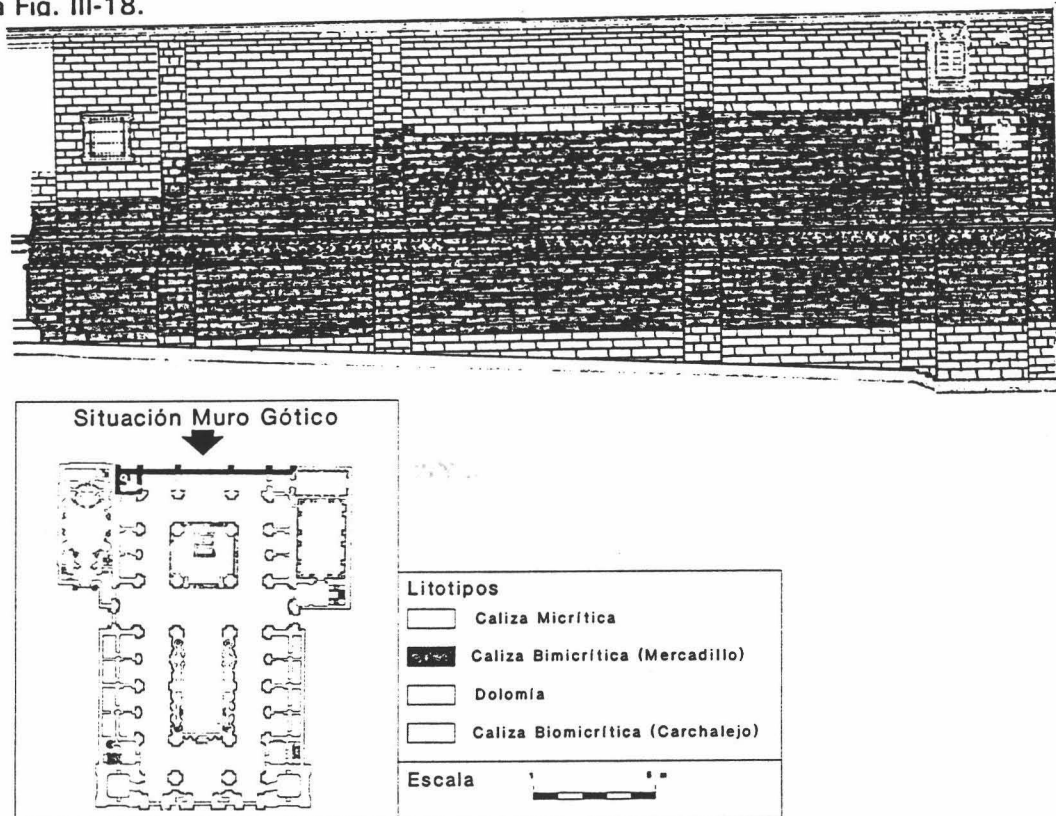


Fig. III-17. Mapping litológico del primer cuerpo del antiguo Muro Gótico de la Catedral de Jaén (fachada de la cabecera, al callejón de los Velez; zona oriental del templo)

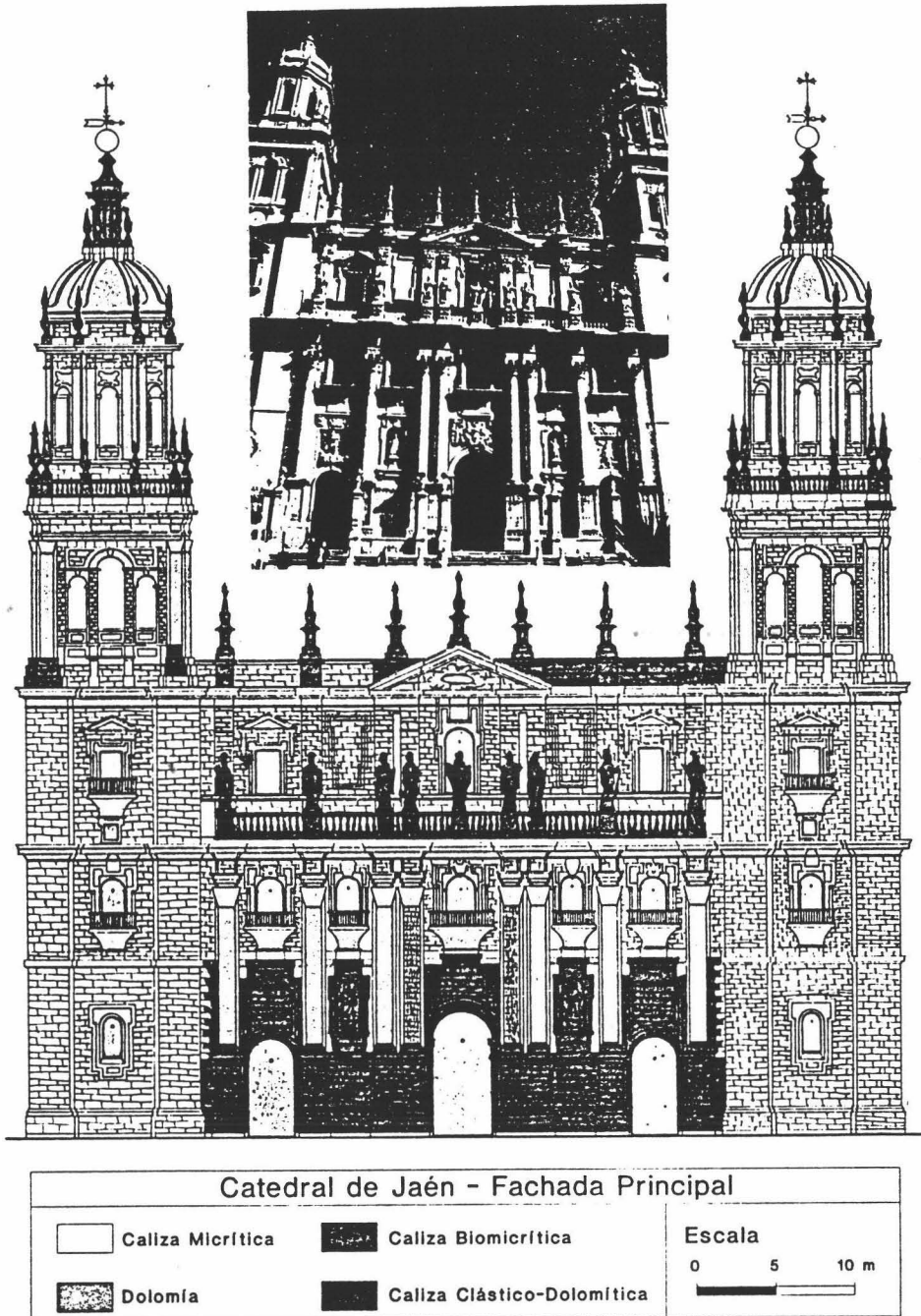


Fig. III-18. Vista general de la Fachada Principal de la Catedral de Jaén y Mapping de sus litologías. *caracteristic*
mapa

III.2.5. Características medioambientales

La ciudad de Jaén, se encuentra enclavada a una latitud 37° 48' N y longitud 3° 48' W (Greenwich), con una altitud media de 503 m sobre el nivel del mar.

Presenta en términos generales un clima mediterráneo, con ciertas características que lo asemejan a un clima continental.

En las Tablas III-3 y III-4, se presentan los datos climatológicos más significativos, registrados en la ciudad en el período de tiempo comprendido entre 1941-1960. Se presentan los valores medios mensuales y anuales, así como los valores absolutos (valores extremos) de precipitación, temperatura, insolación y número de días en los que se produjo un determinado fenómeno (fuente: Instituto Nacional de meteorología, Notas para una Climatología de Jaén, 1988).

En ellas se aprecia que los valores de temperatura máxima y mínima (medios mensuales y anuales), presentan una variación media anual de unos 10 grados. La media anual es algo mayor que la de Granada. No existe, por tanto, una marcada variación de temperaturas a lo largo de una jornada, como es el caso de Granada, aunque a este fenómeno cabe sumar el elevadísimo número de días despejados y horas de sol existente; por tal razón en Jaén, fenómenos de alteración por estrés térmico, no serán nada extraños, al igual que en la capital antes mencionada.

Como mayor diferencia climática entre la ciudad de Granada y Jaén, destacan los valores de pluviometría anual de esta última ciudad: prácticamente llega a ser de 600 mm, lo que supone 1/2 más que en Granada (400 mm). Sin embargo, el número de días de lluvia es menor en Jaén, lo que conlleva que este fenómeno se desarrolle en cortos períodos, pero con extrema intensidad (hasta 118.9 litros en un día, frente a máximos de 50.7 litros en Granada), por lo que se verá facilitado un acceso rápido del agua al interior de los materiales pétreos de la Catedral de Jaén, en volúmenes elevados.

También hay que señalar que en Jaén no existe un número elevado de días, en los que la temperatura descienda por debajo de los 0 °C, ya que tan solo se producen heladas 16 días frente a los casi 40 de Granada.

Por lo que se refiere a la precipitación de agua de lluvia, se aprecia que ~~esta~~ se suele concentrar en un solo período de máxima pluviosidad: desde diciembre a abril.

Según diversas clasificaciones de climas en base a temperaturas medias anuales y precipitación (Peltier, 1950; Ollier, 1984) es un clima típico semiárido-templado (continental).

Durante el año, excepto en el estío, los fenómenos de condensación en horas de madrugada no son tan numerosos como en Granada (16 frente a casi 80 en esta última ciudad). Pero dados los mayores índices pluviométricos de Jaén, no es nada extraño que el agua acceda en multitud de ocasiones a la superficie e interior de los materiales que componen la Catedral de Jaén, desarrollando distinto tipo de acciones (Capítulos sucesivos).

Tabla III-3. Valores climatológicos medios y extremos de los períodos 1935 y 1940-1960.

	Presión media al nivel estación (mm Hg)	Temperatura del aire (° C)					Tensión Media del vapor (mm)	Humedad relativa media (%)	Evaporación media (mm)	Recorrido del viento (Km)		
		Media		Media Mensual	Extremas					Medio en un día	Máx. en un día	Medio por hora
		Máxima	Mínima		Máxima	Mínima						
Enero	715.4	12.0	4.0	8.0	23.0	-5.6	6.8	80	1.4	92	499	3.8
Febrero	713.6	13.4	4.8	9.1	24.2	-8.2	7.0	73	1.8	94	547	3.9
Marzo	711.8	15.5	6.4	10.9	30.6	-2.2	8.1	70	2.3	108	485	4.5
Abril	712.2	18.8	8.6	13.7	34.0	-2.2	8.6	68	2.5	99	633	4.1
Mayo	711.6	23.7	12.5	18.1	37.6	3.7	11.6	65	2.8	103	548	4.3
65 Junio	712.6	28.8	16.3	22.5	40.0	8.0	13.4	55	4.1	92	374	3.8
Julio	712.9	33.4	19.8	26.6	43.0	12.0	15.0	49	5.9	84	256	3.5
Agosto	712.9	33.9	20.7	27.3	42.2	11.0	15.3	52	5.8	94	389	3.9
Septiembre	712.9	28.2	17.0	22.6	37.8	8.4	14.2	64	4.1	75	309	3.1
Octubre	712.9	22.2	12.7	17.4	34.6	4.4	11.3	70	2.4	75	392	3.2
Noviembre	712.8	15.9	7.9	11.9	26.0	0.0	9.2	76	1.9	73	368	3.0
Diciembre	714.0	12.5	5.1	8.8	25.0	-6.0	7.1	81	1.2	82	544	3.4
Anual	712.9	21.5	11.3	16.4	43.0	-8.2	10.6	67	3.0	89	633	3.7

Tabla III-4. Valores climatológicos medios y extremos - continuación:

	Precipitación (mm)			Número medio de días de:							Número de días:			Insolación ☀ medio mesual h/sol
	Media mens.	Máx. Día	Máx. mes	Lluvia	Nieve	Grani- zo	Tor- menta	Niebla	Ro- cio	Es- car- cha	Des- peja- do	Nu- blado	Cubier- to	
Enero	69.7	101.9	249.0	6.3	0.5	0.3	0.2	1.2	4.5	6.4	8.2	17.8	5.0	154.8
Febrero	82.9	118.9	274.2	6.8	0.4	0.4	0.2	0.5	2.6	2.6	9.1	15.4	3.5	174.6
Marzo	97.6	60.5	245.9	9.1	0.1	0.4	0.4	0.1	1.0	1.1	6.5	19.1	5.4	205.1
Abril	62.8	42.5	154.7	7.1	0.1	0.4	0.9	0.3	0.3	0.6	6.8	19.4	3.8	232.6
Mayo	52.4	54.0	124.4	6.0	-	0.2	1.5	-	0.2	-	6.4	22.1	2.5	272.6
Junio	14.8	29.0	41.3	2.3	-	-	1.5	-	-	-	11.7	17.2	1.1	314.4
Julio	4.3	31.0	25.0	0.9	-	0.1	0.8	-	-	-	21.6	8.8	0.6	350.6
Agosto	4.4	23.0	23.6	1.3	-	0.1	0.7	-	-	-	18.7	11.6	0.7	326.6
Septiembre	28.2	48.8	94.2	3.4	-	-	1.2	0.2	0.1	-	10.4	18.6	1.0	244.4
Octubre	56.1	73.0	136.1	5.8	-	-	0.8	0.1	1.5	-	7.2	20.8	3.0	210.7
Noviembre	46.3	39.4	206.4	5.6	0.2	0.1	0.3	0.6	3.3	1.2	7.0	19.5	3.5	163.5
Diciembre	79.3	77.2	294.3	7.4	0.2	0.1	-	1.1	3.2	4.1	8.5	17.6	4.9	153.2
ANUAL	598.8	118.9	294.3	60.0	1.5	2.1	8.2	4.1	16.7	16.0	122.1	207.9	35.0	2803.1

III.2.6. Catedral de Jaén - Formas de alteración

Al igual que en el caso de la Catedral de Granada, en la Catedral de Jaén se llevo a cabo una exhaustiva recopilación gráfica de las distintas formas de alteración observadas en los tres litotipos que mayoritariamente la componen y su clasificación sistemática.

Dado que en el apartado dedicado a este estudio, realizado en los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, se explicaba en qué consistían estas formas de alteración, así como cuales podían ser sus orígenes, en este apartado no se insistirá más sobre ello; ~~sin embargo~~, en el caso de nuevas formas de alteración, sólo existentes en la Catedral de Jaén, sí se llevará a cabo una descripción de las mismas y de su posible génesis.

Hecha esta aclaración, a continuación se expondrán los diferentes tipos de forma de alteración existentes en los tres materiales pétreos empleados de forma mayoritaria en la construcción de la Catedral de Jaén (el orden es que se presentan cada una de las formas de alteración, es de mayor a menor abundancia).

III.2.6.1. Calizas Micríticas:

Exfoliación

Según la definición de Fitzner et al. (1992), este término se refiere a formas de alteración en las que se produce la separación de elementos planares, singulares o múltiples, paralelamente a la laminación original de la roca (lechos de sedimentación, foliación metamórfica, etc.).

En el caso de materiales con estructura claramente planar y, por tanto, de elevada anisotropía estructural, dicha forma de alteración es enormemente común.

En la Catedral de Jaén, las calizas micríticas con las que se construyó la mayor parte de los muros de cerramiento y cornisas de las diferentes fachadas, así como los cuatro cuerpos de las Torres gemelas, presentan de forma muy extendida este tipo de forma de alteración.

Se observa la pérdida de importantes volúmenes de material que separándose en láminas, suelen llegar a desprenderse del resto del sillar. En este fenómeno influye decisivamente la orientación de los planos de laminación respecto a la ubicación de los sillares. En los casos en que dichos planos son paralelos a la base del mismo, (sillar colocado "a hoja") este fenómeno suele ser muy restringido. Sin embargo, en los casos en que dichos planos de laminación se sitúen perpendiculares a la base de los sillares ("a contra hoja"), y paralelamente a la cara expuesta al exterior, el grado de exfoliación y disyunción laminar llega a ser máximo, con pérdidas de material muy cuantiosas,

iniciando
penetrando la alteración hasta profundidades de varios centímetros en la roca.

La Fig. III-19 muestra las tres posibles orientaciones de la laminación de los sillares realizados con calizas micríticas. El desarrollo diferencial de este fenómeno de alteración queda patente.



Fig. III-19. Exfoliación: aspecto que presentan los materiales calizo micríticos de la Catedral de Jaén, con laminación paralela a la base de las sillares (a) y perpendicularmente (b) y (c).

Fracturas:

Tal forma de alteración, si bien en la mayoría de los casos no implica un grave fenómeno de alteración físico-química, ~~en todo el volumen de un elemento o un sillar,~~ puede llegar a provocar pérdidas de material, en este litotipo, de gran cuantía.

Normalmente, se localizan en aristas y esquinas de sillares. Así mismo, se observa que generalmente aparecen dos familias de planos de fractura que se cortan con un ángulo (promedio) de unos 50° , formando a su vez dichos planos un ángulo de unos 70° con los planos de laminación de la roca.

Casi todas las fracturas coinciden con aquellas de origen secundario rellenas por calcita esparítica (ver Capítulo de Mineralogía). La disolución del cemento calcítico que tapiza o sella dichas fracturas, ocasiona la pérdida de bloques de caliza, de dimensiones variables, que en general superan los 5 cm de longitud.

~~No ha sido localizado este fenómeno en zonas concretas de la Catedral, sino que~~ suele detectarse en todas las fachadas y a diferentes cotas. La Fig. III-20, muestra un ejemplo del mismo.

del edificio.

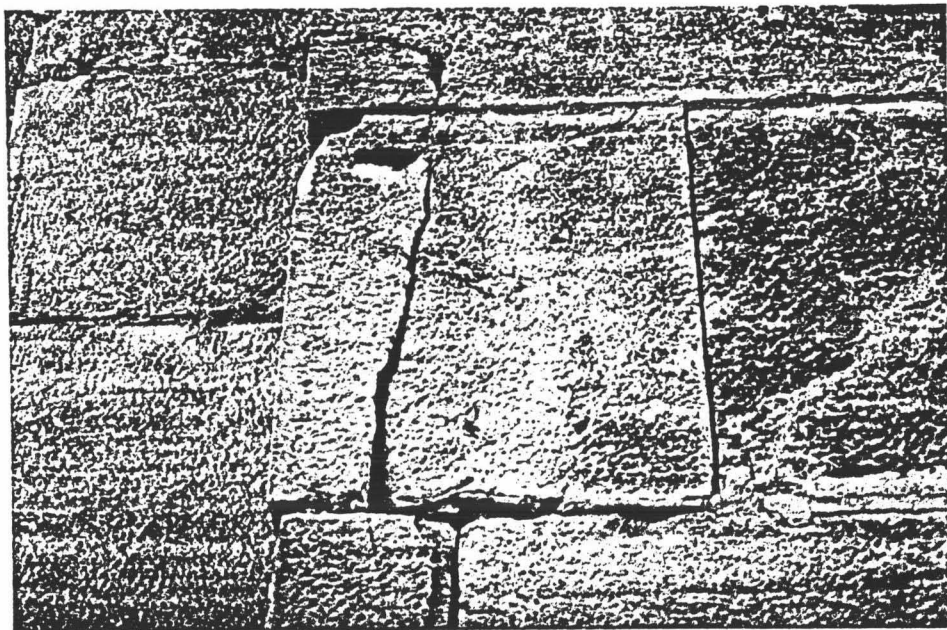


Fig. III-20. Fracturas desarrolladas en sillares de caliza micrítica de la Catedral de Jaén

Costras:

Aparecen dos tipos de costras:

a) *Costras Blancas:*

Se detectan por la formación de una capa superficial de varios milímetros de espesor, muy dura, de coloración clara, sobre sillares sometidos a un intenso lavado (por agua de lluvia), especialmente en aquellos con exposición N o E.

Tales costras (Fig. III-21), se desprenden con cierta facilidad, ya que bajo su superficie, la unión con el resto del sillar suele ser discontinua y por tanto, débil (existe un espacio hueco más o menos extenso).

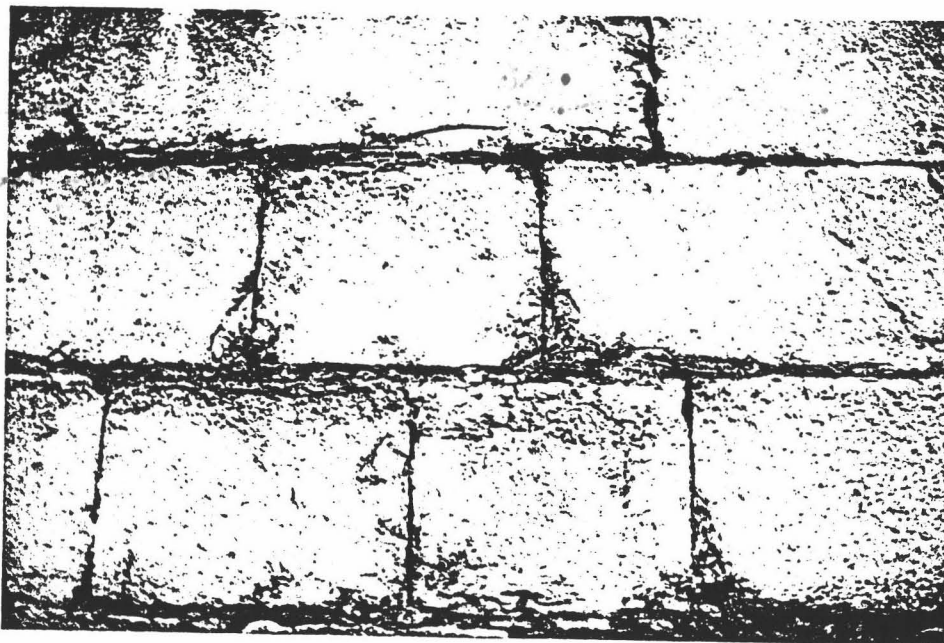


Fig. III-21. Costra blanca desarrollada sobre sillares de caliza micrítica. Fachada Norte de la Catedral de Jaén.

b) *Costras Negras:*

Esta es una de las formas de alteración más llamativas y a la vez más extendidas en la Catedral de Jaén. Se localizan sobre calizas micríticas, siempre en zonas protegidas: bajo cornisas, molduras, balconadas, etc. (Fig. III-22). No se detecta, sin embargo, que se desarrollen preferentemente según una orientación particular, ya que aparecen en las Fachadas Principal, Norte, Sur, y Muro Gótico (Fachada Este).

En la Fachada Principal, su máximo desarrollo se detecta en el segundo cuerpo, bajo las balconadas y la gran cornisa superior. En el primer cuerpo, menos protegido, su aparición es más puntual y restringida.

En la Fachada Norte, la formación de costras de yeso se observa desde la base de los muros hasta la zona inferior de las cornisas del cuerpo superior.

En la Fachada Sur, suelen aparecer de forma más localizada fundamentalmente bajo las cornisas del primer y segundo cuerpo.

En la fachada al Callejón de los Velez (Este) aparecen desde la zona basal hasta el cuerpo superior (siempre en zonas protegidas del impacto directo de la lluvia).

Suelen mostrar una superficie rugosa y heterogénea, con poca cohesión al substrato lapídeo, por lo que es fácil su desprendimiento, potenciado por el elevado nivel de descohesión intergranular de este. Su caída propicia la progresión (repetición) de este fenómeno, lo que conlleva importantes fenómenos de ataque y pérdida de material.

En zonas de mayor humedad (fachada Norte), bajo la costra se aprecia la formación de yeso incluso en zonas profundas del soporte calizo. En tales casos, es posible extraer parte del mismo, sin la ayuda de ningún tipo de herramienta, dado el elevado grado de degradación existente.



Fig. III-22. Costras Negras existentes en la Catedral de Jaén, desarrolladas sobre materiales calizo micríticos. (abajo la cornisa)

Otras:

ll

Con extensión y desarrollo más reducido y localizado, aparecen otro tipo de formas de alteración tales como ampoyas, desplazados, escamas, picados y en zonas cercanas a elementos metálicos como anclajes, grapas, etc. (por cierto excesivamente abundantes en este edificio), se observan patinas de oxidación de Fe.

La Fig. III-23 muestra distintos ejemplos de estas *x morfologías.*

Zunchos

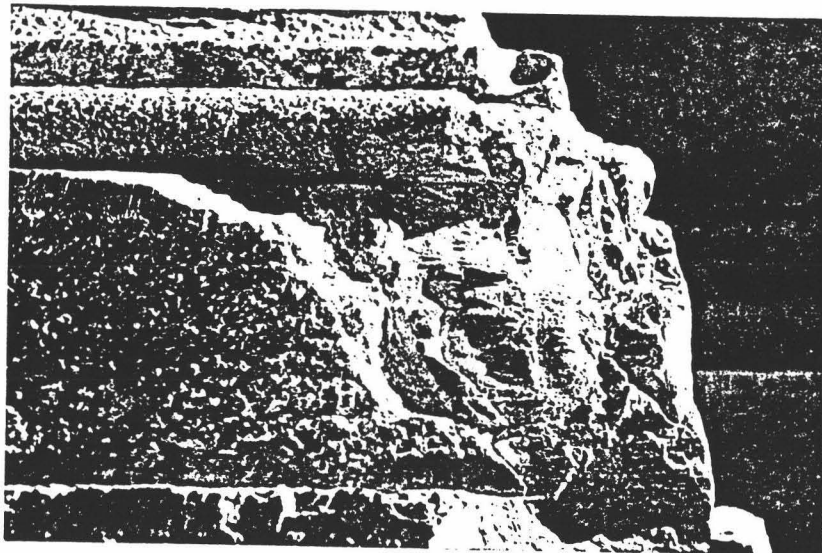


Fig. III-23. Patinas de Oxidación desarrolladas en calizas micríticas de la Catedral de Jaén.

III.2.6.2. Dolomías

"Contour scaling":

Como ya ha sido descrito en el apartado de este capítulo dedicado a la Catedral de Granada, éste es un fenómeno o forma de alteración caracterizado por la separación de diferentes láminas o placas de material, conservando el contorno externo de un elemento alterado.

Hay que destacar que las dolomías de la Catedral de Jaén se emplearon en la elaboración de elementos labrados y de superficie compleja (motivos florales, columnas, molduras, dinteles y jambas de ventanas y balcones, cornisas, etc.). En tales elementos, sistemáticamente y de forma independiente a su orientación y situación, se observa como forma más típica de alteración, la separación y pérdida de placas o capas de material, que conservan o siguen la forma externa del elemento labrado (Fig. III-24).

Estas capas no suelen ser únicas, sino que en general son múltiples, afectando a los 5 o 10 cm más superficiales. Curiosamente, en elementos de forma redondeada, tal tipo de forma de alteración produce la separación y pérdida de múltiples laminas, como "capas de cebolla".

A esta forma de alteración se suele asociar otra de menor extensión y efectos, ya descrita previamente: arenización.

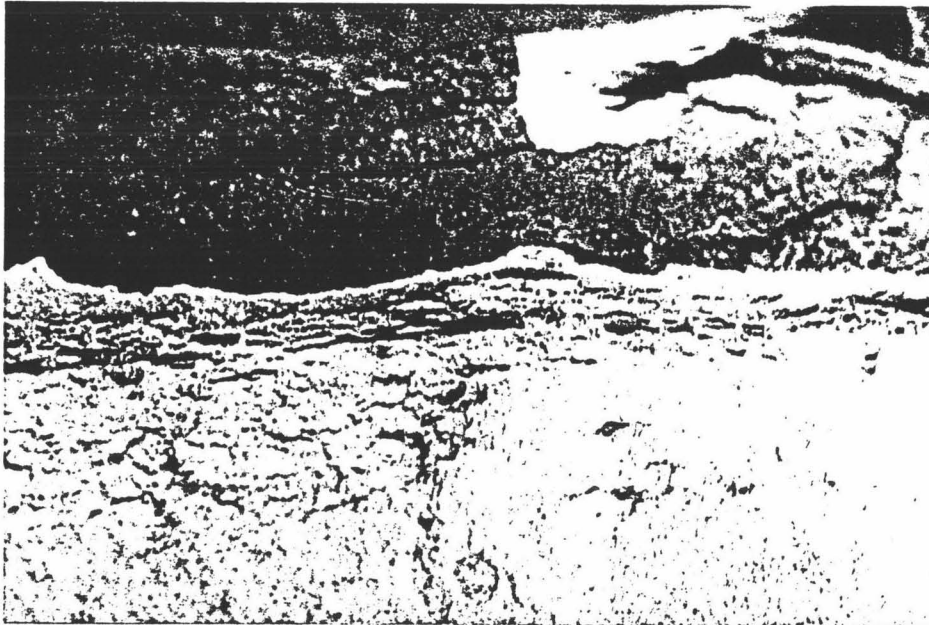


Fig. III-24. "Contour scaling" desarrollado sobre dolomías de la Catedral de Jaén.

Desplacados:

Como forma de alteración extrema, aunque de menor extensión (pudiendo ser considerada como una variante de la anterior), aparecen distinto tipo de desplazados, generalmente múltiples, en algunos elementos dolomíticos tallados como sillares, dinteles de ventanas y balcones. Se localizan preferentemente en el segundo cuerpo de la fachada Principal (Fig. III-25).

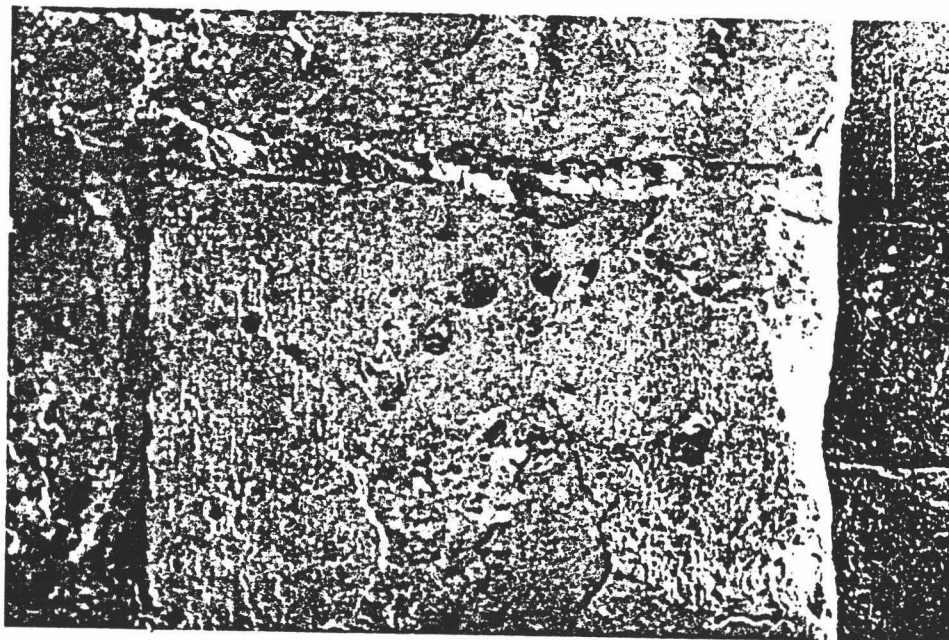


Fig. III-25. Desplacados en dolomías de la Catedral de Jaén.

Costras Negras:

Al igual que en los materiales calizo micríticos, este tipo de formas de alteración son muy comunes y aparecen a todos los niveles y orientaciones.

Se localizan en zonas protegidas, bajo cornisas, alfeizares y decoración de ventanas y balcones, y en general bajo zonas de bajorelieve. Son mayoritarias en la Fachada Principal (cuerpo superior) y en la Torres (especialmente en la Norte).

Externamente muestran un aspecto similar al de las costras negras desarrolladas sobre las calizas micríticas: globulares y rugosas, de grosor que puede alcanzar varios centímetros, y con poca adhesión al substrato lapídeo. En casos extremos llegan a alcanzar un grosor de más de 5 cm, con forma parecida a un racimo de uvas, observándose en este caso múltiples capas de costra (sobre todo en zonas protegidas, pero en las que existió una gran percolación de agua a través de fisuras y/o fracturas). La Fig. III-26 muestra un ejemplo de estas formas de alteración.

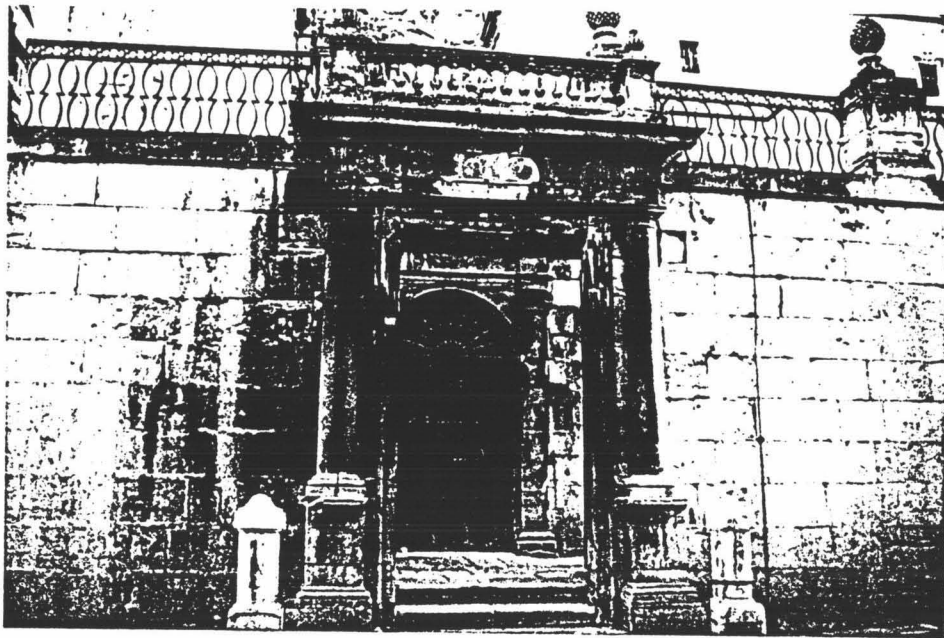


Fig. III-26. Costras negras desarrolladas sobre materiales dolomíticos de la Catedral de Jaén.

Fracturas:

No son muy abundantes en este tipo de materiales, pero sus efectos son muy llamativos.

son b. Bastante comunes en columnas con acanaladuras, donde es posible apreciar la pérdida de relieves completos por fracturación de la base de los mismos, paralelamente al contorno externo de las mismas. También es común observar la pérdida de bloques completos de basas de columnas por fenómenos de fracturación.

Del mismo modo, asociadas a fenómenos de "contour scale", provocan cuantiosas pérdidas de material dolomítico. La Fig. III-27 muestra ejemplos de las mismas.

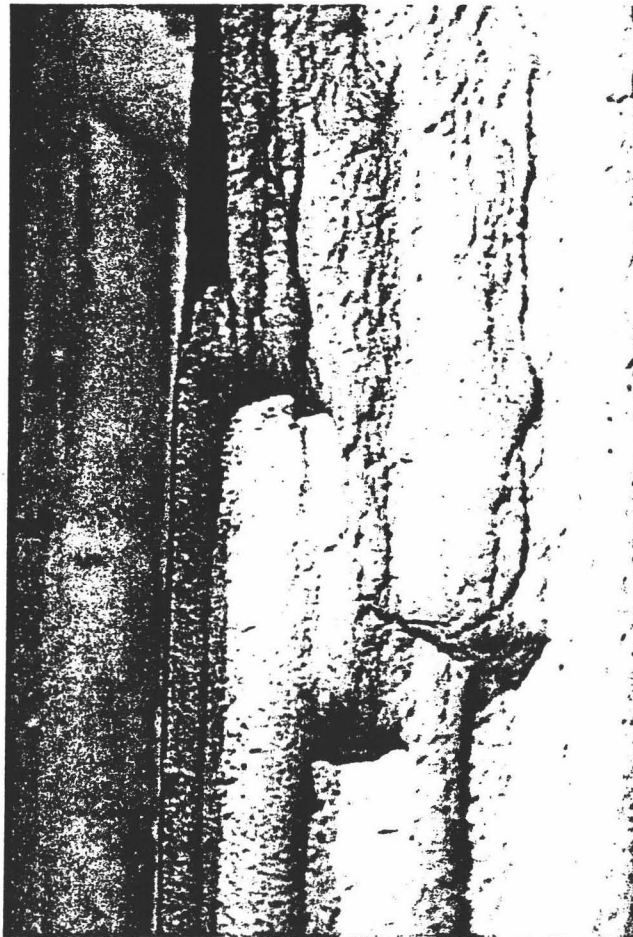


Fig. III-27. Fracturas existentes en materiales dolomíticos de la Catedral de Jaén. Detalle de una de las columnas adosadas de la Torre norte de la Catedral.

Alveolizaciones:

Fenómeno de efectos reducidos en este litotipo, pero muy común en la mayor parte de las superficies expuestas a la acción directa del agua de lluvia.

No presenta la morfología tan llamativa observada en los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, sino que tan sólo se manifiesta por un picado superficial, con múltiples alveolos de pequeñas dimensiones, lo que provoca que la superficie presente un aspecto muy rugoso y desigual.

Según Alcalde y Martín (1991), esta morfología macroscópica de alteración es muy común en materiales dolomíticos, encontrando ambos autores numerosos ejemplos de esta en la Catedral de Almería.

En la Fig. III-28 se observan ejemplos de alveolizaciones desarrolladas sobre dolomías de la Catedral de Jaén.

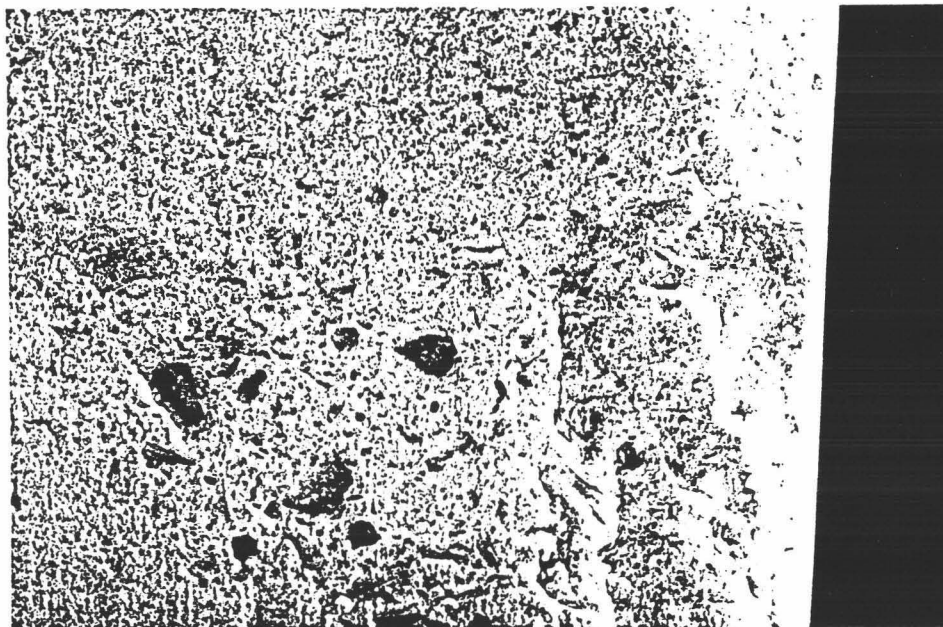


Fig. III-28. Alveolización incipiente desarrollada en dolomías de la Catedral de Jaén

2.6.3. Calizas Biomicríticas

En estos materiales, de elevada porosidad y textura ^{mucho} más parecida a la de las calcarenitas empleadas en la Catedral de Granada, en gran número de ocasiones, los indicadores visuales de alteración, fueron muy similares a los existente en el edificio mencionado. Sin embargo, la cuantía y extensión de los daños, en términos generales, fue menor en las calizas biomicríticas de la Catedral de Jaén, que en las calcarenitas de Granada.

A continuación se indicarán las formas de alteración más comúnmente observadas en la Catedral de Jaén sobre este tipo de materiales:

Arenización:

Al igual que en las calcarenitas de Granada, las calizas biomicríticas son las que presentan de forma más acusada distinto tipo de fenómenos de arenización y descohesión intergranular.

Tales formas de alteración aparecen con máximo desarrollo en los pináculos y paramentos de la zona de cubiertas de la Catedral, y en especial en aquéllos situados coronando la Fachada Norte (Fig. III-29).

También es muy común este tipo de forma de alteración en los pináculos y balaustradas de los diferentes cuerpos superiores de las dos torres que enmarcan la Fachada Principal.

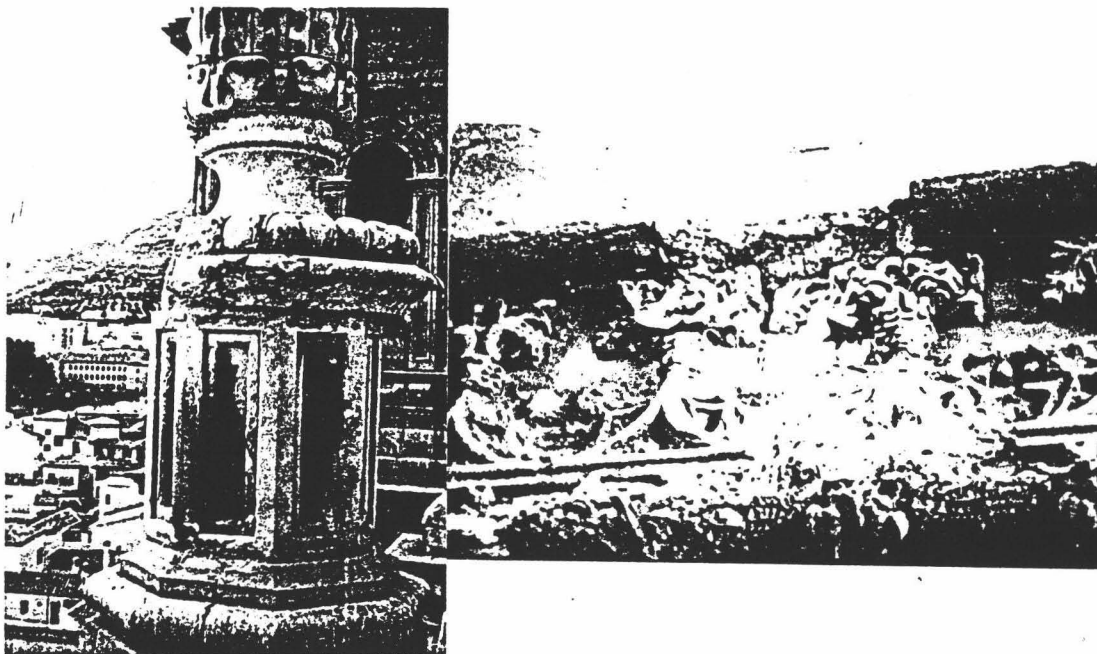


Fig. III-29. Arenización: Pináculo de Cabecera, cuerpo superior de la Catedral de Jaén. Materiales calizo biomicríticos.

y en molduras de la Fachada E. (Dench)

Desplacados:

existencia de →

su posterior

debido a

Muy comunes en los pináculos y paramentos de la zona de cubiertas de la Catedral. Suele manifestarse por la separación de una lámina de material calizo, del resto del elemento alterado, llegando a producirse el despegue y caída de la misma, a partir de una zona de mayor porosidad, situada bajo la placa (endurecida). Este proceso es similar al descrito para los materiales de la Catedral de Granada.

Hay que señalar que en la fachada Este (antiguo muro gótico) tales fenómenos llaman enormemente la atención por su extensión y gravedad.

La Fig. III-30 presenta un ejemplo de desplazado desarrollado sobre calizas biomicríticas de la Catedral de Jaén.

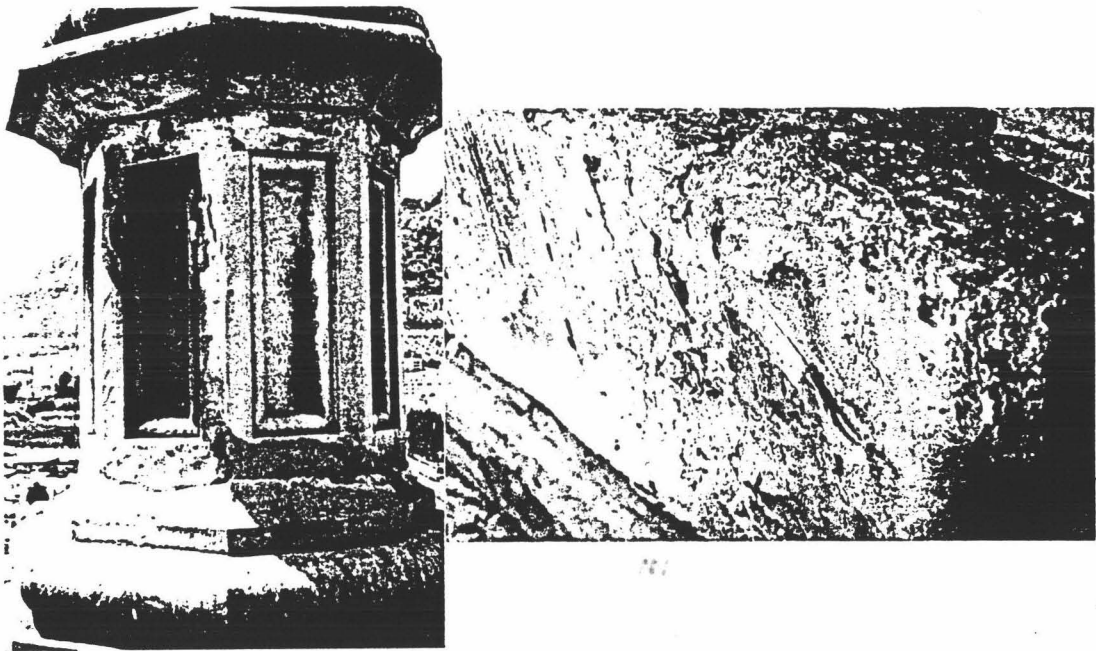


Fig. III-30. Desplacado: Pináculo de Cabecera, cuerpo superior de la Catedral de Jaén. Materiales calizo biomicríticos.

(17g) 2

Paramento de la Fachada S. (Avenida).

Costras Negras:

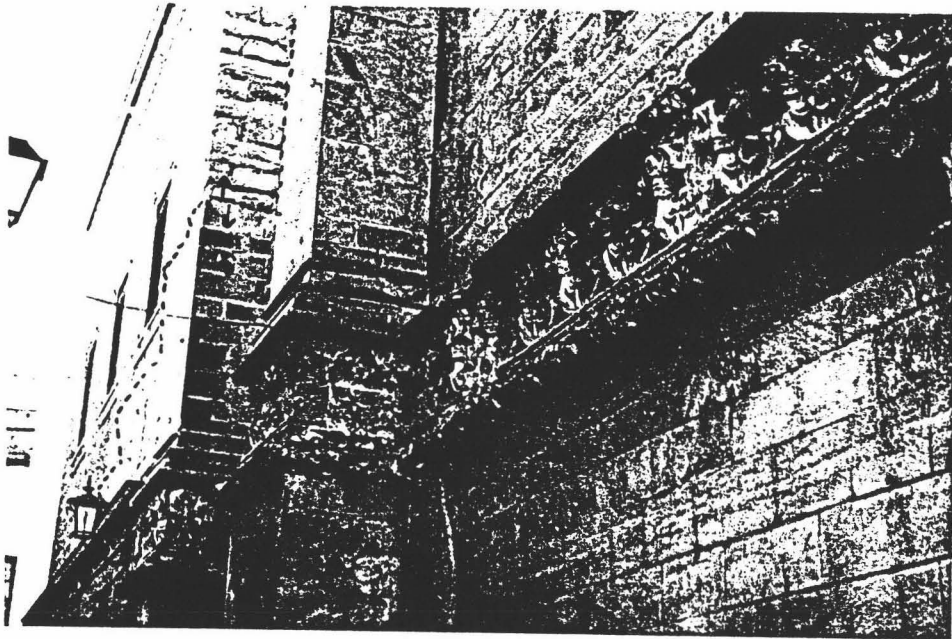
materiales lapideos

De menor extensión y desarrollo que en los casos precedentes (calizas micríticas y dolomías). Suelen presentar una coloración oscura aunque no tan negra como en los otros casos. (materiales calizo micríticos y dolomías).

Aspectos Histórico-Artísticos - Materiales - Climatología - Formas de alteración

Su extensión y localización es muy reducida, apareciendo fundamentalmente bajo cornisas y pináculos (siempre en zonas protegidas) en la parte superior del edificio y con gran desarrollo en el Muro Gótico y Portada Norte de la Catedral (Fig. III-31).

En ese tipo de formas de alteración, existe una completa gradación entre costras incipientes y costras de elevado desarrollo.



m
Fig. III-31. Costra Negra: Moldura, cuerpo Inferior, del Muro Gótico de la Catedral de Jaén. Materiales calizo biomicríticos.

Alveolizaciones:

Muy llamativas y localizadas en el antiguo Muro Gótico (Fig. III-32). Lo más destacable de esta forma de alteración es que aparece siempre sobre la base del muro a un metro de altura aproximadamente, y con gran extensión lateral (más de 20 metros).

Una posible explicación para su origen ^{es} fue la existencia en tiempos pasados de distintas edificaciones que pudieron proteger el resto del muro (que no presenta este tipo de formas de alteración), siendo afectada la zona desprotegida por la acción de corrientes de aire y humedades, factores ambos que han sido invocados por numerosos autores

estando

únicamente

ante

como responsables en gran medida de la formación de alvéolos en materiales pétreos (Mustoe, 1982; Quayle, 1992).

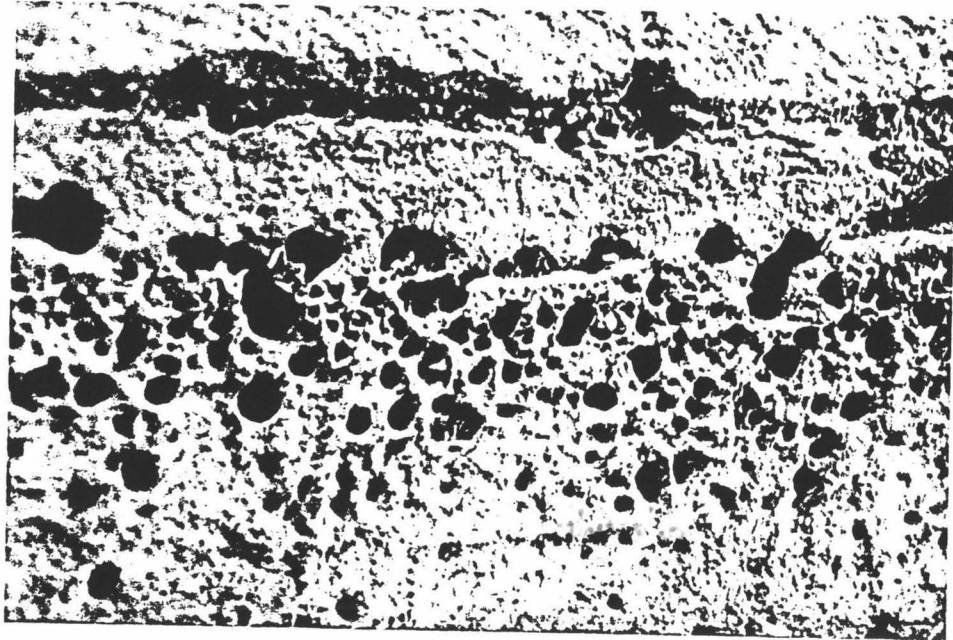


Fig. III-32: Alveolizaciones, aspecto general (a) y detalle (b); Paramento del Muro Gótico, cuerpo inferior de la Catedral de Jaén. Materiales calizo biomicríticos.

Fracturas:

Muy comunes en todos los pináculos, especialmente en los más grandes, existentes en la zona de cubiertas.

Como origen de las mismas, cabe destacar los esfuerzos tensionales a los que se ven sometidos tales elementos debido a la acción del viento (que en numerosas ocasiones supera los 70 Km/h) y de los terremotos (famosos son los efectos del terremoto de Lisboa, de 1756, que destruyó bastantes elementos de la Catedral). En casos extremos, se ha llegado a ser la fracturación de un elemento realizado con dicho tipo de calizas, que se ha producido el desplome del mismo; así en 1943 cayó una de las figuras de los apóstoles que adornan el segundo cuerpo de la Fachada Principal (estatua de más de 12 m de altura). La Fig. III-33 muestra un ejemplo de fracturación en un elemento de ornato, realizado con este tipo de material calcáreo.

1756 ?
1755 ?

r/
de tal
moquillo

oportunos - numerosos de perfectos en la Catedral }.

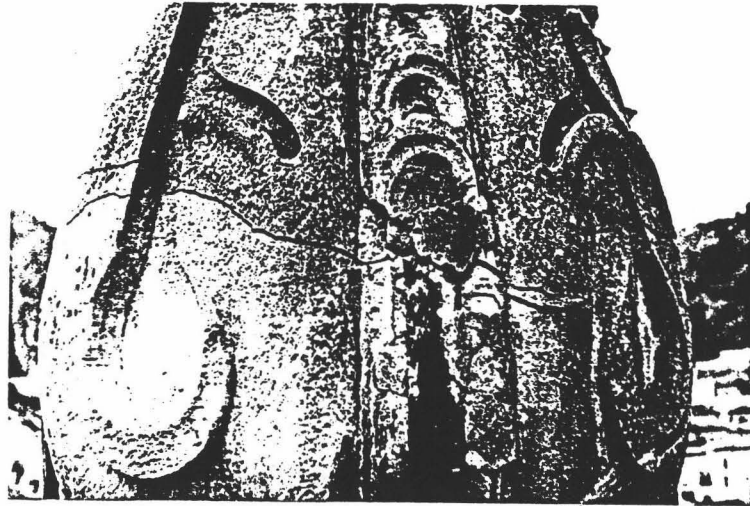


Fig. III-33. Fracturas: aspecto general (a) y detalle (b); Pináculo del cuerpo superior de la Catedral de Jaén. Materiales calizo biomicrotícos.

Pátinas:

Aparecen ^{diferentes} múltiples tipos de pátinas de enmugrecimiento, asociadas a fenómenos de biodeterioro, o simplemente a lixiviación de distintos acúmulos de polvo y suciedad, o de excrementos de paloma. Son también muy comunes las pátinas de oxidación rojizas asociadas a los anclajes y refuerzos de hierro, utilizados sobre todo en los pináculos de las cubiertas (Fig. III-34).

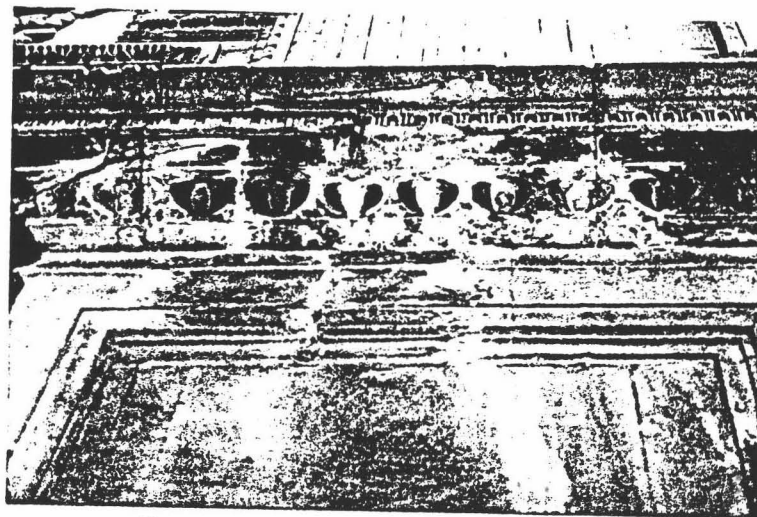


Fig. III-34. Pátinas: Paramento del Muro Gótico, cuerpo Inferior de la Catedral de Jaén. Materiales calizo biomicrotícos.

CAR. IV

IV. Contexto Geológico de las Canteras



IV. Contexto Geológico de las Canteras

IV.1. Introducción

Tanto los materiales extraídos para la construcción de la Catedral de Granada como de la Catedral de Jaén, se encuentran en la Cordillera Bética, una de las cadenas alpinas que se desarrollan a lo largo del margen occidental del Mediterráneo. Se elevó como consecuencia de la colisión entre el margen sudoriental Ibérico, compuesto por sedimentos mesozóicos y del terciario inferior (área denominada como Zonas Externas), y el bloque o microplaca de Alboran (área denominada como Zonas Internas).

Las Zonas Externas se componen de 4 subdominios (Vera, 1983, 1988):

- a) *Subbético Interno*: área más próxima a las Zonas Internas (situada en la zona más meridional).
- b) *Subbético Medio*
- c) *Subbético Externo*
- d) *Prebético*: constituye el paso al paleomargen continental de la placa Ibérica (zona más septentrional).

En estas últimas zonas (límite entre Subbético Interno y Zonas Internas, en Granada y Subbético Externo y Prebético, en Jaén) se produjo la sedimentación de materiales neógenos en diversas cuencas. Estos son los que engloban las formaciones en las que afloran respectivamente los materiales calcareníticos utilizados en la Catedral de Granada y los materiales calizo biomicríticos, utilizados en la Catedral de Jaén.

Las calizas micríticas y dolomías de Jaén afloran en el Prebético y Subbético Externo respectivamente. Por el contrario las calizas grises de Sierra Eivira, afloran en el Subbético Interno (Fig. IV-1)

IV.2. Calcarenitas de Granada

Depresión de Granada

La depresión de Granada es una cuenca intramontañosa, situada en el límite entre las Zonas Internas y Externas de la Cordillera Bética. Los materiales que la rellenan comprenden una serie de unidades que abarcan desde el Burdigaliense inferior (Gonzalez-Donoso, 1978) al Cuaternario, cada una de ellas separada por diferentes discontinuidades.

Los restos del depósito de edad Mioceno medio e inferior se encuentran entre zonas de depresión y sólo afloran en el borde sur de la cuenca. Una de estas unidades, de edad Tortonense inferior-medio, incluye el depósito de plataforma constituido por areniscas

calcáreas y calcarenitas, fundamentalmente bioclasticas que se explotaron durante siglos para abastecer las obras de la construcción de numerosos edificios históricos de Granada.

Durante el Tortonense superior, debido a una importante actividad tectónica acaecida en los bordes Noreste y Este de la depresión (levantamiento de Sierra Nevada y Sierra Arana), se favoreció el aporte a la misma de sedimentos terrígenos, que coronaron la serie calcarenítica, aunque es bastante común la aparición, en el seno del paquete calcarenítico, de restos procedentes de los relieves metamórficos cercanos.

En este último período, los márgenes de la depresión adquirieron el contorno que presentan en la actualidad. Posteriormente en el tránsito Tortonense-Messiniense, los bordes sur (Sierra Almijara y Sierra Tejeda), y occidental (Sierra Gorda) se elevaron, quedando la depresión con la forma y dimensiones actuales, ya que hasta ese momento estaba conectada con el mar. De forma gradual se fue aislando, lo que propició una importante etapa evaporítica (Dabrio et al., 1982; Martín et al., 1984). La más reciente historia incluye un importante episodio lacustre (Messiniense superior) y posterior período de sedimentación continental (Pliocuatnario).

IV.2.1. Unidad calcarenítica

Esta unidad, datada como Mioceno superior, ha recibido diferentes denominaciones, así como diferente cronología, siendo tanto Dabrio et al. (1978), Rodríguez-Fernández (1982) y Braga et al. (1990) los que de forma más precisa sitúan su edad como Tortonense inferior.

Las biocalcarenitas afloran a lo largo del borde meridional y oriental de la depresión, ya que forman los materiales de la base de la transgresión tortoniense sobre el basamento metamórfico de las Zonas Internas de la Cordillera Bética (Fig. IV-1).

Se caracterizan por presentar estructuras superpuestas tipo "on-lap", o de somerización progresiva. Dado que estos materiales fueron resedimentados incluyen entre sus bioclastos diferente tipo de material detrítico producto de la erosión de los relieves cercanos (xenoclastos de esquistos y micaesquistos, con paragonita, lo que confirma su procedencia a partir de los mantos Nevadofilabride y Alpujarride).

Según Fernández & Rodríguez-Fernández (1991) estas calcarenitas se formaron en zonas costeras, sometiéndose a diferentes procesos de resedimentación que propiciaron la rotura de las cámaras de los bioclastos y su sedimentación caótica. Todo ello es de importancia clave, ya que gran parte de las características texturales que en la actualidad presentan estos materiales fueron fijadas en este tipo de procesos previos a su compactación y diagénesis, algo importantes los primeros y prácticamente inexistentes los segundos. De hecho el grado de compactación es muy bajo, de lo que es fiel reflejo la elevada porosidad de este tipo de roca, valor que no se ve prácticamente alterado por procesos de cementación, salvo en zonas aisladas en las que se detecta la formación de un cemento esparítico secundario que reduce notablemente la porosidad de la roca. La presencia de importantes proporciones de arcillas de tipo esmectítico, muy sensibles a los procesos de diagénesis y compactación, indican su práctica inexistencia.

Sto explica tb al Ejeur cana

Canteras Históricas - Contexto Geológico

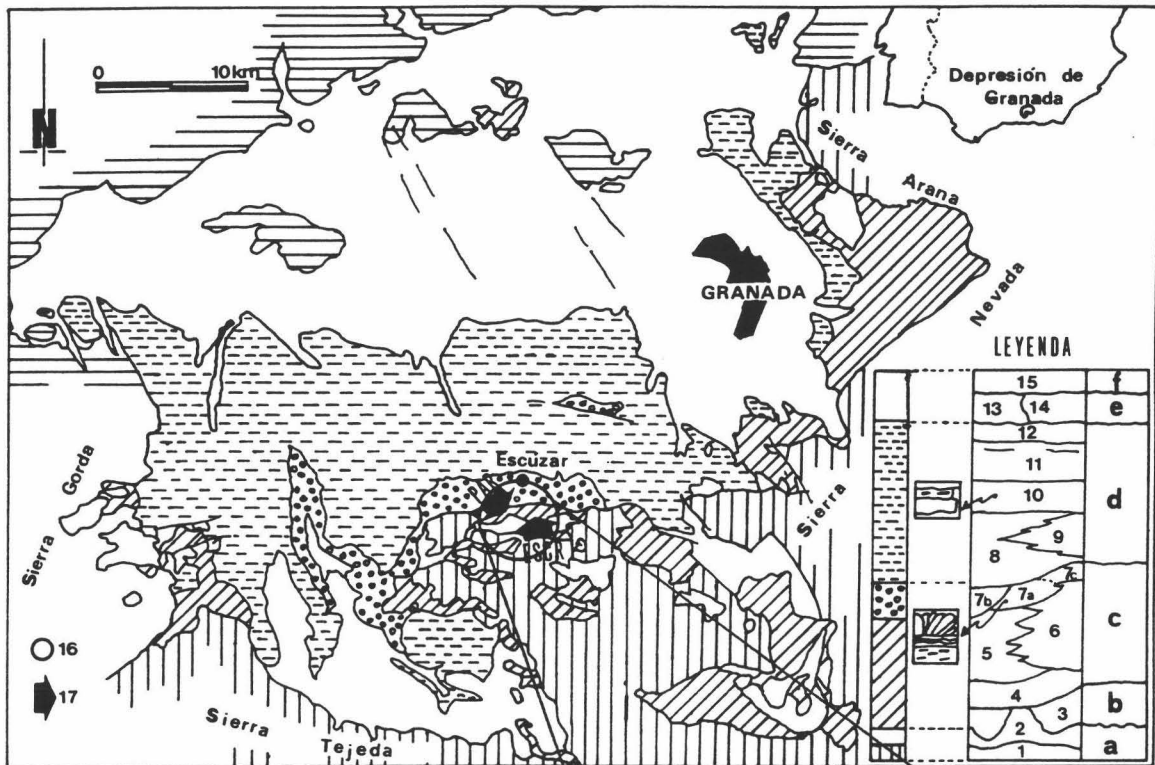
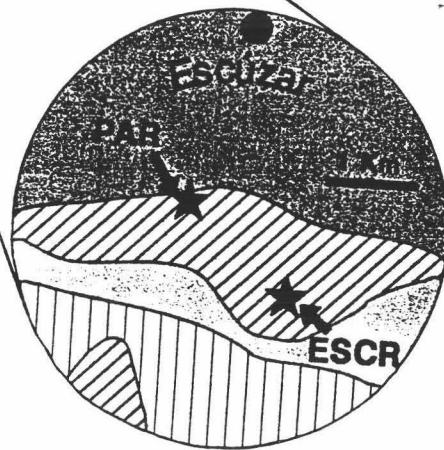


Fig. IV-1. Mapa geológico de la Depresión de Granada (tomado de Braga et al., 1990) y situación de las zonas de explotación de los materiales biocalcareníicos utilizados en la construcción de la Catedral de Granada.

Leyenda: a) Mesozoico y Paleozoico; b) Mioceno Inferior; c) Tortonense Superior-Messiniense; d) Messiniense Superior-Plioceno; e) Plioceno Superior-Pleistoceno; f) Holoceno. 1) Sustrato Paleozoico (Zonas Internas); 2) Sustrato Preneogeno (Zonas

Externas); 3) Formaciones del mioceno inf.; 4) Calcarentas Bioclasticas y calizas; 5) Margas y margocalizas; 6) conglomerados; 7) Evaporitas Inferiores: (7a.- yesos, 7b.- halita, 7c.- celestina y carbonatos); 8) Lutitas de Cazín; 9) Turbiditas de La Mala; 10) evaporitas superiores; 11) Lutitas y arenas; 12) Calizas lacustres con gasteropodos; 13) Conglomerados (formación Pinos Genil); 14) Conglomerados (formación Alhambra); 15) Conglomerados (formación Zubia); 16) Zona de canteras del Cortijo de Santa Pudía; 17) Canteras: ESCR: la Escribana; PAR: las Parideras;



IV.2.2.- Canteras Históricas

Los materiales calcareníticos explotados en la depresión de Granada son fundamentalmente aquellos que afloran en el borde sur de la misma, en el término municipal de Escúzar. En este área se encuentra el llamado Cortijo de Santa Pudia (Fig. III-1), que históricamente ha sido considerado la zona extractiva más importante. En ella se encuentran dos grandes canteras de piedra franca (calcarenita):

a) La Escribana. Situada en el cortijo de la Escribana, al sur de Escúzar, en la falda de la llamada Loma de Charcapiedra, constituye en la actualidad el mejor afloramiento de calcarenita de la zona. En ella se puede observar de forma clara la antigua explotación, llevada a cabo según las clásicas labores de cantería consistentes en cortes paralelos a la estratificación (subhorizontal) según bancos del tamaño de un sillar (unos 40 x 40 x 70 cm). En la Fig. IV-3 podemos observar la explotación llevada a cabo en la actualidad ya que en los últimos años ha sido reactivada. Esta cantera presenta diferentes niveles con patentes diferencias texturales, así como de coloración, que permiten diferenciar en cantera, basándose en las características macroscópicas, tres subtipos litológicos:

1.- *Nivel base*, de unos 9 m de potencia. En este nivel afloran una serie de calcarenitas de tonalidad oscura, con textura marcadamente heterogénea y tamaño de bioclasto intermedio (2 a 3 mm). Este subtipo ha sido denominado E-3.

2.- *Nivel intermedio*. Sobre los materiales antes descritos descansa una serie de calcarenitas de tonalidad más clara, con textura algo más heterogénea que las infrayacentes, de muy elevada porosidad y tamaño de clasto mayor. Estos materiales se han denominado subtipo E-2.

3.- *Nivel superior*. A techo de la formación aflora un tipo de calcarenita bastante diferente de los anteriormente descritos. Este subtipo puede observarse intercalado también con los materiales de la zona intermedia (del tipo E-2). Se caracterizan por presentar un mayor grado de cementación (posiblemente secundaria), con tamaño de bioclasto menor, lo que le da un aspecto muy compacto. Ha sido denominado subtipo E-1.

b) Las Parideras. Afloran al Noroeste de la cantera de la Escribana, siempre en la zona llamada Cortijo de Santa Pudia, otra serie de bancos calcareníticos claramente diferenciados de los anteriores por su textura, tamaño de bioclasto (centimétrico) y elevada heterogeneidad. En la actualidad en esta zona se observan diferentes frentes de la antigua explotación, que históricamente abastecieron las obras de la Catedral de Granada. En estos últimos años, se ha reactivado su explotación, aunque por el momento tan solo se encuentra en sus estadios iniciales (estudio, planificación, etc.).

Los frentes de explotación son bastante alargados, alcanzando la potencia de los mismos un mínimo de 8 m. En ellos se observa claramente la forma de los sillares extraídos y la metodología de extracción del material lapídeo en hiladas sucesivas (Fig. IV-4).

Este subtipo calcarenítico (denominado tipo PAR), presenta como características más notables, un elevado tamaño de bioclasto (dimensiones centimétricas), con gran

heterogeneidad textural, e importante porosidad interclástica (apreciable a simple vista, debido a las grandes dimensiones de los poros).

Existen así mismo, dos subtipos litológicos diferenciados por sus características macroscópicas (especialmente el color). Son: a) materiales que afloran en los niveles superiores, de coloración clara (casi el 100% del material explotado), y b) niveles inferiores, con calcarenitas de tonalidad más oscura (casi inexplotadas). Las diferencias texturales entre ambos subtipos son mínimas, ya que tan sólo se refieren a sus características cromáticas.

Dada la proximidad de ambas canteras (a 1.5 Km de distancia), parece lógico pensar que las Parideras son la prolongación al Noroeste de los materiales calcareníticos de la Escribana. Las variaciones de textura, de tamaño y tipo de bioclasto parecen ser debidas a fenómenos de proximalidad o distalidad al borde original de la cuenca neogena. Los materiales de mayor tamaño de bioclasto, pasarían lateralmente a materiales de granulometría menor a medida que la cuenca se somerizaba.

En la Fig. IV-2, podemos observar un corte esquemático de la cuenca granadina, en la que se encuentran estas biocalcareniticas.

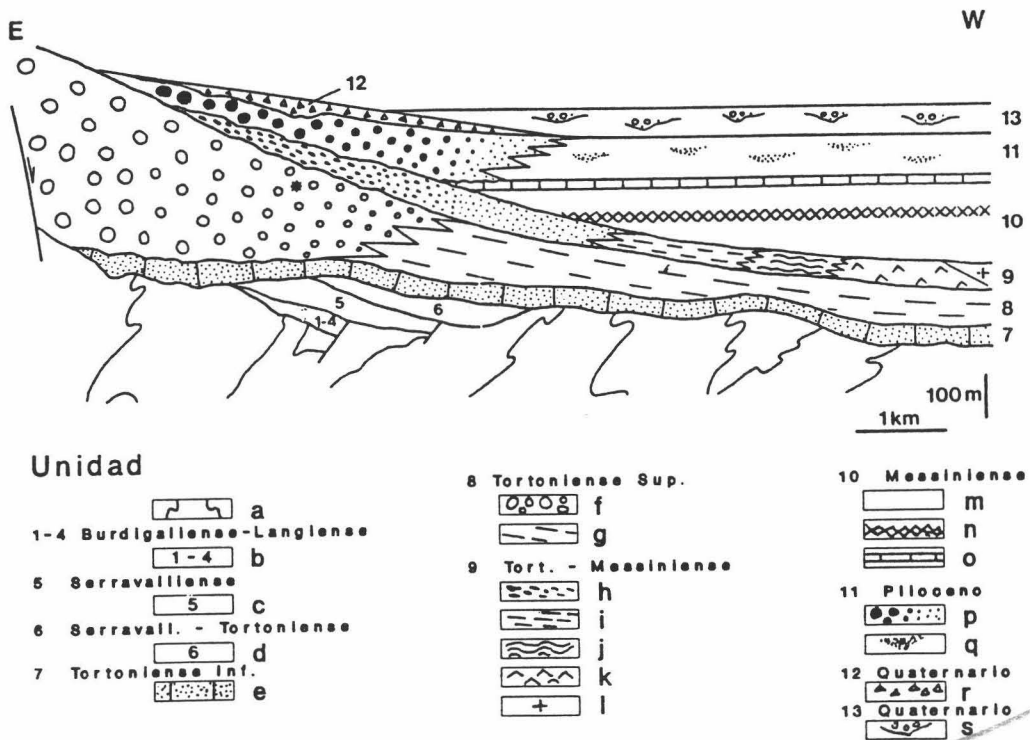


Fig. IV-2. Esquema estratigráfico de la Depresión de Granada (según Braga et al., 1991). Leyenda: 1-13: unidades sedimentarias. Litologías: a) sustrato; b) 1 brechas, 2 margas, 3 calcarenitas turbidíticas, 4 arenas; c) arenas y conglomerados; d) arenas y conglomerados; e) biocalcareniticas; f) arenas; g) margas; h) arenas y conglomerados; i) limos; j) calizas estromatolíticas con celestina; k) yesos; l) halita; m) limos y arenas lacustres; n) turbiditas lacustres con yeso; o) calizas lacustres; p) arenisca roja y conglomerados; q) limos y arenas; r) arenas y conglomerados; s) limos y arenas con canales rellenos de conglomerados.

La potencia total de los bancos calcareníticos (también llamados maziños), alcanza en algunos afloramientos los 30 m, de los cuales los bancos mas superficiales no se suelen explotar (dado que los procesos de karstificación, y alteración supergénica, con precipitación de calcita secundaria que endurece excesivamente este nivel, imposibilitan su uso).

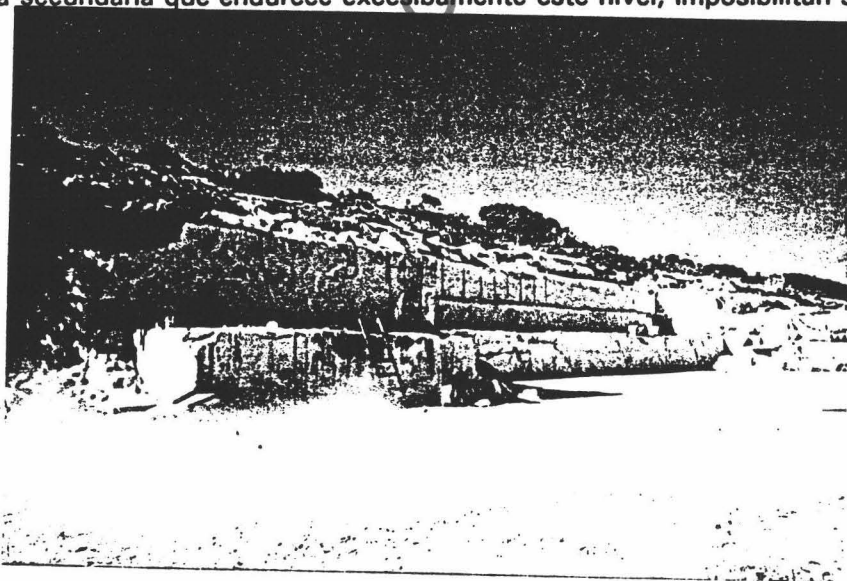


Fig. IV-3. Aspecto de la Cantera de la Escribana (Cortijo de Santa Pudía, Escúzar)
Antes de la explotación (1973) - don Antonio

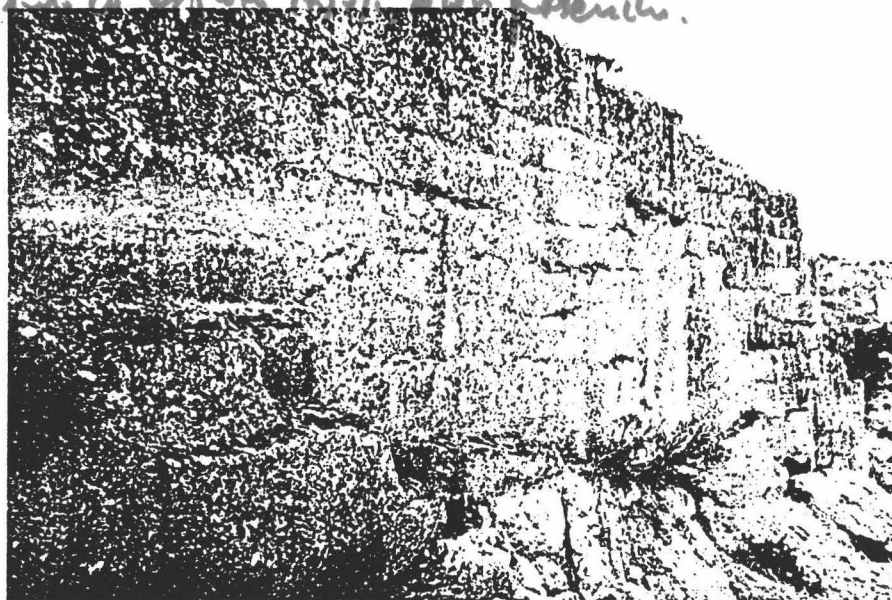


Fig. IV-4. Cantera de las Parideras. Frente de explotación original (Escúzar).

IV.3. Materiales petreos de Jaén

Los materiales calcáreos utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén, se pueden agrupar geológicamente en tres diferentes categorías:

a) Calizas Micríticas del Cretacico superior, emplazadas en la unidad olistostrómica del Guadalquivir de edad Mioceno inferior

b) como segundo material en importancia se utilizaron Dolomias del Jurasico inferior, aunque la ausencia de microfauna, hace que existan dudas sobre la misma (otros autores, por ejemplo Sanz de Galdeano, 1973, las asignan al Terciario).

c) por último, Calizas Biomicríticas, (según Sanz de Galdeano 1973, calizas y calcarenitas) del Mioceno.

Estos materiales afloran tanto en el Prebético (calizas micríticas) como en el Subbético Externo (dolomias) y en las cuencas Neógenas del área de Jaén (calizas biomicríticas), de las Cordilleras Béticas (zona septentrional de las mismas).

IV.3.1. Contexto Geológico

La historia geológica del área de Jaén comenzó durante el Mesozóico. Se inició el proceso de diferenciación de los dominios paleogeográficos actualmente presentes en el subbético y prebético. En esta época la extensa fracturación de la cuenca, debido fundamentalmente a procesos de subsidencia diferencial, permitió establecer la existencia de diferentes cuencas secundarias en este dominio. Durante el Cretácico, tuvieron lugar los procesos más importantes de corrimiento de mantos en este area. Posteriormente, durante el Nummulítico y Mioceno inferior, se produjo un importante plegamiento a escala regional, con desarrollo de fallas de gran salto. Estos procesos en gran medida estructuraron la cuenca, de la forma en que actualmente se presenta (Sanz de Galdeano, 1973; Garcia Hernandez et al., 1989).

Parte de las unidades alóctonas (Unidad Olistostrómica del Guadalquivir), se trasladaron al norte invadiendo la Depresión del Guadalquivir. Tras estos acontecimientos, la región experimentó una importante erosión.

Al final del Mioceno, debido a una gran regresión, se produjo la retirada definitiva del mar, lo que significó el término de los depósitos carbonatados de tipo calcarenítico y margoso, hasta esa época existentes.

Por último, el Plioceno y Cuaternario, aportan importantes cantidades de sedimentos continentales a las cuencas neógenas de la zona, debido al desmantelamiento de los relieves cercanos.

Por lo que respecta a la evolución geológica del sector donde se encuentran las canteras que históricamente abastecieron de material calcáreo las obras de la Catedral de Jaén, esta se establece a partir del Trias (García-Hernández et al., 1980). En dicha edad imperaron condiciones de sedimentación básicamente continental, con episodios de depósitos carbonatados de plataforma somera. Existieron también episodios evaporíticos con la formación de grandes cantidades de yeso.

Al inicio del Jurásico, en todo el ámbito del borde occidental del Mediterráneo, se instauró un depósito de tipo carbonatado de plataforma (con emersiones temporales y procesos de karstificación). Posteriormente se produjo una gran transgresión, con depósito de carbonatos en mar abierto, que fueron dolomitizados a escala regional (Dolomías de la Duquesa). Su potencia en algunos puntos superó los mil metros (caso del Cerro de Jabalcuz). En el Dogger, se depositaron de forma reducida y puntual, calizas de tipo noduloso. Durante el Malm, se depositaron las primeras series de carácter claramente hemipelágico de la zona.

Como se ha señalado previamente en la descripción general de la historia geológica del área de Jaén, el Cretácico marca la división de esta cuenca en dos zonas paleogeográficas (Sanz de Galdeano, 1973; Vera et al., 1982):

- 1.- Prebético (al Norte)
- 2.- Subbético (al Sur)

En el Prebético, imperaron condiciones generalmente pelágicas. Sólo en el Cenomanense la cuenca se homogeneizó, apareciendo un depósito de plataforma somera.

Las Zonas Intermedias (zonas comprendidas entre el Subbético y Prebético), se caracterizaron por depósitos hemipelágicos de gran potencia durante el Cretácico.

Posteriormente, debido a la colisión entre las Zonas Internas y Externas, se produjo una fracturación generalizada del área, por la que se formaron diferentes fosas tectónicas, que durante el Neógeno, se convirtieron en importantes cuencas de sedimentación (Vera, 1988).

Durante el Langiense Superior y Serravaliense se depositaron por fenómenos gravitacionales, diversos olistostromas, compuestos por arcillas y margas, junto con calizas triásicas y cretácicas (calizas micríticas), y terciarias. Posteriormente, según Sanz de Galdeano (1973), en el Mioceno medio superior, la actividad tectónica se vio notablemente reducida, con el depósito de sedimentos muy variados, entre los que destacaron diferentes series calcareníticas (calizas biomicríticas) en zonas someras (plataforma o alto fondo).

Después del Tortoniense inferior, se produjo una nueva etapa tectónica, desarrollándose nuevas cuencas marinas, posteriormente rellenadas por margas y calizas que representan el depósito final de la Depresión del Guadalquivir.

En el Mioceno terminal, un levantamiento generalizado de las Zonas Externas, tuvo como consecuencia la retirada definitiva del mar y el comienzo de los depósitos continentales que marcaron el Pliocuarternario (Vera, 1988; García Hernández et al., 1980).

Dentro de este contexto geológico se depositaron los tres tipos de materiales carbonatados ya enumerados:

1.- Calizas Micríticas: son calizas prebélicas depositadas en una cuenca marina profunda, durante el Cretácico superior. Posteriormente fueron removilizadas formando parte de la Unidad Olistostrómica del Guadalquivir, en el Mioceno inferior. Estas calizas se explotaron en la cantera existente en el llamado Cerro de las Canteras (Fig. IV-5).

2.- Dolomías: materiales producto de la dolomitización secundaria ocurrida en el Jurásico inferior de una serie carbonatada del Subbético Externo. Afloran y fueron explotados en la cantera existente en el Cerro de la Duquesa (Fig. IV-5)

3.- Calizas biomicríticas (o calcarenitas): corresponden a materiales depositados durante el Mioceno medio y superior, en el Subbético Externo (también aparecen en el Prebético). Este tipo litológico fue explotado en el área conocida como el Mercadillo (Fig. IV-5)

Canteras Históricas - Contexto Geológico

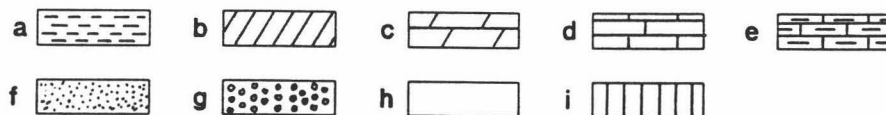
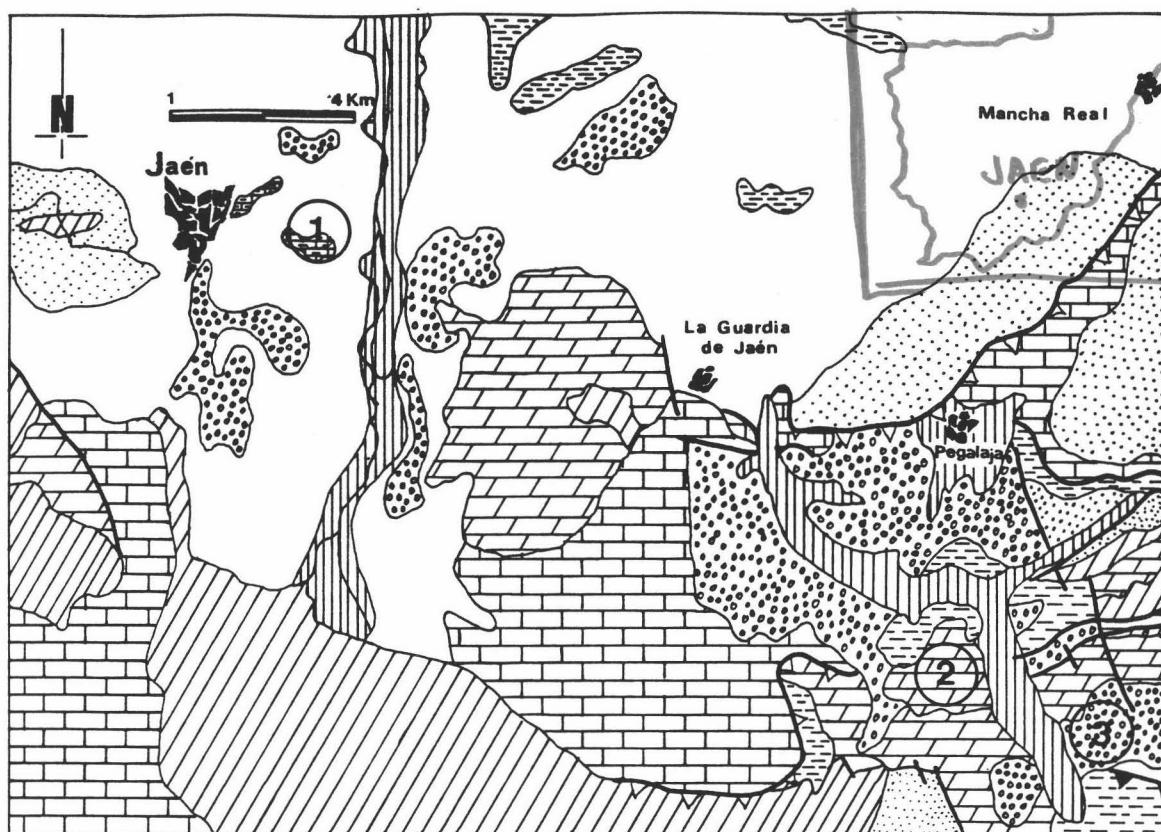


Fig. IV-5. Mapa geológico del área de Jaén (tomado de la Hoja 1:50000 Jaén-Mancha Real, del IGME) en que se encuentran las canteras que abastecieron de material lapídeo las obras de la Catedral de Jaén.

Legenda: 1) Cantera de Caliza Micrítica del Cerro de las Canteras; 2) Canteras de Dolomia de la Duquesa; 3) Canteras de Caliza Biomicrítica del Mercadillo.

Litologías: a) Margas abigarradas y yesos del trias Keuper (Prebético); b) Calizas, margas y margocalizas del Jurásico (Subbético Externo); c) Dolomias y Calizas oolíticas del Jurásico inferior (Unidades Intermedias); d) Margas y margocalizas del Cretácico inferior (Subbético Externo); e) Calizas micríticas del Cretácico superior (Prebético); f) Dolomias y calizas dolomitizadas del Cretácico superior (Prebético); g) Calizas biomicríticas, margas y calcarenitas del Mioceno inferior-medio (Neogeno); h) Unidad olistostrómica. Arcillas, margas y clastos con fauna triásica, cretácica y terciaria; i) Material indiferenciado (Cuaternario)

IV.3.2. Calizas Micríticas de Las Canteras (TIPO I)

Estas calizas afloran en los alrededores de Jaén, en el llamado cerro de las Canteras (Fig. IV-6). Corresponden, como se ha mencionado previamente, al depósito de una serie micrítico-carbonatada en un fondo oceánico, cercano al borde sur de la antigua placa Iberica (antepaís Europeo; Vera, 1988).

Según Sanz de Galdeano (1973), estos materiales estarían ligados a la Unidad de Jaén, la más externa del área y correlacionable con otras situadas más al Este, tales como la Serrezuela de Pegalajar o la de Aznatin citadas por Busnardo (1960).

Esta serie, datada por Busnardo (1960) y Saenz de Galdeano (1973) como cretácica, presenta una potencia de unos 1000 m, y está compuesta por margas y margocalizas alternando con calizas masivas. Tales autores, señalan que en parte de los diferentes tramos de la serie, se intercalan tramos del Mioceno medio, con litofacies parecidas, que pueden llevar a confusión, por lo que Saenz de Galdeano (op. cit.) destaca que no se puede establecer su edad con precisión.

Refiriéndose a la cantera del Cerro de las Canteras, este mismo autor destaca que los materiales calizos están rodeados de depósitos del Mioceno (posiblemente de la Unidad Olistostrófica del Guadalquivir), pero por su litofacies y la presencia de una fauna de *Pithonella* y *Gadosima*, se pueden relacionar con los tramos superiores (de edad Cretácico superior) de la serie de la Unidad de Jaén.

Por el contrario, estudios más recientes, asignan estas calizas como prebeticas, englobadas en la Unidad Olistostrófica de edad Mioceno inferior (Aquitaniense), que aflora al Norte y Este de la ciudad de Jaén (Sanz de Galdeano, 1973).

La zona de mejor explotación corresponde a la cantera del Cerro de las Canteras al Este de Jaén. Allí aflora un paquete calizo, de una potencia máxima de 30 m, caracterizado por la presencia de una marcada estratificación, con orientación N80E y buzamiento 20° N. La potencia media de los estratos es de unos 40 cm, siendo algo mayor en las zonas explotadas. Es de destacar la existencia de intercalaciones de delgados niveles de margas y margocalizas (de potencia inferior a 20 cm).

Las calizas micríticas muestran una importante fracturación, según planos subverticales, rellenos por venas secundarias de calcita esparfítica.

En cantera se distinguen varios frentes de explotación, con dos subtipos litológicos de características texturales y grado de compactación diferentes:

a) niveles con potencia variable entre 0.5 y 1 m, de elevada compactación y laminación poco marcada (subtipo Lc-1)

b) alternando entre los niveles anteriores, afloran otros de potencia algo menor, caracterizados por una laminación muy marcada, y con fracturación paralela a estos planos. Estos niveles, dentro de un mismo estrato, muestran a escala menor, una alternancia de zonas de masivo depósito carbonatado (barro micrítico) con zonas de mayor proporción de sedimento arcilloso (más margosa). Estos son los subtipos denominados como Lc-2 y Lc-3.

De este tipo de materiales existen en los alrededores de Jaén otras dos canteras de una menor entidad:

Canteras del Castillo y de la Imora. Presentan materiales calizo micríticos de edad diferente a los anteriores (Jurásico en el caso del Castillo y Cretácico en la Imora), de una serie Prebética de gran potencia. Estos materiales, muy minoritarios en la Catedral de Jaén, se caracterizan por presentar una laminación menos marcada que los anteriores. A menor escala, se caracterizan por una textura y porosidad diferente, así como por su composición química completamente diferente (especialmente por lo que se refiere a elementos traza).

Inicialmente, según las crónicas del registro catedralicio, fueron utilizados en el basamento de la Catedral, pero por diversas razones (excesiva dureza, construcción de casas en la zona canterable, agotamiento de las canteras, etc.) se dejaron de emplear en la construcción de los paramentos (no se han encontrado muestras de estos en ningún punto de la Catedral).

La Cantera del Castillo, se sitúa en la base del Castillo Musulmán que corona la ciudad de Jaén. La de la Imora, por el contrario, se encuentra al NW de Jaén al comienzo de la Carretera de Córdoba. En la actualidad, sólo la última se encuentra en explotación, siendo utilizada la caliza como árido de carreteras.

Podemos concluir señalando que el Tipo I, calizo-micrítico, fue extraído mayoritariamente de la cantera situada en el llamado Cerro de las Canteras.

IV.3.3. Dolomias (TIPO II)

En el Cerro de la Condesa (Fig. IV-7), a unos 12 Km, de Jaén en dirección a Granada, afloran una serie de paquetes dolomíticos de aspecto masivo, compactos, de coloración gris clara y relativamente porosos. Estos fueron históricamente utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén (esta cantera es citada en el registro Catedralicio).

Sobre su edad existen pocos datos en gran parte debido a la inexistencia de fauna que permita datarlos con seguridad. La existencia de algunos fantasmas de microfósiles permiten deducir que estos materiales pueden pertenecer a la serie basal del Subbético Externo, por lo que se presume que son unas dolomias del Jurásico inferior.

Canteras Históricas - Contexto Geológico

La intensa recristalización del tramo dolomítico ha impedido detectar la textura original de la roca. No obstante, se han observado laminaciones paralelas, presumiblemente de origen estromatolítico (Sanz de Galdeano, 1973). La textura de los niveles calizos intercalados, evidencia un "mudstone" con marcas de desecación (fenestras). A techo de las dolomias, donde no hay brechas, se depositan calizas blancas. La potencia total de la serie es de más de 700 m, siendo el espesor de las dolomias de más de 500 m (cerro de los Valientes), al sur de la Duquesa.

Afloran en la Cantera de la Duquesa una serie de bancos de gran potencia (más de 3 m) que a techo se coronan por brechas dolomíticas intercaladas con calizas. El origen de las brechas parece estar en el desmantelamiento de los relieves dolomíticos cercanos (Cerro de los Valientes, cerca del termino municipal de los Grajales). La potencia total de la zona canterable es de unos 40 m.

La antigua explotación de esta cantera ha dejado un importante acúmulo de bloques que impiden en gran medida los frentes originales de explotación. En la actualidad la explotación ha sido reactivada, siendo destinados dichos materiales para su uso como áridos (principalmente para el pavimento de la carretera nacional Bailén-Motril). La cantera, de una extensión de varios miles de m², presenta un antiguo frente de explotación a techo, y el frente actual situado a un nivel inferior.

De esta cantera se estudiaron muestras procedentes de ambos niveles de explotación: Duq-1, del nivel superior y Duq-2, del inferior.

IV.3.4. Calizas Biomicríticas del Mercadillo (TIPO III)

Al Sureste de Jaén, cerca del termino municipal de Pegalajar, aflora una potente serie de materiales calizo biomicríticos en la zona de canteras conocida como el Mercadillo (Fig. IV-8), nombre debido a la existencia en la misma, en tiempos de la ocupación musulmana, de un importante mercado fronterizo entre castellanos y mahometanos. Estas calizas, denominadas calcarenitas por Sanz de Galdeano (1973), son materiales del Mioceno (Tortonense).

Sanz de Galdeano (op. cit.) asigna estos materiales a la serie de Los Grajales, la cual presenta un primer tramo compuesto por bioesparitas o casi calcarenitas, formadas por una aglomeración de restos fósiles en gran proporción rotos; sobre este tramo descansa uno segundo, compuesto fundamentalmente por fuana de globigerinas, coronado por un tercer tramo de conglomerados y brechas.

Por su microfauna, estos tramos han sido caracterizados como sigue:

1^{er} Tramo: contiene restos de Globigerinas, Miliolidae, Amphistegina sp., Heterostegina sp.

Canteras Históricas - Contexto Geológico

foraminíferos uniseriados, briozoos y restos de algas.

2º Tramo: masivamente formado por Globigerinas con Amphistegina sp. y pocos restos de lamelibranquios.

3º Tramo: con pocos restos fósiles.

Dauville (1906) y Sanz de Galdeano (1973), con estos datos atribuyeron los dos primeros tramos al Oligoceno terminal - Aquitaniense.

La potencia total de la Formación sería de unos 350 m aproximadamente. Sobre esta serie se encuentran materiales Miocenos de la serie denominada por Sanz de Galdeano (1973) como "Cortijo de Herrera", formada por conglomerados, arenas, areniscas y calizas detríticas, con un segundo tramo de limos y margas blancas con globigerinas. Estos materiales son la cobertera de las calizas biomicríticas que afloran en El Mercadillo.

Los afloramientos estudiados en esta zona (se encuentran en la actualidad al menos tres frentes de explotación diferentes), permiten identificar dos subtipos litológicos claramente diferenciados:

a) A muro, aparecen unas calizas biomicríticas de estratificación subhorizontal, en bancos de potencia cercana al metro, muy compactas y de coloración clara. Estas fueron identificadas como calizas biomicríticas del subtipo M-1. Su potencia es de unos 20 m. Estratigráficamente son correlacionables con el primer tramo de la Serie de los Grajales, definida por Sanz de Galdeano (1973), caracterizada por una microfauna muy variada.

b) En la zona superior de los frentes de explotación, gradualmente se pasa a una serie de bancos de potencia cercana al metro, coloración blanca o parda, con menor grado de compactación y más blandos que los anteriores. Este subtipo fue denominado MB-1. Correspondería al segundo tramo de la Serie de los Grajales, fundamentalmente compuesto por Globigerinas. La potencia total de este tramo es de unos 15 m.

Los frentes de explotación presentan en conjunto una potencia cercana a los 50 m. En la actualidad es difícil determinar exactamente el valor de la potencia explotada en la antigüedad, ya que gran parte de las canteras están cubiertas por escombros fruto de la explotación y laboreo de la piedra extraída. Hay que destacar que esta cantera históricamente ha abastecido todas las labores de sustitución llevadas a cabo en la Catedral de Jaén, por lo que aún en la actualidad se encuentra en explotación. De hecho, diferentes elementos realizados modernamente, y emplazados en la Catedral, presentan las marcas de cantería del Mercadillo, así como la fecha en que fueron ubicados. Tal es el caso de uno de los Apóstoles de la fachada principal, sustituido por material del Mercadillo con fecha 1941.

Fig. IV-6. Canteras del Cerro de las Canteras (materiales calizo micríticos)

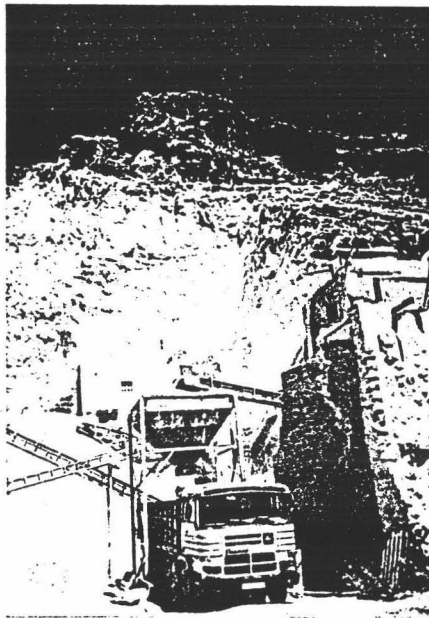


Fig. IV-7. Canteras del Cerro de la Duquesa (materiales dolomíticos)

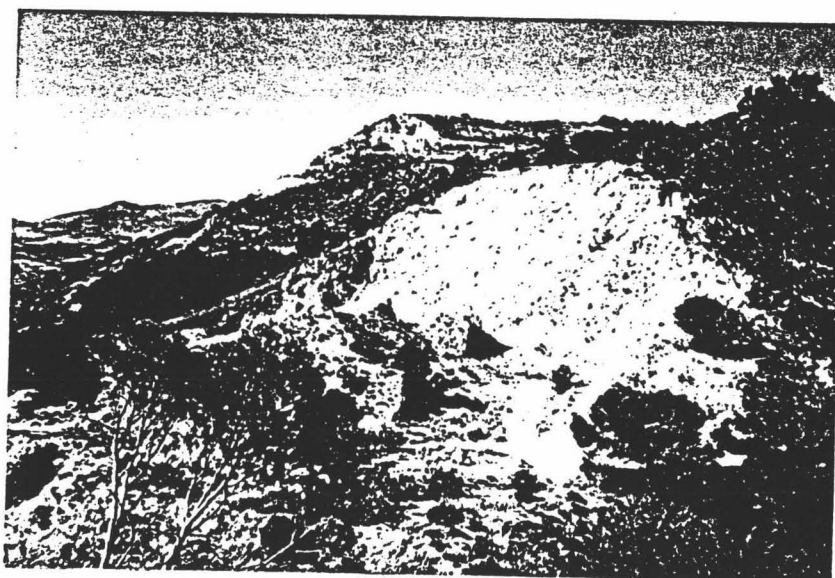


Fig. IV-8. Canteras del Mercadillo (materiales calizo biomicríticos).

V. Análisis Mineralógico y Petrográfico



V. Análisis Mineralógico y Petrográfico

V.1. Calcarenitas de la Catedral de Granada

V.1.1. Microscopía óptica

Se efectuó el estudio mineralógico y textural de 25 láminas delgadas de los distintos subtipos litológicos de las canteras de la Escribana y de las Parideras. Una vez caracterizados los materiales inalterados, se procedió al estudio de las láminas delgadas de muestras de la Catedral de Granada con diferente grado de alteración.

Este tipo de materiales, son calcarenitas bioclásticas, formadas mayoritariamente por restos de algas (rojas en su mayoría), conchas de bivalvos, serpulidos, equinodermos, restos de briozoos y foraminíferos bentónicos. Como cemento presentan en algunos casos dos generaciones de cemento calcáreo: la primera, de tipo micrítico (barro carbonatado), ocasionalmente microesparfítico; la segunda generación, sólo presente en los tramos de cantera más compactos, es de tipo esparfítico.

Como minerales accesorios aparecen cuarzo, micas (moscovita y biotita) y feldespatos. Estos minerales, aparecen englobados en el seno de las calcarenitas debido a procesos de arrastre y sedimentación, provenientes de los relieves metamórficos que rodean la Depresión de Granada (mantos Nevado Filábride y Alpujárride, de las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas).

Las variaciones en cuanto a tipo y tamaño de bioclasto, color, grado de cementación, textura y porosidad de las distintas variedades explotadas en cantera, evidencian la existencia de distintos subtipos litológicos con características tanto de durabilidad como de alterabilidad muy diferentes.

La Tabla V-1, presenta esquemáticamente los resultados del estudio mediante microscopía óptica de luz polarizada, basándose en la clasificación en subtipos de cada una de las canteras de calcarenita ya presentada en Capítulos precedentes. En ella se aprecia que en una misma cantera, los diferentes niveles explotados se caracterizan por presentar una gran variedad tanto textural como de microfauna.

Estas características permiten confirmar la clara diferenciación entre subtipos, establecida originalmente en base a sus características macroscópicas.

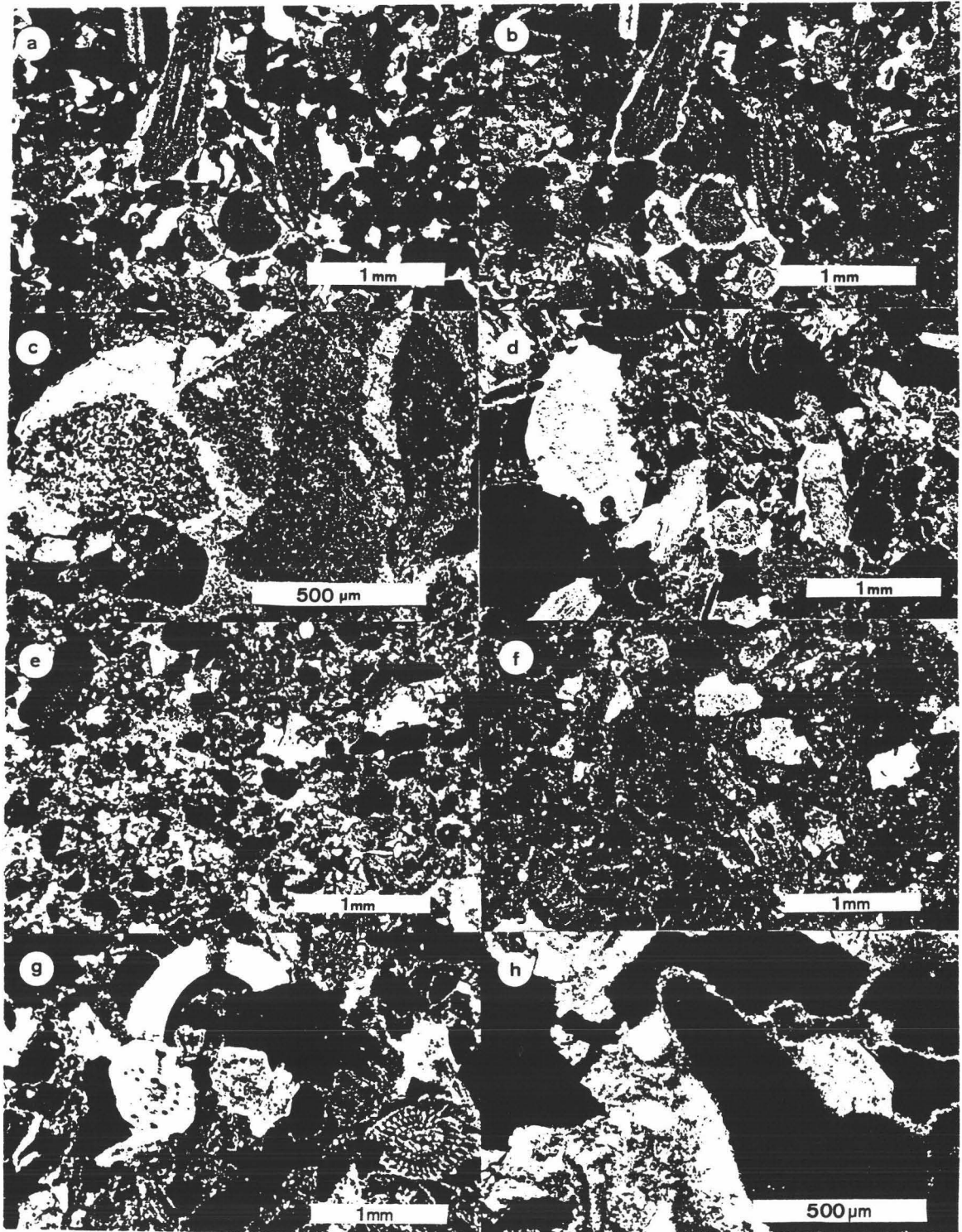
Tabla V-1. Características texturales y composición de las distintas variedades de calcarenita de cantera

Cantera	Tipo	Textura	Situación	Composición	Muestra
Escribana	E-1	Color blanco. Muy cementada: 1ª generación, micrítica (o microesparítica). 2ª esparítica. Pequeño tamaño de bioclasto. Baja porosidad (12 - 20 %). Hay una subvariedad más porosa (25-30 %) denotada como E-1b.	Nivel superior	Algas (rojas), Bivalvos, Equinodermos, For. Bentónicos	Escl-1 Escl-2 Escl-3 Escl-8 Escl-16 E-1b
	E-2	Color blanco-amarillento. Muy heterogéneo. Bajo nivel de cementación (sólo 1ª generación). Bioclastos de tamaño elevado, con gran fracturación. Muy poroso (>30%)	Nivel superior, intercalado entre el subtipo E-1.	Serpulidos, Equinodermos, Briozoos, Algas, For. Bentónicos, xenoclastos	Escl-4 Escl-7 Escl-15 Escl-22 E-2
	E-3	Color amarillo oscuro. Pequeño tamaño de bioclasto, textura más homogénea que E-2. Dos generaciones de cemento: 1ª micrítica, 2ª esparítica. Porosidad intermedia entre E-1 y E-2 (≈ 25 %).	Nivel inferior	Algas (rojas), Equinodermos, For. Bentónicos, Gran proporción de xenoclastos	Escl-9 Escl-12 Escl-22
Parideras	Par	Color blanco. Tamaño de bioclasto muy elevado (centimétrico). Elevada porosidad tanto inter como intraclástica. Muy heterogéneo	Nivel superior (único explotado antiguamente).	Briozoos, Algas rojas, Equinodermos	Cp-1 Cp-2 Cp-3

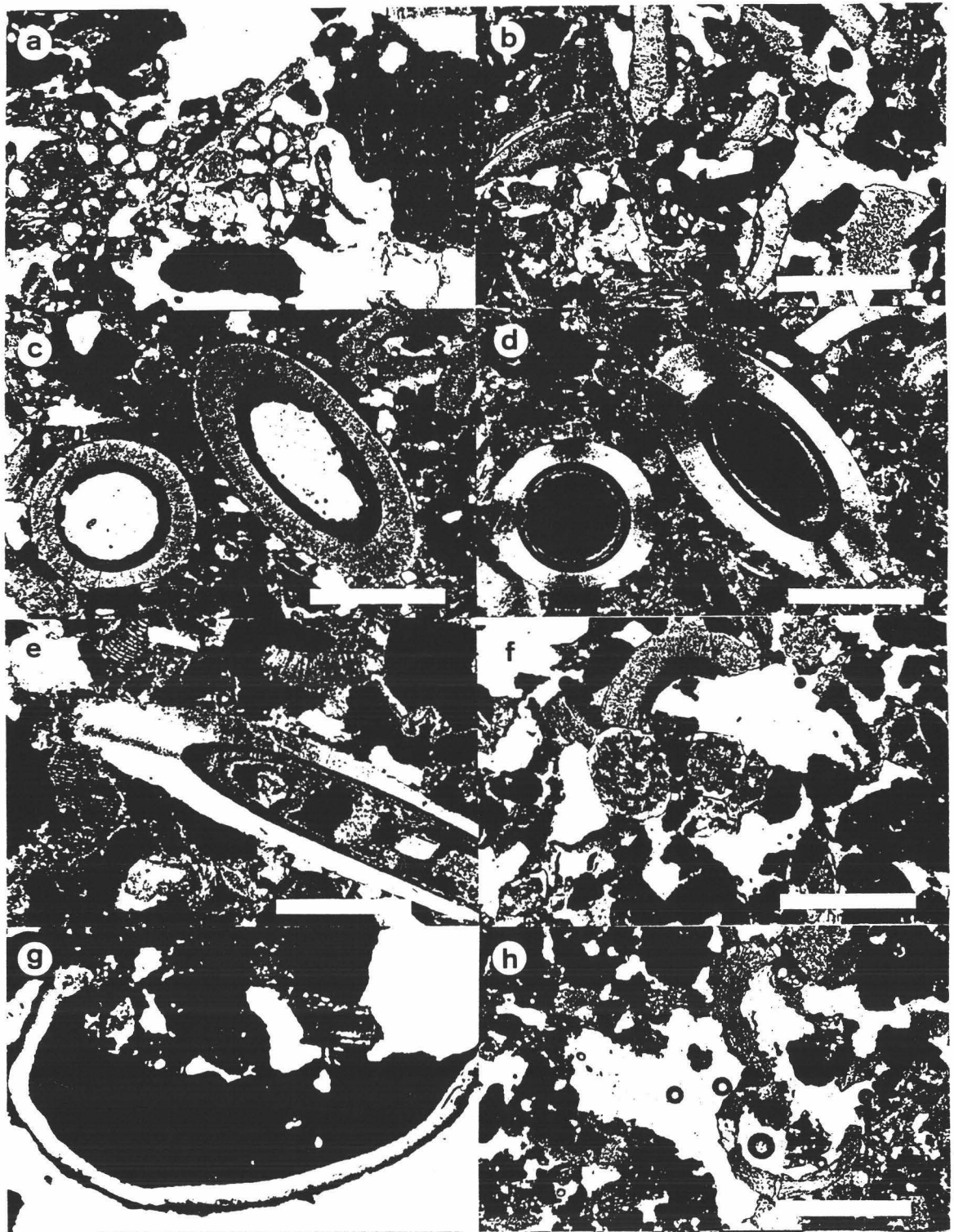
Las calcarenitas de la Escribana fueron las más utilizadas en el monumento tanto talladas como sillares, cornisas, pináculos y/o columnas. Dentro de las distintas variedades de cantera, los tipos E-1 y E-2 fueron los más empleados, pero según la edad de la zona construida, la variedad E-3 (más oscura) se encuentra en diversos paramentos (caso de la zona superior y pináculos de la portada de Diego de Siloee, o en la portada de Ecce Homo).

La variedad de calcarenita extraída en la cantera de las Parideras (Par) fue solamente utilizada en algunos sillares de interiores, y en las esculturas de los ángeles situados en el nivel intermedio de la portada de Alonso Cano (fachada principal). En algunos casos fue utilizada en distintos pináculos.

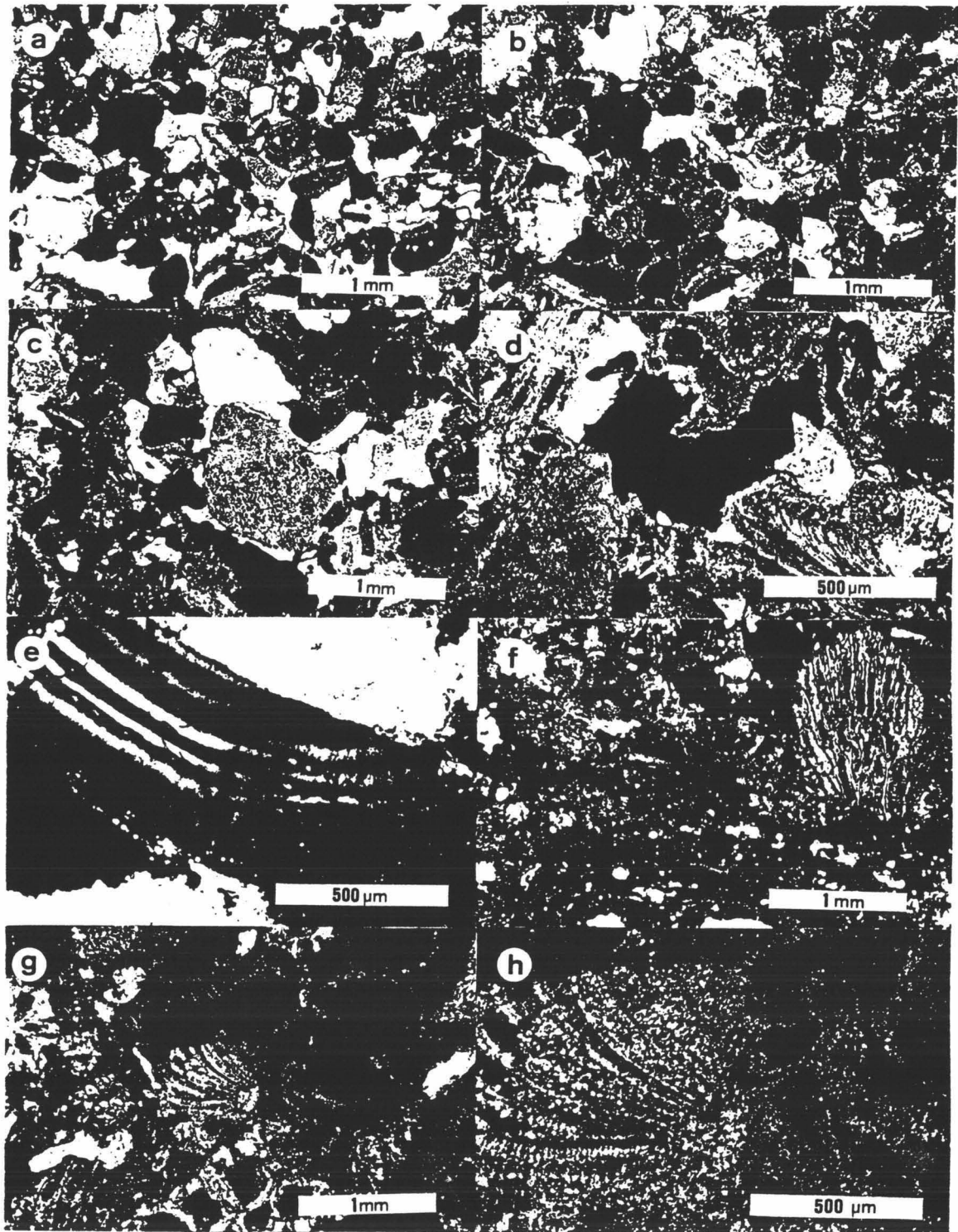
Las Láms. V-1, V-2, V-3 y V-4 presentan las microfotografías obtenidas por microscopía de luz polarizada de cada una de las variedades explotadas en las canteras existentes en el Cortijo de Santa Pudía.



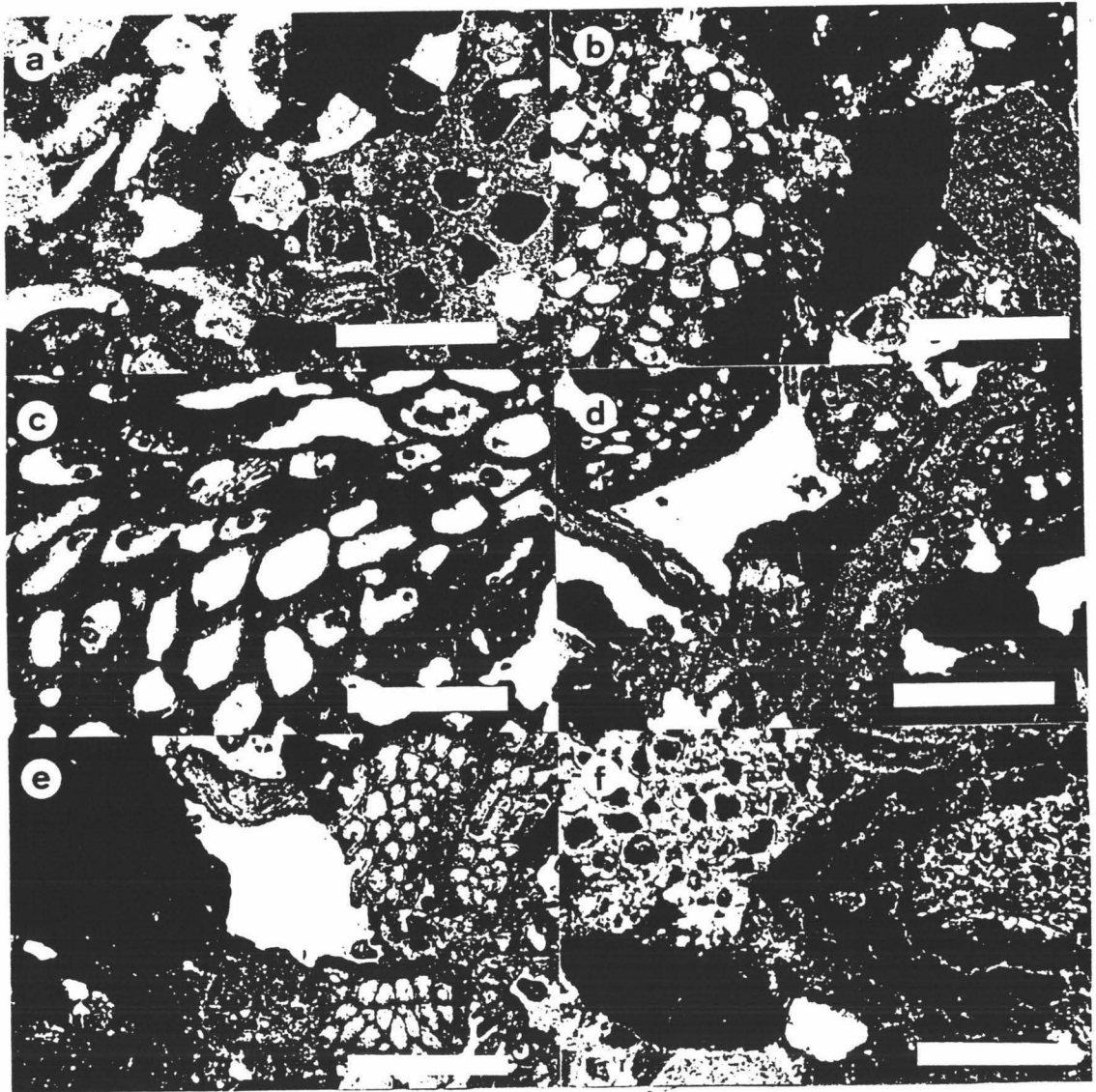
Lám. V-1. *Microfotografías de la variedad E-1 de calcarenita de la Escribana, obtenidas por microscopía de luz polarizada: a) aspecto general (nicoses ||); b) Idem (nicoses X), se aprecia la gran abundancia de algas rojas, foraminíferos bentónicos y equinodermos; c) detalle de bioclasto con cemento esparítico (nicoses X); d) recrecimiento syntaxial de calcita esparítica en equinodermos (nicoses X); e) aspecto general: se aprecia la baja porosidad de esta variedad (nicoses X); f) bioclastos inmersos en una matriz micrítica-microesparítica (nicoses X); g) bioclastos fracturados (serpúlidos) en zonas de mayor porosidad (muestra E-1b, de transición al tipo E-2). Nicoses X; h) detalle de algas rojas con dos generaciones de cemento: 1ª microesparítica y 2ª esparítica (nicoses X).*



Lám. V-2. Microfotografías de lámina delgada de muestras de la variedad E-2 de calcarenita de la Escribana: a) y b) aspecto general (briozoos con elevada porosidad intergranular, serpúlidos muy fracturados, algas rojas y foraminíferos bentónicos). Nicoles || ; c) serpúlidos (nicoles ||); d) Idem (nicoles X); e) detalle de un serpúlido rodeado de algas rojas. Solo se observa una 1ª generación de cemento microesparítico (nicoles X); f) bioclastos fracturados con elevada porosidad intergranular (nicoles ||); g) braquiópodo con relleno de barro micrítico (estructura geopetal). Nicoles || ; h) aspecto general de la textura de esta variedad de porosidad muy elevada y escasa o nula cementación (nicoles ||).



Lám. V-3. Microfotografías obtenidas por microscopía óptica de la variedad E-3 de calcarenita de la cantera de la Escribana: a) aspecto general. Presenta abundante microfauna de algas rojas, foraminíferos bentónicos y equinodermos (nicoles ||); b) idem (nicoles X); c) recrecimiento syntaxial de cemento esparfítico en equinodermos (nicoles X); d) xenoclastos: micas, cuarzo con extinción ondulante y óxidos de Fe (nicoles X); e) detalle de cuarzo y feldespatos (nicoles X); f) zonas de coloración marrón rojiza debido a la presencia de óxidos de Fe (nicoles ||); g) briozoos con dos generaciones de cemento: 1ª microesparfítica y 2ª esparfítica (nicoles X); h) detalle de cemento microesparfítico con óxidos de Fe (nicoles X)



Lám. V-4. Microfotografías obtenidas por microscopía de luz polarizada de la variedad PAR de calcarenita de las canteras de las Parideras: a) aspecto general (nicoses X); b) idem (nicoses ||), con elevada porosidad intraclástica debida a la presencia mayoritaria de briozoos. Además aparecen equinodermos y serpúlidos junto con algas rojas; c) detalle de la porosidad intraclástica de un briozoo (nicoses ||); d) y e) briozoos cortados según diferentes secciones (nicoses ||); f) puntualmente esta variedad presenta dos generaciones de cemento calcáreo: 1ª microesparítica y 2ª esparítica, estando esta última muy poco desarrollada (nicoses X). Escala de la barra: 1 mm

Este tipo de materiales carbonatados corresponden a la sedimentación en áreas energéticas de restos de bioclastos desarrollados en una zona proximal en ambientes templados (Corrales et al., 1977; Melendez, 1982). La variación en cuanto a tipo de bioclasto suele estar bastante restringida apareciendo generalmente gran proporción de algas (rojas fundamentalmente), restos de bivalvos y equinodermos, con proporciones variables de serpúlidos y briozoos (estos últimos de concha muy poco resistente, y elevada porosidad intergranular, por lo que suelen aparecer muy fracturados).

El depósito en estas condiciones, no presenta inicialmente ningún tipo de cemento calcáreo. Posteriormente pudo darse la formación de una primera generación de cemento.

Calcarenitas alteradas

El análisis por microscopía de polarización de las muestras tomadas en diferentes zonas del monumento, de las que fue posible realizar laminas delgadas (en algunos casos esto no pudo realizarse ni siquiera consolidando la roca, dado su grado extremo de alteración), permitió definir en base al grado de alteración y cambios en sus características petrográficas, cuatro tipos o grados de degradación:

a) un primer grado de alteración en el que los procesos de disolución y/o pérdida de cemento, con aumento de la porosidad tanto inter como intragranular, eran incipientes o poco acusados. La pérdida de material por descohesión intergranular (arenización) era relativamente baja.

b) un segundo estadio o grado de alteración, en el que el aumento de porosidad, así como el grado de descohesión alcanzaba niveles alarmantes con pérdidas importantes de material, roturas de bioclastos y practica inexistencia de cementación.

c) un tercer grado de alteración, en el que se produce la formación (además de los procesos antes descritos en los apartados a) y b), de una nueva fase mineral: yeso. Se produciría el primer estadio de formación de una costra negra.

d) un grado máximo de alteración en el que se forma, tanto en superficie como en el seno poroso de la calcarenita, una importante cantidad de yeso, con dimensiones y morfología variables. A este proceso cabría sumarle lo descrito en el apartado b): pérdida de cemento, aumento de la descohesión intergranular, etc. La porosidad total se reduce en este caso, ya que en parte, el volumen poroso se ve ocupado por el yeso neoformado (a partir de la disolución de la calcita del cemento y bioclastos presentes originalmente en la roca).

Existen todas las combinaciones y estadios intermedios entre los anteriormente enumerados, ya que la variedad de procesos y formas de alteración existentes en la catedral de Granada, harían necesario la formulación de un nuevo tipo o grado de alteración para cada una de las muestras estudiadas. Por mor de la mejor comprensión y claridad de este estudio se ha considerado necesario reducir al máximo estas, siendo las formas y grados antes descritos los más representativos.

Mineralogía y Petrografía

La Tabla V-2 resume de forma esquemática las conclusiones de este estudio, agrupando las muestras estudiadas según los tipos o grados de alteración antes comentados.

Se observa que, a medida que progresa el estado de alteración, sistemáticamente se produce la pérdida de cemento intergranular, al tiempo que se rompen las cámaras de los bioclastos. Ello genera un importante aumento de la porosidad tanto intragranular como intergranular.

Ocasionalmente, se detecta la precipitación de cemento calcítico secundario de tipo menisco (vadoso). El origen del mismo se debería a la masiva disolución de CaCO_3 y posterior precipitación por sobresaturación de carbonatos en el seno poroso de la calcarenita, fundamentalmente por procesos de tipo evaporativo in situ (en el edificio).

En casos de alteración muy avanzada, a los fenómenos anteriormente comentados se les añadiría la formación de nuevas fases, generalmente sulfatos (yeso) y oxalatos (weddellita).

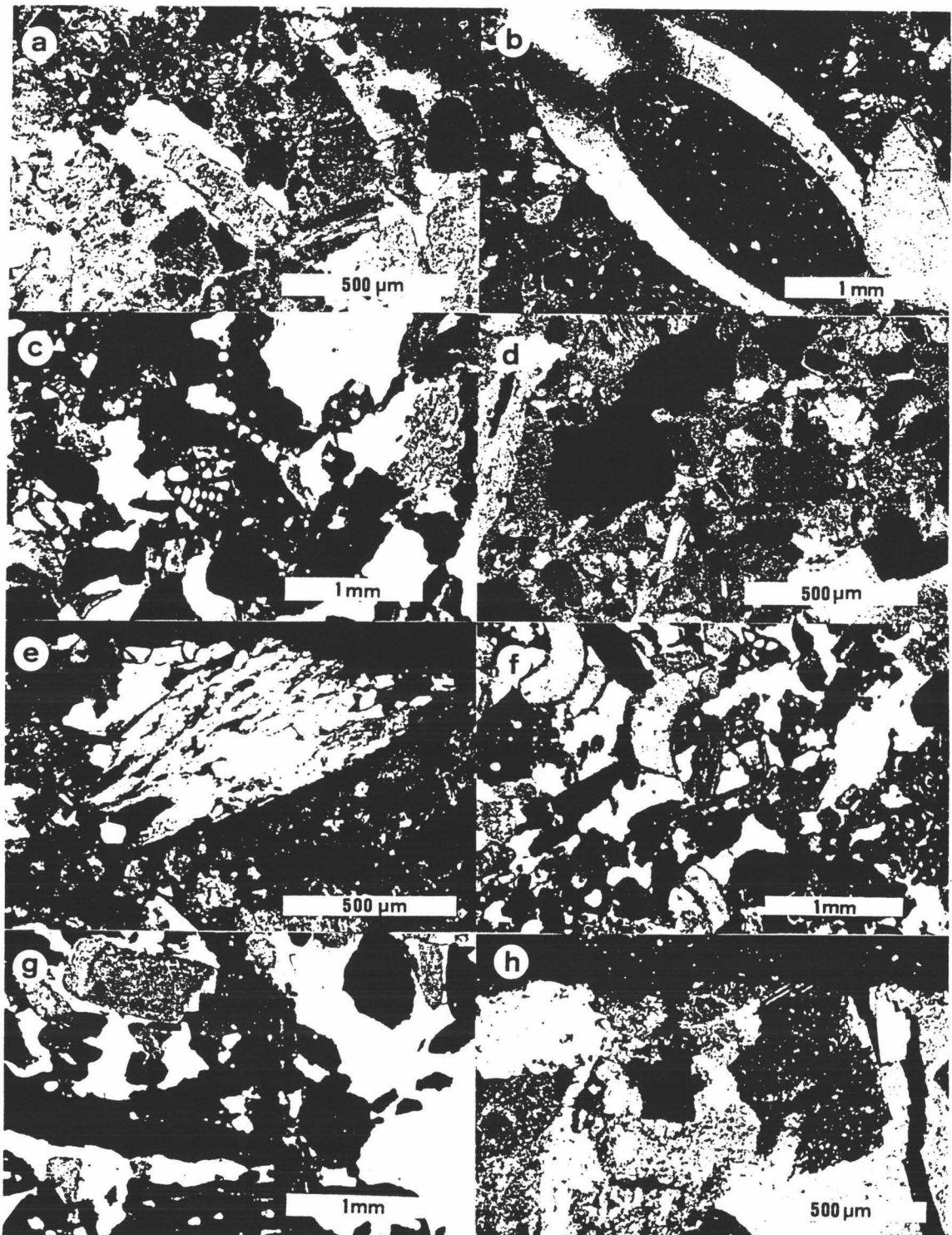
El yeso aparece en costras de alteración superficiales de tonalidad oscura (costras negras). Dicho color se debe a la presencia en las mismas de gran cantidad de partículas de contaminación, tanto de carbón (muy porosas) como de composición metálica (ver análisis por SEM-EDX). Así mismo en estas costras se detectan concentraciones anómalas de cuarzo y minerales de la arcilla.

Cuando estas costras alcanzan niveles extremos de alteración, el yeso no sólo aparece en superficie como cristales aciculares en agregados fibrosos o fibroso-radiados, sino que rellena el espacio poroso de un importante volumen de calcarenita. En esta situación sistemáticamente se observa que en zonas más internas (bajo la capa de precipitación masiva de yeso), aparece una banda de elevadísima porosidad fruto de la disolución tanto del cemento como de las cámaras de los bioclastos allí existentes. Esta zona supone una importante discontinuidad entre la parte inalterada de la calcarenita (más interna) y el borde externo o costra de yeso. A partir de ella, se produce la separación física de la costra y su posterior pérdida (desprendimiento).

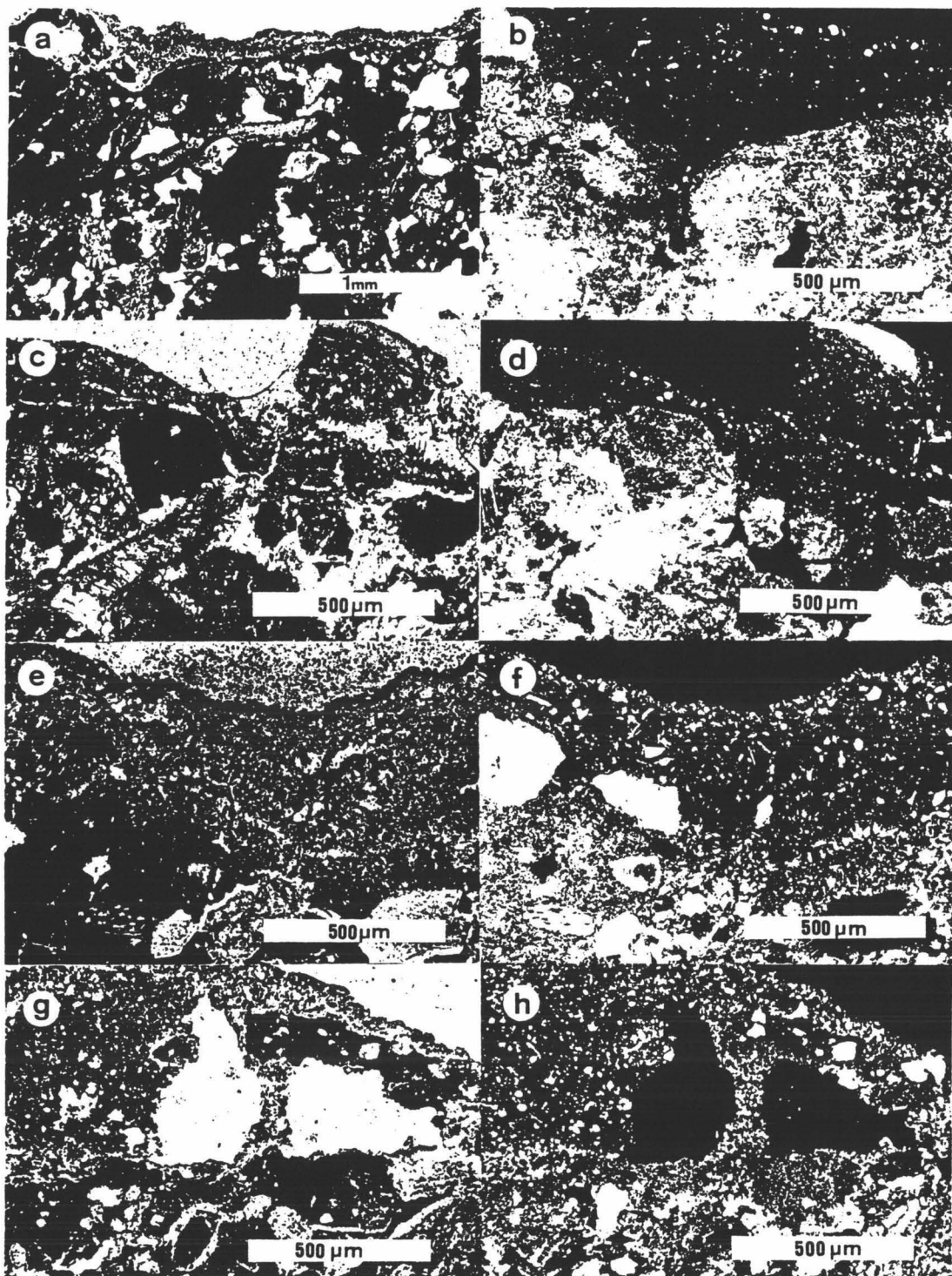
En materiales muy alterados este nivel de elevada porosidad aparece incluso en profundidades muy grandes (varios decímetros) lo que supone la pérdida de bloques enteros de calcarenita.

En muestras en las que no se produjo la formación de yeso, pero si se alcanzaron valores extremos de descohesión intergranular (PIN) la pérdida de cemento y rotura de bioclastos, así como la fracturación en direcciones paralelas a la superficie exterior, llega a alcanzar todo el volumen de un bloque. Ello es observado en materiales actualmente sustituidos, ya que era tal su grado de alteración que de forma natural se desprendieron de su ubicación original.

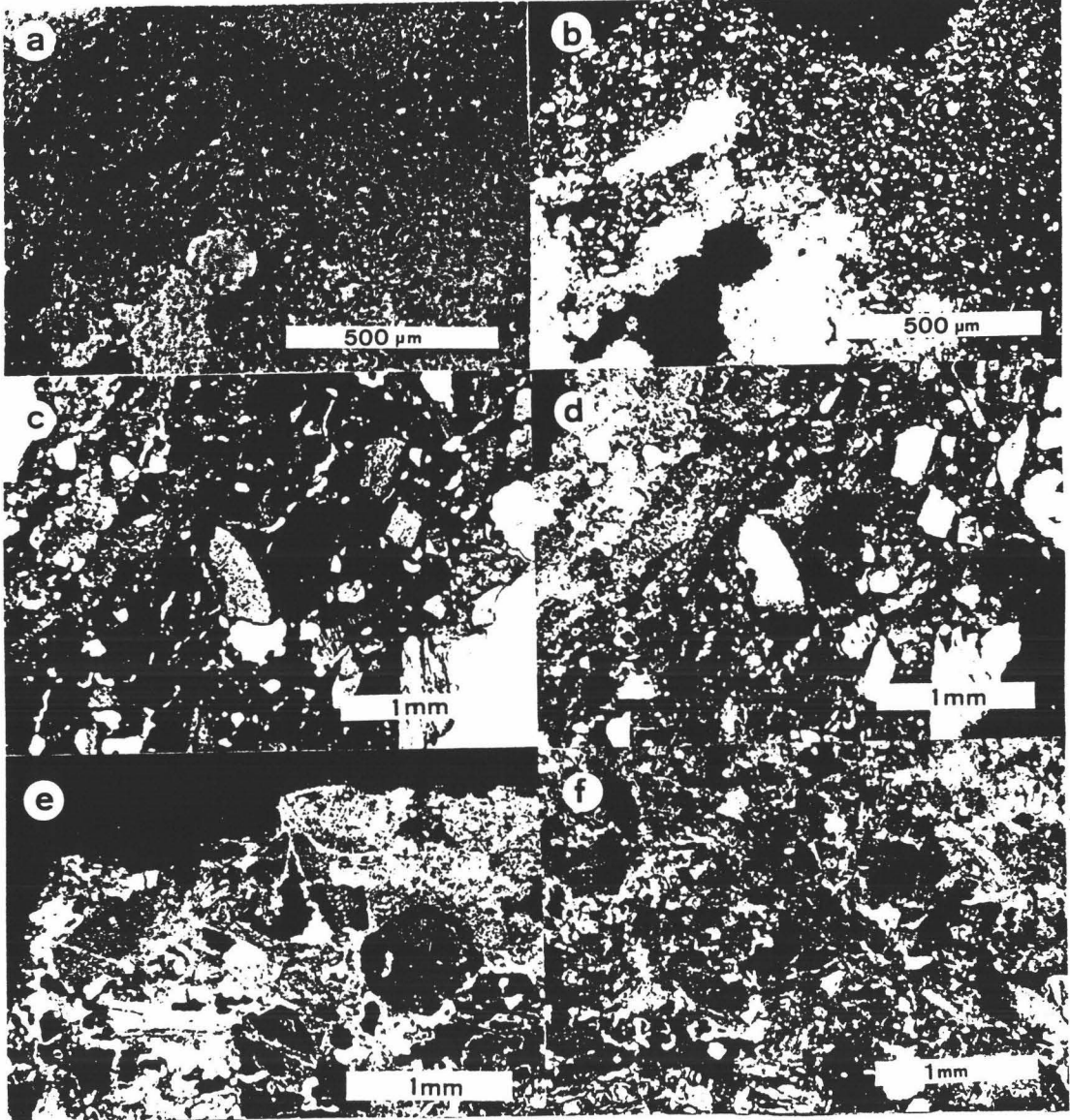
Las Láms. V-5, V-6, y V-7, presentan distintas microfotografías de lámina delgada de muestras de calcarenita con cada uno de los tipos y estadios de alteración previamente descritos.



Lám. V-5. Microfotografías de lámina delgada. Muestras de calcarenita de la Catedral de Granada con distintos niveles de alteración: a) alteración media en la variedad E-1, con disolución incipiente del cemento esparítico (nicos X); b) alteración incipiente-media en subtipo E-2, con disolución inicial de cámaras de bioclasto (nicos X); c) subtipo E-1, alteración elevada con aumento generalizado de la porosidad interclástica, y pérdida total del cemento esparítico (nicos ||); d) detalle (nicos X) de disolución y pérdida de cemento en subtipo E-1; e) detalle de un borde de elevada alteración donde solo los xenoclastos (cuarzo y micas) permanecen inalterados (nicos X); f) variedad E-2 muy alterada, con elevada porosidad interclástica (nicos ||); g) variedad E-3 muy alterada (nicos ||); h) detalle de disolución y fracturación superficial de cemento esparítico, en muestras alteradas de la variedad E-2 (nicos X)



Lám. V-6. Microfotografías de lámina delgada de costras incipientes desarrolladas sobre calcarenitas de la Catedral de Granada: a) costra negra incipiente sobre variedad E-3 (nicoles \parallel); b) Idem, detalle (nicoles X), se observa la presencia de yeso microcristalino en agregados aciculares; c) costra algo más desarrollada (nicoles \parallel); d) Idem (nicoles X), con zonas desprendidas del sustrato lapídeo, por crecimiento masivo de yeso englobando partículas de contaminación (negras); e) y f), costra incipiente (observada con nicoles \parallel y X, respectivamente). Se aprecia la existencia de un gran acúmulo de partículas de contaminación, yeso (prismático-acicular) y granos de cuarzo; g) y h) costra algo más desarrollada (observada con nicoles \parallel y X, respectivamente). Aparece yeso en el seno poroso de la calcarenita.



Lám. V-7. Microfotografías de costras negras muy desarrolladas en calcarenitas de la Catedral de Granada: a) y b) costra englobando partículas porosas de contaminación (carbonosas), cristales de yeso y minerales de la arcilla (con nicoles || y X, respectivamente); c) y d) costra desarrollada (nicoles || y X, respectivamente) sobre la variedad E-2. Se aprécia la gran fracturación del seno de la calcarenita debido al crecimiento de yeso; e) detalle (nicoles cruzados) de una costra desarrollada sobre calcarenita. El yeso aparece tanto en el borde externo como en el interior de la roca, arrancando bloques completos de la misma; f) costra masiva (nicoles X). Aparecen cristales de yeso aciculares rellenando todos los poros de la calcarenita.

Tabla V-2. Características petrográficas de las muestras alteradas de calcarenita de la Catedral de Granada.

Nivel de Alteración	Mineralogía	Textura	Muestra/Subtipo litológico				Localización
			E-1	E-2	E-3	Par	
Medio	Calcita: Bioclastos Cemento (1ª y 2ª generación) Xenoclastos: Cuarzo, Feldespatos y Micas	Aumento de la porosidad intergranular (respecto al material de cantera). Disolución del cemento de 2ª generación (esparita). Incipiente disolución del cemento de 1ª generación, y cámaras de bioclastos.	Ctgr-15 Ctgr-17	Ctgr-20	Ctgr-18	Ctgr-47	Girola. Cara Sur Pináculo Crestería (sur) Crestería .Zona E Cornisa. Fachada Este Sillar. Port. Ecce Homo
Elevado	Calcita: Bioclastos Cemento (solo 1ª generación) Q + Feds + Micas (xenoclastos)	Enorme aumento de la porosidad tanto inter como intracrística. Pérdida de cemento y disolución de las cámaras de los bioclastos. Desaparece el cemento esparítico de 2ª generación. Formación puntual de cemento tipo menisco.	Ctgr-6 Ctgr-14 Ctgr-24	Pp-4	Ctgr-25 Pp-5	Ctgr-Pa	Pinaculo. Fachada Este Sillar. Girola Cornisa. Girola Cornisa. Bajo crestería Angel. Portada principal Columna. Portada Norte Portada Perdón
Costra Incipiente	Calcita: Bioclastos y Cemento (1ª generación) Xenoclastos: Q+Feds+Micas Yeso Wedellita, arcillas	Discontinuidad entre la zona de precipitación de yeso (costra incipiente) y resto de la roca. Yeso fibroso radiado o en empalizada. Calcita microesparítica de precipitación actual en la zona externa de la costra, junto con arcillas y oxalatos.	Pp-2	Ctgr-30 Pp-6	Pp-3		Cresteria, cara Norte Columna Izq. Portada N Relieve. Portada Norte Ampolla-Col. Portada N
Costra Masiva	Yeso (masivo) Esférulas: óxidos de Fe, Cu, Zn; grafito wedellita; Q, arcillas (xenoclastos y polvo acumulado). Calcita (original y neoformada)	Agregados fibroso radiados de yeso (zona superficial). Agregados granulares masivos de yeso (seno poroso del material petreo). Pérdida mayoritaria de cemento calcítico (reemplazado por yeso). Zona infraadyacente a la costra, de elevadísima porosidad por disolución de carbonatos.	Ctgr-35 Pp-7	Ctgr-33	Ctgr-31		Bajo cornisa. Cara E Bajo Cresteria. Cara E Bajo cornisa. Cara N Portada N. Bajo cornisa

V.1.2. Difracción de Rayos X

Los materiales de cantera presentan una mineralogía muy poco variada. Mayoritariamente se compone de calcita. Sin embargo, existen ciertas variaciones en la composición de las fases minoritarias, que mediante esta técnica se ponen de relieve.

Cada subtipo de cantera, presenta importantes variaciones en cuanto a la proporción y tipo de sus fases minerales minoritarias, en especial por lo que se refiere a los minerales de la arcilla, presentes en proporciones variables en todos los subtipos litológicos de cada una de las dos canteras muestreadas.

La Tabla V-3, de forma esquemática, presenta los resultados del análisis semicuantitativo llevado a cabo mediante difracción de rayos x (métodos de polvo y agregado orientado).

Tabla V-3. Composición mineralógica obtenida mediante difracción de rayos X, de las distintas variedades de calcarenita de las canteras de Santa Pudía.

Tipo	Muestra total				Arcillas		
	Calcita	Cuarzo	Feld	Arcillas*	Illita	K + Cl	Esmectitas
E-1	100 - 90	≤ 10	-	≤ 1	85	15	-
E-2	> 95	-	-	3.5	40	5	55
E-3	≥ 90	≤ 10	≤ 5	2.5	50	5	45
Par	≤ 100	-	-	1.7	85	15	-

* Datos obtenidos por pesada del residuo insoluble de tamaño menor de 2 μm (ver Metodología)

Como puede apreciarse, las mayores variaciones en términos cualitativos, se establecen en base a la composición de la fracción < 2 μm (arcillas). Los minerales de la arcilla permiten distinguir de forma clara los diferentes niveles explotados, o lo que es igual, los diferentes subtipos de calcarenita establecidos previamente en base sus características tanto macro como microscópicas.

Minerales de la arcilla

Los materiales del tipo E-1, presentan mínimas concentraciones de arcillas, por ello el análisis de esta fracción resulta poco concluyente. La fracción menor de $2\ \mu\text{m}$, se compone de cuarzo e illita como minerales mayoritarios (Fig. V-1).

Los materiales del subtipo E-2, son los que muestran una mayor concentración de minerales de la arcilla. El análisis de agregados orientados de esta fracción (Fig. V-2) revela que la esmectita es el mineral mayoritario, junto a la illita. En trazas aparece clorita (o caolinita).

La composición de la fracción menor de $2\ \mu\text{m}$ del subtipo E-3 es mayoritaria en illita, con elevadas proporciones de esmectita y trazas de clorita (Fig. V-3).

Las calcarenitas explotadas en la cantera de las Parideras, muestran una composición muy similar a las del tipo E-1 de la Escribana (Fig. V-4). La illita es mayoritaria, con pequeñas proporciones de clorita + caolinita.

La presencia de estos minerales establece en gran medida las diferencias existentes entre los tres subtipos y parece estar muy relacionada a los distintos procesos de sedimentación y diagénesis sufridos por cada uno de ellos. Es de señalar que este tipo de minerales, y en particular la esmectita, debido a su inestabilidad ante fenómenos de compactación y diagénesis, nos indican que el grado o nivel de estos fue muy bajo, lo que incidió claramente en sus características texturales. Estas características, ya en cantera condicionan sobremanera el comportamiento futuro (ante fenómenos de alteración) de cada una de las variedades litológicas.

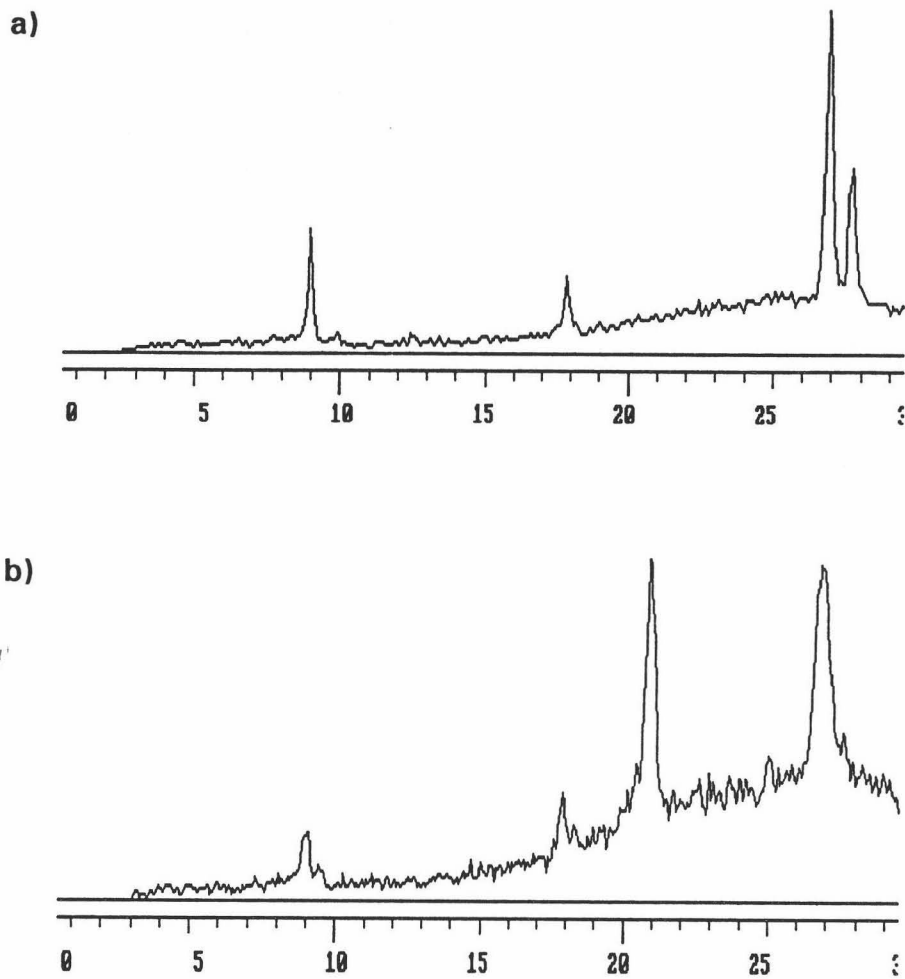


Fig. V-1. Difractogramas de agregado orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ del subtipo E-1, de biocalcarenia de la cantera de La Escribana, empleada en la Catedral de Granada: normal (a) y calentado a 550° C (b).

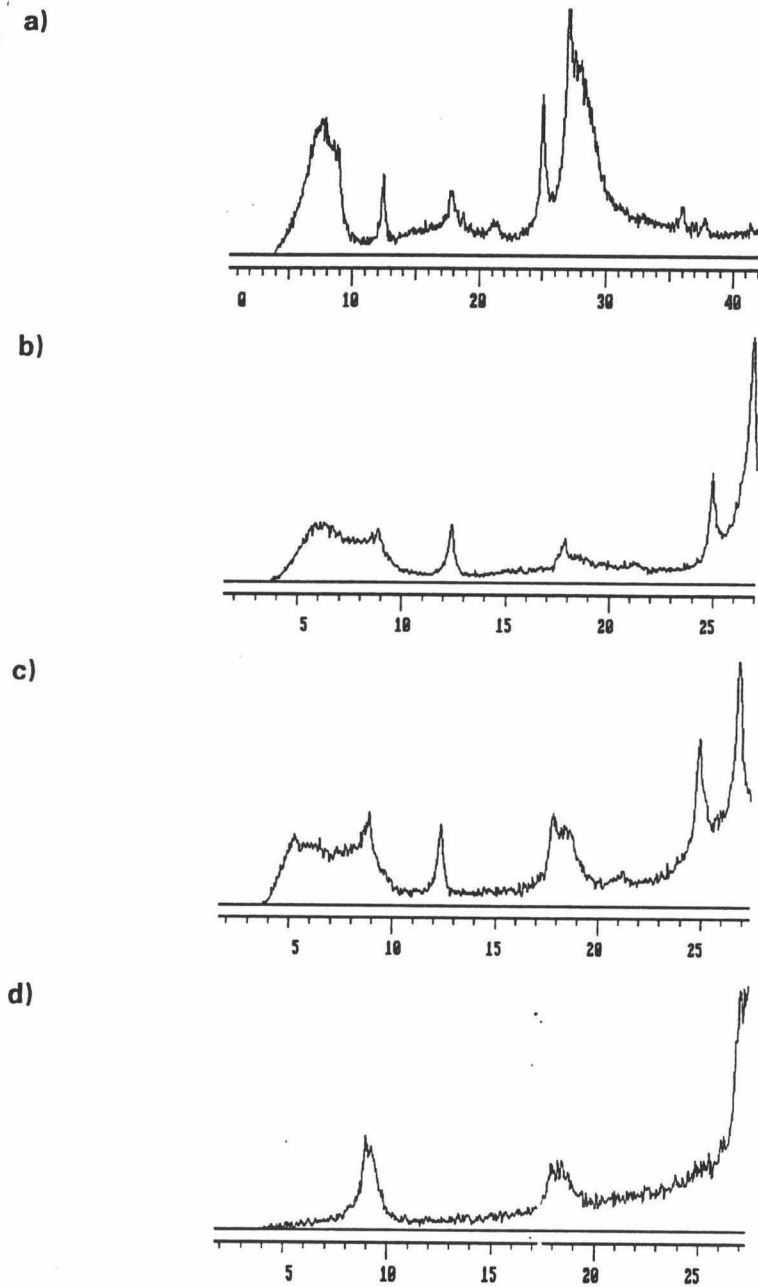


Fig. V-2. Difractogramas de agregado orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ del subtipo E-2, de biocalcarenita de la Escribana empleada en la Catedral de Granada: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550°C (d).

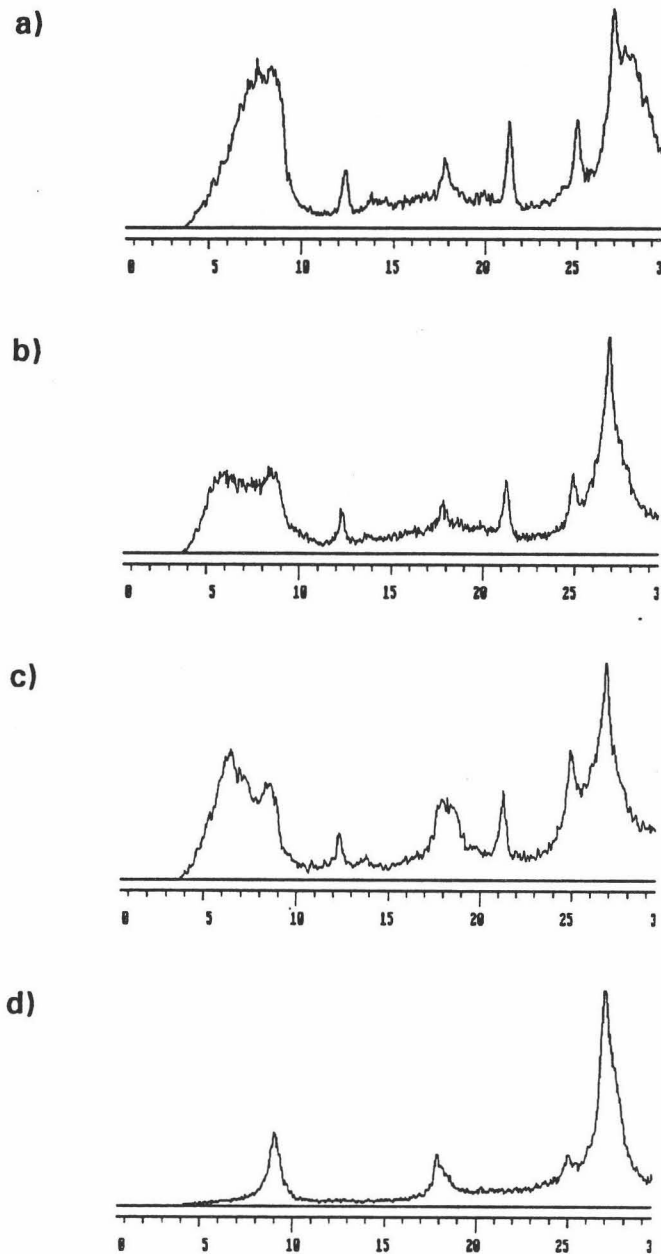


Fig. V-3. Difractogramas de agregado orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ del subtipo E-3, de biocalcarenia de la Escribana empleada en la Catedral de Granada: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550°C (d).

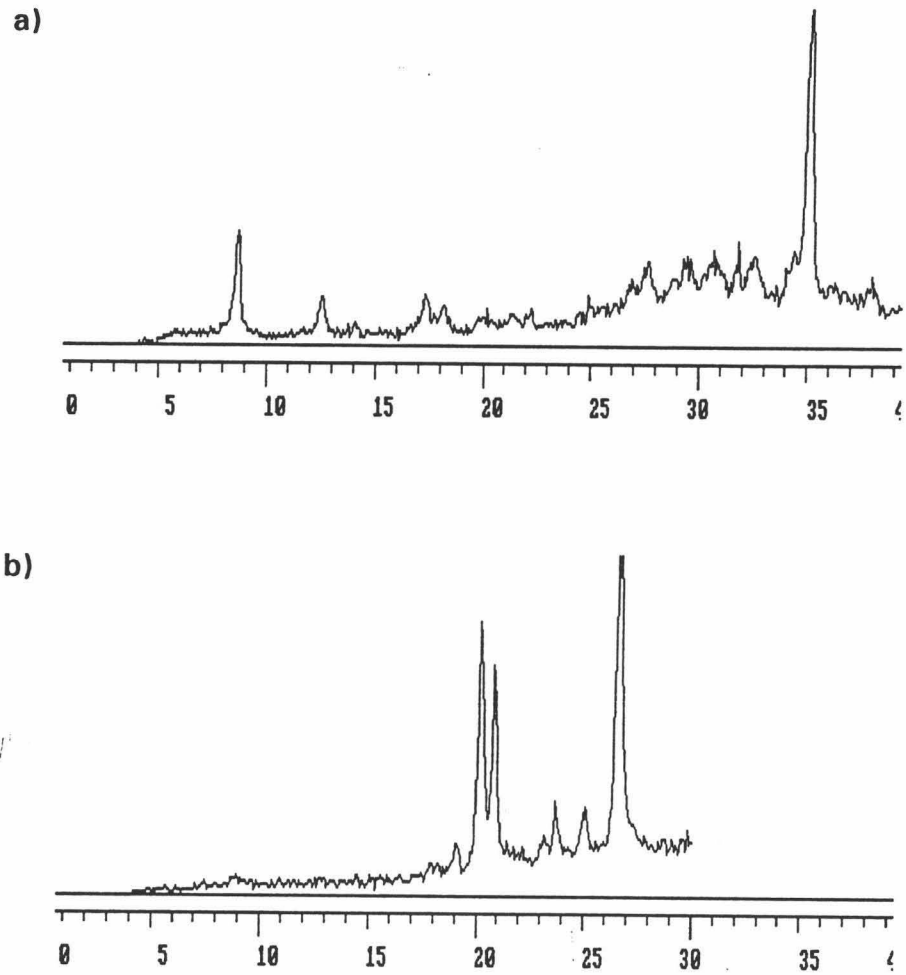


Fig. V-4. Difractogramas de agregado orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ del subtipo Par, de biocalcarenita de la cantera de la Parideras empleada en la Catedral de Granada: normal (a) y calentado a 550°C (b).

Los materiales alterados de la Catedral de Granada, muestran una mineralogía prácticamente similar a la de los materiales de cantera. Solamente aquellas muestras de costras de alteración y las tomadas en zonas de eflorescencias salinas presentan importantes variaciones composicionales tanto cualitativas como cuantitativas.

La Tabla V-4, presenta esquemáticamente los resultados del análisis por DRX de las muestras pertenecientes a estos dos últimos grupos.

Tabla V-4. Análisis mineralógico semicuantitativo de los distintos tipos de costras existentes en la Catedral de Granada. Resultados en %.

Tipo alteración	Tipo	Cal	Dol	Yeso	Q	Fed	Wedd	Arc	Muestra
Costra gris	Acumulo polvo	25	5	15	25	5	5	20	Pp-8
	Desarrollada	35	-	20	15	5	10	15	Pp-7
Costra negra	Incipiente	85	-	10	5	-	-	-	Pp-9
		70	-	20	10	-	-	-	Cost
		90	-	5	5	-	-	-	Pp-2
	Desarrollada	65	-	30	5	-	-	-	Ctgr-20
		55	-	40	5	-	-	-	Ctgr-21
		40	-	40	15	-	-	5	Ctgr-12
	25	-	50	5	< 5	-	20	Ctgr-35	

Costras

Costra Gris: definida por Camuffo et al. (1983). Las costras grises incipientes (acúmulos de polvo) y desarrolladas, aparecen ampliamente distribuidas por todo el edificio. Se localizan fundamentalmente en zonas protegidas, bajo molduras y cornisas donde todavía no se ha desarrollado una costra negra.

Este tipo de formas de alteración presentan (como se ve en la Tabla IV) una composición mineralógica muy variada. Como minerales mayoritarios aparece calcita, yeso y minerales de la arcilla.

La calcita, proviene masivamente del sustrato calcarenfítico, aunque no se descarta la neoformación de esta en zonas superficiales por evaporación de las soluciones que previamente atacaron al sustrato. Por el contrario, el yeso es de neoformación debido al ataque ácido de los carbonatos del sustrato. El origen de los minerales de la arcilla es algo más complejo; la composición semicuantitativa de la fracción arcilla de las costras grises del monumento es la siguiente:

- * Illita \approx 70 %
- * Clorita + Caolinita \approx 15 %
- * Paragonita \approx 5 %
- * Esmectitas \approx 10 %

El análisis de la fracción arcilla de los sedimentos y suelos que aparecen en los alrededores de la ciudad de Granada (Rodríguez-Gallego, 1960; Ortega et al., 1976), revela que esta es prácticamente similar a la del polvo acumulado en los paramentos del edificio, y que da lugar a la formación de una costra gris. La presencia de paragonita, mineral de la arcilla del grupo de las micas, típico de los materiales metamórficos de los relieves cercanos (Sierra Nevada), y que aparece sistemáticamente en la fracción arcilla de los suelos de la depresión granadina (Ortega-Huertas, 1978), confirma que el polvo depositado en el edificio proviene de los alrededores de la ciudad. Se podría argumentar que parte de los minerales de la arcilla podrían provenir de la propia calcarenita, pero dadas las enormes proporciones que estos presentan, esto parece muy poco probable.

La presencia de importantes cantidades de cuarzo, micas, feldespatos y trazas de dolomita (material abundante en los relieves béticos que rodean Granada), tendrían un origen similar al de las arcillas; serían depósitos de polvo arrastrados desde los alrededores.

Un problema totalmente distinto se plantea al explicar la presencia de oxalato calcico. La génesis de weddellita en este tipo de ambiente no está claramente establecida (Sainz-Giménez, 1989). Según diferentes autores (Del Monte and Sabbioni, 1987; Sabbioni & Zappia, 1991; Del Monte, 1991), sólo se formaría en zonas en las que exista un adecuado crecimiento de líquenes, los cuales, al producir ácido oxalico disolverían la calcita del sustrato darían lugar a su precipitación. Otros (Cipriani and Franchi, 1958; Franzini et al., 1984; Guidobaldi et al., 1984), por el contrario, señalan que la presencia de ácido oxálico tendría un origen antrópico, debido a la aplicación de tratamientos de protección orgánicos (caseína por ejemplo), que al degradarse darían como producto final ácido oxálico que al reaccionar con la calcita originaría oxalatos de calcio (weddellita y wevellita). Recientemente, Alaimo & Montana (1993) propusieron una nueva alternativa a la formación de oxalato calcico en costras de alteración, invocando el ataque del sustrato calcareo a partir de ácido oxalico existente en atmosferas contaminadas (urbanas). De hecho, hicieron crecer cristales de weddellita y wevellita en laboratorio, simulando las condiciones de una atmósfera urbana (Alaimo et al., 1993).

Sin embargo, en el caso de las costras de la Catedral de Granada, parece probable la primera hipótesis (biogénica), ya que se detectan (por microscopía electrónica de barrido) indicios de crecimiento orgánico (hongos y bacterias).

Costras Negras: como se ha señalado en apartados anteriores, este tipo de formas de alteración se caracterizan por contener importantes cantidades de yeso de diversa morfología y dimensiones.

Las costras incipientes presentan yeso en concentraciones que varían entre 5 y 20 %. La calcita puede ser mayoritaria, acompañada de trazas de cuarzo y minerales de la arcilla.

En las costras más desarrolladas, el yeso aparece en mayores concentraciones (oscila entre el 30 y 50 %). En casos extremos de alteración, supera el 50 %. La calcita presenta proporciones similares, o algo más bajas, dependiendo del nivel de alteración.

Mineralogía y Petrografía

En costras muy desarrolladas, el yeso es siempre mayoritario acompañado por proporciones elevadas de minerales de la arcilla, y cuarzo como fase minoritaria.

Estos datos permiten plantear como hipótesis de trabajo la íntima relación existente entre las costras grises y negras, donde las primeras serían el estado inicial en la formación y desarrollo de las últimas.

Eflorescencias Salinas

Otro tipo de fenómenos de alteración existentes en la Catedral de Granada, de elevada complejidad mineralógica, son las eflorescencias salinas. Tan solo un análisis detallado por DRX, completado por técnicas más resolutivas (SEM) permite, de forma adecuada, realizar su estudio e identificación.

Este tipo de formas de alteración fueron detectadas fundamentalmente en dos zonas de la Catedral:

a) Exteriores

De forma localizada, se observaron eflorescencias que estacionalmente aparecían o desaparecían (según las condiciones de temperatura y humedad relativa; máximo desarrollo en verano y mínimo en invierno), en la cara Este (zona de cabecera) del edificio. Siempre aparecen en los niveles más bajos de los muros de la cabecera y portada de Ecce Homo.

El grado de deterioro de los elementos que mostraban dicho crecimiento salino es muy elevado; se detectaron importantes arenizaciones, pérdida de relieves y alvealizaciones. Las figuras y motivos esculpidos de la Portada de Ecce Homo, prácticamente habían perdido todo su relieve. A este fenómeno, en ocasiones, se le superpone la formación de costras negras. Podemos concluir señalando que esta zona del edificio desgraciadamente presenta un aspecto deplorable, siendo por el contrario su importancia, desde el punto de vista de este estudio, en extremo interesante.

Diversas muestras de eflorescencias tomadas de la cabecera de la Catedral y de la portada de Ecce Homo fueron analizadas mineralógicamente mediante DRX. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla V-5.

b) Interiores

Tanto en la zona interna de la Portada de Ecce Homo, como en la Capilla Real y muro que separa esta de la Catedral, se observó el crecimiento, espectacular, de diverso tipo de sales (en mayor extensión y cuantía que en la zona externa). Los resultados del análisis por

DRX de las muestras tomadas en estas zonas del edificio se presentan en la Tabla V-5.

Tabla V-5. Eflorescencias salinas: composición mineralógica de las mismas (datos del análisis semicuantitativo por difracción de rayos X).

Situación	Muestra	Yeso	Halita	Epsomita	Weddellita	NaNO ₃	Mirabilita
Exteriores	Ctgr-s1	+	+++	-	-	++++	++
	Ctgr-s2	+	++++	-	+	+++	++
Interiores	Sal-Cr	++	++	++++	+	+++	-

Legenda: Muy abundante (++++); abundante (+++); poco abundante (++); escaso (+); ausente (-).

El origen de este tipo de sales no parece excesivamente claro. En diversos documentos sobre el monumento, se menciona la existencia de una antigua acequia, que bajo los muros de la Catedral y Capilla Real, cruzaba en dirección oeste el conjunto arquitectónico. En concreto, su ubicación, se señala bajo el muro de la portada de Ecce Homo, siguiendo la misma paralelamente al muro de separación existente entre la Catedral y la Capilla Real. Como se ha señalado, en estas zonas ha sido en las únicas en las que se ha detectado el crecimiento de sales.

Es en la zona basal de estos muros, donde así mismo se han detectado lo mayores problemas de humedad y ascenso capilar del complejo arquitectónico, en la que las eflorescencias alcanzan su máximo desarrollo. Por ello parece obvio que las aguas que desde tiempos inmemoriales transportaba esta acequia, han ido aportando suficientes concentraciones de iones (tanto aniones: Cl⁻, SO₄²⁻, como cationes: Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺), como para producir mediante fenómenos de ascenso capilar, evaporación en superficie y cristalización, las eflorescencias y los daños fruto de su crecimiento que, en la actualidad, se observan. La formación de NaNO₃, podría tener un origen similar, salvo que en este caso el aporte de iones puede ser antrópico. El pasaje de Diego de Siloee y alrededores de la portada de Ecce Homo, donde se producen las mayores concentraciones de nitratos, son zonas en las que debido a la poca afluencia peatonal, estrechez y grado de aislamiento, han sido desgraciadamente aprovechadas por incívicos (generalmente etílicos) ciudadanos para realizar sus necesidades menores, muy ricas, salvo complicaciones en el aparato urinario del individuo excretor, tanto en nitratos como en Na. Ello conlleva que en las zonas en las que queda patente este hecho, el grado de producción de eflorescencias sea máximo.

V. 1.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio mediante SEM de los materiales calcareníticos inalterados (de cantera) y aquellos con diferente nivel de alteración, así como los pertenecientes a diversas formas de alteración existentes en la Catedral de Granada, puso de manifiesto:

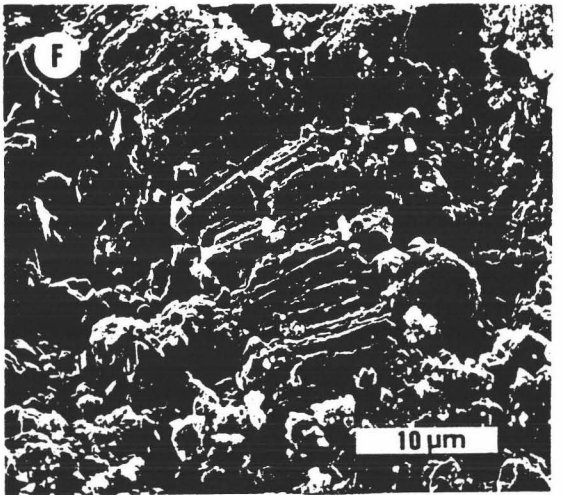
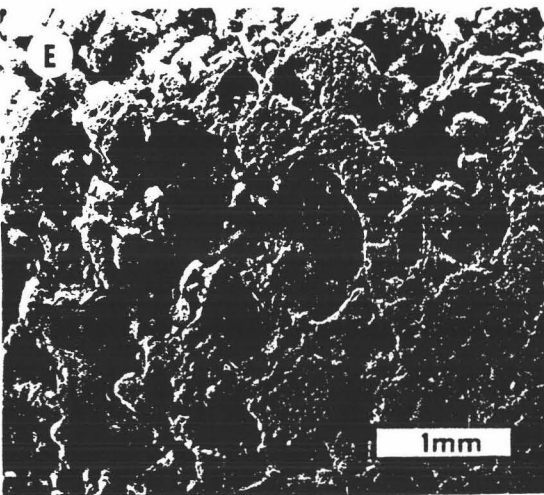
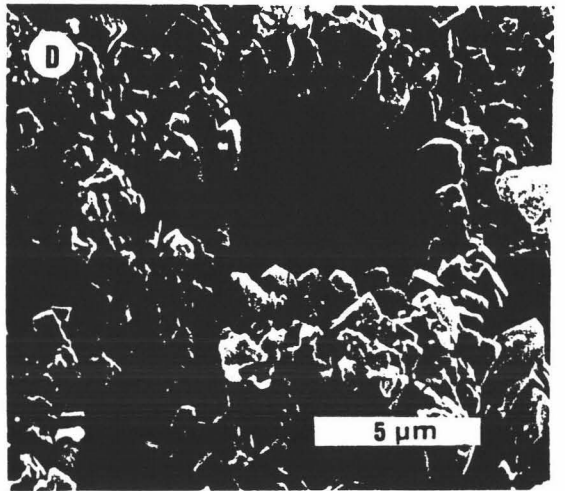
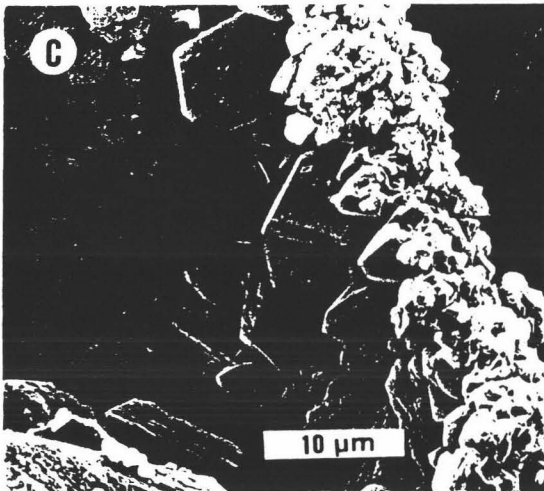
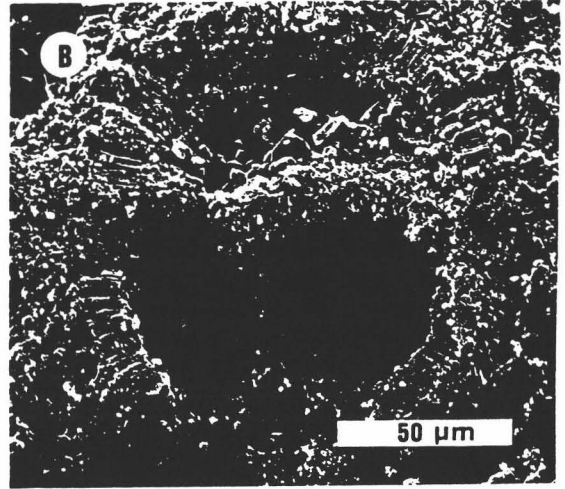
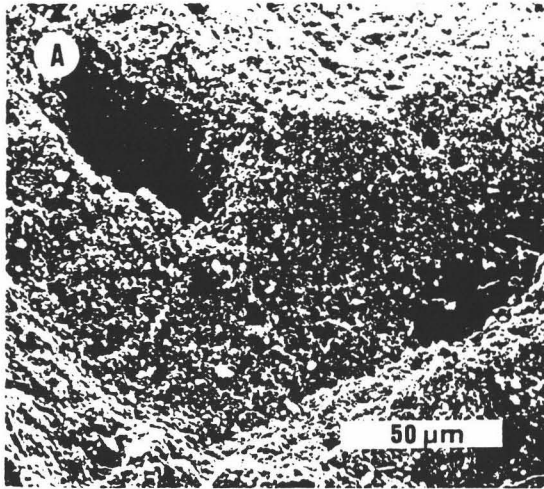
a) **Canteras:** de conformidad con lo observado en el análisis por microscopía óptica, los materiales de cantera presentan una porosidad original muy elevada. Se observan poros de grandes dimensiones (macroporos, de diámetro $> 5 \mu\text{m}$), muchos de los cuales son intragranulares (cámaras de bioclastos). La Lám. V-8 muestra distintas microfotografías de este tipo de poros así como la textura heterogénea del material calcarenítico de cantera. Puntualmente, se detecta la existencia de microporos tapizados por cemento microesparfítico (romboedros de calcita de tamaño $\approx 2 \mu\text{m}$). Los materiales de la Parideras, son los que presentan una textura mas heterogénea y con clastos de mayor tamaño.

Mediante esta técnica es difícil establecer grandes diferencias entre los distintos subtipos de cantera (salvo las señaladas previamente para el subtipo Par). En casos extremos se observa un mayor desarrollo de los cristales de calcita (cemento) en los subtipos E-1 y E-3, hecho que suele acompañarse de la menor presencia de macroporos en estas variedades de calcarenita.

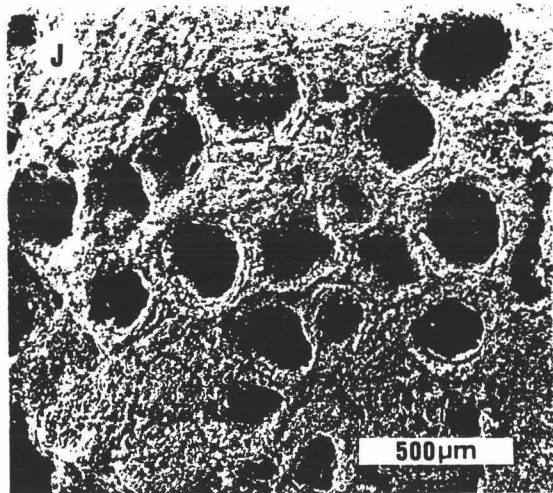
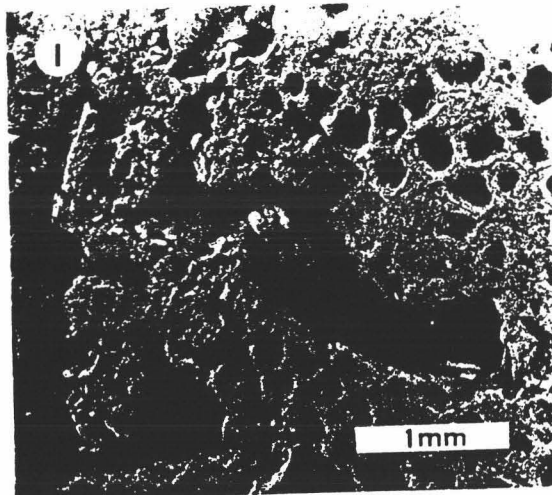
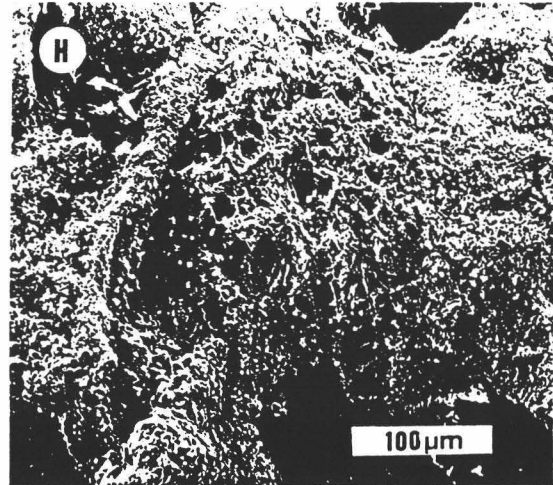
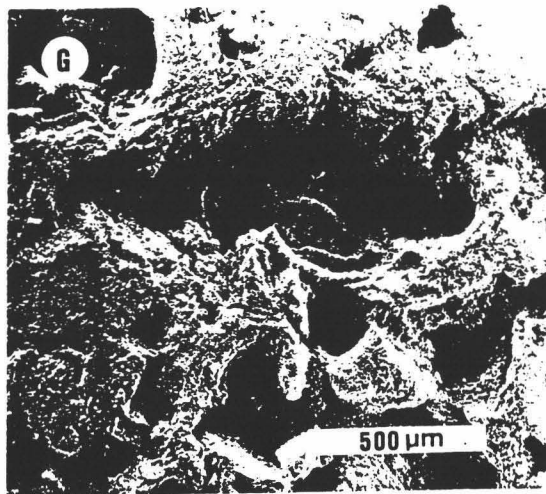
b) **Monumento:** dada la gran cantidad de formas y productos de alteración, este tipo de técnica es una de las mas resolutivas y adecuadas. De hecho, mediante este estudio ha sido posible observar adecuadamente los componentes de las formas extremas de alteración antes descritas (apartados de microscopía óptica y DRX).

En los materiales en los que los fenómenos de alteración eran básicamente debidos a procesos de disolución del cemento calcáreo y de las cámaras de bioclastos, se observa una importante porosidad de origen secundario, en la que los cristales de calcita que tapizan los poros presentan importantes fenómenos de disolución: steps, caras redondeadas, etc (Lám. V-9). Como se aprecia en la figura la porosidad alcanzada en estos casos es extrema, con un aumento generalizado de los macroporos.

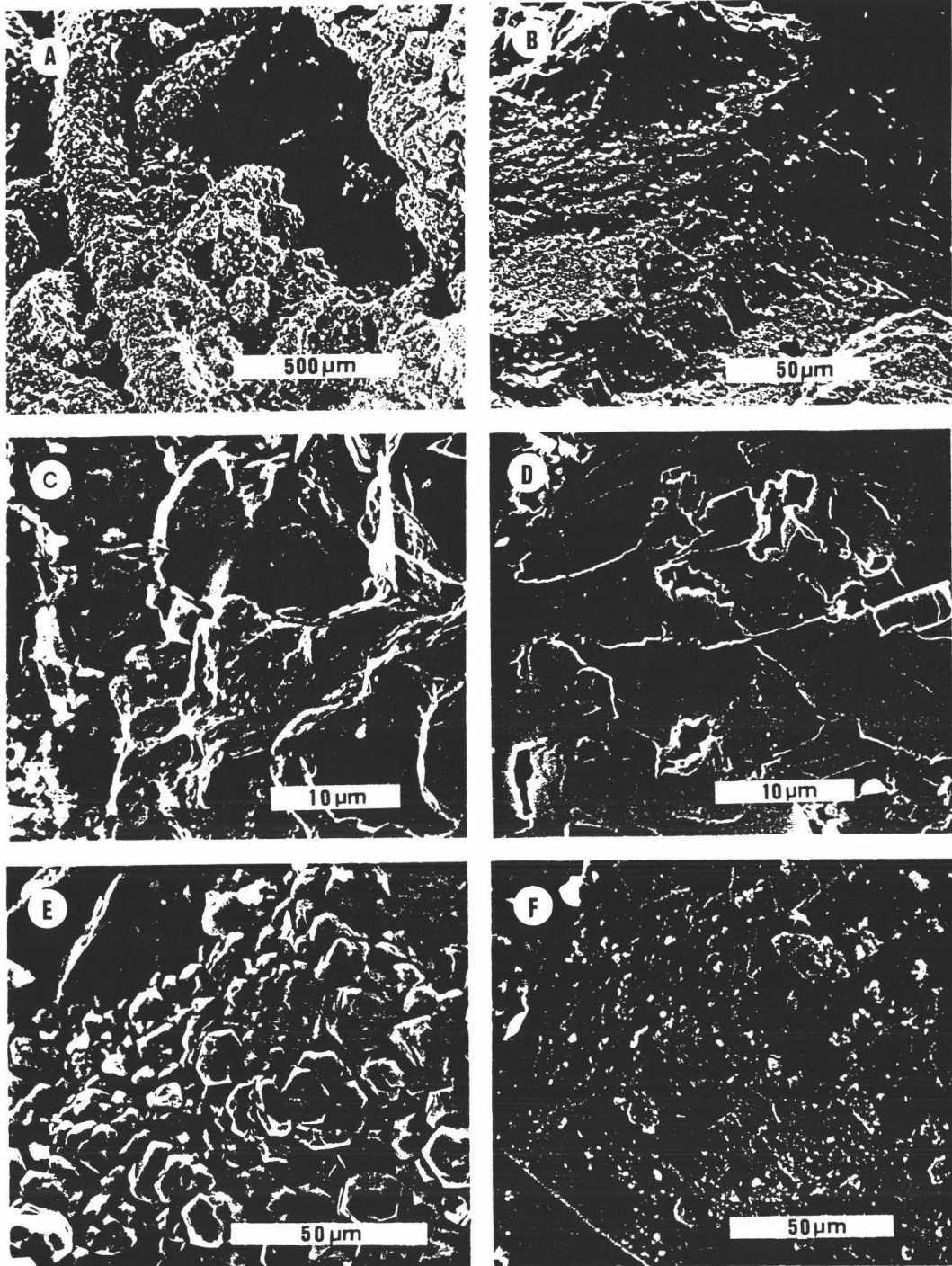
En las formas de alteración en las que se produjo la formación de nuevas fases, fundamentalmente sulfatos (yeso) y oxalatos (weddellita); en las costras negras, su crecimiento observado mediante SEM, es verdaderamente espectacular (Lám. V-10). Aparece yeso tanto en agregados fibrosos, laminares, como en rosa del desierto. Sistemáticamente, junto al yeso se observan distinto tipo de partículas esféricas. Su estudio merece una sección aparte:



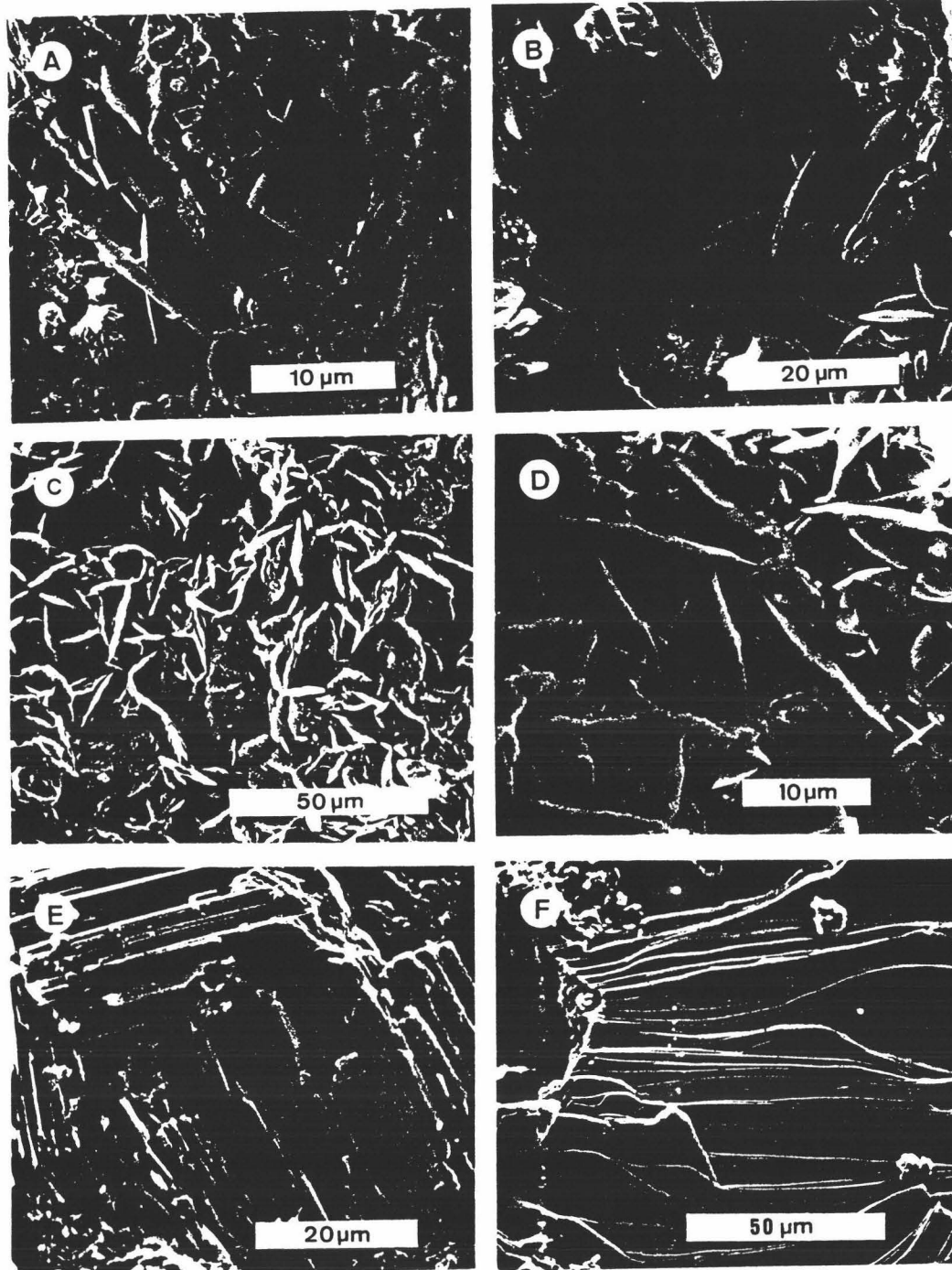
Lám. V-8. Microfotografías de SEM (cont. en pag. siguiente).



Lám. V-8. Microfotografías de SEM (cont.): A) aspecto general de calcarenita de la variedad E-1; B) macroporos en calcarenitas de la variedad E-1; C) detalle de crecimiento de romboedros de calcita en las paredes de un poro (variedad E-1); D) microporo en calcarenitas de la variedad E-1; E) aspecto general de la variedad E-2; F) detalle de la estructura de la pared de la cámara de un bioclasto de la variedad E-2; G) aspecto general de calcarenita de la variedad E-3; H) detalle de un bioclasto con poros de tipo intraclástico (variedad E-3); I) aspecto general de la variedad de calcarenita PAR; J) detalle de los poros existentes en briozaos de la variedad PAR.



Lám. V-9. Microfotografías de SEM. Calcarenitas alteradas de la Catedral de Granada: A) aspecto general, con formación macroporos por pérdida de cemento calcareo; B) detalle de cristal de calcita corroído con "step" de disolución; C) detalle de fisuras; D) cristal de calcita corroído con creación de microporos y "step" de disolución; E) agregado de cristales de calcita de reprecipitación secundaria; F) detalle de un romboedro de calcita afectada por procesos de ataque y disolución.



Lám. V-10. Microfotografías de SEM. Costras de yeso (negras): A) cristales de yeso en una costra negra incipiente; B) yeso tabular en una costra desarrollada; C) costra de yeso masiva; D) Idem, detalle; E) cristales de yeso tabular; F) detalle.

Partículas esféricas:

En casi todas las costras de alteración se observa la presencia de partículas de forma generalmente esférica. Su superficie en algunos casos es lisa y en otros de gran rugosidad (en este último caso las partículas suelen ser muy porosas). Sus tamaños oscilan entre 2 y 50 μm de diámetro.

Numerosos autores (Por ej: Camuffo et al, 1982, 1983; Del Monte et al, 1984a 1984b; Cheng et al, 1987; Lipfert, 1989; Ross et al, 1989) señalan la presencia de estas mismas partículas en costras de alteración presentes sobre obras de arte (esculturas y edificios) en áreas urbanas. El origen de este tipo de materia particulada según estos mismos autores, se debería a la emisión de residuos fruto de la combustión de derivados del petróleo y carbón.

Respecto a su función en la formación de una costra de yeso, autores como Del Monte et al. (1982) y Cheng et al. (1987) señalan que tales partículas jugarían un papel primordial. Esto se debería fundamentalmente a que gran parte de las mismas, debido a su composición (rica en metales pesados) podrían actuar como catalizadores de las reacciones de oxidación del SO_2 para formar como producto final (en presencia de H_2O) H_2SO_4 . Este sería el responsable de la disolución de los carbonatos que componen la mayoría de los materiales de uso ornamental, y formación de yeso.

Además, según Del Monte et al (1984a), el color de una costra de yeso (o "Costra Negra") es debido a la presencia de este tipo de partículas, entre las que destacan aquéllas de composición carbonosa (hollín), responsables de la tonalidad negra del humo y residuos sólidos producidos por motores de explosión (que usan derivados del petróleo como combustible).

Las partículas de contaminación atmosférica encontradas en las costras de alteración de la Catedral de Granada (Lám. V-11), según su morfología y composición, se pueden clasificar dentro de los siguientes grupos:

- i) Partículas carbonáceas: compuestas tan solo por C; de dimensiones que oscilan entre 0.5 y 20 μm de diámetro, de elevada porosidad y contorno irregular.
- ii) Partículas metálicas: de contorno esférico muy liso. Generalmente asociadas a las anteriores, y con dimensiones similares. Según su composición podemos agruparlas en:
 - a) Partículas de Fe (huecas), similares a las descritas por Ramsden & Shibaoka (1982). Pueden derivar de la combustión de derivados del petróleo y del carbón, componiéndose mineralógicamente de wustita y magnetita (Del Monte, comunicación personal).
 - b) de Al y Si. Producidas por la combustión de carbón y diesel, mayoritariamente, aunque se han encontrado en emisiones producto de la combustión de madera.
 - c) de Fe, Pb, Cr-Ni y Cu

iii) Partículas metálicas de contorno irregular: de composición variable, generalmente rica en Fe, Ba, Cu y Pb.

En Capítulos sucesivos se tratará de forma más amplia la importancia que presenta este tipo de materia particulada en la formación de una costra negra, con datos de simulación en laboratorio.

Como fase de neoformación, en las zonas más superficiales de las costras negras, aparecen cristales idiomorfos de calcita secundaria, precipitada in situ. La neoformación de carbonatos en costras de alteración se debe, según el modelo propuesto por Ross et al (1989), a la sobresaturación en CO_3^{2-} y Ca^{2+} de los fluidos que previamente han disuelto la calcita del sustrato poroso. En zonas superficiales, con alta evaporación y elevado aporte de CO_2 , se produce la sobresaturación respecto a la calcita, y su posterior precipitación. En el caso del yeso, una vez formado H_2SO_4 a partir de la oxidación del SO_2 de contaminación en presencia de humedad, y el ataque al CaCO_3 del sustrato calcarenítico, por el mismo proceso de evaporación antes descrito, acaba precipitando yeso (dicho proceso se verá mas detalladamente en el Capítulo de alteración simulada en laboratorio).

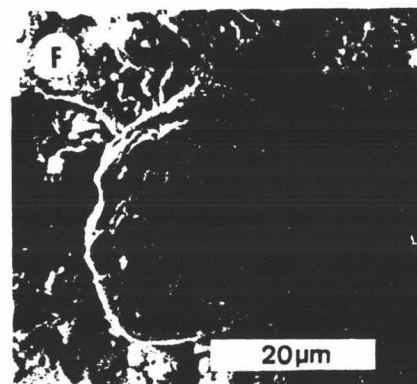
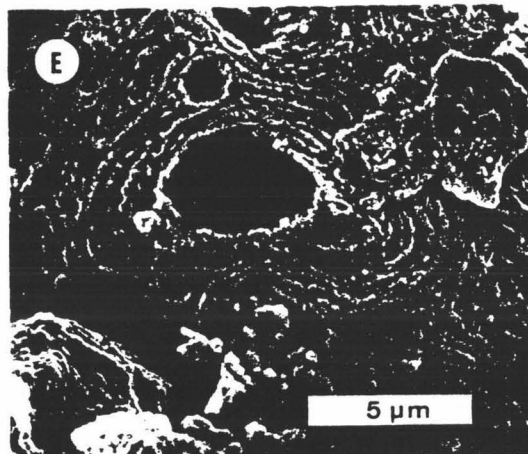
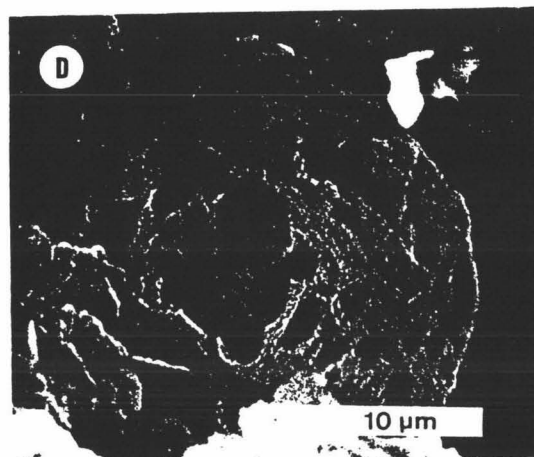
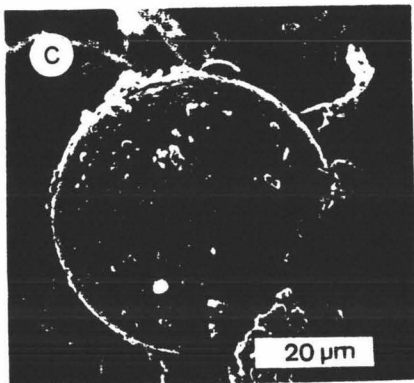
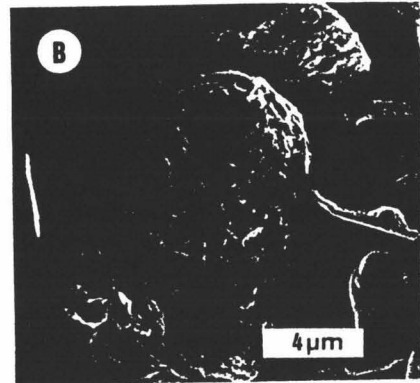
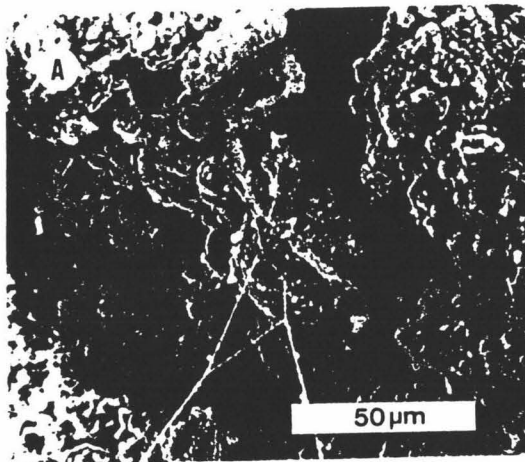
Otras fases observadas en costras de alteración, tanto grises como negras, han sido:

- agregados laminares de micas dioctaédricas e illita y arcillas (analizadas con EDX)
- granos subhédricos de cuarzo y feldespatos
- materia orgánica: polen, hongos y bacterias

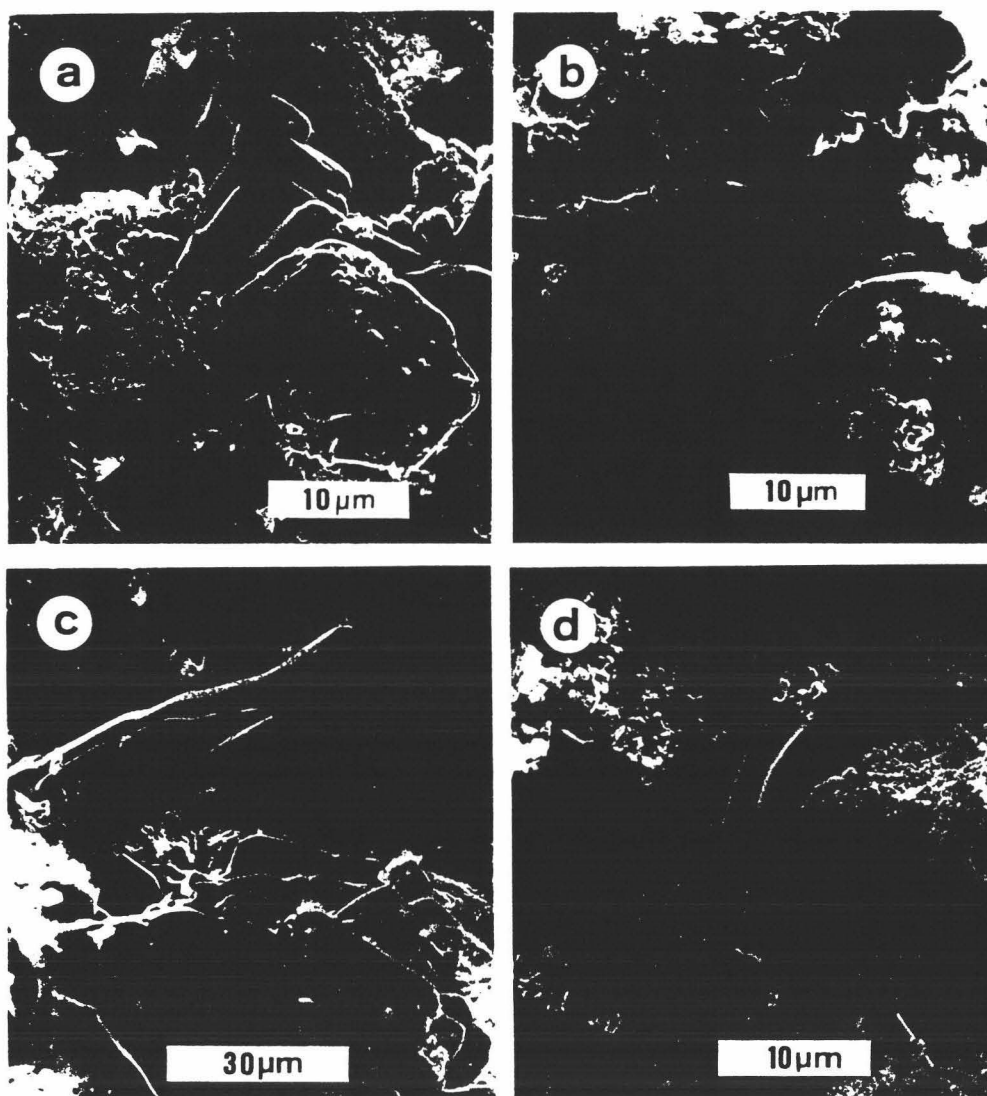
Sales

Se observaron distinto tipo de sales, fundamentalmente halita, mirabilita y epsomita en muestras tomadas de eflorescencias desarrolladas en la Portada de Ecce Homo, y en la zona basal del paramento de la Fachada Este (al Pasaje de Diego de Siloee), así como de zonas interiores de la Catedral de y Capilla Real. Tal y como se aprecia en la Lám. V-12, muestran una morfología y desarrollo muy variable, aunque en terminos generales, este tipo de formas de alteración suelen ser muy espectaculares y llamativas.

Su composición, deducida en base a los análisis efectuados por EDX (microanálisis acoplado al SEM), ponen de manifiesto la presencia de Na y K como elementos alcalinos más abundantes; aparece así mismo Ca (en yeso). Como elementos correspondientes al grupo anionico de este tipo de sales, tan solo ha sido posible detectar la presencia de Cl (halita) y de S (epsomita, mirabilita y yeso).



Lám. V-11. Microfotografías de SEM. Partículas esféricas de contaminación: A) partículas porosas (carbonosas) y esféricas (metálicas) en una costra de yeso; B) partícula de carbón; C) partícula metálica (de Fe); D) detalle de una partícula carbónosa de elevada porosidad; E) detalle de un poro en una partícula carbonosa; F) partícula metálica (Cu, Zn, Fe) de contorno irregular.



Lám. V-12. Microfotografías de SEM. Sales desarrolladas en calcarenitas de la Catedral de Granada: A) cristales (cubos con las aristas redondeadas) de halita; B) detalle de eflorescencia de halita; C) mirabilita, epsomita y halita; etc...

V.2. Materiales Pétreos de la Catedral de Jaén

V.2.1.- Microscopía óptica

Se estudiaron 30 láminas delgadas de materiales tomados de los distintos niveles explotados en las canteras históricas que abastecieron de material lapídeo las obras de construcción de la Catedral de Jaén.

Además, se analizaron 70 láminas delgadas pertenecientes a muestras tomadas de diferentes zonas del edificio, con variable grado de alteración, y de diferente litología.

Según la clasificación litológica establecida en Capítulos previos, las muestras estudiadas correspondían a los siguientes tipos:

- a) Tipo I: calizas micríticas, extraídas en las canteras del Cerro de las Canteras, cantera del Castillo y de la Imora.
- b) Tipo II: dolomias explotadas en la Cantera de la Duquesa
- c) Tipo III: calizas biomicríticas extraídas de las canteras del Mercadillo.

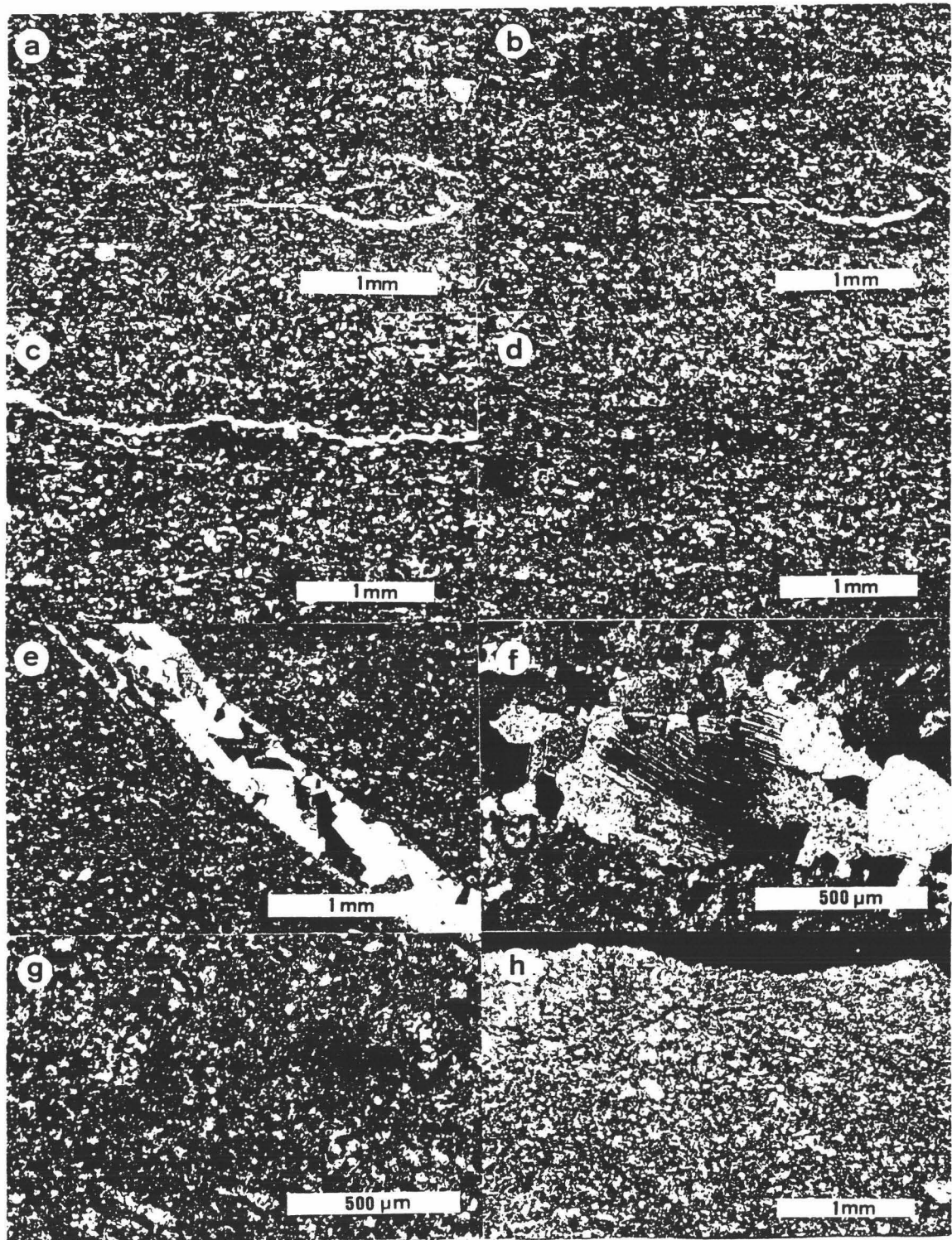
En el edificio, se detectó la presencia de una cuarta variedad litológica: una *caliza biomicrítica* más compacta y con menor proporción de bioclastos, solamente utilizada en el antiguo muro gótico, de la que se desconoce la cantera original (presumiblemente situada en el término municipal de Carchalejo). A efectos prácticos su estudio se llevó a cabo enmarcándola en el Tipo III.

Las características petrográficas y texturales de estos materiales de cantera se resumen en la Tabla VI.

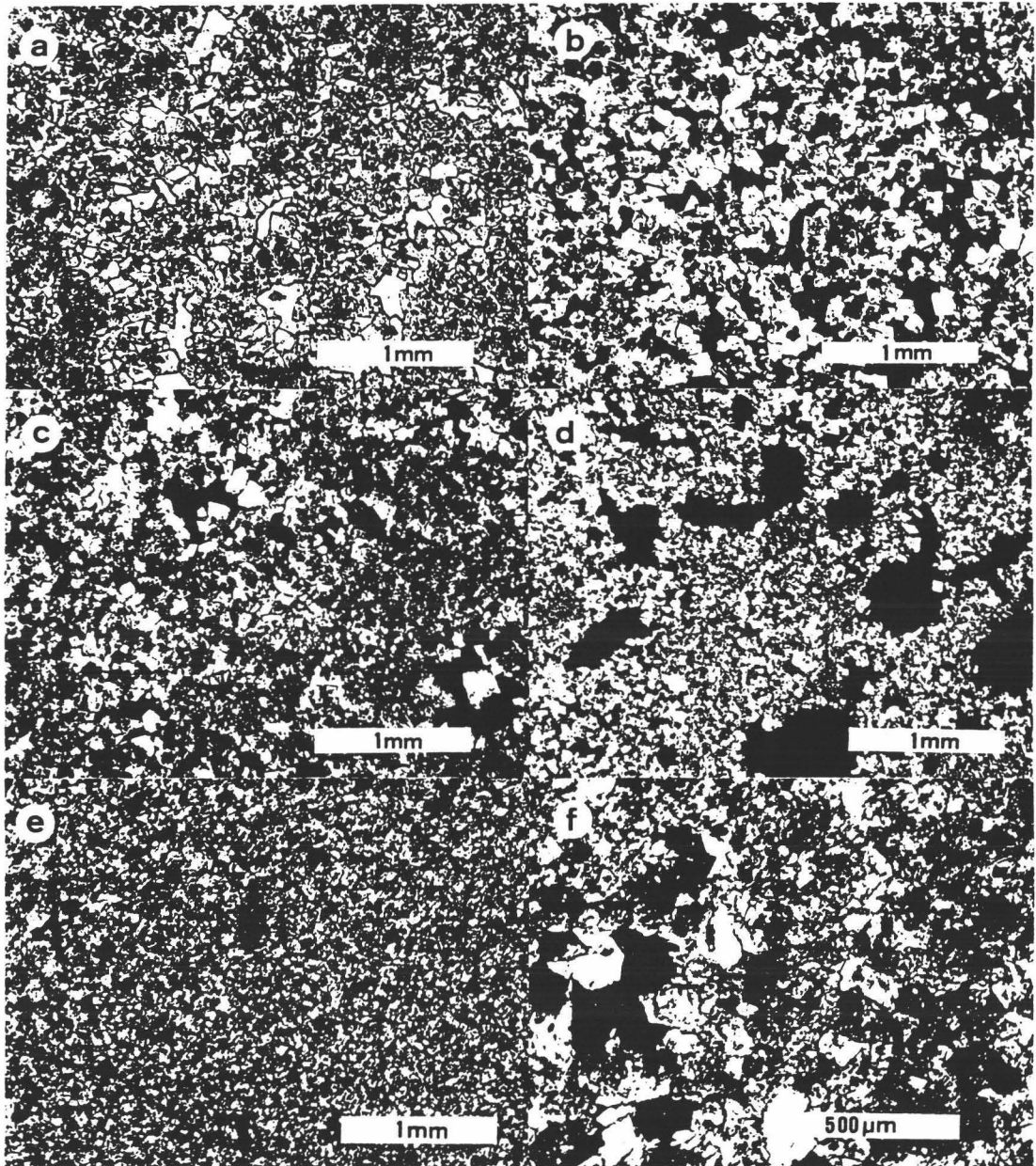
Las Láms. V-13, V-14 y V-15, muestran distintas microfotografías de cada uno de los tres tipos litológicos de cantera, ya enumerados.

Tabla V-6. Características texturales y composición mineralógica de las distintas variedades litológicas de las canteras utilizadas en las obras de la Catedral de Jaén

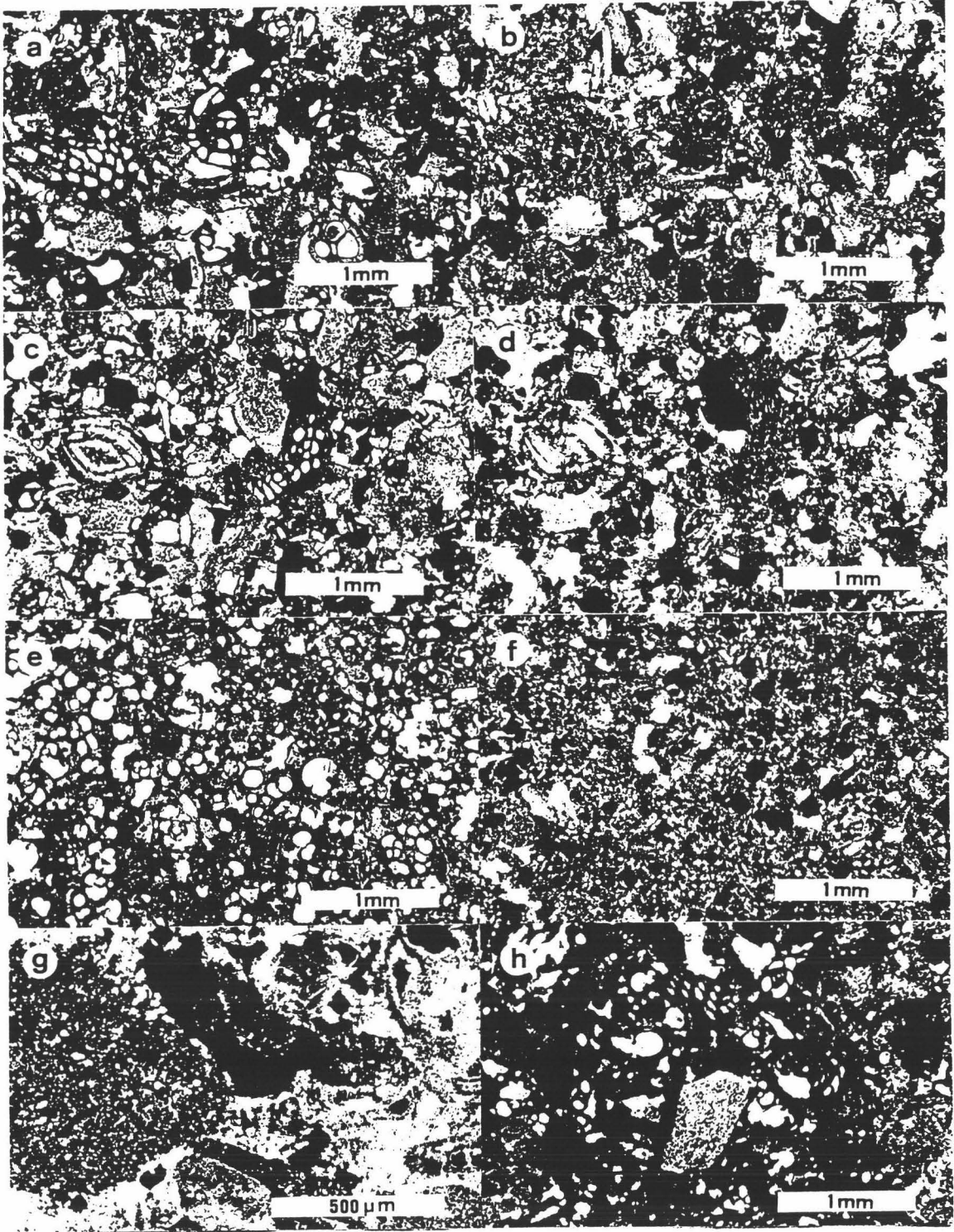
Tipo	Subtipo	Composición	Textura	Muestra
Tipo I Caliza Micrítica	Lc-1	Calcita: micrita; esparita (solo en venas secundarias) Cuarzo ± óxidos Fe Bioclastos: equinodermos; calciesferúlidos Oolitos (min.)	Colos gris claro. Muy cementada; sólo cemento micrítico. Marcada laminación (sobre todo subtipo Lc-2) de tipo fenestral. Porosidad de tipo fisural (microporosa). Tipo Lc-1 más compacto. Venas de calcita esparítica (secundaria) Pocos bioclastos; tamaño: 0.05 y 1 mm. Oolitos dispersos. Subtipo Cast e Imor con mayor proporción de Xenoclastos (cuarzo), y con laminación menos marcada.	Lc-1
	Lc-2			Lc-2
	Cast			Cast-1
	Imor			Cast-4 Imor-1
Tipo II Dolomias	Duq-d1	Dolomita Trazas de cuarzo	Color: blanco-grisáceo Textura neomórfica por reemplazamiento de calcita por dolomita secundaria. Heterometría de tamaño de grano (10 a 200 µm). Elevada porosidad intergranular (mayor en el subtipo Duq-d1)	Duq-2
	Duq-d2			Duq-7 Duq-10 Duq-d1 Duq-d2
Tipo III Caliza Biomicrítica	A compacto	Calcita (mayoritaria) Q, Glauconita y Oxi. de Fe (trazas) Bioclastos: For. Bentónicos (nummulites), algas rojas, bivalvos, equinodermos.	Color: pardo claro Porosidad intergranular acusada. Poca o nula porosidad intragranular. Tamaño de grano: 0.3 a 1 mm. Formada sólo por foraminíferos bentónicos y algas rojas (restos minoritarios de globigerinas). Cemento: dos generaciones; 1ª micrítica, 2ª esparítica	M-1 M-3
	B poroso			Color blanco amarillento. Elevada porosidad intragranular debida a las camaras de los bioclastos (globigerinas) Cemento: micrítico, poco abundante. Tamaño de grano: 0.05 a 0.3 mm. Abundancia de agregados de glauconita



Lám. V-13. *Microfotografías de láminas delgadas de calizas micríticas de cantera utilizadas en la Catedral de Jaén: a) y b) variedad Lc-1, aspecto general (nicoses \parallel y X, respectivamente); c) y d) variedad Lc-2, de laminación muy marcada, con desarrollo de fracturas paralelas a esta (nicoses \parallel y X, respectivamente); e) variedad Lc-3, con venas de calcita esparítica a 60° de los planos de laminación (nicoses X); f) detalle de una vena de calcita esparítica secundaria (nicoses X); g) caliza micrítica con oolitos (nicoses X); h) detalle de fisuras paralelas a la laminación en la variedad Lc-1, ya desarrolladas en cantera (nicoses X).*



Lám. V-14. *Microfotografías de láminas delgadas de dolomias de cantera utilizadas en la construcción de la Catedral de Jaén: a) y b) aspecto general (nicoles \parallel y X, respectivamente); c) y d) poros intercristalinos (nicoles X); e) dolomia tratada con rojo de alizarina. Presenta cantidades muy minoritarias de calcita (nicoles X); f) Idem, detalle (nicoles X)*



Lám. V-15. *Microfotografías de láminas delgadas de los materiales calizo biomicríticos de cantera, utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén: a) y b) vista general de la variedad más compacta (A). Nicoles || y X, respectivamente; c) y d) idem, peor con mayor abundancia de foraminíferos bentónicos (nunmulites), equinodermos, algas rojas y briozoos. Con dos generaciones de cemento calcareo (nicoles || y X, respectivamente); e) variedad con mayor proporción de foraminíferos plantónicos (globigerinas) intermedia entre el subtipo A y B (nicoles ||); f) subtipo B (poroso) mayoritariamente compuesto por globigerinas, con gran porosidad intraclástica (nicoles ||); g) detalle de un nódulo de glauconita (nicoles X); h) variedad A tratada con rojo de alizarina (nicoles ||).*

Se aprecia en la Tabla V-6, que dentro de una misma variedad de cantera (caso de los tipos I y III), pueden existir importantes diferencias entre un nivel explotado y otro. Esto conlleva un comportamiento diferencial de cada uno de los subtipos de una misma variedad ante los fenómenos de alteración sufridos en el edificio.

Cabe destacar que, texturalmente, las mayores diferencias existentes entre los tres tipos litológicos estudiados son debidas a:

1.- el tipo I, presenta una laminación muy marcada (especialmente el subtipo Lc-2), lo que provoca su perfecta disyunción según estos planos. Otros subtipos de caliza micrítica (Lc-1) son más compactos, y presentan una laminación menos marcada. Los bioclastos existentes en estas calizas micríticas son muy escasos; excepcionalmente se observan restos de equinodermos y calciesferúlidos.

2.- las dolomías son de gran heterometría de tamaño de grano, con elevada porosidad interclástica, y muy microporosas.

3.- las calizas biomicríticas presentan dos variedades extremas en cuanto a textura y composición de bioclastos. La más compacta (variedad A) presenta bajas proporciones de foraminíferos planctónicos, siendo extremadamente rica en microfauna de tipo bentónica (nummulites) y algas rojas. Esta variedad, muy cementada, tiene baja porosidad intraclástica, siendo la porosidad interclástica algo más elevada.

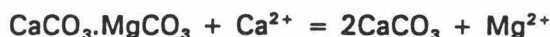
La variedad B, más blanda, se compone casi en un 90 % de restos de globigerinas, con porosidad intraclástica muy elevada. Es una variedad muy poco cementada (solo presenta cemento micrítico).

Materiales alterados

En el monumento los cambios texturales sufridos debido a fenómenos de alteración son muy notables en todas las variedades litológicas. Hay que señalar que las formas de alteración desarrolladas sobre cada litotipo suelen ser bastante diferentes; así por ejemplo, en el Tipo I, predominan los fenómenos de fracturación y pérdida de bloques completos, fundamentalmente debido a su gran anisotropía textural, fruto de su marcada laminación y a la presencia de fracturas rellenas de calcita (generalmente en planos perpendiculares a la laminación).

Por el contrario, el Tipo II suele presentar un modelo de alteración completamente diferente; pérdida de relieves y descamaciones, así como disyunciones en capas (contour scaling) fruto de la disolución masiva de granos de dolomita, y aumento generalizado de la porosidad intergranular. La aparición de un importante volumen poroso secundario, debido a la disolución de dolomita, hace pensar que los procesos de desdolomitización no son despreciables. Según el modelo de Von Hablot (1978) el equilibrio que controla esta reacción

sería el siguiente:



Del anterior equilibrio se deduce que soluciones ricas en Ca (con elevada relación Ca/Mg), en condiciones de baja P_{CO_2} y a temperatura ambiente (Groot, 1967) provocan que la dolomita se descomponga con velocidades muy elevadas, de forma incongruente, produciendo calcita. Por ello se observa en zonas de intensa alteración la presencia (generalmente en zonas superficiales) de agregados microcristalinos de calcita, hecho que fue puesto de manifiesto experimentalmente por Evamy (1967).

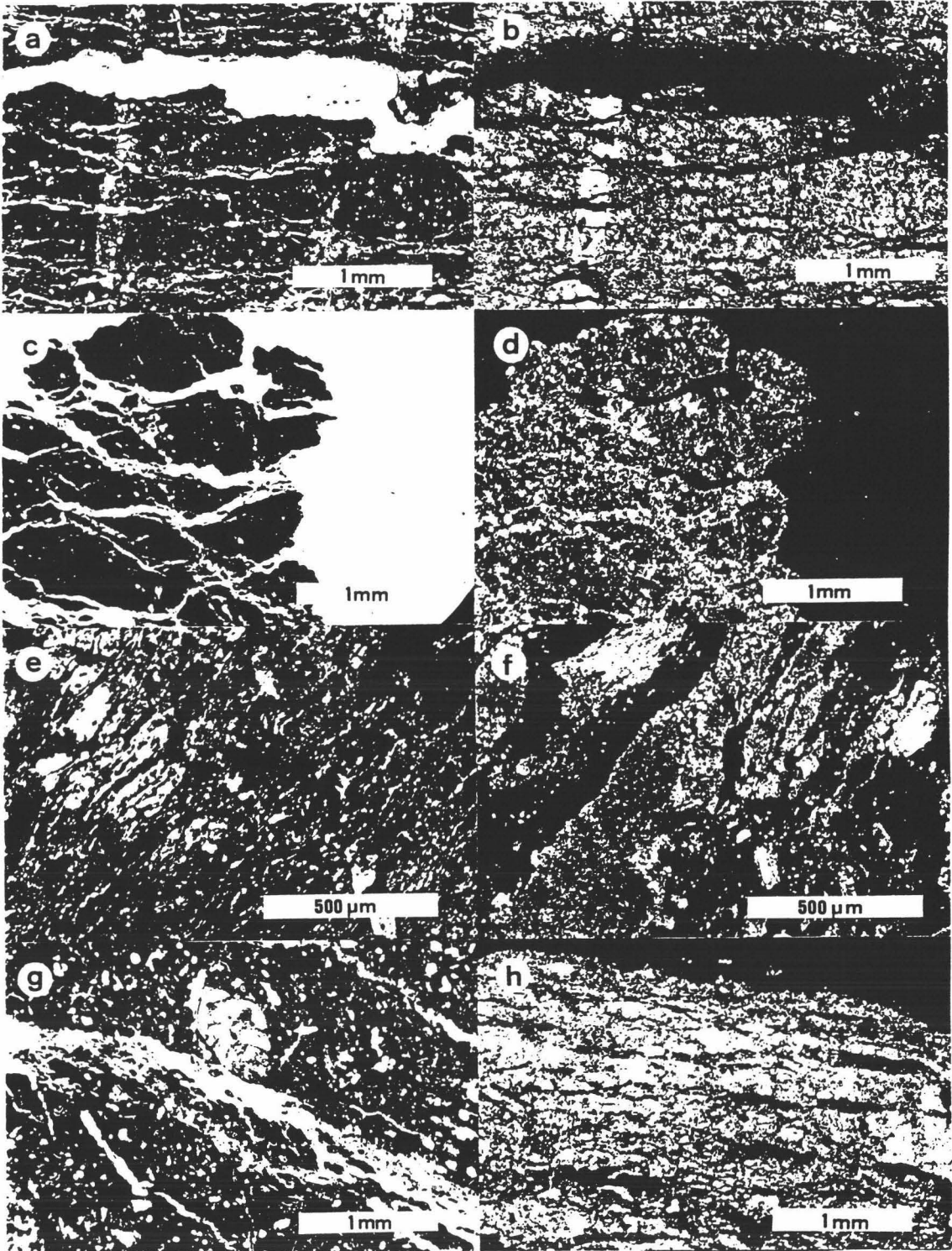
Además, en el caso de formarse yeso, este al disolverse, potenciaría enormemente el proceso de disolución incongruente de dolomita, ya que Groot (1967) demostró experimentalmente que soluciones ricas en sulfato cálcico, a baja temperatura ($< 50^\circ \text{C}$) y P_{CO_2} ambiente, al alcanzar elevadas relaciones Ca/Mg, eran extraordinariamente adecuadas para la disolución de dolomita, obteniéndose la precipitación secundaria de calcita (o aragonito).

En el Tipo III, predominan los fenómenos de descohesión intergranular con desarrollo de arenizaciones, lo que conlleva gran pérdida de material, así como distintos procesos de fracturación de las cámaras de los bioclastos que mayoritariamente conforman el esqueleto calcáreo de dichos materiales, lo que agrava y potencia el fenómeno anterior.

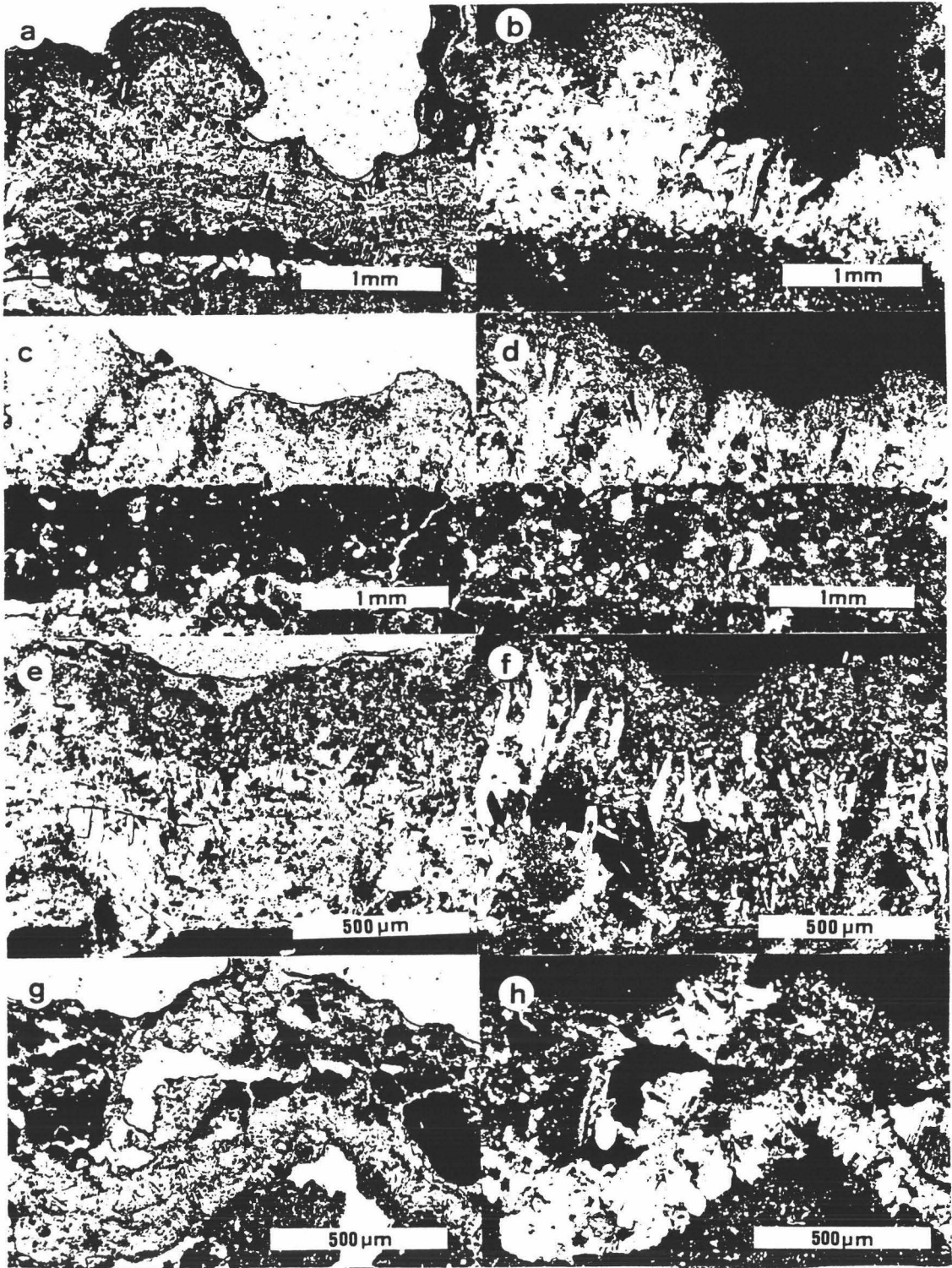
La formación de costras (fundamentalmente negras) se observa en todos los litotipos cuando se alcanzan grados de alteración muy elevados, en zonas protegidas del impacto directo de la lluvia, donde suele producirse un gran acumulo de partículas de contaminación, polvo y humedad (por agua de condensación, percolación o ascenso capilar), condiciones y factores que concurren activamente en el ataque y formación de una costra (especialmente de yeso) en materiales carbonatados. Estas costras presentan una morfología y composición que varía según el litotipo sobre el que se desarrollen.

La Tabla V-7, presenta de forma esquemática los resultados del análisis por microscopía óptica de los materiales alterados del edificio. Se ha efectuado una agrupación de las características de cada forma y grado de alteración, para cada litotipo. Esta clasificación permite diferenciar formas de alteración causadas por fenómenos de disolución y pérdida de cemento, de aquellas otras originadas por el crecimiento de nuevas fases (costras de yeso).

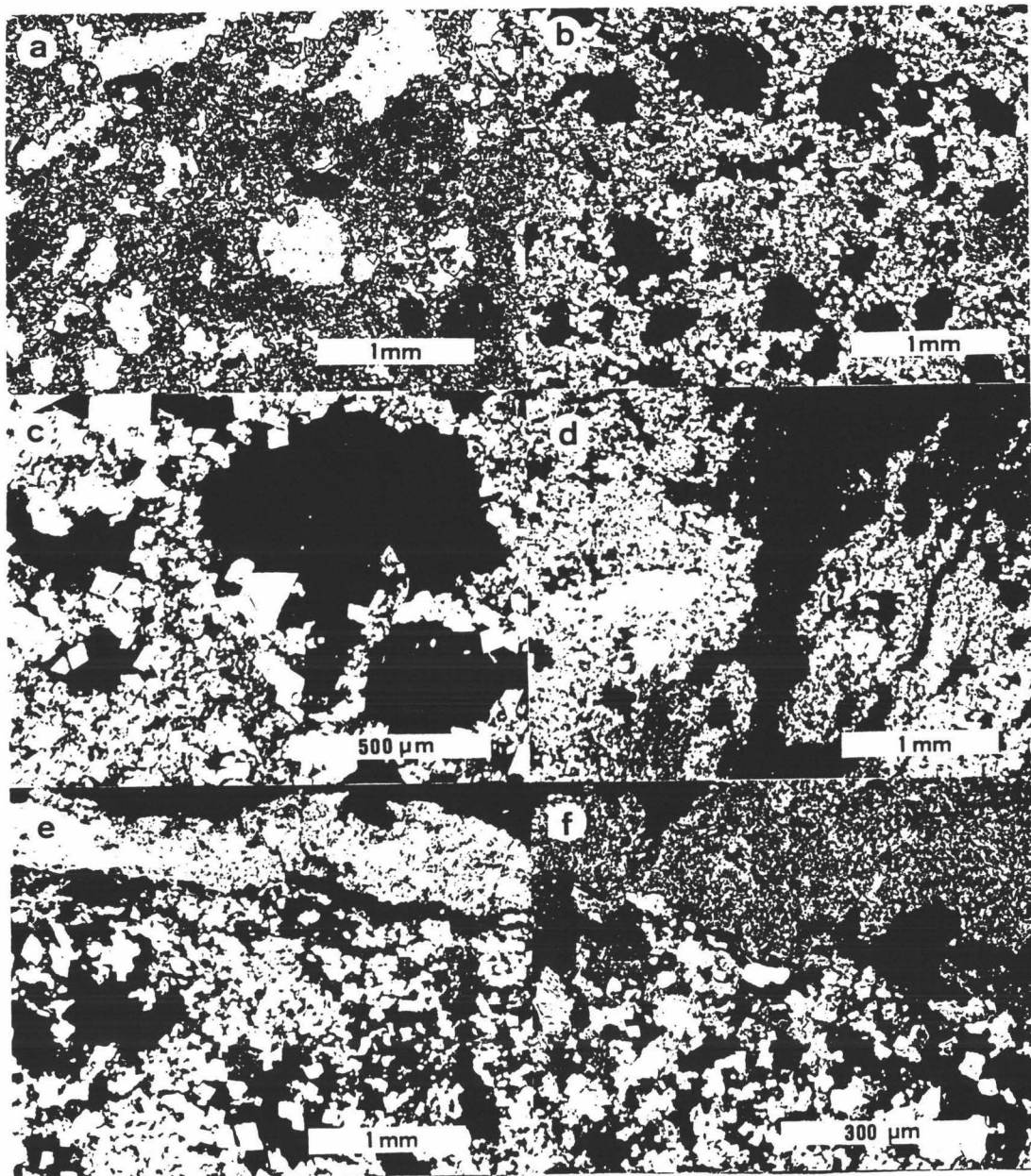
Las Láms. V-16 a V-20, muestran distintos tipos de formas de alteración, incipiente, extrema y desarrollo de costras de yeso en cada uno de los tres litotipos empleados en la construcción de la Catedral de Jaén.



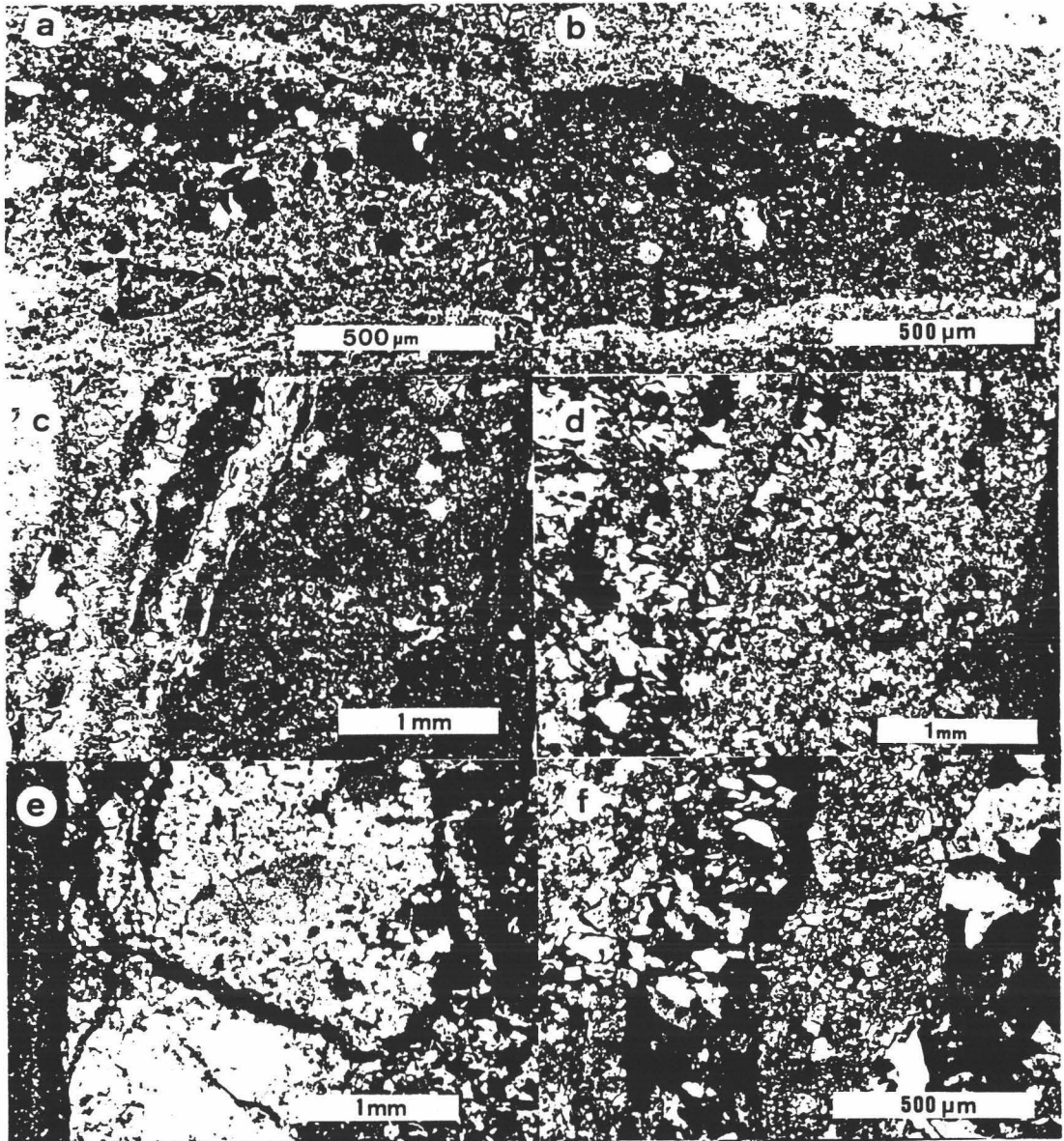
Lám. V-16. *Microfotografías de lámina delgada de calizas micríticas alteradas (de la Catedral de Jaén: a) y b) desarrollo de fisuras y disolución del cemento micrítico según planos paralelos a la laminación original (nicoses || y X, respectivamente); c) y d) costra de yeso incipiente (nicoses || y X, respectivamente). Se observa el crecimiento de yeso en fracturas paralelas a la superficie externa; e) yeso tabular y prismático cristalizando en fracturas (paralelas a la laminación). Nicoses X. Tinción con Rojo de Alizarina; f) detalle de yeso creciendo en fracturas, perpendicularmente a la superficie de las mismas (nicoses X); g) bandas de yeso en zonas internas de un sillar de caliza micrítica. Alteración muy elevada (nicoses ||); h) alteración máxima. Fracturación masiva según planos paralelos a la laminación, debida a crecimiento de yeso (nicoses X).*



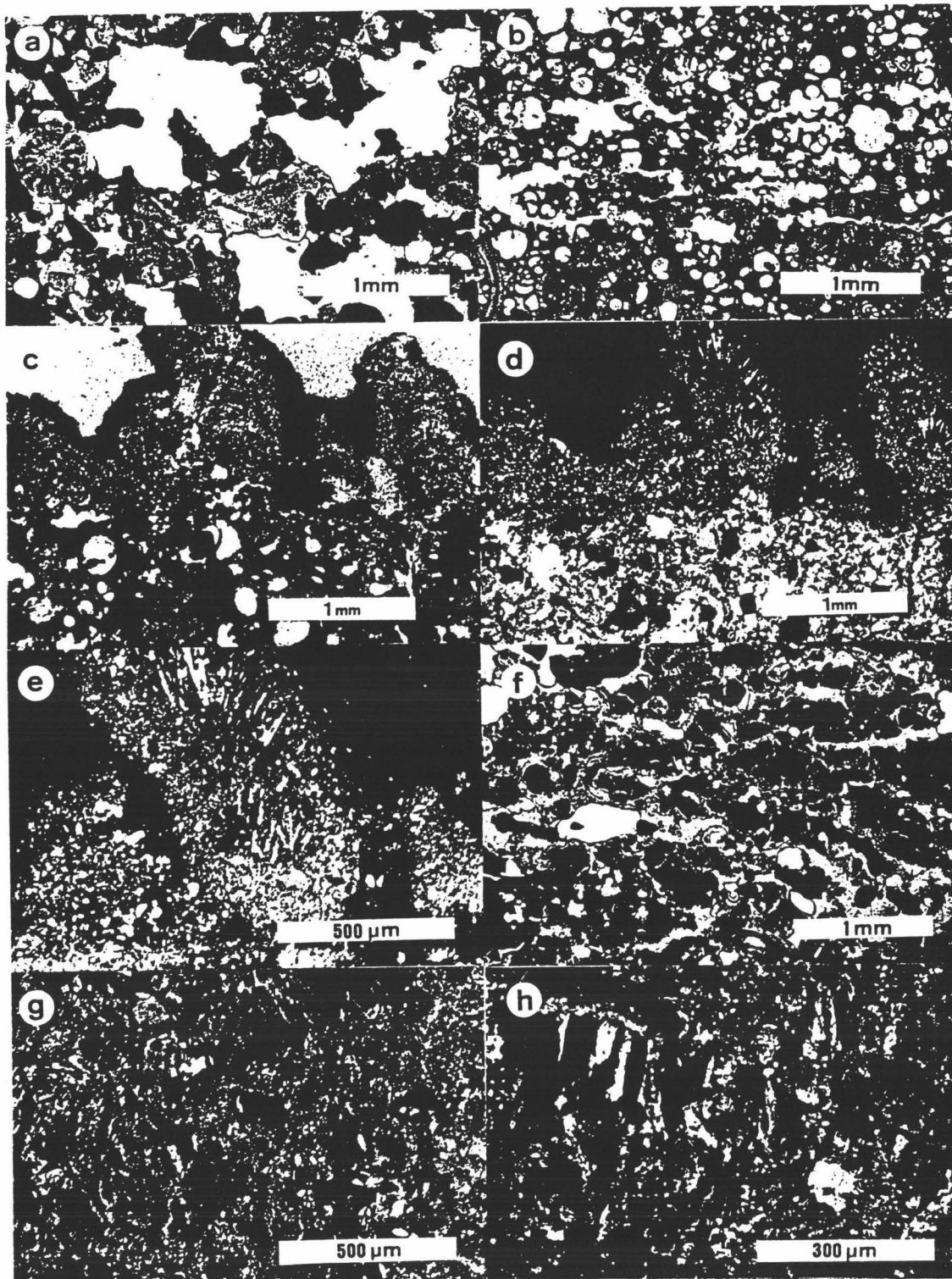
Lám. V-17. Microfotografías de lámina delgada de costras negras desarrolladas sobre calizas micríticas de la Catedral de Jaén: a) y b) costra de yeso prismático y/o acicular, con marcado bandeado (nicoles || y X, respectivamente; c) y d) idem, pero con crecimiento de yeso masivo en fracturas paralelas a la superficie (nicoles || y X, respectivamente); e) y f) detalle de crecimiento de yeso acicular en bandas, englobando distinto tipo de partículas de contaminación. En la zona externa se concentran carbonatos y minerales de la arcilla de tamaño muy reducido (nicoles || y X, respectivamente); g) y h) yeso masivo, cuyo desarrollo llega a arrancar bloques completos del sustrato calcareo. Máxima alteración (nicoles || y X, respectivamente).



Lám. V-18. *Microfotografías de lámina delgada de dolomías alteradas de la Catedral de Jaén: a) y b) disolución de cristales de dolomita y formación de poros de grandes dimensiones (nicos \parallel y X, respectivamente; c) Idem, detalle (nicos X); d) máxima alteración por disolución de dolomita y fracturación ("contour scaling"). Nicos X; e) Costra negra incipiente (nicos X); f) Idem, detalle (nicos X).*



Lám. V-19. Microfotografías de laminas delgadas de dolomias alteradas (Catedral de Jaén): a) y b) Costras negras, con gran acumulo de particulas de contaminación (porosas, de carbón, y no porosas, metálicas (nicoses || y X, respectivamente); c) y d) costra de yeso desarrollada con crecimiento de yeso tabular y prismático perpendicularmente a planos de fractura (nicoses || y X, respectivamente); e) fracturación y disolución masiva de dolomita en costras muy desarrolladas (nicoses X); f) detalle de crecimiento de yeso en fracturas. Máxima alteración (nicoses X).



Lám. V-20. Microfotografías de lámina delgada de calizas biomicríticas alteradas (Catedral de Jaén): a) máxima disolución de cemento y cámaras de bioclastos en el subtipo compacto-A (nicoles ||); b) disolución y fracturación de cámaras de globigerinas en el subtipo poroso-B (nicoles ||); c) y d) costra incipiente con desarrollo de cristales fibroso-radiados de yeso (nicoles || y X, respectivamente); e) Idem, detalle del crecimiento de acículas de yeso en bandas, englovando calcita microcristalina y minerales de la arcilla (nicoles X); f) precipitación y crecimiento de yeso en el seno poroso de las calizas biomicríticas. Alteración elevada (nicoles ||); g) yeso masivo en el seno poroso de una caliza biomicrítica con alteración muy acusada. Tratada con rojo de alizarina (nicoles X); H) detalle del crecimiento de yeso prismático perpendicularmente a las paredes de una fractura (nicoles X).

Tabla V-7. Características mineralógicas y texturales de los distintos materiales empleados en la construcción de la catedral de Jaén.

Tipo	Grado/Forma de alteración	Mineralogía	Textura	Muestra
Tipo I	Medio	Calcita: Cemento micrítico + esparítico. Xenoclastos: Cuarzo ± Oxidos de Fe	Disolución del cemento micrítico; aumento de la microporosidad. Microfracturación paralela a la laminación + disolución de cemento esparítico = pequeño aumento de la macroporosidad.	Ctj-33 Ctj-64
	Elevado	Calcita: Cemento micrítico; ausencia de esparita. Trazas de cuarzo + Fe ₂ O ₃	Disolución generalizada del cemento micrítico y pérdida del esparítico (apertura de las fracturas selladas por calcita). Gran fisuración paralela a la foliación; depósitos de Fe ₂ O ₃ en sus bordes. Aumento generalizado de la porosidad.	Ctj-59 Ctj-38
	Costra Negra	Yeso; Calcita (original y neoformada), Dolomita (neoformada), Wedd ?, Cuarzo, micas, Fe ₂ O ₃	Presenta siempre una textura bandeada (repetiéndose sucesivamente este bandeo): <u>Zona Interna:</u> alteración elevada + formación de cristales prismáticos o aciculares de yeso en fisuras paralelas a la superficie externa. Máximo crecimiento ⊥ planos de las fisuras. <u>Zona Externa:</u> Máximo desarrollo de yeso (idomorfo y granular). Neoformación de carbonatos (calcita + dolomita) microcristalinos (tamaño ≈ 10 μm), con arcillas, partículas de contaminación (metálicas y carbonáceas) y cuarzo.	Ctj-77 Ctj-50 Ctj-37
Tipo II	Medio	Dolomita	Disolución de romboedros de dolomita (más acusada en aquéllos de menor dimensión). Aumento de la porosidad interclástica. Textura sacaroidea.	Ctj-49 Ctj-15
	Elevado	Dolomita + Calcita	Disolución masiva de romboedros de dolomita (cristales corroídos) + precipitación de calcita microesparítica superficialmente. Formación de grandes poros a nivel intercristalino.	Ctj-2 Ctj-58
	Costra Negra	Yeso Dolomita Calcita	Dos tipos de costra: incipiente (grosor < 2-4 mm) y desarrollada (grosor > 5 mm). Yeso masivo (acicular o tabular). Carbonatos neoformados (cal + dol) + esférulas de contaminación en la zona superficial externa.	Ctj-9 Ctj-44 Ctj-6
Tipo III	Medio	Calcita (cuarzo + glauconita + oxidos de Fe)	Rotura incipiente de cámaras de bioclasto, más acusada en el subtipo B. Pérdida inicial de cemento micrítico en el subtipo A (compacto).	Ctj-65 Ctj-P5
	Elevado	Idem.	Rotura generalizada de las cámaras de los bioclastos. Descohesión intergranular elevada (siempre > en el tipo B). Aumento de la porosidad inter e intragranular por rotura de las cámaras de globigerinas en el subtipo B.	Ctj-12 Ctj-pin Ctj-20
	Costra Negra	Yeso, Calcita, (Weddellita + cuarzo + arcillas + Oxidos de Fe)	<u>Subtipo A:</u> Yeso en el interior del sistema poroso, creciendo ⊥ en fracturas. Pérdida de bloques completos. Yeso tabular o masivo en la zona más externa + partículas de contaminación. <u>Subtipo B:</u> Costras masivas, con yeso rellenando cámaras de bioclastos. Zona externa con yeso granular y acicular + calcita (neoformada) + partículas de contaminación.	Ctj-13 Ctj-22 Ctj-24 Ctj-26

V.2.- Analisis por Difracción de Rayos X

Cantera

Los resultados de este tipo de análisis realizado en muestras de cantera de cada una de las variedades litológicas utilizadas en la Catedral de Jaén se exponen en la Tabla V-8.

Tabla V-8. Composición mineralógica, de los distintos materiales calcareos de cantera, utilizados en la Catedral de Jaén (% en volumen: error del método ± 5 %).

Tipo	Variedad	Muestra total				Fracción arcilla			
		Cal	Dol	Q	Arc*	Illit	Caol	Smec	Glauc
Caliza	Lc-1	≈ 90	-	≤ 10	-	-	-	-	-
Micrítica	Lc-2	≥ 85	-	≤ 5	11.9	30	-	70	-
	Lc-3	≥ 85	-	≈ 5	6	35	-	65	-
	Cast	≥ 95	-	≤ 5	7.9	-	-	-	-
	Imor	≥ 95	-	≤ 5	-	-	-	-	-
Dolomia		< 10	> 90	-	1.7	95	5	-	-
Caliza	M-1 (A)	≈ 90	-	< 5	2.5	30	5	50	15
Biomicrítica	Mb-1 (B)	≈ 90	-	< 5	3.9	35	< 5	≥ 50	10

* porcentaje calculado por pesada del residuo insoluble en CIH 0.2 N, menor de $2 \mu\text{m}$, lavado y concentrado (ver Metodología)

En la tabla anterior, se aprecia como los materiales del Tipo I, calizo-micríticos, tienen una concentración de cuarzo y arcillas que cambia de una variedad a otra; la calcita sin embargo es mayoritaria en todos.

Las concentraciones de arcillas en las variedades más laminadas de la cantera del cerro de las Canteras (Lc-2 y Lc-3) presentan en el difractograma de polvo de la muestra total una pequeña reflexión a un espaciado 4.45 \AA , correspondiente a la reflexión general de la mayoría de los minerales del grupo de la arcilla. Esta reflexión no aparece en el resto de las variedades. Por ello sólo se extrajo la fracción arcilla de las variedades Lc-2 y Lc-3. Los resultados del análisis de los agregados orientados de la fracción < de $2 \mu\text{m}$, permitieron determinar que la fracción arcilla de ambas variedades es cualitativamente similar, con pequeñas variaciones cuantitativas.

La variedad Lc-2, es la que posee un porcentaje mayor de arcillas (> 10 %); su composición mineralógica es mayoritaria en esmectitas, lo mismo que la variedad Lc-3 (ver Fig. V-5 y V-6). La illita en ambas variedades es minoritaria.

Los materiales dolomíticos, presentan una composición más homogénea en cantera, no existiendo grandes variaciones composicionales entre los distintos niveles explotados. La dolomita es mayoritaria, apareciendo en ocasiones calcita como fase minoritaria. La fracción arcilla es muy escasa; no supera el 2 % en peso. Su composición es mayoritaria en illita; como fase minoritaria aparece caolinita (Fig. V-7).

Las calizas biomicríticas (Tipo III), se componen mayoritariamente de calcita, con trazas de cuarzo y pequeñas proporciones de filosilicatos. La fracción arcilla varía ligeramente tanto en proporción como en composición, entre las dos variedades litológicas que afloran en las canteras del Mercadillo. Se compone mayoritariamente de esmectitas con proporciones elevadas de illita y trazas de caolinita. Aparecen una serie de picos a 10.1 Å (que se confunden con el de la illita), 4.53 Å, y 2.59 Å, pertenecientes a un alúmino-silicato de Fe y K: glauconita (ya observado en agregados fibrosos en el análisis por microscopía óptica de luz polarizada). Además en la fracción < de 2 µm, aparece una reflexión a un espaciado de 8.89 Å, que no cambia con los diferentes tratamientos efectuados que podría corresponder o bien a un óxido de Fe, o a un anfíbol. Dada la coloración de las muestras (rojizas en ciertas zonas), parece más probable que sea un tipo de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ver Fig. V-8 y V-9.

En Capítulos posteriores se verá la gran importancia que esta fracción minoritaria, es decir los minerales de la arcilla, juega en la durabilidad y alterabilidad de cada variedad litológica.

Materiales del monumento

Los cambios mineralógicos que los diferentes fenómenos de alteración existentes en el edificio provocan en las variedades mayoritariamente empleadas en su construcción, han sido notables en ciertos casos (especialmente en costras negras).

En otros, caso de un alteración incipiente o poco desarrollada, las variaciones composicionales no se detectaron mediante este tipo de técnica.

En la Tabla V-9, de forma esquemática se presentan los resultados del análisis semicuantitativo por DRX de muestras con diferente grado de alteración, recogidas en la Catedral de Jaén. Dado que las variaciones mayores se detectaron en las formas de alteración antes descritas, sólo se exponen los datos pertenecientes a las costras negras, salvo en el caso de las dolomías, en las que además se dan datos de zonas con elevada alteración por fenómenos de disolución sin formación de yeso.

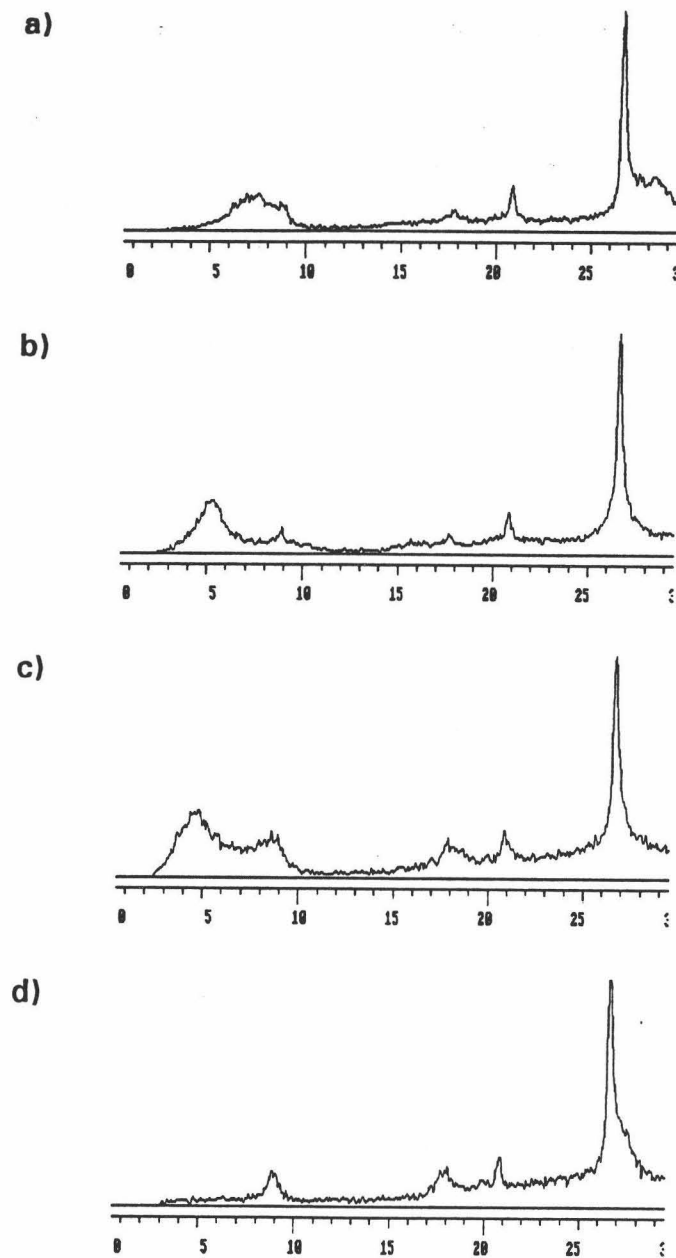


Fig. V-5. Difractogramas de agregados orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ de la variedad Lc-2, de caliza micrítica empleada en la Catedral de Jaén: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550°C (d).

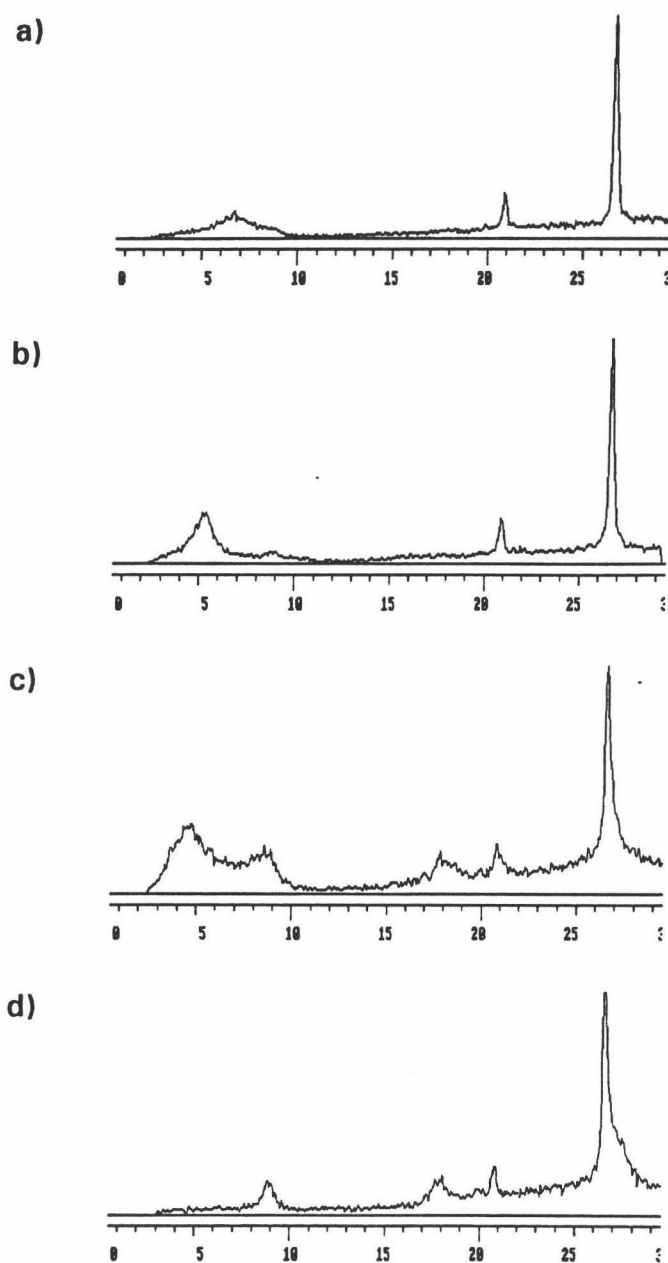


Fig. V-6. Difractogramas de agregado orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ de la variedad Lc-3, de caliza microfónica empleada en la Catedral de Jaén: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550°C (d).

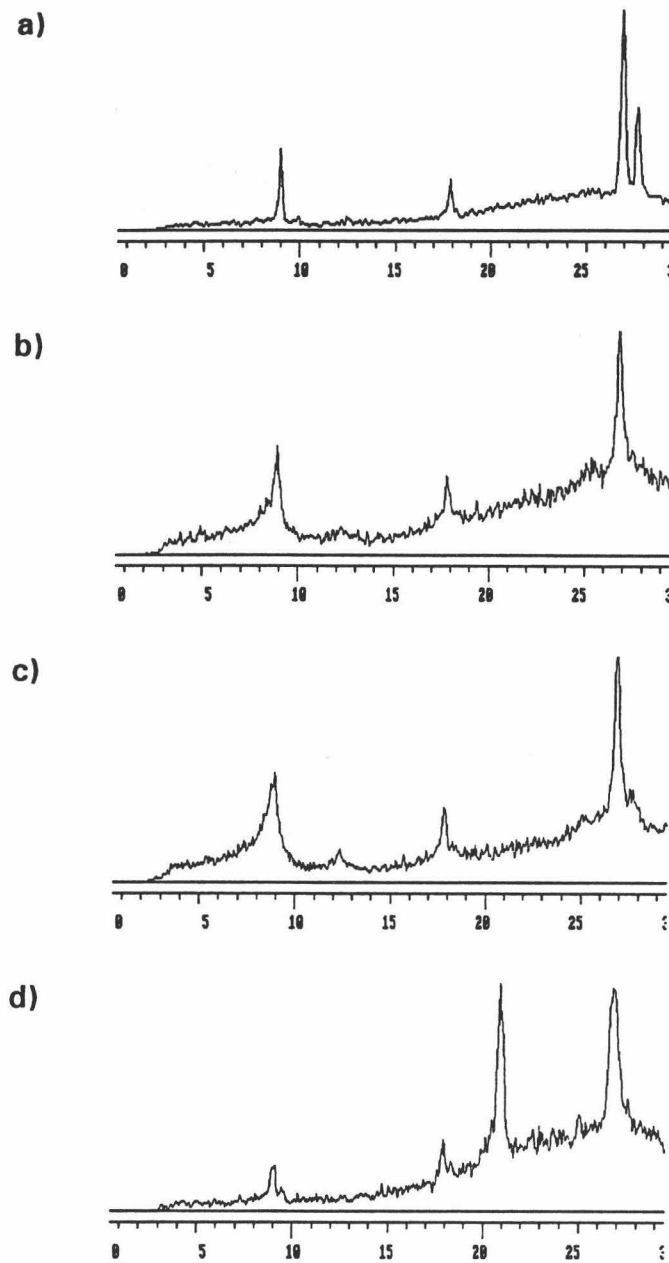


Fig. V-7. Difractogramas de agregado orientado de la fracción < 2µm del tipo II, dolomía, empleada en la Catedral de Jaén: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550° C (d).

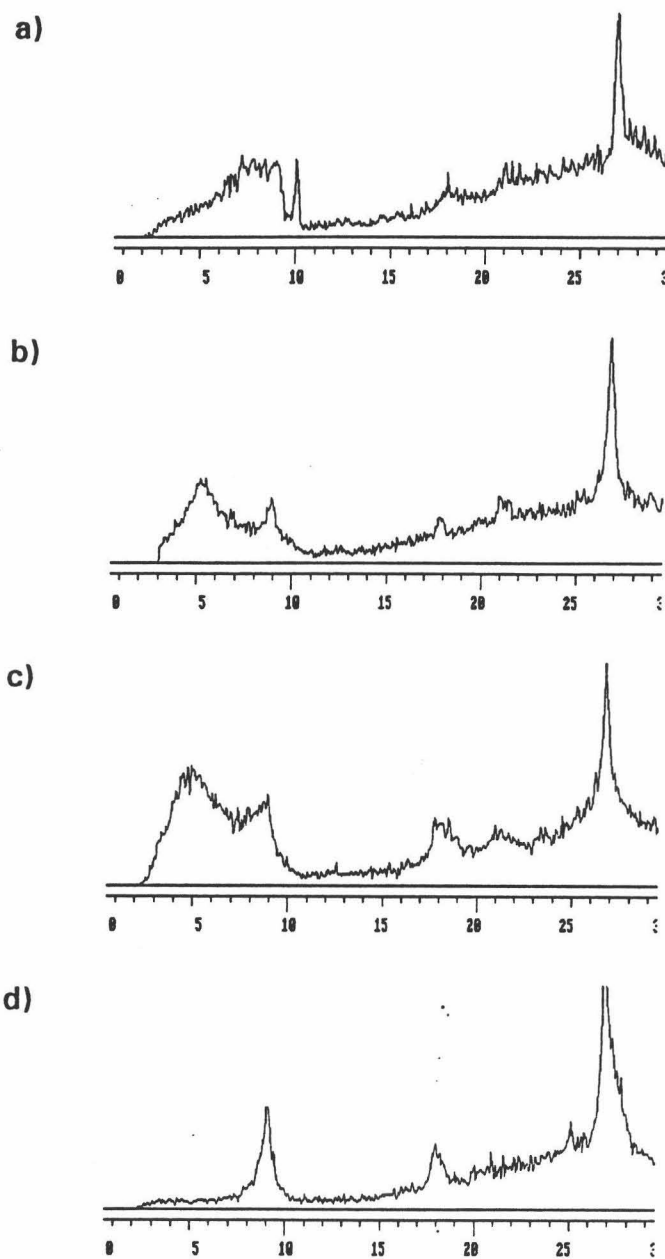


Fig. V-8. Difractogramas de agregado orientado de la fracción <math> < 2\mu\text{m}</math> de la variedad M-1, de caliza biocerámica empleada en la Catedral de Jaén: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550° C (d).

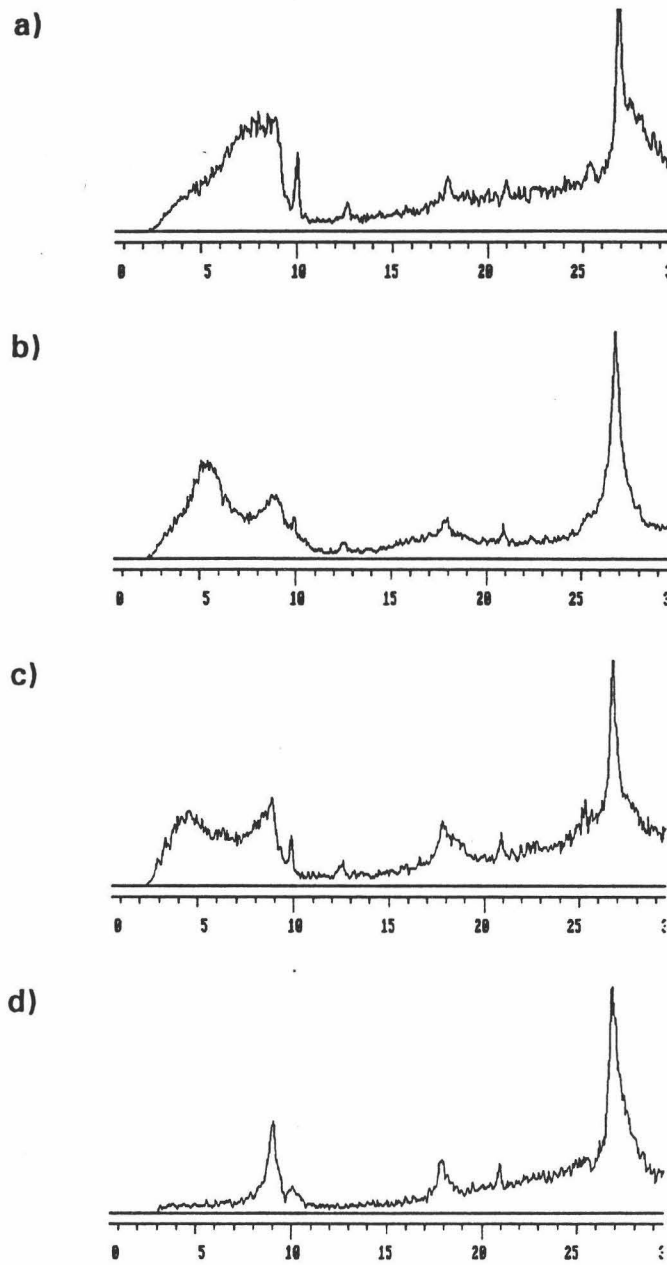


Fig. V-9. Difractogramas de agregado orientado de la fracción < 2µm del subtipo Mb-1, de caliza biocerámica empleada en la Catedral de Jaén: normal (a), solvatado con EG (b), con DMSO (c) y calentado a 550° C (d).

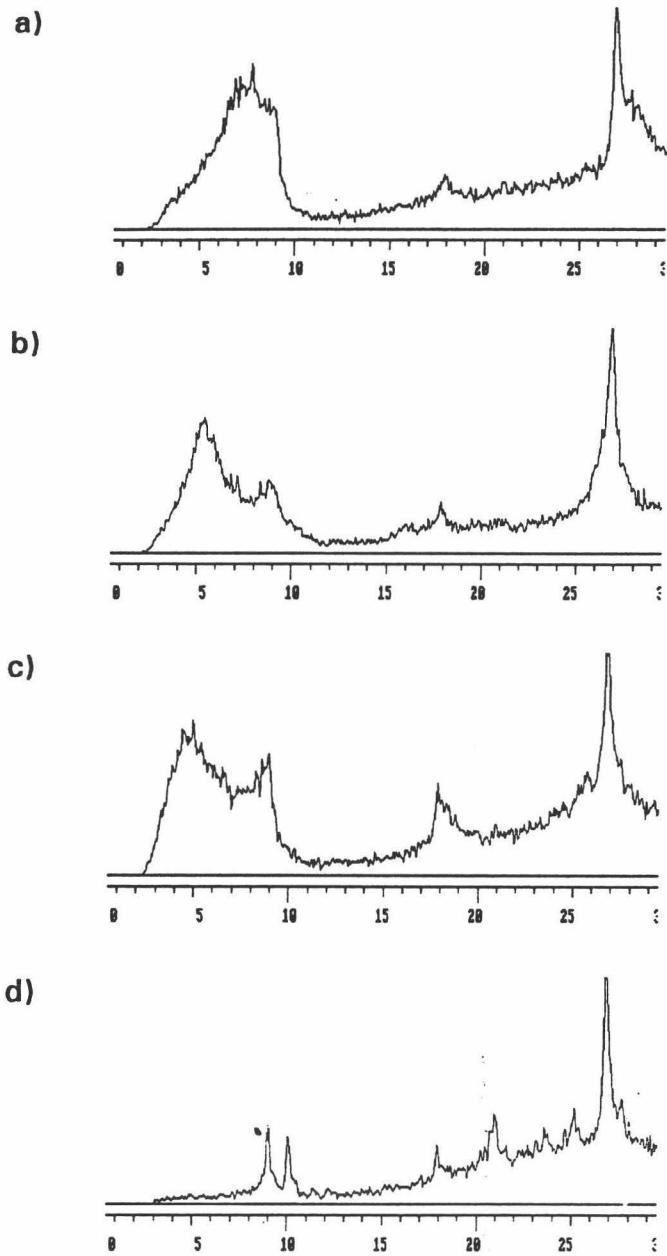


Fig. V-10. Difractogramas de agregado orientado de la fracción $< 2\mu\text{m}$ de la muestra Ctj-P5, de caliza biocristalina de la Catedral de Jaén (restos de un pináculo sustituido): a) normal, b) solvatado con Ethilen Glicol, c) con DMSO y d) calentado a 550°C .

Tabla V-9. Resultados del análisis mineralógico semicuantitativo de las formas de alteración existentes en la Catedral de Jaén.

Tipo	Forma/nivel alteración	Cal	Dol	Yeso	Q	Wedd	Arc	Muestra tipo
I	Costra Negra	45	< 5	45	10	-	< 5	Ctj-37
		20	< 5	70	< 5	-	< 5	Ctj-50
	Alteración ↗	15	85	-	-	-	-	Ctj-3
II	Costra Negra	20	45	30	< 5	-	< 5	Cosj-1
		25	35	35	< 5	-	-	Ctj-9
		35	25	45	< 5	-	-	Ctj-6
III	Costra Inicial	60	-	15	≈ 20	≤ 5	≤ 5	Ctj-20
	Costra Negra	55	-	35	< 5	-	≤ 5	Ctj-26

↗ = alteración muy elevada (por fenómenos de disolución de carbonatos).

Tipo I - Calizas Micríticas

Los cambios mineralógicos más llamativos se refieren a la presencia de dolomita en costras de alteración, junto con grandes cantidades de yeso, y pequeñas proporciones de calcita, cuarzo y minerales de la arcilla.

La formación de yeso es un proceso bastante común, omnipresente en todos los materiales y edificios estudiados, debido a la alteración inducida por los fenómenos de contaminación existentes en un área urbana (emisiones de SO₂, y partículas fruto de la combustión de derivados del petróleo por vehículos, calefacciones, fábricas, etc.). Como ya se ha señalado en el estudio de los materiales de Granada, sobre este tema se profundizará en Capítulos sucesivos.

Por el contrario, la formación (neoformación) de dolomita, tanto en ambientes naturales (medios marinos, lagos salados, etc.) como en un ambiente tan restringido y de características tan peculiares como es un edificio histórico, presenta grandes interrogantes. Ello hace necesario tratar este tema con mayor profundidad.

Tipo II - Dolomías

Las dolomías a medida que alcanzan niveles de alteración más elevados, presentan una mayor proporción de calcita. Esta se concentra especialmente en las zonas más superficiales, donde las soluciones que han atacado la dolomía, arrastran iones CO₃²⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺, y debido a fenómenos de evaporación, provocan su precipitación (ya que la calcita es una fase muy estable en estas condiciones).

En costras negras desarrolladas aparece calcita neoformada junto con dolomita (posiblemente tanto neoformada como arrastrada del sustrato dolomítico); además, asociado a estas fases, invariablemente aparece yeso. No se detecta, sin embargo, la presencia de sulfato magnésico (epsomita), muy probablemente debido a que este es muy soluble y fácilmente lixiviable. Diversos autores (por ej. Gaury et al, 1992) señalan que la degradación de dolomita en atmósferas contaminadas (urbanas), con elevadas concentraciones de SO₂, produce ambos tipos de sulfato (yeso y epsomita), pero indican que el sulfato magnésico muy raramente permanece en las costras, ya que de forma rápida es puesto en solución y arrastrado (por el agua de lluvia, rocío, etc).

Tipo III - Calizas Biomicríticas

En estos materiales, el grado de desarrollo de las costras de yeso es, en general, menor que en los casos precedentes. En ellos como máximo se alcanzan concentraciones de yeso del 35 %. Esto, en parte, se debe a la mayor facilidad que las calizas bioclásticas tienen para perder, en fases iniciales, toda la costra formada. De hecho, podemos señalar que en éstas, el crecimiento de una costra negra y su posterior desprendimiento, es mas rápido que en los litotipos I y II; por ello su grosor nunca supera unos pocos milímetros.

En costras incipientes aparece weddellita, cuyo origen, al igual que en el caso de los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, no parece del todo claro, pudiendo originarse tanto debido a la degradación de tratamientos de protección antiguos como por actividad orgánica (producción de oxalato cálcico por líquenes).

V.2.3. Análisis por SEM-EDX

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido de los diferentes litotipos inalterados (de cantera) y degradados (muestras tomadas del monumento) puso de manifiesto:

Cantera

Tipo I

Presenta una baja porosidad, generalmente de tipo fisural (hecho ya puesto de manifiesto en la análisis por microscopía óptica).

La Lám.V-21, muestra las microfotografías de estos materiales. Es de destacar la presencia de dendritas de pirolusita con óxidos de Fe (identificados por EDX) en la superficie de los planos de laminación.

Tipo II

Las dolomías, observadas con SEM, revelan intercrecimientos de cristales de dolomita, generalmente masiva con elevada microporosidad a nivel intercrystalino. Se observa así mismo un gran número de macroporos.

La Lám. V-21, recoge las microfotografías de esta variedad.

Tipo III

Lo más destacable de este subtipo calcáreo, es la presencia de ~~gran número de~~ cámaras de bioclastos (mayoritariamente globigerinas). El diámetro de las mismas oscila entre 100 y 300 μm . Estas se encuentran perforadas por microporos de un diámetro de 2 μm (aproximadamente). Muchas de ellas, ya en cantera se encuentran sometidas a procesos de fracturación (Lám. V-21).

Abundancia

Catedral de Jaén

En el monumento, dada la gran variedad de formas y productos de alteración, ha sido posible completar con esta técnica los datos obtenidos en secciones precedentes:

Tipo I

En las costras negras desarrolladas sobre esta variedad de calizas, se observa la presencia masiva de yeso, en agregados tabulares, fibroso-radiados y masivos.

Entre estos aparece un gran número y variedad de esférulas de contaminación. El análisis de las mismas mediante SEM con EDX, permitió establecer la siguiente clasificación:

- a) esférulas de contorno irregular, muy porosas, de carbón.
- b) esférulas de superficie lisa, generalmente de Fe, o bien de Al-Si. En casos concretos se componen de metales pesados (Cu, Ni, Zn) y/o de Mg y Ca.

Además, invariablemente, en las costras se encuentran grandes proporciones de filosilicatos (micas y arcillas), junto con cuarzo, de hábito xenomorfo y subredondeado.

Se observan también cristales euhédricos (romboedros) de calcita con tamaño $<$ de 20 μm , y de dolomita, con tamaños que oscilan entre 5 y 20 μm , nunca en agregados.

La calcita (y dolomita) precipitan siempre en las zonas externas de las costras, donde el acúmulo de contaminación, filosilicatos y materia orgánica (bacterias y hongos) es mayor. Lám. V-22.

Tipo II


Se observan cristales de dolomita con caras corroídas (con steps de disolución) y gran aumento de la porosidad intercrystalina. Aparece, así mismo, en zonas muy alteradas calcita euhédrica de pequeño tamaño (2 - 20 μm) probablemente fruto de una precipitación secundaria.

En costras negras se detectan las mismas fases que en el caso de las costras desarrolladas sobre las calizas micríticas, con la única diferencia de presentar dos tipos de dolomita, siendo esta la fase mayoritaria.

El primer tipo de dolomita, mas abundante, se caracteriza por presentar cristales subhédricos, de gran tamaño (50 a 100 μm), similares a los observados en el sustrato. El segundo tipo de dolomita, muy minoritario, son cristales euhédricos de menor tamaño (5 a 10 μm). Estos últimos serian de neoformación, por precipitación en la costra de dolomita a partir de soluciones muy ricas en Mg (proceso similar al observado en las costras del tipo I). Siempre la dolomita neoformada aparece asociada a calcita (también de neoformación) y a yeso. Como fases minoritarias (asociadas a los carbonatos y al yeso) aparecen las mismas partículas de contaminación ya descritas anteriormente, junto con filosilicatos y materia orgánica. Lám. V-23.

Tipo III

En costras incipientes, se observa la rotura de las cámaras de los bioclastos que mayoritariamente componen esta variedad litológica. Así mismo se detectan zonas de precipitación masiva de yeso, el cual suele asociarse a esferulas de contaminación de diversa composición y morfología. También se detecta la ~~masa~~ formación de ~~calcita~~ *calcita secundaria* *aparece los guedros de los Bioclastos.*

En costras más desarrolladas, existen grandes acúmulos de materia orgánica (hifas de hongos, bacterias, polen, etc.) junto a agregados de cristales de yeso de grandes dimensiones (> 100 μm). Como fases minoritarias se detecta la presencia de arcillas y cuarzo, junto a partículas de carbón y metálicas (similares a las existentes en las costras de las otras dos variedades litológicas). Lám. V-24. 

V.2.4. Formación de Dolomita en costras de alteración

En la Tabla V-7 (microscopía óptica) se señala la presencia de calcita y dolomita como fases neoformadas en costras de alteración desarrolladas sobre los tipos I y II. Esto se ve confirmado en el análisis por DRX, siendo observadas ambas fases por medio del SEM. La precipitación de calcita en este tipo de condiciones no presenta ningún tipo de restricción, ya que es bastante común en condiciones supergénicas. De hecho, la precipitación de calcita secundaria en costras de alteración, tanto negras, como en las denominadas por Del Monte et al (1880) "blancas", es un fenómeno muy extendido. El arrastre de iones CO_3^{2-} , junto con Ca^+ , fruto de la disolución de calcita (y/o dolomita) del sustrato lapídeo, provoca la posterior precipitación de calcita secundaria por evaporación en superficie de las soluciones que contenían estos iones, y que se sobresaturarían con respecto al CaCO_3 .

En el caso del $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, el problema es completamente diferente, ya que la dolomita no suele precipitar en condiciones ambientales. De hecho todavía no se ha conseguido precipitar dolomita en laboratorio a presión atmosférica y temperaturas inferiores de 60°C (Graf & Goldmith, 1956; Siegel, 1961; Lippman, 1973). Esto puede parecer incongruente dada la gran abundancia de dolomias en el registro geológico, pero hay que señalar que este es discontinuo, siendo muy escasa su formación en épocas recientes (Given & Wilkinson, 1987; Zenher, 1989). Estos son los dos motivos fundamentales para que en la actualidad se hable del llamado "*Problema de la dolomita*" (McKenzie, 1991)

En ambientes naturales, sólo se describe la formación reciente de dolomita en casos muy concretos (ver Tabla V-10), generalmente en condiciones perimarinas o en lagos salados.

Tabla V-10

AMBIENTES ACTUALES DE FORMACION		
<u>Marinos</u>	<u>Continetales</u>	<u>Ejemplos</u>
Costeros Costero-evaporíticos Arrecifes		Israel Golfo Pérsico Bahamas
	Lagos Cuevas	Coorong Lakes Carlsbad Caverns
	Edificios Históricos	Del Monte & Sabbioni (1980) Canner & Selley (1984)

Se ha descrito la formación de dolomita en materiales pétreos ornamentales situados durante siglos frente a fenómenos de alteración. Del Monte & Sabbioni (1980) encontraron dolomita neoformada sobre un mármol (calcítico).

En la actualidad existen diferentes modelos que tratan de explicar la formación de dolomías recientes en ambientes naturales (Tabla V-11):

Tabla V-11

MODELOS GENETICOS ACTUALES	
Modelo	Autores
Sabka Model	Wells (1962) Curtis et al., (1963) Kinsman (1969)
Mixing-Zone Model	Shinn et al. (1965) Badiozamani (1973) Folk and Land (1975)
Modelo de Baker y Kastner	Baker and Kastner (1980) Kastner (1984)

a) Un primer modelo, aplicado a dolomías formadas en ambientes de alta concentración iónica (evaporíticos) es el llamado "Modelo de Sabkha", definido por Wells (1962), y posteriormente utilizado por Curtis et al. (1963) así como por Kinsman (1969) para explicar la formación de dolomita en áreas restringidas del Golfo Pérsico, asociada a formaciones evaporíticas (con yeso y anhidrita).

b) Un segundo modelo, es el definido por Shinn et al. (1965) y posteriormente denominado por Badiozamani (1973) como "Mixing-Zone Model". Este modelo propone la mezcla de aguas meteóricas con aguas muy salinas, como solución a partir de la cual precipitaría dolomita. Una variante del mismo es la propuesta por Folk & Land (1972, 1975), con el llamado "Squizohaline-Model", cuya única diferencia con el anterior radica en la existencia de mezcla de soluciones de muy baja concentración iónica, como soluciones a partir de las que precipitaría dolomita. Se aplica a dolomitas formadas en ambientes arrecifales.

c) Por último, Baker & Kastner (1980) y Kastner (1984), propusieron un modelo que explicaría la escasa abundancia de dolomita reciente, precipitada a partir de agua de mar, por el incremento en la misma, a lo largo del tiempo geológico, de la concentración de iones SO_4^{2-} , los cuales inhibirían su precipitación.

La Fig V-10, muestra la situación esquemática y composición de las costras negras desarrolladas sobre los materiales del tipo I (calizo micrítico) de la Catedral de Jaén. Como se puede apreciar, este tipo de costras compuestas mayoritariamente de yeso, con proporciones menores de calcita, dolomita, cuarzo, y minerales de la arcilla, se desarrollan en zonas protegidas de la Catedral, donde es fácil el depósito de partículas atmosféricas de contaminación (Flying-ashes), que actuarán directamente en la alteración de estos materiales calcareos (Rodríguez-Navarro & Sebastian, 1993). Es de señalar que la composición de los elementos labrados (cornisas) adyacentes a los paramentos calizos, es básicamente dolomítica.

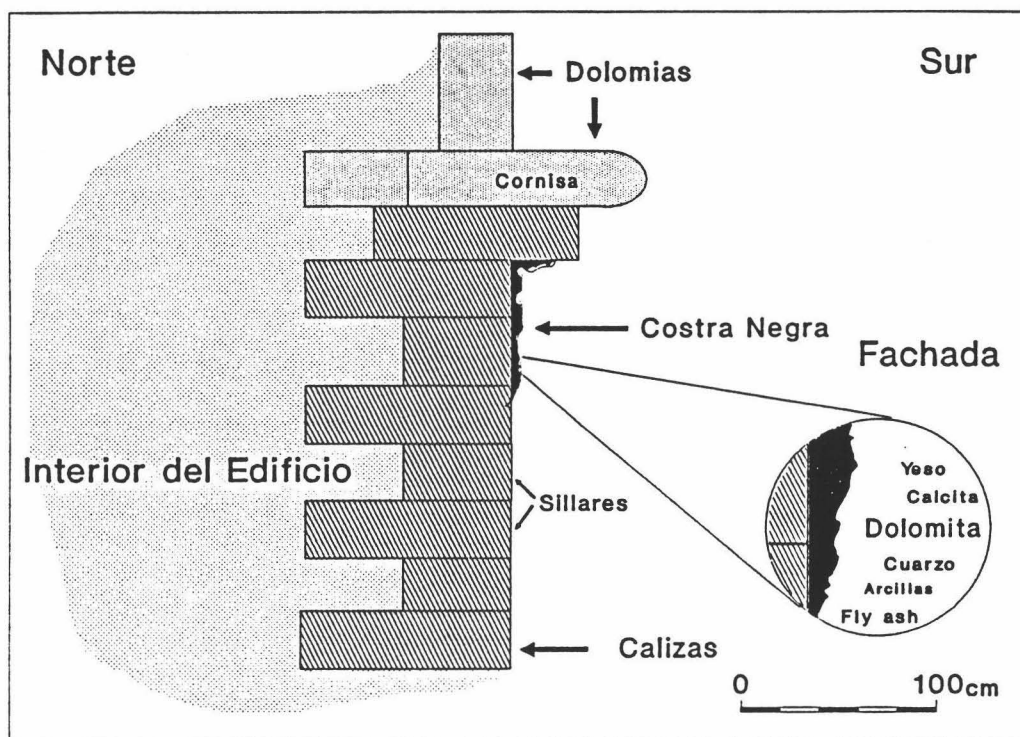


Fig. V-10. Representación esquemática de la situación y composición de una costra negra en la Catedral de Jaén, sobre materiales del Tipo I.

Con anterioridad se han expuesto los resultados del análisis de los materiales tomados de diferentes costras de la Catedral de Jaén, así como de los materiales sobre los que se desarrolla la costra y materiales dolomíticos adyacentes. Estos confirman la presencia de dolomita como fase minoritaria en estas. Además, se realizó el estudio por DRX tanto de la muestra total, como de la muestra lavada de la que se eliminaron los sulfatos, así como de agregados orientados de las muestras a las que previamente se eliminaron los carbonatos.

El estudio por microscopía de luz polarizada puso de manifiesto la textura bandeada de las costras (lo que implicaría el desarrollo de las mismas en diferentes ciclos), y la separación existente entre la zona de precipitación masiva de sulfatos (interior) y la de precipitación de carbonatos (parte externa, con gran aporte de CO_2 y contaminantes).

En segundo lugar, el análisis por DRX, tanto de las muestras de las que se extrajeron los sulfatos por lavado en agua destilada a 80°C (ya que la reflexión d_{002} del yeso enmascaraba la reflexión d_{104} de la dolomita), puso de manifiesto la existencia de dolomita en las costras junto con calcita y cuarzo.

En algunos casos se determinó la presencia de una fase dolomítica rica en Ca, que según Graf & Goldmith (1956) fue definida como *Protodolomita* (esto es, precursor de la dolomita). Alderman & von der Borch (1963) y Gaines (1977), sugirieron que la protodolomita, por rápida recristalización produciría dolomita estequiométrica (Fig. V-11).

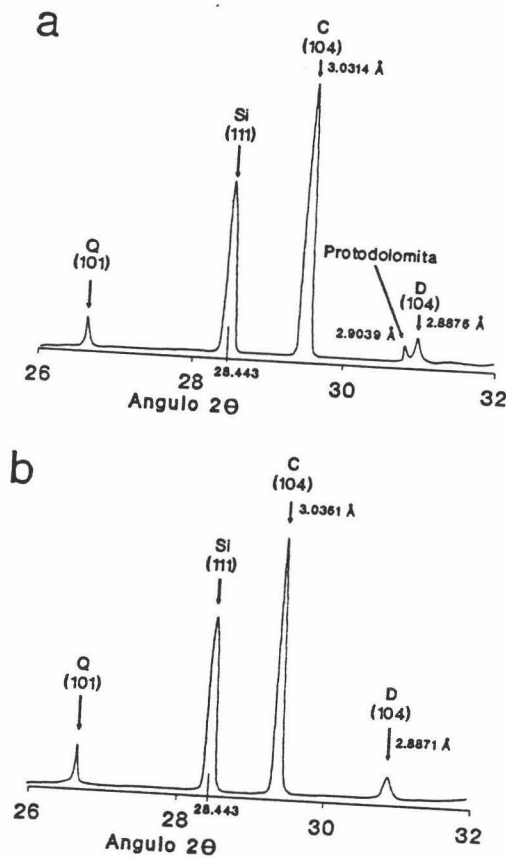


Fig. V-11. Resultados del análisis por DRX de las muestras de costra de las que se eliminaron los sulfatos: costra con protodolomita (A) y sin esta (B). Como patrón se utilizó la reflexión d_{111} del Si metálico.

La Fig. V-12 muestra los resultados del análisis detallado de la composición de la calcita y dolomita de las costras así como de la calcita de las calizas sobre las que éstas se desarrollan y de la dolomita de las dolomías adyacentes, según la metodología desarrollada por Goldsmith & Graf (1958) y Goldsmith et al. (1961). Este pone de manifiesto la diferente composición de la calcita de las costras respecto al sustrato calizo-micrítico (Fig. V-12A). Del mismo modo, la composición de la dolomita de las costras, es diferente de la dolomita de las dolomías adyacentes (Fig. V-12B), lo mismo se aprecia en el caso de la calcita. Esto descarta el arrastre mecánico de la dolomita desde las dolomías a las costras, al igual que el de la calcita.

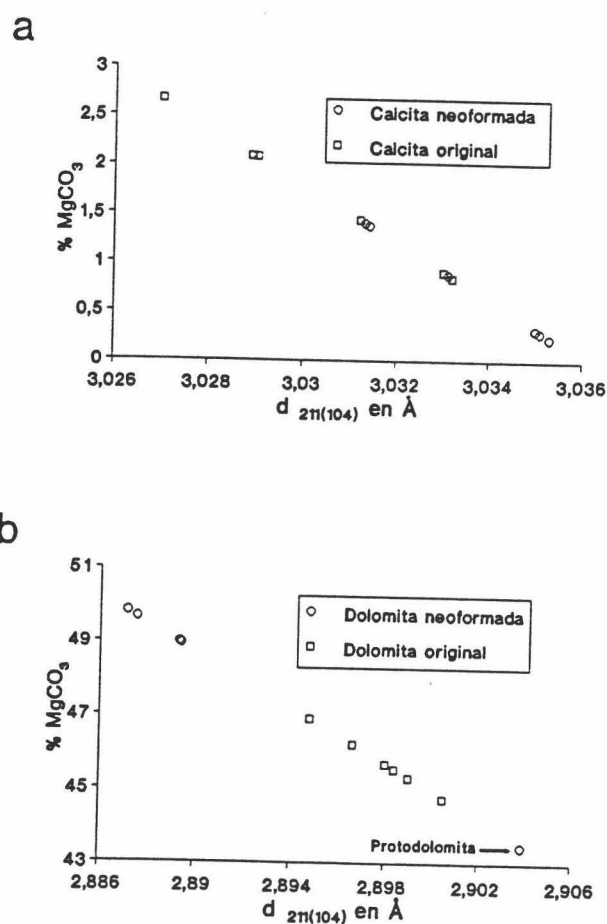


Fig. V-12. Composición determinada por los datos de DRX de: a) calcita (costras y sustrato) y b) dolomita (de las costras y las dolomías adyacentes).

El análisis por SEM de las costras muestra la existencia de romboedros de dolomita con hábito idiomorfo; serían las llamadas dolomitas "límpidas" o "hialinas" definidas por Folk & Land (1972, 1975), Magaritz et al. (1980) y Gao et al. (1990). Por el contrario, en las dolomías adyacentes la dolomita no presenta este tipo de hábito (Fig. V-13). Así mismo la dolomita en las costras, aparece asociada a un sustrato orgánico (en parte mineralizado como yeso) o asociada a un sustrato silicatado identificado por EDX y DRX, como minerales de la arcilla.

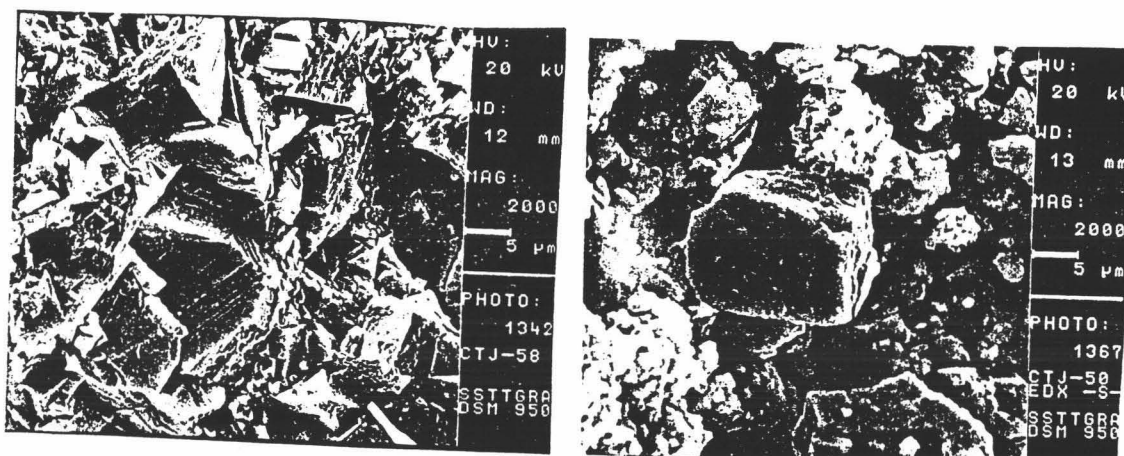


Fig. V-13. Microfotografías de SEM: a) dolomita de las dolomías del tipo II; b) dolomita precipitada en costras de alteración (negras) sobre calizas micríticas.

Por otra parte, en las costras de alteración se observa la presencia de partículas de contaminación atmosférica, tanto metálicas, ricas en Fe, Mg, con trazas de Si y Al, como carbonosas. Estos dos tipos de partículas atmosféricas, juegan un papel primordial en la oxidación catalítica del SO_2 atmosférico para formar SO_3 que, por hidrólisis, dará lugar a H_2SO_4 (Cheng et al., 1887, Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1994), que es el responsable del ataque al sustrato calizo y de la formación de yeso, así como de la puesta en solución de los carbonatos: calcita en la caliza micrítica y dolomita en las dolomías.

La Tabla V-12, de forma resumida expone los resultados del análisis por estas técnicas:

Tabla V-12

RESULTADOS

- * **Presencia de dolomita en las costras y ausencia en el sustrato calizo**
 - * **Composición química de la dolomita de las costras diferente a la de las dolomias adyacentes**
 - * **Separación, en las costras negras, entre la zona de precipitación de sulfatos y de carbonatos**
 - * **Diferente hábito de la dolomita en las costras respecto a la de las dolomias adyacentes**
 - * **Existencia de protodolomita en las costras negras**
 - * **Asociación sistemática en las costras de dolomita con arcillas, materia orgánica y partículas contaminantes**
-

A la vista de estos resultados y teniendo en cuenta que la precipitación de dolomita se ve favorecida o inhibida por los factores de la Tabla V-13, podemos establecer las siguientes conclusiones e hipótesis genética relativas a la formación de la dolomita en el seno de las costras negras, desarrolladas en los materiales calizo micríticos de la Catedral de Jaén:

Tabla V-13

FACTORES QUE CONTROLAN LA PRECIPITACION DE DOLOMITA	
Favorecen	Inhiben
Elevada concentración iónica	pH muy bajo
Existencia de materia orgánica	Elevada concentración de sulfatos (según modelo de Baker y Kastner)
Presencia de arcillas	Relación Mg/Ca muy baja
Elevada concentración de CO ₂	

En primer lugar todos los datos analíticos descartan el arrastre mecánico de la dolomita desde las dolomías adyacentes hasta las costras, dada la gran diferencia tanto composicional como textural entre ambas. La inexistencia de dolomita en el sustrato calizo, sobre el que se desarrolla esta costra, evita este problema. Por tanto, es necesario pensar que la dolomita se ha neoforado en la costra.

La hipótesis más favorable para su precipitación, teniendo en cuenta los factores que la ayudan o inhiben, tendría en consideración los siguientes aspectos:

- 1.- El origen de Mg para poder formar la dolomita, provendría tanto de la disolución de las dolomías adyacentes (previamente atacadas por soluciones ácidas), como por el aporte de partículas contaminantes metálicas ricas en Mg.
- 2.- Las condiciones de alta concentración de Mg respecto a Ca, necesarias para la precipitación de dolomita, se obtendrían previa precipitación en el interior de la costra de yeso, el cual retiraría Ca de la solución restante, en la que aumentaría el pH (dada la elevada concentración iónica).
- 3.- Una vez alcanzadas las condiciones necesarias de concentración de Mg, con un aporte de CO₂ elevado, tanto por descomposición de materia orgánica (Davies & Fergusson, 1979; Gebelein & Hoffman, 1987; Slaughter & Hill, 1991), como por aporte atmosférico, se produciría la precipitación de un término dolomítico rico en Ca que, por recristalización (Wenk et al., 1993), daría lugar a dolomita estequiométrica con hábito idiomorfo.

4.- La presencia de partículas atmosféricas con alto poder de fijación de SO_2 (Rodríguez-Navarro & Sebastian, en prensa) de origen atmosférico (Pye & Schiavon, 1989), favorecerían el ataque tanto al sustrato calizo como a las dolomías adyacentes, lixiviando iones CO_3^{2-} , Ca^{2+} y Mg^{2+} , que provocarían la formación de yeso en las costras (Ross et al., 1989), y como productos finales los carbonatos (calcita + dolomita)

5.- Otras fases que potenciarían la formación de la dolomita son las arcillas existentes en las costras. Según Kahle (1965) éstas favorecen su precipitación, al mismo tiempo que actuarían como puntos activos en su nucleación.

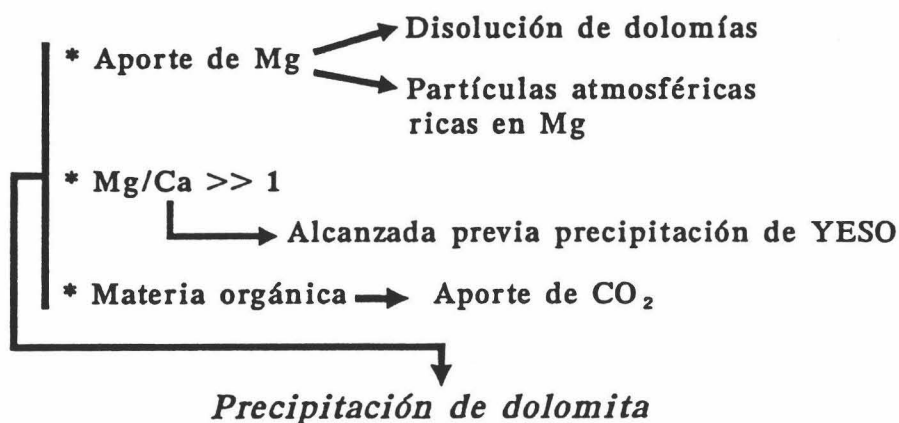
6.- La presencia de sulfatos, en contra de lo postulado por Baker & Kastner (1980), no inhibirían la formación de dolomita. De hecho, las condiciones existentes en una costra son muy similares a las descritas en el modelo de Sabhka (Wells, 1962; McKenzie et al., 1990), donde la dolomita siempre aparece asociada a yeso (y/o anhidrita)

La Tabla V-14 resume la hipótesis genética de la formación de dolomita en condiciones urbanas.

Tabla V-14

CONCLUSIONES E HIPOTESIS GENETICA

* Se descarta la presencia de dolomita en las costras por arrastre mecánico desde las dolomías adyacentes



VI. Composición Química



VI. Composición Química

VI.1. Calcarenitas de la Catedral de Granada

Una vez realizado el muestreo de las biocalcarenitas de este monumento, según *distinta* diferente orientación *geográfica* y altura de cota, diferenciando grados y tipos de alteración, se acometió el muestreo de las diferentes canteras históricas de las que se extrajo el material pétreo y que básicamente corresponden a las de la zona del Cortijo de Santa Pudía (Las Parideras y La Escribana), al *SO* de Granada, para llevar a cabo su caracterización química. ←

Se realizó el análisis de los contenidos en elementos mayoritarios y trazas mediante ICP y FRX, estableciéndose correlaciones entre estos datos y los diversos grados de alteración apreciables, tanto a simple vista como los establecidos en base al análisis por DRX y Microscopía (Cap. V). Esta misma labor se llevó a cabo comparando muestras alteradas e inalteradas (procedentes estas últimas de las canteras). Las Tablas VI-1 y VI-2 muestran los valores de concentración de elementos mayoritarios y trazas respectivamente. ←

Mediante el estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, con analizador EDX), se pudo determinar que las costras negras observadas en el monumento contienen diferentes tipos de yeso, presentándose como cristales en empalizada o pequeñas "*rosas del desierto*" en proporciones variables. Del mismo modo, se ha observado que parte del cemento que tapiza los poros de estas calcarenitas, es de neoformación. Este hecho, como se expondrá más adelante, es un indicio claro de la importancia que han desempeñado en la degradación de este tipo de rocas, los procesos de disolución y posterior precipitación de carbonatos. La presencia de sulfatos en cantidades importantes, ha propiciado que los análisis de zonas de extrema alteración presenten valores "de cierre" menores del 98 %, ya que no se ha cuantificado el SO_2 .

En la mayoría de las muestras, debido a que se componen casi exclusivamente de calcita, los valores de Ca^{2+} *CaO* son lógicamente elevados, variando entre 27.5 % y 53.9 %. Por ello no se tuvieron en cuenta al comparar los diferentes elementos entre las muestras de roca fresca (de cantera) y las de materiales más o menos alterados del monumento, aunque sí se tuvieron en consideración en posteriores correlaciones con determinados elementos traza.

Composición Química

Tabla VI-1. Contenido en Elementos Mayoritarios (en %) - Calcarenita

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC	Total
CP-1	2.93	0.23	53.6	0.47	0.06	0.05	0.22	0.01	0.02	0.04	42.7	100.3
Escr-1	1.20	0.24	54.9	0.39	0.05	0.06	0.14	0.03	0.01	0.05	43.1	100.2
Escr-3	2.83	0.64	52.8	0.30	0.05	0.09	0.14	0.02	0.02	0.09	43.1	100.1
Escr-6	1.93	0.43	53.8	0.38	0.03	0.07	0.18	0.02	0.02	0.08	43.2	100.2
Escr-8	2.05	0.43	54.6	0.34	0.06	0.08	0.20	0.03	0.01	0.07	42.6	100.5
Escr-9	2.38	0.34	54.1	0.44	0.02	0.07	0.49	0.07	0.01	0.10	42.5	100.6
Sp-3	2.03	0.42	53.3	0.39	—	0.05	0.38	—	0.01	0.08	42.8	99.5
Sp-4	2.07	0.34	53.7	0.45	—	0.05	0.20	—	0.01	0.12	42.9	99.9
Escr-15	1.79	0.35	54.8	0.46	0.08	0.06	0.27	0.04	0.01	0.07	41.8	99.8
Escr-16	0.49	0.79	54.8	0.99	0.07	0.11	0.38	0.01	0.03	0.07	40.6	97.7
Ctgr-2	3.13	0.61	53.1	0.53	0.11	0.09	0.40	0.02	0.02	0.07	40.3	98.7
Ctgr-6	4.37	0.97	51.7	0.55	0.05	0.17	0.49	0.01	0.04	0.10	41.6	100.1
Ctgr-7	1.51	0.28	54.7	0.40	0.03	0.05	0.19	0.01	0.01	0.08	43.0	100.3
Ctgr-15	6.08	0.43	52.0	0.45	0.10	0.08	0.36	0.01	0.01	0.08	32.7	99.2
Ctgr-16	2.11	0.56	53.9	0.48	0.12	0.09	0.17	0.01	0.02	0.06	41.1	98.7
Ctgr-17	5.74	0.98	51.7	0.60	0.13	0.16	0.39	0.01	0.03	0.12	39.8	99.7
Ctgr-19	3.48	0.83	53.1	0.64	0.16	0.12	0.35	0.01	0.03	0.07	40.5	99.4
Ctgr-20	4.18	1.01	41.6	0.63	0.15	0.14	0.44	0.01	0.04	0.08	35.2	83.6
Ctgr-21	5.04	1.08	37.4	1.04	0.09	0.20	0.46	0.01	0.04	0.08	32.6	78.2
Ctgr-24	1.41	0.31	49.4	0.44	0.09	0.06	0.21	0.01	0.01	0.18	38.7	90.9
Ctgr-25	2.17	0.52	54.1	0.47	0.07	0.07	0.18	0.01	0.02	0.10	41.9	99.5
Ctgr-35	7.09	1.87	27.5	1.38	0.25	0.33	0.66	0.01	0.08	0.12	26.4	65.9
Ctgr-pa	0.77	0.21	55.4	0.43	0.07	0.05	0.03	0.01	0.01	0.07	41.9	99.5
Cat-71	3.97	0.76	50.0	0.46	0.10	0.12	0.43	—	0.08	3.28	37.9	99.0
Cat-72	1.22	0.30	53.2	0.47	—	0.05	0.69	—	0.01	0.07	43.8	99.8
Cat-83	3.81	0.63	49.4	0.63	0.12	0.14	0.40	—	0.02	0.24	41.5	96.9
Cat-86	2.27	0.52	52.3	0.42	—	0.06	0.33	—	0.01	0.22	42.2	98.7
Cat-87	2.52	0.43	41.5	0.36	0.68	3.98	0.22	—	0.01	0.75	37.3	87.8
Cat-92	2.60	0.50	47.1	0.39	0.08	0.14	0.28	—	0.01	1.96	39.5	92.6
Pp-9	3.61	0.74	51.4	0.42	0.08	0.08	0.43	0.04	0.001	0.15	40.8	97.8

Composición Química

Tabla VI-2. Contenido en Elementos Traza - Calcarenita

Muestra	Au	B	Sc	V	Cr	Sr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Ba
Cp-1	<5	21	0.2	9	4	169	7	11	8.0	29.0	8	10
Escr-1	<5	15	0.3	13	9	299	2	8	9.0	20.8	4	19
Escr-3	5	17	0.9	13	13	197	2	10	12.7	15.5	4	10
Escr-6	<5	29	0.7	14	15	318	2	9	4.2	15.8	4	27
Escr-8	<5	11	0.6	14	13	223	2	8	4.3	27.9	5	10
Escr-9	<5	22	0.6	17	17	358	1	9	4.9	24.3	8	10
Sp-3	<5	10	0.7	14	10	322	1	5	12.4	18.1	<2	13
Sp-4	<5	10	0.7	8	9	359	1	6	7.2	17.2	<2	20
Escr-15	5	10	0.6	12	10	457	3	7	3.4	60.6	2	32
Escr-16	5	32	0.6	23	11	452	3	8	4.3	46.0	2	36
Ctgr-2	12	14	0.7	13	9	363	2	7	8.4	14.0	2	25
Ctgr-6	15	26	1.3	22	15	409	2	32	7.4	24.4	4	16
Ctgr-7	6	12	0.5	14	10	401	1	4	18.9	32.0	35	10
Ctgr-15	8	10	0.6	14	13	357	2	10	9.6	18.6	26	32
Ctgr-16	7	10	0.7	16	16	445	2	7	7.5	12.8	14	10
Ctgr-17	10	11	1.3	15	15	379	2	8	4.6	40.4	2	30
Ctgr-19	20	10	1.0	18	18	523	3	8	6.0	22.8	14	25
Ctgr-20	12	18	1.2	18	17	702	2	10	7.3	30.8	18	33
Ctgr-21	82	16	1.1	17	18	940	2	11	10.5	40.8	29	80
Ctgr-24	12	10	0.5	10	10	601	2	11	8.1	16.1	2	34
Ctgr-25	13	10	0.7	10	10	372	2	3	5.7	27.7	7	17
Ctgr-35	150	23	1.7	22	22	1730	4	10	27.7	70.0	130	94
Ctgr-pa	5	10	0.3	10	10	179	3	8	4.8	5.7	2	10
Cat-71	31	22	1.0	21	8	454	1	8	1590	147	144	63
Cat-72	19	10	0.4	16	3	164	4	15	17.3	23.1	10	26
Cat-83	25	20	0.8	12	12	447	1	6	16.6	39.8	10	10
Cat-86	22	10	0.7	17	10	334	1	11	27.2	31.0	10	10
Cat-87	28	17	0.6	8	9	436	1	3	63.2	50.3	6	31
Cat-92	11	15	0.7	11	7	474	1	11	2710	147	221	14
Pp-9	29	15	1.2	14	15	382	3	6	12.2	54.8	37	10

Todas las concentraciones en ppm, excepto en el caso del Au, en ppb. Muestras con siglas: Cp- , Escr- , y Sp- son de las Canteras de Santa Pudía. Muestras Ctgr- , provienen de la Fachada Este, y cubiertas (paramentos, crestería y pináculos). Muestras con las siglas Cat- , provienen de la Torre. La muestra Ctgr-Pa, es de una estatua de la portada principal (Fachada Oeste). La muestra Pp-9, es de la Portada del Perdón (Fachada Norte)

En la Fig. VI-1, se observan las variaciones en la concentración de elementos traza, entre diferentes tipos de muestras del monumento y de las canteras.

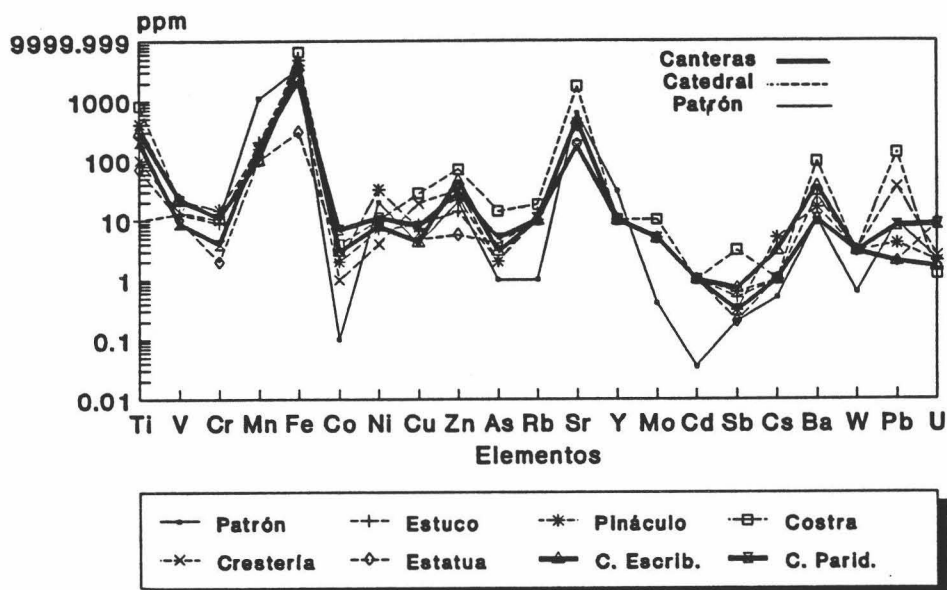


Fig. VI-1. Distribución de elementos traza en canteras: "Escribana y "Las Parideras", y Catedral de Granada. Se han tomado como patrón los datos de Turekian (1961), para una caliza promedio.

Se aprecia una importante variación en la concentración de Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba y Pb, entre las muestras de cantera y las del monumento. Incluso, en las muestras pertenecientes a la Catedral, estas anomalías son más acusadas en aquellas zonas que presentan un mayor grado de deterioro: v.g. las costras y pináculos.

Esta comparación preliminar, permite apreciar qué elementos traza están más directamente afectados por los procesos de alteración, y que por tanto pueden servir para elaborar una serie de correlaciones que han permitido establecer y, en cierta medida cuantificar, el tipo y grado de alteración de tipo químico que han sufrido determinados elemento arquitectónicos.

VI.1.1. Variación en la concentración de Sr^{2+}

Fuente del punto

Diversos trabajos sobre disolución y precipitación de carbonatos (especialmente aragonito, calcita-Mg y calcita) han tratado el problema de la distribución de este elemento. Así, Flugel & Wedepohl (1967), Harris & Matthews (1968) y Kinsman (1969), sugieren que los valores habituales de [Sr] en sedimentos y rocas carbonatadas varían entre 200 y 700 ppm, aunque en teoría los valores pudieran ser más elevados, ya que por diagénesis suele perderse este elemento.

Hay que señalar que su coeficiente de distribución en calcita, definido según la fórmula (1), varía debido a la temperatura, tasa de precipitación y [Ca] (Katz et al. 1972), aunque en condiciones normales (1 atmósfera de presión y 25° C.) adquiere valores entre 0.08 y 0.14 (Holland, 1966; Holland et al., 1984).

$$(1) \quad [Sr]/[Ca]_s = K([Sr]/[Ca])_{aq}$$

s = sólido (calcita)
aq = líquido
K = Coeficiente de Distribución

Al disolver un cristal de calcita con una determinada cantidad de Sr^{2+} , en la solución producida, la concentración del mismo será unas 10 veces mayor. Del mismo modo en una situación inversa, al precipitar calcita a partir de una solución con una concentración determinada de Sr^{2+} , en el producto final la concentración de este elemento se verá disminuida unas 10 veces.

Según se aprecia en la Tabla VI-2, la concentración de Sr^{2+} respecto al Ca^{2+} , aumenta de forma espectacular en aquellas muestras que están más alteradas, si se comparan estos valores con los de materiales inalterado, o sea, de cantera.

Del mismo modo, es posible comparar los valores de [Sr]/[Ca] respecto [Ba]/[Ca], debido a que el Ba tiene un comportamiento similar al Sr, ya que su coeficiente de distribución para la calcita es < 1 , según Veizer (1983). Incluso se ha observado (Pignitore & Eastman, 1986) que hace disminuir el $K^{Sr}_{calcita}$ hasta valores de 0.06. Si representamos los datos de variación de Sr y Ba, se comprueba la aseveración anteriormente expuesta (Fig. VI-2), ya que hay una relación lineal positiva entre las razones en la concentración de estos dos elementos y, además, paralelamente al incremento del grado de alteración.

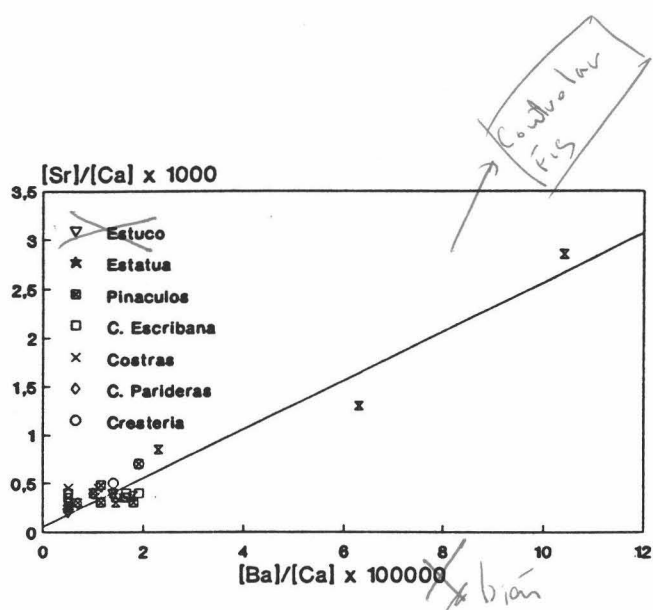


Fig. VI-2. Variación de las razones $[Sr]/[Ca]$ vs. $[Ba]/[Ca]$ entre muestras de calcarenita de las canteras y del monumento. N° de muestras = 27; Coef. Correlación = 0.92

Teniendo en cuenta el conjunto de datos y planteamientos hasta ahora expuestos, podemos resumir que:

a) los valores de Sr^{2+} de las muestras analizadas crecen paralelamente a su grado de alteración, tanto en valor absoluto (llegándose en algunas costras a 1730 ppm) como en valores relativos expresados según la relación $[Sr]/[Ca]$.

b) en sistemas abiertos, los procesos de disolución y reprecipitación de calcita implican una pérdida de Sr^{2+} debido a su $K^{Sr}_{calcita}$. Lo mismo ocurre con el Ba^{2+} .

c) en sistemas cerrados, el proceso es inverso al descrito en el apartado anterior: aumenta la concentración de estos dos elementos.

d) existe una clara correlación entre grado de alteración e incremento en los valores de $[Sr]$ y $[Ba]$, respecto al $[Ca]$.

e) hay importantes procesos de disolución de calcita, ya que se aprecia en todas las muestras alteradas recogidas en el monumento, una acusada pérdida de cemento intergranular (especialmente el de 2ª generación de tipo esparita), con una posterior precipitación (poco

Composición Química

significativa en volumen), de cemento tipo menisco (indicador de un proceso de alteración meteórica).

Por tanto, si suponemos un sistema abierto, con importante disolución de calcita por agua meteórica, facilitada por el alto grado de porosidad abierta que este tipo de materiales posee debido a su origen (poco diagenetizados y escasamente cementados), los valores de [Sr] deberían disminuir respecto a los de cantera. Por el contrario todos los datos analíticos nos confirman lo contrario.

Sin embargo, si consideramos un sistema cerrado, al producirse diversos episodios de disolución de calcita, se generaría un incremento de la concentración de estos dos elementos alcalinotérreos. Por otro lado, el Ca^{2+} es un elemento muy móvil por lo que al disolverse la calcita, existiría un arrastre preferencial del mismo (algo bastante probable ya que en muchas costras de alteración aparece $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que a bajas temperaturas se disuelve fácilmente, perdiéndose el calcio y no los otros elementos).

Por lo tanto, podemos concluir señalando que tanto para el Ba como el Sr, a pesar de tener un coeficiente de distribución < 1 , al producirse diferentes etapas de disolución de calcita, con posteriores precipitaciones minoritarias de esta misma fase, incluso para un sistema parcialmente abierto, el importante lavado de Ca hace que se incremente la concentración de Sr y de Ba, de forma paralela al incremento del grado de alteración. La medida de las concentraciones de éstos dos elementos, además de permitirnos determinar los procesos que han intervenido en la alteración de estos materiales, nos permite obtener el grado que la misma ha alcanzado (posibilita la cuantificación del grado de disolución y pérdida de Ca, que ha tenido una calcarenita alterada).

VI.1.2. Variación en la concentración de elementos de la serie de Transición

Elementos como Cu, Pb, Zn, Ni, etc, se encuentran en mayores proporciones en las muestras recogidas en el edificio que en las correspondientes a las canteras (ver Tabla VII-2).

Los elementos de transición tienen un comportamiento diferente al de los alcalinotérreos, en parte debido a que su coeficiente de distribución respecto a la calcita, adquiere valores por encima de la unidad (Veizer 1983). Por esta razón se enriquecen en la calcita respecto a la solución a partir de la cual precipita.

Otra causa bastante probable de este importante enriquecimiento en metales de la serie de transición (especialmente en el caso del Pb), es la contaminación atmosférica, ya que al quemarse determinados combustibles fósiles, se forman compuestos organo-metálicos que pueden depositarse especialmente en las zonas más resguardadas de este monumento (situado en el centro del casco urbano granadino).

En la Fig. VI-3 observamos que en el caso del Pb, el enriquecimiento respecto a los contenidos originales de cantera, llega incluso hasta el 2500%.

En algunos casos, como la zona de la crestería que bordea la zona externa de la cúpula, aparecen concentraciones anómalas de Cu y Pb que, además de los orígenes antes señalados, podrían proceder de diferentes elementos ornamentales de bronce que en la actualidad no están presentes, aunque este supuesto está por confirmar.

En el caso de una muestra tomada bajo una de las Campanas del interior se observó que poseía un nivel de Cu de 2000 ppm. Este hecho curioso, es bastante significativo. Si consideramos que las Campanas (de bronce) son labradas para el agua de algún ornamento Cu, el cual participa y se fija en la Sup. de la Catedral como oxidatos y sulfatos (Según Reberthel et al., 1991) idem

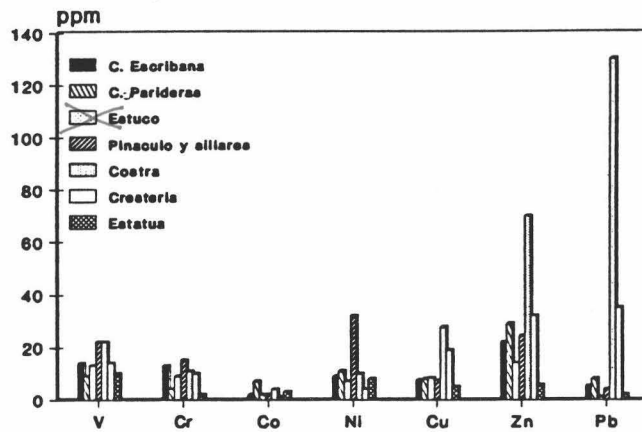


Fig. VI-3. Concentración de elementos calcófilos así como Co y Ni, tanto en muestras de las canteras de la Escribana y Las Parideras, como en diferentes elementos de la Catedral de Granada.

Un aspecto a destacar es el proceso de oxidación de diferentes gases contaminantes como SO_2 , que puede ser catalizada por la presencia de V, Pb, Mn, y Cu, formándose H_2SO_4 (Buffalini, 1971; Cheng et al., 1987; Rodriguez-Navarro & Sebastian, 1994), el cual puede atacar a la calcita y formar yeso (presente en cantidades importantes en las costras de alteración). Por el contrario, se ha observado (Erga & Terjesen, 1956), que la presencia anómala de concentraciones de Cu puede dificultar la disolución de la calcita (aunque parece probable que la influencia del proceso antes descrito sería mínima en los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada).

Composición Química

Por tanto, se puede señalar ^{de} que según los resultados del análisis químico de diferentes elementos (especialmente en los traza) de los materiales calcareníticos de cantera y de la Catedral de Granada, es posible exponer las siguientes conclusiones: Negrita.

a) la variación del contenido en Sr de las calcarenitas se incrementa progresivamente, entre las muestras de cantera y las más alteradas del monumento.

b) la distribución de Sr y Ba respecto al Ca, presenta una correlación positiva, en relación con el grado de alteración.

c) diferentes elementos de la serie de transición experimentan un incremento llamativo en sus concentraciones respecto a los valores que se han determinado en cantera.

La hipótesis más probable para explicar toda esta serie de hechos, unido a la presencia (en algunos casos muy importante en volumen) de yeso en diferentes costras de alteración, consistiría en una serie de procesos repetitivos de disolución-precipitación de calcita, comportándose el sistema (en el monumento) como abierto para el Ca^{2+} , ya que éste es lixiviado, o incorporado al yeso que se forma a partir de SO_2 (contaminación atmosférica), el cual es oxidado catalíticamente en presencia de metales como Cu, Fe, V y Pb. Esto provoca una concentración relativamente elevada de alcalinotérreos (excepto Ca), acompañada de un espectacular enriquecimiento de elementos de la serie de transición, en las zonas más alteradas del monumento.

Esta hipótesis explicaría, además, la pérdida tan importante de cemento intergranular que presentan las muestras del monumento respecto de las de cantera. Por otra parte, la aparición de cementos de tipo menisco, sólo en las muestras alteradas, confirma la hipótesis de una importante disolución de calcita por efecto del agua meteórica, seguida de una minoritaria precipitación de cemento calcítico secundario, de tipo vadoso.

En relación a las fuertes anomalías detectadas en la concentración de plomo, es de destacar que una proporción no despreciable del mismo puede tener su origen en la fijación en determinadas partes de la Catedral de compuestos organo-metálicos y partículas de contaminación, producto del uso de combustibles fósiles (gasolina). Los análisis de las emisiones de combustibles derivados del petróleo confirman el origen de estos elementos (Del Monte et al., 1984; Cheng et al., 1987; Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1994).

La Tabla VI-3, muestra los análisis de elementos de la serie de transición de las emisiones sólidas recogidas tanto de motores de gasolina como diesel. En ambos casos existe una importante concentración de este tipo de elementos. Además las emisiones procedentes de vehículos de gasolina se encuentran espectacularmente enriquecidas en Pb. Por el contrario las emisiones de vehículos tipo diesel son mayoritarias en Fe, Cr y Ni. Todos estos elementos se encuentran muy concentrados en acumulaciones de polvo y suciedad encontradas en el monumento (Muestras Pp-1 a Pp-9). Del mismo modo aparecen en concentraciones anómalamente elevadas en las costras negras existentes en numerosas zonas de la Catedral.

Composición Química

Tabla VI-3 - Concentración de elementos metálicos

Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
Calcarenita de Cantera	13	9	2	8	4.2	15.8	4	629	154
Costra Inicial	18	17	2	11	7.3	30.8	18	1538	77
Costra Inicial	10	10	2	3	8.1	16.1	2	1188	77
Costra Inicial	14	15	3	6	12.2	54.8	37	1503	310
Costra	17	18	2	11	10.5	40.8	29	1608	77
Costra	22	22	4	8	27.7	70.0	130	2308	77
Costra	36	164	6	91	26.6	82.1	72	4557	481
Polvo - (Pp-1)	53	65	11	31	61.5	124.9	352	11480	225
Polvo - (Pp-7)	56	57	10	18	96.5	191.0	677	11826	463
Polvo - (Pp-9)	77	355	23	179	104.8	286.7	512	18300	410
Emisiones de Gasolina	94	527	2	285	62.3	717.5	85450	24360	126
Emisiones de Diesel	58	419	6	128	1581.0	3128.0	301	68530	156

Todas la concentraciones en ppm

Si comparamos la concentración en elementos tales como Pb, Zn y Cu en muestras con diferente grado de alteración, respecto a su contenido en yeso (Fig. VI-4) observamos que hay una correlación positiva entre ambos valores. A medida que aumenta el tanto por ciento de yeso formada en una costra se ve que el valor de la concentración de estos metales es así mismo mayor. Esto permite corroborar la íntima relación existente entre la formación de yeso a partir del ataque del SO₂ de contaminación y la presencia de estos metales que pueden actuar como catalizadores de este proceso (Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1994).

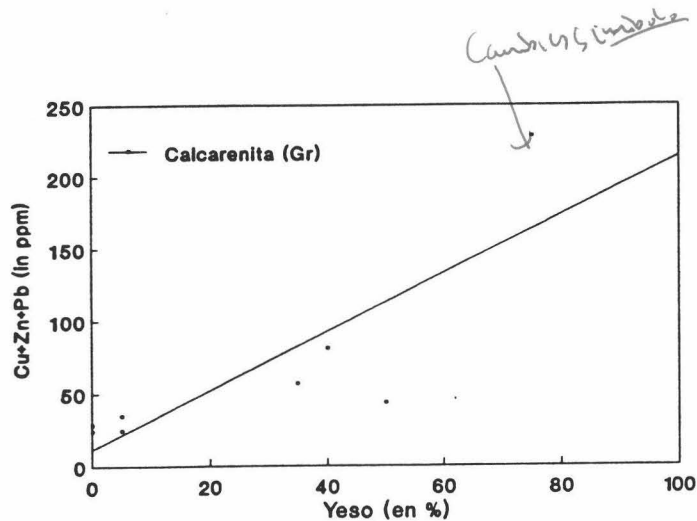


Fig. VI-4. Variación en el contenido de Cu, Zn y Pb respecto a la concentración de yeso en muestras con diferente grado de alteración (Catedral de Granada). N° muestras = 8; r = 0.81

VI.2. Materiales pétreos de la Catedral de Jaén

La metodología analítica fue la misma empleada en el estudio de los materiales de la Catedral de Granada. Los resultados del análisis mediante ICP y FRX de los componentes mayoritarios de cada uno de los tipos mayoritarios utilizados en su construcción así como de sus canteras históricas pueden observarse en las Tablas VI-4, VI-5, y VI-6 (para calizas micríticas, dolomías y calizas biomicríticas respectivamente).

La composición en elementos traza se presenta en las Tablas IV-7, VI-8, y VI-9, respectivamente para materiales del tipo I, del tipo II y tipo III.

Al igual que en el caso de los análisis de elementos mayores de la Catedral de Granada, las muestras con elevado grado de alteración existentes en la Catedral de Jaén, y que por tanto desarrollaron yeso, presentan análisis que no cierran con valores próximos al 100%; ello es debido a la no contabilización del SO₂ al realizar la sumatoria de los porcentajes de cada óxido y la pérdida por calcinación.

Tabla VI-4. Contenido en Elementos Mayoritarios (en %) - Tipo I

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC	Sum
C-1	15,9	1,18	45,1	0,60	0,08	0,14	0,40	.01	.001	0,05	36,2	99,8
Lc-2	11,8	2,45	45,8	0,82	0,11	0,29	0,78	.01	.041	0,06	37,8	100,1
Lc-3	16,3	1,20	44,8	0,46	0,08	0,14	0,53	.01	.014	0,05	36,5	100,2
Cast-4	3,32	0,72	51,6	1,11	0,07	0,12	0,38	.01	.001	0,04	40,8	98,2
Ctj-37	9,56	0,78	38,2	1,29	0,20	0,29	0,30	.01	.001	0,07	33,6	84,5
Ctj-38	8,28	0,49	49,2	0,45	0,07	0,07	0,23	.01	.001	0,07	39,7	98,7
Ctj-50	6,33	0,47	33,3	1,57	0,16	0,24	0,23	.01	.001	0,09	27,9	70,5
Ctj-57	8,60	0,49	48,6	1,76	0,09	0,08	0,17	.01	.001	0,20	39,2	99,3
Ctj-59	16,0	1,63	41,8	2,00	0,11	0,26	0,51	.01	.031	0,10	37,1	99,7
Ctj-64	11,3	0,87	47,9	0,64	0,09	0,11	0,26	.01	.001	0,06	39,0	100,4

PC = pérdida por calcinación

Composición Química

Tabla VI-5. Contenido en Elementos Mayoritarios (en %) - Tipo II

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC	Sum
Duq-2	3,35	0,19	40,5	11,8	0,07	0,03	0,18	.01	.001	0,07	42,9	99,1
Duq-7	0,35	0,05	36,2	18,2	0,08	0,01	0,05	.01	.001	0,03	44,8	99,8
Duq-10	0,98	0,08	48,8	5,54	0,07	0,02	0,07	.01	.001	0,04	43,6	99,1
Cosj-1	3,34	0,57	31,3	6,36	0,11	0,13	0,34	.01	.003	0,21	32,9	75,4
Ctj-2	1,08	0,24	33,3	18,5	0,05	0,04	0,14	.01	.001	0,18	45,7	99,3
Ctj-9	7,61	0,68	42,7	1,92	0,10	0,09	0,28	.01	.001	0,07	34,7	88,3
Ctj-44	4,05	0,85	33,5	7,13	0,12	0,16	0,43	.01	.012	0,13	32,2	78,7
Ctj-51	2,17	0,76	32,0	18,9	0,10	0,14	0,25	.01	.002	0,11	45,0	99,5
Ctj-58	2,02	0,69	34,4	16,3	0,12	0,13	0,29	.01	.001	0,47	43,8	98,2
Ctj-63	1,05	0,34	34,4	18,7	0,08	0,02	0,14	.01	.001	0,17	45,5	100,4

PC = pérdida por calcinación

Tabla VI-6. Contenido en Elementos Mayoritarios (en %) - Tipo III

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC	Sum
Mb-1	4,86	0,57	52,3	0,43	0,10	0,08	0,32	.01	.001	0,14	40,8	99,7
M-3	4,29	0,22	53,5	0,30	0,09	0,05	0,25	.01	.001	0,48	40,8	100,0
Ctj-P5	6,19	0,90	50,6	0,47	0,09	0,16	0,54	.01	.002	0,45	40,0	99,5
Ctj-P6	4,38	0,87	50,9	0,49	0,13	0,14	0,54	.02	.001	0,39	41,5	99,4
Ctj-22	5,65	0,60	49,3	1,03	0,09	0,14	0,42	.01	.001	0,36	41,6	99,3
Ctj-24	4,86	0,50	43,1	0,52	0,09	0,14	0,39	.01	.001	0,25	33,6	83,5
Ctj-26	4,94	0,60	46,7	0,50	0,08	0,17	0,52	.01	.001	0,31	36,8	90,7
Ctj-56	8,02	0,98	48,5	0,73	0,13	0,28	0,86	.01	.007	0,33	39,9	99,8
Ctj-65	5,47	0,57	50,4	1,08	0,09	0,13	0,39	.02	.001	0,21	40,4	98,8
Ctj-66	6,72	0,48	48,2	1,64	0,09	0,13	0,38	.01	.001	0,57	39,9	98,2
Ctj-62	11,1	2,28	39,8	1,65	0,19	0,44	1,20	.01	.072	0,10	35,1	92,6

PC = pérdida por calcinación. La muestra Ctj-62, es una caliza biocálcica alterada, pero de las canteras de Carchalejo

VI.2.1. Variaciones en la concentración de elementos mayoritarios

a) Tipo I: los materiales inalterados de cantera se caracterizan por la presencia de SiO_2 , en proporciones que oscilan en torno al 12 %. En el monumento aquellos materiales con estados incipientes de alteración (Ctj-64), presentan valores muy parecidos. Sin embargo en zonas de costra (zonas de neoformación) este tipo de elementos al igual que el Al, suelen experimentar un descenso en su concentración. Por el contrario en muestras en las que se detecta una importante disolución del material carbonatado, con el paralelo aumento de porosidad, tanto el Si como el Al, se concentran (Ctj-59). En general los cambios son poco acusados.

b) Tipo II: los cambios más drásticos los experimentan las concentraciones de Mg: tanto en muestras de cantera como en muestras poco alteradas del monumento, los valores de Mg suelen ser bastante similares. Por el contrario, en muestras en las que el grado de disolución y neoformación de yeso es muy acusado, el Mg se pierde de forma espectacular. En el caso de costras negras, al formarse yeso el Ca es fijado. También es bastante común la formación de calcita microcristalina secundaria. Por el contrario el Mg es lavado, y su fijación en la red de nuevas fases secundarias es prácticamente imposible. Probablemente sería fácil la precipitación de sulfatos de magnesio, tipo epsomita, pero su detección no ha sido posible, ya que dicha fase presenta una extrema solubilidad, por lo que sería fácilmente arrastrada en caso de formarse. La neoformación de dolomita podría retener el Mg, mas este proceso es prácticamente inexistente. Sólo en casos muy puntuales se ha detectado, y en proporciones insignificantes.

c) Tipo III: este tipo de materiales de elevada porosidad se encuentran sometidos a un continuo arrastre de los elementos más móviles, como es el caso de alcalinos y alcalinotérreos. Estos a medida que progresan los fenómenos de alteración, sufren un arrastre selectivo, provocando el enriquecimiento en las muestras alteradas de Si y Al (elementos poco móviles), si comparamos éstas con las inalteradas de cantera (Ej. 4.5 % de SiO_2 en cantera frente a valores máximos de 8,02 % en el monumento).

VI.2.2. Elementos minoritarios y traza

Los cambios composicionales más notables en las muestras de cada subtipo litológico, a medida que progresan los fenómenos de alteración existentes en el monumento, se han producido en las concentraciones de sus elementos traza (especialmente metálicos).

Las Tablas VI-7, 8 y 9 muestran los resultados de su análisis, para cada tipo litológico empleado en la Catedral de Jaén:

Composición Química

Tabla VI-7. Contenido en Elementos Traza (en ppm) - Tipo I

Muestra	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Sb	Pb	Sr
C-1	24	1,3	19	15	1	5	5,8	13,0	17	2	0,2	2	1420
Lc-2	33	2,3	30	21	1	7	7,0	17,3	20	2	0,2	2	1600
Lc-3	23	1,3	22	16	2	7	6,5	13,0	27	2	0,2	4	1250
Cast-4	28	0,8	11	10	1	4	3,3	5,5	34	3	0,2	3	258
Ctj-37	30	0,9	20	13	2	5	11,7	27,6	10	2	0,5	23	1560
Ctj-38	15	0,6	11	8	1	4	5,1	10,3	15	2	0,2	11	1040
Ctj-50	38	0,5	16	8	2	4	10,6	28,8	19	3	0,7	21	1670
Ctj-57	20	0,6	13	9	1	5	6,1	17,4	21	2	0,2	35	1310
Ctj-59	37	1,6	18	21	1	5	6,8	14,4	28	2	0,3	3	1350
Ctj-64	19	1,2	14	8	1	4	5,5	11,4	10	2	0,2	5	1370

Tabla VI-8. Contenido en Elementos Traza (en ppm) - Tipo II

Muestra	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Sb	Pb	Sr
Duq-2	10	0,4	10	7	1	3	3,5	3,6	17	2	0,2	2	163
Duq-7	15	0,2	10	6	1	3	3,2	3,0	22	2	0,2	2	136
Duq-10	13	0,3	10	5	1	6	4,4	4,3	15	2	0,2	3	77
Cosj-1	20	0,6	13	8	2	11	12,0	23,0	23	3	0,5	4	1350
Ctj-2	15	0,4	20	11	1	4	5,3	17,5	20	2	0,2	2	222
Ctj-9	22	0,8	12	6	1	4	17,1	18,2	22	2	0,4	17	956
Ctj-44	22	1,0	14	12	2	5	11,9	30,3	10	14	0,9	59	7999
Ctj-51	27	0,9	34	16	1	3	2,5	54,0	14	2	0,4	8	224
Ctj-58	34	0,8	18	25	1	6	6,5	10,7	20	2	0,2	8	258
Ctj-63	19	0,9	18	9	1	5	13,1	112,0	16	2	0,2	58	224

Tabla VI-9. Contenido en Elementos Traza (en ppm) - Tipo III

Muestra	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Sb	Pb	Sr
Mb-1	20	1,3	14	9	2	7	7,0	9,4	20	2	0,2	4	458
M-3	112	0,9	14	10	2	5	4,8	7,4	23	2	0,2	2	342
Ctj-P5	25	1,4	15	12	4	11	11,6	23,2	12	2	0,3	5	542
Ctj-P6	26	1,4	16	12	6	13	10,0	18,6	13	2	0,2	4	597
Ctj-22	28	1,0	17	12	2	6	8,4	25,8	10	2	0,2	4	586
Ctj-24	17	0,9	11	9	3	6	10,0	23,7	11	3	0,4	235	617
Ctj-26	27	1,0	12	10	3	6	11,9	25,7	12	3	0,4	35	592
Ctj-56	35	1,6	21	20	2	8	9,5	44,6	21	3	0,5	10	482
Ctj-65	24	1,2	12	11	1	7	6,2	14,9	16	2	0,2	7	597
Ctj-66	42	1,0	12	11	2	7	8,2	24,3	16	2	0,2	22	522
Ctj-62	42	3,3	32	25	4	10	14,2	24,0	25	2	1,1	27	828

Ctj-62, es una caliza biocrítica, tomada del antiguo muro gótico de la Catedral de Jaén (extraída de las canteras de Carchalejo).

a) *Calizas Micríticas (Tipo I)*: si comparamos los valores de Sr y Ba respecto al Ca, entre materiales de cantera y los del monumento, podemos observar su enriquecimiento a medida que progresa el grado de alteración alcanzado en el edificio (Fig. VI-5a).

Este fenómeno, lo mismo que en el caso de las calcarenitas de la Catedral de Granada se debería básicamente al enriquecimiento de Sr y Ba producido por procesos repetidos de disolución y precipitación secundaria de calcita. Esto sería especialmente notable en el caso de costras negras (donde siempre aparecen carbonatos neoformados junto con yeso). Por otro lado, la disolución de calcita y arrastre masivo del Ca, provoca el enriquecimiento selectivo de tales elementos.

Por lo que respecta a los elementos de la serie de transición, especialmente los calcófilos (como el Cu, Pb y Zn), sus mayores enriquecimientos se producen en muestras que presentan desarrollo de costras de yeso. Tales elementos se concentrarían en dichas formas de alteración, debido al depósito de materia particulada de contaminación (procedente de las emisiones de motores, fundamentalmente de vehículos, que usasen como combustible, derivados del petróleo).

Composición Química

Se observa (Fig. VI-6) que existe una correlación lineal positiva ($r = 0.97$; 5 muestras) entre el % de yeso formado en una costra de alteración y la sumatoria de las concentraciones de Cu, Pb y Zn existentes en la misma. Este hecho indica qué grado de alteración presenta ésta, al tiempo que corrobora la estrecha relación existente entre tales elementos y la fijación del SO_2 de contaminación como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acción catalítica).

b) Dolomias (Tipo II): los materiales dolomíticos, muestran un comportamiento similar en líneas generales al del resto de los materiales antes estudiados. Cabe, sin embargo, destacar los siguientes hechos:

El enriquecimiento de Sr/Ca (Fig. VI-5b) es prácticamente similar, en la mayoría de las muestras, al de los materiales calizo micríticos, salvo en aquéllas con grados extremos de alteración en que éste llega a ser algo mayor (muestra Ctj-44, con $[\text{Sr}]/[\text{Ca}] = 4 \times 10^{-3}$)

Las variaciones en el contenido de elementos traza, especialmente de la serie de transición, llegan a ser algo más acusadas que en el litotipo I; esto es especialmente llamativo en el caso del Zn y Pb (en muestras extremadamente alteradas: Ctj-63 y Cosj-1).

Las variaciones de Cu, Zn y Pb respecto al % de yeso existente en costras, muestra una tendencia prácticamente similar a la de los materiales calizo micríticos ($r = 0.95$; 5 muestras), aunque su enriquecimiento es algo mayor (Fig. VI-6)

c) Calizas Biomicríticas (tipo III): presentan un comportamiento muy similar al de los casos anteriormente comentados. Los alcalinotérreos, Sr y Ba, se enriquecen respecto al Ca a medida que progresa el grado de alteración (Fig. VI-5c). Sin embargo, los valores alcanzados suelen ser menores que en los casos precedentes, en parte debido a la inexistencia de costras negras de gran desarrollo en estos materiales (hecho ya comentado en Capítulos previos).

Los elementos calcófilos, especialmente Pb y Zn se encuentran muy enriquecidos en los materiales del monumento, si comparamos sus concentraciones con los valores de cantera. La variación de estos metales y el Cu, respecto al porcentaje de yeso existente en las costras de alteración desarrolladas sobre estos materiales, permite apreciar una pauta parecida a la de las calcarenitas de Granada ($r = 0.89$, 6 muestras); hay un mayor enriquecimiento de los mismos (Fig. VI-6).

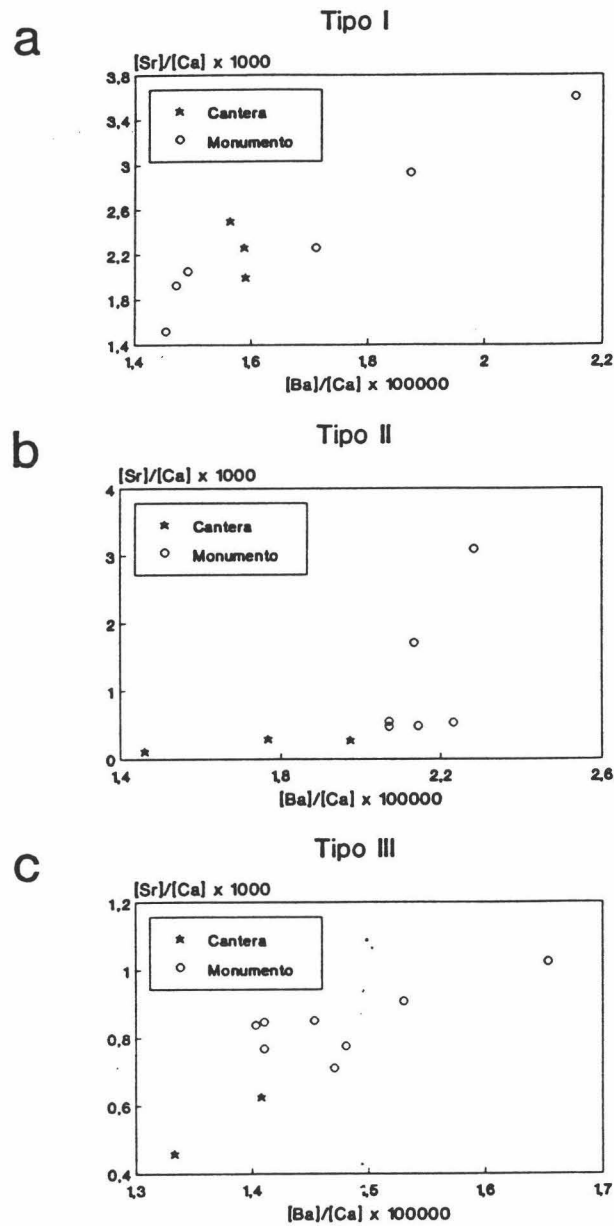


Fig. VI-5. Variación de las razones $[Sr]/[Ca]$ vs. $[Ba]/[Ca]$ entre los materiales de cantera y monumento de cada variedad litológica empleada en la construcción de la Catedral de Jaén: a) Calizas Micríticas; b) Dolomias; c) Calizas Biomicríticas

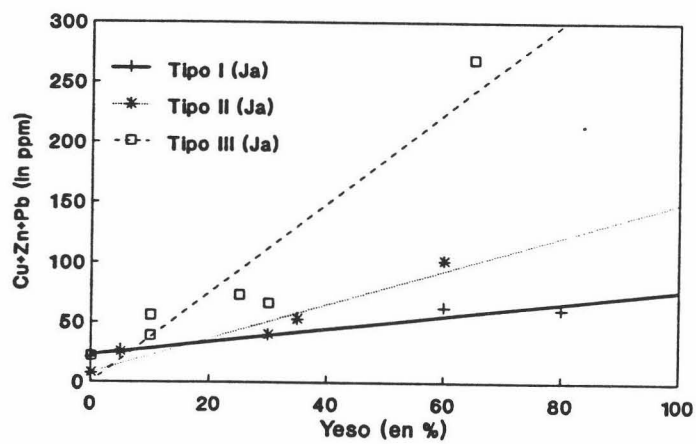


Fig. VI-6. Variación en el contenido de elementos calcófilos (Cu+Pb+Zn) respecto a la concentración de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en muestras tomadas de la Catedral de Jaén, de cada una de las tres variedades litológicas existentes.

VI.3. Análisis de correspondencias tipo Cluster

El análisis multivariante de correspondencias, tipo cluster, realizado utilizando los datos de composición tanto en elementos mayores como trazas de un elevado número de muestras de la Catedral de Granada así como de la de Jaén y de sus respectivas canteras históricas, ha permitido agruparlas estas según su grado de similitud. Ello ha ofrecido la posibilidad de diferenciar cada uno de los materiales así como establecer la relación existente entre éstos y los materiales inalterados de cantera. Así mismo ha sido posible estimar, en líneas generales, que grado de variación producen en la composición química de este tipo de rocas ornamentales, los distintos procesos de alteración sufridos desde su colocación en un determinado edificio.

El análisis se ha realizado según el método de Czekanowski (1937). Este tipo de métodos de "average linkage" permiten obtener una serie de coeficientes de similitud cuantitativos. El método de Czekanowski (op. cit.) aplicado a una serie de datos de tipo cuantitativo (composición química) ofrece una serie de coeficientes también cuantitativos según el siguiente algoritmo matemático:

$$C = 2 \frac{W}{A} + B$$

Donde: C, es el coeficiente de similitud de Czekanowski
W, es la suma de las abundancias menores, para atributos comunes
A, es la suma de las abundancias en un determinado grupo (A)
B, es la suma de las abundancias en otro grupo diferente de A (B)

Este tipo de análisis multivariante ofrece resultados muy similares a los obtenidos por otro tipo de análisis multivariantes, como es el caso del llevado a cabo por el método propuesto por Raabe (1952), donde el coeficiente de similitud se define como:

$$C = \sum \min (A, B, \dots, N)$$

Donde: A, B, ..., C, son las abundancias mínimas de cada atributo común (convertidas en porcentajes)

Por medio de ellos, obtenemos el grado de similitud para cada atributo entre cada muestra y el resto de las que se comparan.

VI.3.1. Materiales pétreos de la Catedral de Granada

El análisis cluster de la composición química de muestras de calcarenita con diverso grado de alteración y tomadas de diferentes zonas de la Catedral de Granada así como de sus

canteras históricas, permitió agrupar estas en base a su composición tanto de elementos mayoritarios como trazas (Figs. VI-7 y VI-8, respectivamente):

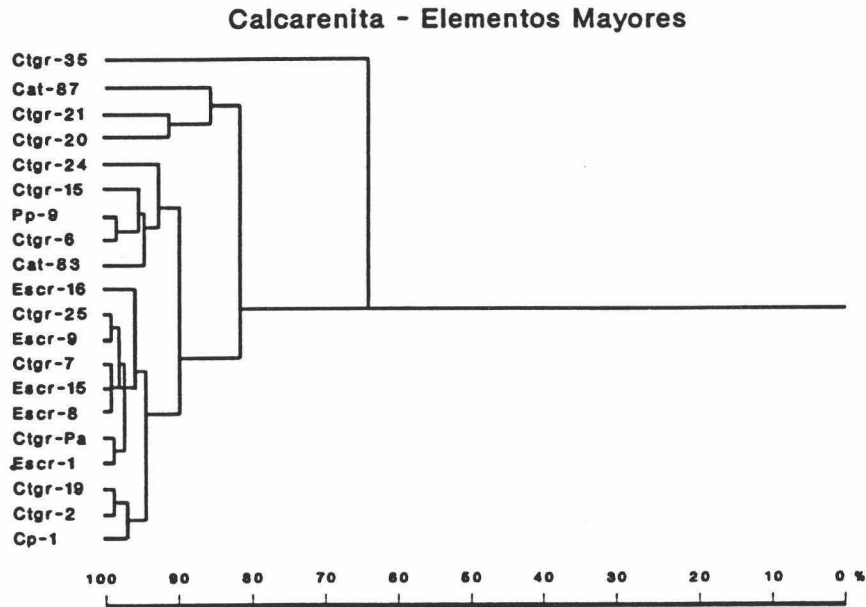


Fig. VI-7.- Diagrama de correspondencias (tipo cluster) de elementos mayoritarios en calcarenitas.

En primer lugar las muestras se agruparon según grado y tipo de alteración. Las que presentaban un bajo (o inexistente) grado de alteración, tuvieron un elevado porcentaje de similitud con las inalteradas de cantera. Igualmente, este tipo de análisis permitió diferenciar entre las muestras pertenecientes a las dos canteras explotadas en la zona de Santa Pudía: La Escribana y Las Parideras. Los elementos del edificio realizados con material procedente de las Parideras (Ctgr-Pa) presentan un coeficiente de similitud del 85 % o el 95%, con los de cantera (Cp-1), si consideramos respectivamente su composición en elementos traza o mayoritarios.

Los materiales de la Escribana (mayoritariamente empleados en el edificio), dieron un elevado porcentaje de similitud con aquellos poco alterados del edificio. Del mismo modo, la

Composición Química

composición en elementos traza permite agrupar las muestras según al subtipo litológico de esta misma cantera al que pertenezcan (E-1, E-2, y E-3).

Por último, las muestras con mayor grado de alteración (costras), se encuentran diferenciadas del resto y agrupadas entre sí, con un porcentaje de similitud de $> 70\%$.

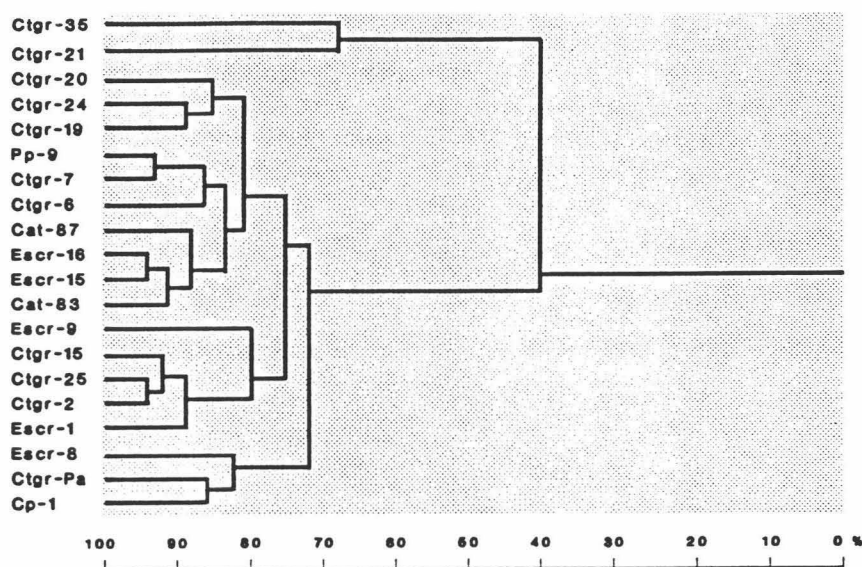


Fig. VI-8.- Diagrama de correspondencias para elementos traza de calcarenitas de la Catedral de Granada y canteras históricas (las siglas corresponden a muestras ya descritas en el apartado anterior y en el Capítulo V: Mineralogía y Petrografía).

VI.3.2. Materiales pétreos de la Catedral de Jaén

El análisis cluster de las composiciones químicas de las diferentes muestras de la Catedral de Jaén analizadas, de cada uno de los tres litotipos mayoritarios (calizas micríticas, calizas biomicríticas y dolomias), así como de los materiales de cantera permitió obtener los siguientes resultados:

Composición Química

- a) Existe una clara agrupación entre cada uno de los tres litotipos, con las muestras de sus respectivas canteras
- b) Cada litotipo se diferencia del resto
- c) Los materiales más alterados (costras) de cada subtipo son los que presentan un menor grado de similitud con el resto de los de su clase, especialmente con los materiales inalterados de cantera.
- d) Los materiales calizos (micríticos y biomicríticos) se encuentran relacionados entre sí en un 85%, pero se diferencian claramente de las dolomías (índice de similitud del 73%)

Los resultados de este tipo de análisis confirman, en primer lugar, que los materiales de cantera realmente son los originalmente empleados en el monumento (para cada tipo litológico). Se comprueba también que los procesos de alteración (fundamentalmente química) sufridos por cada uno de los materiales pétreos en el monumento desde el momento de su colocación, hacen que estos experimenten importantes variaciones en su composición. El caso más extremo es el de las costras negras, donde los cambios llegan a ser estimados como muy importantes (Coef. de Similitud > 70 %).

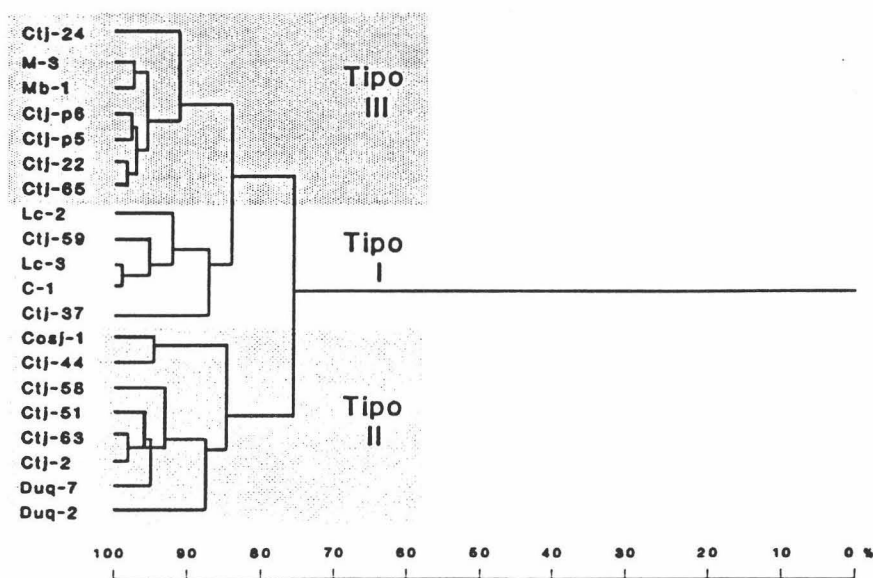


Fig. VI-9.- Diagrama de correspondencias entre muestras de la Catedral de Jaen y canteras históricas en base a los datos de composición química de elementos mayores.

Composición Química

Los resultados mas concluyentes se han obtenido en el analisis de correspondencias de elementos menores y trazas (Fig. VI-10).

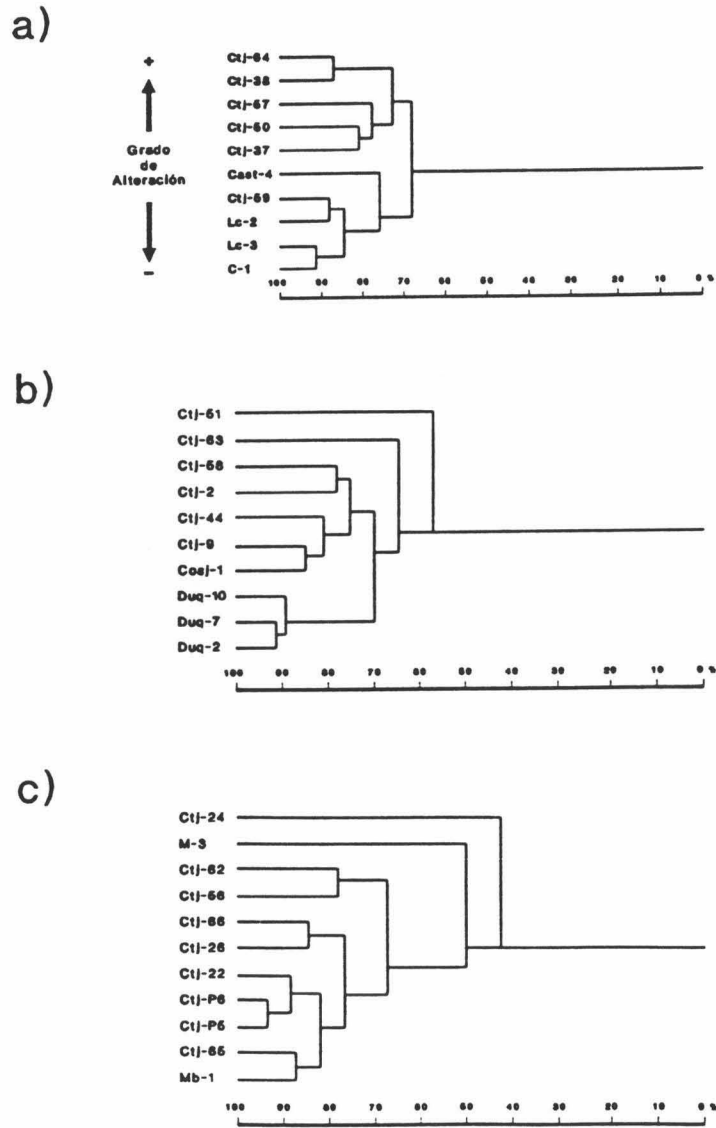


Fig. VI-10. Diagramas de correspondencias (tipo cluster) obtenidos a partir de la composición en elementos traza de las distintas variedades litológicas de la Catedral de Jaén: a) Tipo I, calizas micríticas; b) Tipo II, dolomías; c) Tipo III, caliza biomicríticas.

Composición Química

Las Tablas VI-8 y 9, presentan los datos de los coeficientes de correlación obtenidos en base a a composición en estos elementos, para los materiales de Granada y Jaén respectivamente

Tabla X. Coeficientes de correlación (en %) obtenidos por el metodo de Czekanowski. Elementos menores. Materiales de la Catedral de Jaen y Canteras historicas

Duq-2	Duq-7	Ctj-37	Ctj-2	Ctj-65	Ctj-44	Ctj-58	Ctj-63	C-1	Le-2	Le-3	Ctj-51	Cosj-1	Mb-1	M-3	Ctj-p5	Ctj-p6	Ctj-22	Ctj-24	Ctj-59	
87	81	85	79	87	88	86	75	76	75	84	84	78	77	78	79	80	85	78		Duq-2
	72	96	67	81	94	97	63	64	63	93	79	65	65	65	66	67	71	66		Duq-7
		69	84	83	74	71	87	89	87	70	80	81	79	84	82	85	89	89		Ctj-37
			65	84	95	99	61	62	60	97	82	63	63	63	64	65	69	64		Ctj-2
				76	69	66	86	89	85	65	74	97	95	98	98	99	92	82		Ctj-65
					87	84	72	74	72	85	95	75	73	75	76	77	82	76		Ctj-44
						96	65	66	65	95	85	67	67	68	69	69	73	68		Ctj-58
							62	63	62	96	81	64	64	64	65	66	70	65		Ctj-63
								95	99	61	69	84	82	87	85	87	88	96		C-1
									94	62	70	86	84	89	87	90	89	92		Le-2
										61	68	84	82	86	85	86	87	96		Le-3
											85	63	62	63	64	65	69	64		Ctj-51
												72	70	72	73	74	79	72		Cosj-1
													98	97	98	96	91	80		Mb-1
														95	97	94	89	77		M-3
															98	97	91	82		Ctj-p5
																97	92	80		Ctj-p6
																	93	83		Ctj-22
																		86		Ctj-24
																			86	Ctj-59

Cluge

Tabla XI. Coeficientes de correlación (en %) obtenidos por el método de Czekanowski. Elementos menores. Materiales de la Catedral de Granada y Canteras históricas

Cp1	Escr1	Cat83	Escr8	Escr9	Escr15	Escr16	Ctgr2	Ctgr6	Ctgr7	Ctgr15	Ctgr19	Ctgr20	Ctgr21	Ctgr24	Ctgr25	Ctgr35	CtgrPa	Cat87	Pp9	
74	62	84	63	57	58	65	63	62	65	54	47	37	49	67	23	87	57	63	Cp1	
	79	85	79	77	77	90	82	82	88	75	63	51	69	88	32	75	76	82	Escr1	
		70	82	92	83	85	89	91	84	88	77	65	81	88	42	58	91	89	Cat83	
			71	67	67	76	72	72	76	65	54	43	58	78	26	86	64	73	Escr8	
				81	81	84	82	82	84	75	66	56	68	85	38	59	78	87	Escr9	
					95	85	86	86	83	89	78	65	84	86	44	57	91	86	Escr15	
						84	89	85	83	88	79	66	83	85	44	56	90	85	Escr16	
							88	88	94	82	69	56	78	95	35	69	83	88	Ctgr2	
								89	86	85	74	61	78	89	40	61	84	87	Ctgr6	
									89	83	73	61	76	91	40	61	86	94	Ctgr7	
										82	72	59	76	92	37	66	81	90	Ctgr15	
											86	71	91	83	47	55	83	81	Ctgr19	
												84	90	70	57	44	74	71	Ctgr20	
													75	57	71	34	63	61	Ctgr21	
														77	50	51	79	73	Ctgr24	
															36	67	84	90	Ctgr25	
																20	43	41	Ctgr35	
																	54	61	CtgrPa	
																		84	Cat87	
																			Pp9	

Composición Química

→ Évta grande

VII. Características Petrofísico-Mecánicas

VII. Características petrofísico-mecánicas

Introducción

Las características físico-mecánicas de un material pétreo ornamental, condicionana ^X en gran medida su comportamiento frente a fenómenos de alteración a los que se ve sometido, una vez emplazado en un determinado edificio (Zezza, 1990, 1992; Sebastián et al., 1992; Rodríguez-Navarro et al., 1994; Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1994). ←

Por ello, estas propiedades intrínsecas al material, al experimentar cualquier tipo de modificación, permiten identificar el grado o nivel de degradación alcanzado por éste; además, ~~permiten~~ ofrecer datos muy valiosos sobre su durabilidad en un determinado ambiente sometido a una serie de fenómenos de alteración conocidos a priori. ^{agredido.}

Tres han sido, de forma genérica, las propiedades o características petrofísicas estudiadas, en los materiales ~~calcareos~~ utilizados en la Catedral de Granada y en los ~~utilizados~~ en la construcción de la catedral de Jaén:

- * Porosidad y distribución del sistema poroso
- * Propagación de pulsos ultrasónicos
- * Comportamiento mecánico

La cuantificación de estas características permite de forma precisa:

- a) evaluar el nivel de degradación alcanzado por un material en un edificio (tomando como nivel de referencia los valores obtenidos para materiales de cantera, presumiblemente inalterados).
- b) cuantificar y predecir el grado de durabilidad y/o alterabilidad de un determinado litotipo (Accardo et al., 1978, 1981; Esbert et al., 1992).
- c) determinar la anisotropía tanto elástica como mecánica de una variedad pétreo, propiedad que, en gran medida, controla las pautas de la alteración una vez situado el material como elemento constructivo u ornamental en un edificio (Sebastian y Zezza, 1992; Zezza, 1993; Rodríguez-Navarro et al., 1994).
- d) Correlacionar estos datos con los obtenidos por otro tipo de técnicas (análisis mineralógico, petrográfico y químico).

A continuación, de forma pormenorizada se expondrán las características de cada una de las propiedades medidas así la metodología y técnicas empleadas. Por último, se expondrán los datos obtenidos, en el análisis de cada uno de los materiales tanto de la Catedral de Granada, como de la Catedral de Jaén; y sus respectivas canteras históricas.

VII.1. Análisis del Sistema Poroso

VII.1.1 Introducción

Un material pétreo, se compone de un agregado poli o monomineralico, de forma que entre este tipo de constituyentes cristalinos (a veces también, amorfos) pueden existir una serie de espacios vacíos. Tales espacios - poros y fisuras- constituyen un componente petrográfico esencial de una roca ya que en gran medida su volumen y distribución condicionan las características tanto de uso (industrial) como de alterabilidad y/o durabilidad (Montoto, 1983; Alonso, 1986) en el caso de ser usada con fines ornamentales.

Los poros o espacios vacíos de una roca se caracterizan por una serie de propiedades o parámetros que es posible cuantificar: presentan una cierta geometría (esféricos, cilíndricos, planares, etc.), unas dimensiones características (macroporos, mesoporos o microporos), una cierta continuidad o grado de conexión entre ellos (porosidad interclástica, porosidad eficaz o intercomunicada, etc.), comunicación que puede realizarse por medio de poros de distinto tamaño y/o morfología (fisuras, conductos, "pore throat"), etc. Todo ello contribuye a determinar la morfología y características espaciales del entramado poroso de una roca.

Además, cada roca presenta un volumen de poros que es posible cuantificar. Así, definamos la porosidad de una roca como el porcentaje en volumen de espacios vacíos respecto al volumen total de la misma. El valor absoluto de porosidad de una roca ha permitido por ejemplo clasificarla en categorías muy diversas para su uso industrial u ornamental. Se denominan rocas muy poco porosas o de baja porosidad aquéllas que, como el mármol o el granito, rara vez superan el 5 % de volumen de poros; de porosidad intermedia, aquéllas con valores de porosidad comprendidos entre el 5 y el 20 % (la mayoría de las calizas y dolomias). Por último, aquéllas con porosidad mayor del 20 %, son consideradas como muy porosas (calcarenitas, travertinos, pumitas, etc.).

El valor absoluto de porosidad de una roca es un dato de cierta relevancia, pero que adolece de grandes limitaciones si se pretende a partir de él establecer el comportamiento de la misma frente a problemas de alteración. Se hace necesario, por tanto, realizar una serie de puntualizaciones.

La porosidad en rocas carbonatadas, y en general en todas las rocas sedimentarias, se distribuye como un entramado interconectado tridimensionalmente. Los poros pueden ser

considerados como nudos en los que confluyen diferentes conductos (Scheidegger, 1974; Dullien, 1979), reflejando de forma inmediata la capacidad de retener o almacenar un fluido (líquido o gas) en una roca. Por el contrario, los conductos controlan la dinámica del transporte de estos. En el caso de que existan poros, pero no haya conductos que los comuniquen entre sí y a su vez con el exterior, este volumen poroso no tendrá ninguna incidencia ante fenómenos de alteración química, pudiendo afectar el comportamiento elástico y mecánico de la roca. Así, se define la porosidad eficaz o comunicada de una roca, como el volumen de poros que presentan un cierto grado de conexión, de forma que un fluido (líquido o gas), puede ser transportado a través de ellos por todo el volumen de esta. Por contra, la porosidad cerrada o no comunicada, como su nombre indica, es aquel volumen de poros de una roca que no presentan ningún tipo de comunicación con los poros de su alrededor. Este último tipo de poros no contribuyen a la permeabilidad o al transporte de un fluido en el seno poroso de una roca.

El espacio poroso (sobre todo el intercomunicado) de una roca ornamental, considerado desde el punto de vista de su futura durabilidad, o alterabilidad al ser emplazado en un edificio, juega un papel fundamental dado que:

- * Pone en contacto el interior de la misma (cada componente mineralógico y textural) con el exterior

- * Es el medio de transporte de todo tipo de fluidos que pueden actuar directamente en su degradación tanto física como química.

- * En gran medida condiciona otra serie de características petrofísicas de una roca, como por ejemplo: dureza, resistencia mecánica, permeabilidad, conductibilidad.

Otra de las características fundamentales del espacio poroso, además de su porosidad total y eficaz, es el llamado "espectro de porosidad" (Prevosteau et al., 1970), esto es, la distribución del tamaño de poro. Tan importante o más que la porosidad de una roca, es determinar qué tipo de poros son los más abundantes y cómo es la distribución de sus tamaños (en volumen y en %) en el seno de una roca. La cuantificación de este último parámetro es casi más importante que el conocimiento de la porosidad total, para la correcta evaluación de la durabilidad de un material poroso frente a procesos tales como hielo/deshielo (Everett, 1958; Litvan, 1981) y cristalización de sales (Fitzner & Snethlage, 1982); o en la evaluación de su comportamiento frente al agua (Vos, 1978); o para la cuantificación de su reactividad química-área superficial (Boucher, 1976) y propiedades estructurales (Everett, 1958).

Los materiales ornamentales tratados en este estudio, calizas, dolomias y calcarenitas, debido a su complejo origen e historia evolutiva, en la que suelen ocurrir diferentes procesos de depósito, compactación, diagénesis, alteración supergénica, tectonización, etc. (Tucker, 1988), presentan un sistema poroso bastante complejo. Su distribución espacial, dimensiones y volumen hacen necesaria una caracterización muy detallada del mismo para poder evaluar

and Wright, 1990

el comportamiento de dichos materiales frente a diversos fenómenos de alteración y así conocer su durabilidad futura.

Por tanto, es necesario parametrizar el volumen poroso para determinar factores de estructura que permitan reflejar la forma, dimensiones y distribución en que la porosidad se organiza ~~en este tipo de materiales~~ (Etris et al., 1978).

Para el estudio de las características del sistema poroso de una roca ornamental se determinarán, de todos los parámetros previamente enunciados, los siguientes:

a) TAMAÑO:

Nunca se podrán dar datos absolutos, ya que dada la heterogeneidad de una roca, y de su espacio poroso, tan sólo es posible determinar valores promedio.

Diversos autores han realizado clasificaciones tratando de agrupar distintos tipos de poro según su tamaño; generalmente los límites entre cada grupo, aunque pueden parecer arbitrarios, suelen deberse a los límites específicos de una técnica de estudio ~~determinada~~ o a propiedades físico-químicas.

Así, Choquette & Pray (1970), en estudios de petrología sedimentaria, distinguen entre:

- * megaporos (radio > 4 mm)
- * mesoporos ($4\text{mm} > \text{radio} > 60 \mu\text{m}$)
- * microporos (radio $< 60 \mu\text{m}$)

Otros autores, evidentemente con una visión diferente de la de un petrólogo, establecen la división entre macro, micro y mesoporos, en valores diferentes:

La clasificación de la IUPAC, utilizada en estudios de quimiadsorción y catálisis (Boucher, 1976) establece los siguientes límites:

- * Megaporos o macroporos (radio > 50 nm)
- * Mesoporos ($2\text{nm} < \text{radio} < 50$ nm)
- * Microporos (radio $< 2\text{nm}$)

En estudios de alteración de materiales pétreos ornamentales y en geología del petróleo, los límites suelen establecerse en base a las limitaciones instrumentales, de las técnicas de medida de la distribución del tamaño de poro.

Así, ~~Scott~~ Russell (1927), uno de los pioneros en este campo de investigación, estudiando el sistema poroso de materiales pétreos ornamentales, con técnicas de microscopía de luz polarizada tanto transmitida como en secciones pulidas con luz reflejada, estimó que en materiales de gran durabilidad existía una gran proporción de poros de tamaños

(diámetros) mayores de $5 \mu\text{m}$. Por el contrario, en materiales de baja durabilidad, con coeficientes de saturación muy elevados, predominaban una serie de poros más finos, de tamaños generalmente menores de $5 \mu\text{m}$. A los primeros, de mayor tamaño, los denominé macroporos y a los más pequeños microporos. En un intento de establecer una evaluación numérica de la extensión espacial de cada tipo de poro, definí la Macroporosidad, como el volumen de poros mayores de $5 \mu\text{m}$, siendo el volumen de poros menores de este tamaño, la microporosidad. La macroporosidad la estimo mediante análisis por "Contaje de puntos" (Point counter). La microporosidad la estimo como la diferencia entre la porosidad total de la roca establecida por pesada hidrostática de esta (sometida a saturación en vacío), y la macroporosidad.

Este tipo de clasificación fue ^{adoptada} tomada por diferentes autores en la primera mitad del siglo XX. Posteriormente, Honeyborne & Harris (1958) estudiaron detalladamente la durabilidad de diversos materiales pétreos ante fenómenos de hielo/deshielo y cristalización de sales (basándose en datos de Schaffer, 1932), estimando la distribución del sistema poroso con métodos más novedosos (succión) y comprobaron que la estimación realizada por Scott Russell (1927) era completamente exacta.

Ashurst & Dimes (1977), Zehnder (1982) y Veniale & Zezza (1987), basándose en los límites establecidos por la observación del sistema poroso por microscopía óptica, establecieron la siguiente clasificación, que es coincidente con la anteriormente expuesta:

- * Macroporos (radio $> 2.5 \mu\text{m}$)
- * Microporos (radio $< 2.5 \mu\text{m}$)

Otros (Goni et al., 1968; Riganti et al, 1981; Pellerin, 1980; Ordaz y Esbert, 1985), basándose en datos obtenidos por la técnica de porosimetría de inyección de Hg, establecen el límite entre macroporos y microporos en $7.5 \mu\text{m}$ de radio de acceso de poro.

En este trabajo se considerará el límite entre macro y microporos en el valor determinado por Scott Russell (1927), esto es: $2.5 \mu\text{m}$ de radio de poro.

b) GEOMETRIA

Como ya se ha señalado, la geometría y tipo de poros en rocas carbonatadas es muy compleja. En su mayoría, la porosidad de este tipo de rocas es de tipo diagenético en origen (Moore, 1979; Longman, 1981), por ello los diferentes intentos de clasificación del tipo de poros existente en rocas de este tipo, suelen ser bastante complejos (Flügel, 1982).

Existen una serie de clasificación que diferencia cada tipo de poro basandose en su forma geométrica y estableciendo una relación directa entre esta y su génesis. La clasificación de este tipo más simple, extendida y utilizada, es la propuesta por Choquette & Pray (1970), resumida en la Fig. VII-1. Esta tiene en consideración cuatro elementos:

- 1) tipos básicos de porosidad
- 2) tiempo y origen de la misma
- 3) tamaño y forma de poro
- 4) abundancia.

Los tipos generales de porosidad definidos por estos autores son los siguientes:

"Fabric selective": poros definidos por elementos de fábrica de la roca como granos y bioclastos.

"Non-fabric selective": son elementos de porosidad que se superponen a los elementos de fábrica originales (Ej. fracturas)

"Fabric selective or not": pueden superponerse a elementos de fábrica o no.

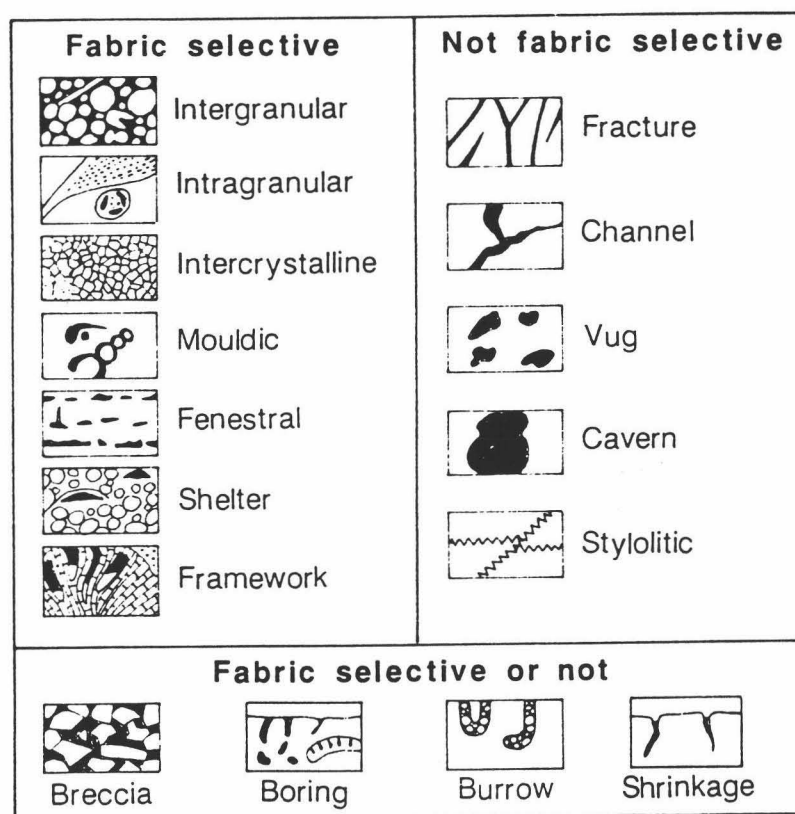


Fig. VII-1. Tipos de porosidad. Tomado de Choquette & Pray (1970)

Características físico-mecánicas

Los tipos diferentes de porosidad son:

Intergranular: es la porosidad original o deposicional del sedimento calcáreo (puede existir porosidad intergranular secundaria también)

Intragranular: porosidad existente dentro de un grano mineral o un bioclasto; muy acusada en elementos esqueléticos (Ej: globigerinas, briozoos, algas, etc.)

Intercristalina: porosidad entre cristales. La más típica es la de dolomias secundarias originadas por reemplazamiento (Wardlaw, 1976). También aparece en calizas por procesos de recristalización.

Porosidad móldica: típica en elementos en cuya composición entran a formar parte calcitas magnesianas y aragonito, ya que ~~estos~~, dada su elevada solubilidad, dejan el molde del bioclasto original, debido a procesos de diagénesis.

Fenestral: pequeños poros típicos de carbonatos perimarineros, originados por procesos o etapas de desecación (porosidad poco abundante).

"Shelter porosity" o bien porosidad de tipo "paraguas": son cavidades formadas bajo grandes clastos, como por ejemplo conchas (estructura geopetal).

"Framework porosity": causada por el crecimiento de organismos constructores (corales), que al desarrollarse crean cavidades entre ellos.

Porosidad de fracturas: este tipo de poros cortan y se superponen a los elementos de fábrica originales. Suelen tener un origen tectónico. Muy común y de gran incidencia en el aumento de la permeabilidad y porosidad efectiva de una roca (Watts, 1983).

Poros en canales: dado que los carbonatos se disuelven fácilmente en agua dulce, forman rápidamente canales de percolación. Esto da lugar a fenómenos de tipo Kárstico, o a pequeña escala, a un enorme volumen poroso secundario. Por definición, un canal es un poro alargado con longitud 10 veces mayor que el diámetro.

"Vuggy porosity": son poros de diámetro $>$ de 1/16 mm, por tanto visibles al ojo humano. La mayoría de los "vugs" representan el aumento de otros tipos de poro (intercristalinos o intergranulares), debido a la percolación de aguas ricas en CO_2 .

Porosidad en cavernas: poros de gran escala (incluso a escala métrica), generalmente de origen kárstico.

"Breccia porosity": es una continuación de la porosidad de fracturas a gran escala.

Otros tipos de porosidad menos importantes, si cabe anecdóticos, son la porosidad tipo "boring" y "burrow", debida a actividad biológica; o la llamada "shrinkage-porosity"

debida a desecación. Un tipo adicional de porosidad en rocas calcáreas es el denominado como porosidad estilolítica.

Además, otros autores, señalan variaciones a esta clasificación en función de los procesos que afectan la historia de un poro ya formado (disolución, cementación, etc.). Otras modificaciones, hacen referencia al tamaño y abundancia de un determinado tipo de poros.

Así, Murray (1960) consideró sólo tres tipos de poro en rocas calcáreas:

Primarios: originados en procesos de deposición, compactación y diagénesis

Secundarios: generalmente en dolomias (sacaroideas), de tipo intercrystalino

Secundarios tipo "vug": poros post deposicionales

Expuesta esta introducción general al estudio de las características del sistema poroso de una roca en general, y en particular de aquellas de composición carbonatada, a continuación se expondrán las técnicas de análisis del sistema poroso más utilizadas, describiendo de forma pormenorizada las empleadas en este estudio.

VII. 1.2. Técnicas de estudio del sistema poroso de un material pétreo

a) Directas:

Son aquéllas que permiten observar el espacio poroso de forma directa. Fundamentalmente son técnicas de microscopía, entre las que destacan tanto por su facilidad de uso como por los óptimos resultados ofrecidos, las siguientes:

- * A) Microscopía óptica de luz polarizada (con o sin análisis digital de imágenes)
- * B) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A) La primera de ellas, microscopía óptica, permite, en una sección bidimensional, caracterizar y cuantificar el sistema poroso de una roca (Russell, 1927). El uso de técnicas de impregnación de resinas coloreadas (Waldo & Yuster, 1937) o más generalmente fluorescentes (Caye et al., 1970) permitió una mejor observación de los espacios vacíos. El origen de esta técnica de impregnación, para resaltar la geometría de un medio poroso, apareció en estudios de petrología sedimentaria, en los cuales se trató de realizar réplicas en tres dimensiones del espacio poroso, rellenandolose con una resina, y disolviendo el resto de la roca (con HCl en carbonatos), pudiendo observar bajo el microscopio esta réplica, una vez realizada una lámina delgada (Pittman and Duschatko, 1970).

Actualmente el uso de métodos de impregnación con fluoresteina, y observación en microscopio de luz ultravioleta tanto en condiciones de luz transmitida como reflejada

(Wardlaw et al., 1988), se hallan muy desarrollados. La cuantificación del medio poroso, inicialmente se llevaba a cabo por métodos de "Point counting", los cuales presentaban errores muy acusados (Dullien & Batua, 1970).

El uso de técnicas de Análisis Digital de Imágenes, ha permitido obviar este tipo de problemas, permitiendo una cuantificación tanto de la forma y dimensiones, como de la distribución del espacio poroso.

El análisis petrográfico de imágenes (Ehrlich et al., 1989) es un termino que engloba una serie de procedimientos diseñados para caracterizar de forma precisa el "pattern" de porosidad observado en una lamina delgada; su objetivo es desarrollar una metodología que:

a) proporcione datos precisos, de forma objetiva, para ser correlacionados con medidas de tipo físico.

b) permita mantener una cierta continuidad con medidas establecidas con métodos preexistentes (algo mas subjetivos).

Esta técnica (Etris et al, 1988), comienza con la adquisición de imágenes digitalizadas, tomadas del microscopio petrográfico. Una imagen digitalizada (en pixels) permite discriminar los "pixels" correspondientes a poros, de aquellos correspondientes a la matriz u otros componentes petrográficos (Crabtree et al., 1984), produciendo una imagen binaria (blanco y negro). Un análisis planimétrico (por medio de una computadora), que puede ser el llamado "Erosion-dilation differentiation" (Crabtree et al., 1984) permite cuantificar el área de cada tipo de poro, así como deducir un *factor de forma* del mismo. Finalmente se obtienen distribuciones de frecuencia de cada tamaño y/o forma de poro (espectro de porosidad).

Un análisis pomométrico de este tipo presenta indudables ventajas ya que cuantifica directamente "lo que se ve", es en cierta medida muy real. Sin embargo existe una gran limitación: es necesario realizar un gran numero de medidas para que pueda ser representativo a gran escala. Esto hace necesario el análisis de múltiples láminas de un mismo elemento, repitiendolo en un gran número de zonas de cada una de ellas.

La segunda gran limitación de esta técnica es la imposibilidad física de cuantificar poros menores de 2.5 μm de radio (limite de resolución de un microscopio petrográfico).

Fitzner (1987, 1990), Fitzner & Kownatzki (1991) pusieron a punto este tipo de técnica, consiguiendo que el análisis digital de imágenes del sistema poroso en materiales pétreos ornamentales pudiese ser llevado a cabo sin realizar una impregnación previa con fluoresteina (sólo en el caso de rocas carbonatadas), obteniendo resultados muy satisfactorios y que permitían una adecuada correlación con otro tipo de técnicas de análisis del sistema poroso (MIP, BET, saturación de agua en vacío). Los datos expuestos en este estudio se llevaron a cabo según la metodología propuesta por estos autores, y con las técnicas analíticas de los mismos.

B) La microscopía electrónica de barrido, en las últimas décadas, se ha mostrado como una de las técnicas más resolutivas a la hora de abordar el estudio del sistema poroso de materiales pétreos, especialmente aquéllos con un elevado porcentaje de microporos (Pittman & Duschatko, 1970).

Esta técnica permite obtener información directa de la forma, tamaño y distribución tridimensional del sistema poroso de una roca (Houjo & Fischer, 1965; Gaida et al., 1973), al tiempo que ofrece la posibilidad de su cuantificación mediante el uso de técnicas de análisis digital de imágenes (Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1992).

Han sido propuestos diversos métodos de observación del sistema poroso mediante el SEM. Originalmente, Pittman & Duschatko (1970) así como Wardlaw (1976), diseñaron una metodología de análisis de "pore cast", esto es, moldes del sistema poroso de una roca, la cual una vez impregnada en vacío con una resina plástica, era disuelta (algo sumamente fácil en rocas carbonatadas) observándose la impronta de su sistema poroso, tanto en bloques como en secciones (láminas delgadas). Esto permitía obtener información muy útil sobre las conexiones entre diferentes poros a muy pequeña escala. Las limitaciones a este método surgían de la alteración sufrida por el sistema poroso al ser manipulado este molde, ya que en gran parte de los casos, los microporos o no se rellenaban, o su molde era extremadamente frágil.

Otros autores, como Weinbrandt & Fatt (1969) y Alonso et al. (1987) examinaron secciones pulidas o talladas de rocas sedimentarias mediante SEM, para evaluar las características de su sistema poroso, con grandes limitaciones debidas a la escasa representatividad de una sola sección.

Rodríguez-Navarro & Sebastián (1992) basándose en las características fractales de un medio poroso natural (Mosotti & Eldberd, 1992), mediante la observación por SEM a diferente magnificación de bloques no tallados de rocas ornamentales (carbonatadas), dedujeron que era posible cuantificar la morfología y distribución del tamaño de poro *gran espectro de tamaños*.

El uso de métodos del análisis digital de imágenes, junto con este tipo de técnica, permite, al igual que en el caso de la microscopía de luz polarizada, una correcta cuantificación de los datos obtenidos.

b) Indirectas

Existe todo un complejo grupo de técnicas de análisis del sistema poroso que permite obtener, en base a propiedades físico-químicas de un determinado fluido (líquido o gas), o una radiación (rayos X o neutrones), información indirecta del mismo, al entrar en contacto con éste.

Características físico-mecánicas

Los métodos y técnicas más utilizadas son los siguientes (se comentarán más detalladamente aquellos utilizados en este estudio, en negrita):

- * Métodos de succión
- * BET: Adsorción de N₂
- * Picnometría de He
- * Saturación de agua en vacío
- * Difracción de Rayos x (o de neutrones) de bajo ángulo
- * Porosimetría de inyección de Hg (MIP)

Métodos de Succión

Se basan en la relación existente entre fenómenos de succión y el contenido de humedad de un material poroso, de forma que su capacidad de retener agua de condensación puede ser estimada en base a la distribución de su sistema poroso (De Castro, 1974, 1979).

El agua es retenida en un material poroso por fenómenos de adsorción y tensión superficial (sobre todo el último). La succión representa la presión negativa por la cual el agua es atrapada en las paredes de un poro de dimensiones determinadas, variando de forma continua con la variación del contenido en humedad desde un valor 0, en materiales saturados, hasta valores de varios miles de Kg.f/cm², en materiales completamente secos.

El grado de succión (f) que presenta un sólido poroso podemos expresarlo en función de la altura que alcanza un fluido en un capilar; por convenio se expresa en escala logarítmica como:

$$pF = \text{Log } h$$

Donde h (altura) es mayor a medida que el radio de poro (o capilar) es menor. Este hecho viene expresado por la siguiente fórmula:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}$$

donde: σ es la tensión superficial
 θ es el ángulo de contacto (sólido/líquido)
 ρ es la densidad (líquido)
 g es la aceleración de la gravedad
 r es el radio del capilar

La succión, también se puede expresar en términos de humedad relativa de la atmósfera con la que el material poroso estaría en equilibrio:

$$h = \frac{RT}{Mg} \lg \frac{\phi}{100}$$

donde: R es la constante de los gases
T es a temperatura
 ϕ es la humedad relativa
M es el peso molecular del H₂O
h es la succión expresada en cm de agua ←

Luego la cantidad de humedad de una roca (W), permite determinar el volumen de poros, de radio conocido, para cada condición de humedad relativa según la siguiente formula:

$$n = W d$$

donde: n es la porosidad abierta (en %)
d es la densidad relativa de la muestra en cada instante t (dt)

Los métodos de succión mas comunes son:

- * Suction plate method, valido para pF comprendidos entre 0 y 3, determinándose poros de diámetros comprendidos entre 2979 μm y 2.97 μm .
- * Pressure membrane, método utilizado para valores de pF comprendidos entre 3 y 4.2 (diámetros de poro entre 2.97 μm y 0.19 μm).
- * Vacuum dissector, desde pF de 4.2 a pF de 7, pudiendo llegar a medirse poros de hasta 0.052 μm .

Los detalles de cada método y procedimiento de ensayo se recogen en las recomendaciones RILEM/PEM25, test nº 1.4 (1980).

Adsorción de N₂: BET

La cantidad de gas o vapor adsorbida por un sólido poroso en función de la presión, a temperatura constante es la denominada isoterma de adsorción. Esta depende en gran medida de la distribución del tamaño de poro del solido en cuestión.

Hay dos técnicas fundamentales para determinar una isoterma de adsorción: por gravimetría y por volumetría. La primera, y mas utilizada, consiste en evaluar la masa del fluido adsorbido con una balanza electromagnética; la segunda comprende la adsorción de un

Características físico-mecánicas

gas, determinando el volumen adsorbido por diferencias de presión.

En este tipo de técnicas es posible utilizar como adsorbato un número muy elevado de fluidos; sin embargo los mejores resultados en materiales porosos naturales (rocas) se obtienen con N_2 (Boucher, 1976).

Esta técnica (BET) permite determinar el volumen de poros de un rango de tamaños que oscila entre 2nm y 50nm. Estas dimensiones corresponden a microporosidad (según la clasificación de Scott Russell, (1927) y según la IUPAC serían los denominados mesoporos.

El límite superior, $0.05\mu m$, se superpone al límite inferior de la técnica de porosimetría de inyección de Hg. El inferior, 2nm, se debe a que en este tamaño de poro solo se permite la adsorción de una monocapa de N_2 .

A partir de los datos de una isoterma de adsorción es posible obtener la distribución de tamaño de poro, mediante el uso de la ecuación de Kelvin (con ciertas limitaciones señaladas por Everett, 1958):

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2V\gamma \cos\theta}{r}$$

donde: θ es el ángulo de contacto
 γ es la tensión interfacial (sólido-fluido)
 V es el volumen adsorbido
 p/p_0 es la variación de presión
 r es el radio de poro

Si en dicha ecuación consideramos constantes γ y θ , para cada valor de p/p_0 , obtendremos un valor de r .

Una curva de isoterma de adsorción representa la variación de p/p_0 en función del incremento de peso (W) en la muestra que adsorbe N_2 . Diferenciando W respecto a r , se obtiene una curva de distribución de tamaño de acceso de poro.

En este trabajo, este tipo de análisis se llevó a cabo en un número de muestras reducido, con el aparato de BET existente en el RWTH de Aachen, Alemania (ver apartado de Metodología).

Picnometría de He

El Helio es uno de los gases con menor tamaño de molécula. Debido a ^{esta} característica, en contacto con un sólido poroso, ocupa todos los huecos del mismo. Por ello, este gas permite evaluar de forma muy precisa el volumen total de poros de una muestra, o lo que es igual, obtener la *porosidad real* de la misma.

Características físico-mecánicas

El método de medida es el siguiente. Se introduce una muestra en una cámara de volumen conocido, conectada a otra de igual volumen. Estando ambas cámaras vacías, se introduce He en una de ellas (a P y T constantes), y se determina la presión del mismo cuando se ponen en comunicación ambas cámaras (P_1). A continuación se introduce la muestra en una de las cámaras, se realiza vacío en ellas (10^{-4} Torr), y se introduce He en la cámara contigua (con P y T también constantes). Se ponen en comunicación ambas cámaras y se controla la presión de He en su interior (P_2). La diferencia entre P_1 y P_2 es proporcional al volumen de la muestra, V_{seco} (sin considerar el volumen poroso). Por otro método (por ejemplo, inmersión en Hg) se determina el volumen total de la muestra, V_{total} (considerando los espacios vacíos). Por diferencia entre V_{total} y V_{seco} se obtiene el volumen poroso, o sea, la porosidad total.

Saturación de agua en vacío

Este método permite determinar la porosidad eficaz de una muestra (porosidad accesible al agua).

Fue establecido por Hirschwald (1912) y normalizado por la RILEM/PEM25 (1980). Permite, por pesada hidrostática de una muestra saturada de agua en vacío, obtener su peso hidrostático (M_h). Conociendo su peso seco (M_o) y el peso de la misma una vez saturada (M_s), es posible determinar el valor de la porosidad accesible al agua (n) mediante la siguiente fórmula:

$$n = 100 \frac{M_s - M_h}{M_s - M_o}$$

Este es uno de los métodos más simples y a la vez más utilizados para evaluar la porosidad eficaz de una roca (Vos, 1978), pero no da ningún tipo de información sobre la distribución del tamaño de poro (al igual que el método de picnometría de He).

Difracción de rayos X de bajo ángulo

Cuando un haz monocromático de rayos x (o cualquier otro tipo de radiación), incide sobre un sólido cristalino, se produce difracción en algunas direcciones, cuya intensidad permite obtener conclusiones acerca del grado o nivel de compactación de este (o lo que es igual, su porosidad).

Para ello, se emplea la difracción a bajo ángulo ($< 2^\circ$), que permite medir poros en un rango de tamaños comprendido entre 0.5 y 50nm. También se utiliza, cada vez con mayor asiduidad, la difracción de neutrones, para este mismo tipo de determinaciones (Rodríguez, 1990).

Porosimetría de inyección de Hg

Ya en el año 1842, Smetum, mencionó la posibilidad de forzar la entrada de Hg (líquido que no moja) en la madera para así demostrar su estructura porosa. Sin embargo, hasta 1921, el uso de este principio no fue tenido en cuenta, cuando Washburn sugirió que se podía obtener la distribución de tamaño de acceso de poro de un sólido a partir de la penetración a presión creciente del Mercurio en su seno.

Teniendo en cuenta este principio, Henderson et al. (1940) aplicaron las consideraciones de Washburn para determinar la distribución del sistema poroso de diverso tipo de arcillas.

Ritter and Drake (1945), en base a las anteriores experiencias construyeron el primer aparato de porosimetría de inyección de Hg, en el que se han basado todos los actualmente existentes.

El principio físico de esta técnica de medida de la distribución del tamaño de poro de un sólido, se basa en el hecho de que el Hg es un líquido que no moja a la gran mayoría de las sustancias naturales; esto es, presenta un ángulo de contacto $>$ de 90° . Por ello, si el Hg en contacto con una sustancia porosa, se ve sometido a una presión de confinamiento, a medida que esta aumenta, va accediendo al seno poroso de la misma; de forma que a presiones mayores va penetrando en poros cada vez más pequeños. En este proceso juegan un papel activo las fuerzas de capilaridad existentes entre el Hg y el sólido poroso (Kopaska-Markel & Amthor, 1988).

La presión aplicada sobre el mercurio, P , compensa la diferencia de presión del menisco Hg-sólido poroso, según la fórmula (1):

$$P = -\Delta P_c = \sigma \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r'_m} \right)$$

donde: ΔP_c es la presión capilar
 σ es la tensión superficial del Hg
 r_m y r'_m , radios de curvatura principales del menisco Hg-sólido

Dado que r_m y r'_m son valores difíciles de establecer en sólidos porosos naturales, para simplificar se puede expresar la ecuación anterior como sigue (2):



The diagram shows a cross-section of a meniscus. A horizontal line at the top is labeled $P = \sigma C$. Below it, a shaded trapezoidal area represents the meniscus. A vertical dashed line extends from the center of the meniscus down to the text below.

En la ecuación (2), C es un término definido como *curvatura del menisco*. En general, la tensión superficial del Hg suele ser de 485 mN/m. La curvatura, C , es dependiente del

ángulo de contacto θ , entre Hg y sólido, y de la geometría del espacio poroso. Para simplificar los cálculos por convenio el modelo geométrico más utilizado es el de un espacio poroso constituido por poros de geometría cilíndrica (Van Brakel et al., 1981), en este caso C puede ser expresado según la siguiente ecuación (3):

$$C = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

Sustituyendo C en la ecuación número (2), obtenemos la siguiente (4):

$$P = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

Esta última fórmula es la llamada Ecuación de Washburn, que permite obtener el radio de poro al que penetra el Hg una vez que se le ha aplicado una presión determinada.

Las limitaciones de la misma son evidentes: ningún modelo de poros natural, esta constituido al 100 % por poros de geometría cilíndrica, pero a efectos prácticos esta ecuación es usada mundialmente.

Otras limitaciones de este tipo de técnica vienen dadas por el valor variable que puede tomar el ángulo de contacto θ . Generalmente (dependiendo de la Tª) oscila ^{del Hg} para el Hg entre 130° y 140°, para la gran mayoría de los materiales porosos (pétreos).

Otro problema es que θ suele variar a medida que el Hg, forzado por una presión creciente, penetra en un sólido. Este problema se pone más claramente de manifiesto al salir el Hg de un poro, al disminuir la presión (histéresis). Diversos autores (Lowell & Schild, 1981; Kloubek, 1983; Huisman, 1983) indican que las variaciones pueden llegar a ser tan grandes que si estas se corrigieran, no existiría ciclo de histéresis. *Schild's*

Además de las limitaciones teóricas de esta técnica, la compleja geometría del sistema poroso de un material pétreo hace que éstas aumenten drásticamente.

Registro, soporte instrumental y limitaciones

Si observamos un registro típico de intrusión - extrusión de Hg en un material poroso (Fig. VII-3a) de acuerdo con la ecuación de Washburn, trabajando con un modelo de poros cilíndricos, tenemos que:

Donde se ha considerado que:
 θ es de 140° y σ toma valores de 480 Erg/cm²

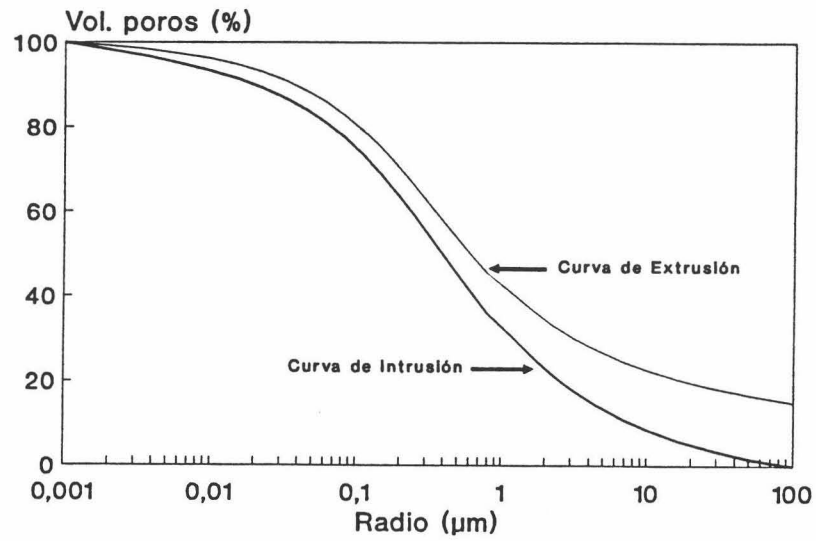


Fig. VII-2. Registro-tipo de intrusión/extrusión obtenido por porosimetría de inyección de Hg (MIP).

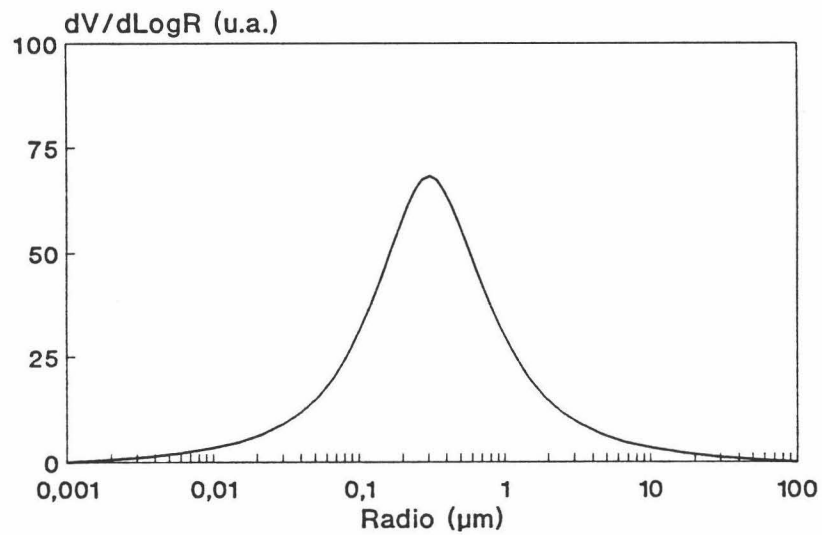


Fig. VII-3. Curva de distribución de tamaño de acceso de poro obtenida a partir de la curva de intrusión de Hg (de la Fig. VII-2)

Características físico-mecánicas

A cada aumento de presión ejercida sobre el Hg, penetra un volumen determinado del mismo en el seno poroso de la muestra analizada. Dada la relación linealmente inversa entre r y p , penetra un volumen (dV) en un poro de tamaño r ; luego $V = f(r)$. Por tanto para cada radio de poro, entraría un volumen determinado de Hg (V); esto es, cada tamaño de poro ocupa un volumen V del volumen poroso de la muestra. Al ser continua esta función, $f(r)$, es posible calcular la variación de V respecto al radio r :

$$dV/dr$$

Así se obtiene la función de distribución del tamaño de acceso de poro (fig. VII-3).

Comentados someramente los resultados que se obtienen del análisis mediante un porosímetro de Hg, a continuación se expondrá de qué partes consta. Un porosímetro de inyección de Hg es un aparato que permite en primer lugar evacuar del seno poroso de la muestra a analizar, cualquier fluido que esté presente (bomba de vacío con trampa de N_2 líquido). Además, presenta un sistema que genera sobre el Hg una presión creciente (prensa hidráulica de aceite), y por último, registra el volumen de Hg que ha intruido en el seno poroso de la muestra para cada valor de presión creciente (registro gráfico/digital, y hardware acoplado).

Los diferentes modelos de MIP utilizados en este estudio (ver Metodología) reúnen estas características; sin embargo todos ellos adolecen de las siguientes limitaciones:

a) Mecánicas

Dado que las presiones máximas que pueden generar este tipo de aparatos, sin que peligre su integridad física (y la del usuario) son de 4000 Kg/m^2 , tan sólo se puede acceder a poros de radio $>$ de 17.5 \AA .

b) Físicas

Relacionadas con el valor máximo de poro que es posible medir: $7.5 \mu\text{m}$ (a presión atmosférica). Es posible solventar este hecho, realizando un vacío adecuado en la muestra previamente a la intrusión, aunque los datos así obtenidos son poco precisos. En este sentido, Van Brakel et al. (1981) señalan que la presencia de poros de grandes dimensiones pueden pasar inadvertidos para esta técnica, debido a la existencia de una presión mínima que impide su llenado (no se compensa la presión negativa ejercida por el capilar^a- P_c).

Sin embargo la mayor limitación es debida a la compleja simetría del sistema poroso de la gran mayoría de los sólidos naturales (rocas). En primer lugar, como ya se ha indicado no existe ni una sola roca que tenga todos sus poros con forma cilíndrica. En segundo lugar, la geometría de las conexiones entre poros de diferente dimensión ofrece grandes limitaciones en la interpretación de los resultados obtenidos por MIP:

Si se observa la Fig. VII-4, al penetrar el mercurio en el primer caso (a), a medida que aumenta la presión ira rellorando los poros 1, 2 y 3 (en este orden). En este caso (ideal) el volumen asignado a los poros de tamaño 1, 2 y 3 sería correcto. Por el contrario, en el caso

*esta al revés
OK?*

Todas estas limitaciones, no significan que la utilización de esta técnica de elevada precisión y facilidad de uso, no sea adecuada. Por el contrario, es una técnica muy resolutiva siempre que se lleve a cabo un estudio del sistema poroso de una roca con esta y otras técnicas adicionales que permitan obviar las limitaciones anteriormente señaladas.

Finalmente, en la Fig. VII-5, se resume el espectro de porosidad que es posible identificar con esta técnica, en relación con los límites de las técnicas de estudio del sistema poroso de un material pétreo, previamente comentadas:

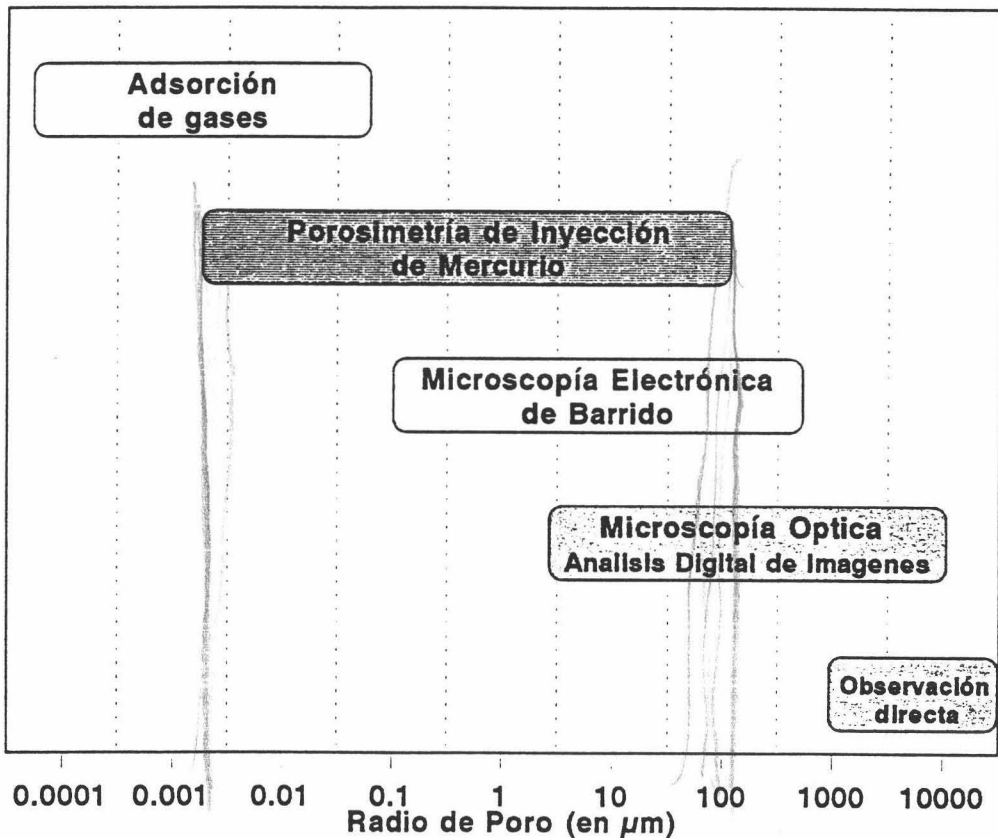


Fig. VII-5. Límites de medida del tamaño de poro de las técnicas de adsorción de gases, MIP, SEM, análisis digital de imágenes y observación directa (de visu)

b), sería necesario aplicar una presión mayor para que en primer lugar el Hg penetrara en el poro 1 (de menor acceso de poro); una vez alcanzada esta, se rellenaría el volumen de los poros 1, 2 y 3 (a presión constante). La interpretación del registro de este último caso sería completamente errónea: se obtendría que el volumen de poros de radio 1 (menor) es el volumen de los poros 1 + 2 + 3, siendo estos últimos de mayor tamaño. Este hecho ha sido muy criticado y supone una de las mayores limitaciones de esta técnica (Hennicke & Sturhahn, 1969). Por ello al realizar la interpretación de un registro de intrusión/extrusión de Hg, se expresan los resultados como volumen intruido para diferentes radios de acceso de poro. Esto es de especial importancia en rocas con gran número de poros de tipo "ink-Bottle" o de cuello de botella (Wardlaw & McKellar, 1981). Así, algunos autores (Bousquie et al., 1980; Pellerin, 1980; Punuru et al., 1990; Alonso et al., 1987) propusieron el uso de una segunda reintrusión de Hg para poder obviar este problema, basándose en que este tipo de poros (en cuello de botella) retenían el Hg intruido al completarse el ciclo de histéresis. Por esta razón, una segunda reintrusión tan solo rellenaría los poros que "no atrapan el Hg". Los resultados obtenidos por dichos autores, parecen en extremo prometedores, salvo que estos no consideran el problema de histéresis en la extrusión de Hg, fundamentalmente debida no al atrapamiento de Hg, sino al cambio del ángulo de contacto del Hg, tal como señalan Kloubeck (1983) y Lowel & Shields (1981). En este sentido, Moscou & Lub (1981) añaden a esta misma limitación, otra debida a la variación existente en el valor del ángulo de contacto entre una superficie fresca y otra previamente cubierta por Hg.

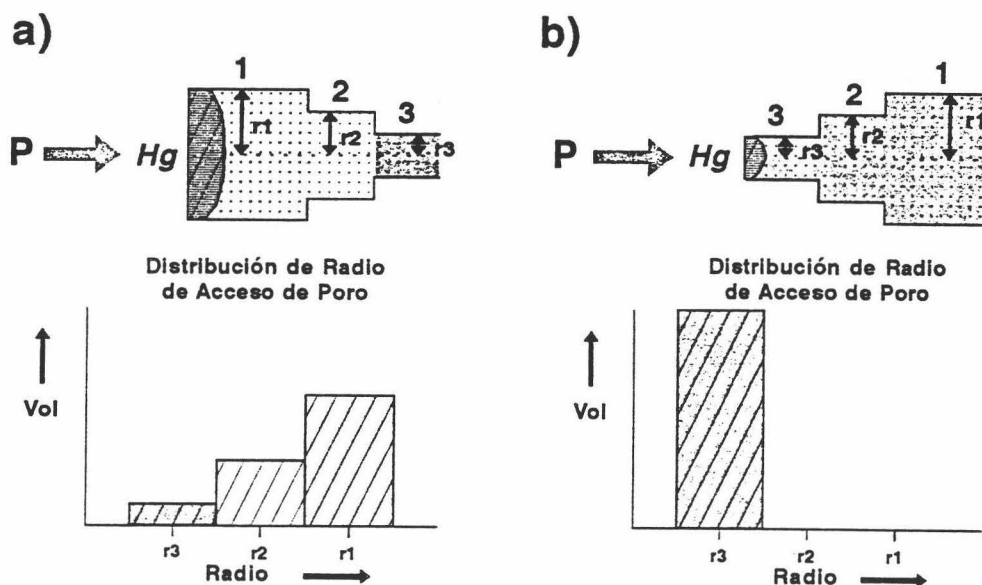


Fig. VII-4. Limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg (MIP): determinación de la distribución de tamaño de poro (ver texto)

VII.1.4. Resultados del Análisis Porométrico

VII.1.4.1. Calcarenitas de Granada

El estudio del sistema poroso de este tipo de materiales pétreos se llevo a cabo mediante el uso de las siguientes técnicas:

- a) *Análisis digital de Imágenes* (microscopía óptica)
- b) *Saturación de agua en vacío*
- c) *Picnometría de Helio*
- d) *Porosimetría de Inyección de Mercurio*

Todas estas técnicas, en gran parte de los casos complementarias, han permitido observar, caracterizar y cuantificar el sistema poroso de las calcarenitas de cantera y establecer los cambios y variaciones tanto en la porosidad total, como en la distribución del tamaño de poro, debidas a la alteración sufrida durante siglos, una vez que fueron emplazadas en la Catedral de Granada. Los resultados de cada uno de los análisis realizados se exponen a continuación:

a) Análisis digital de Imágenes

Según la metodología presentada en el primer capítulo y en base a los datos expuestos anteriormente, relativos a su uso y limitaciones, fue posible analizar la fracción de poros comprendida entre 1 y 1000 μm , de cada una de las variedades de calcarenita explotadas en las Canteras de Santa Pudia. Posteriormente, se observaron y cuantificaron las variaciones producida por los fenómenos de alteración sufridos en el edificio.

Las Figs. VII-7; VII-8; VII-9, presentan los resultados de este tipo de análisis para cada variedad, tanto inalterada como alterada. Se muestra conjuntamente el aspecto general de cada muestra observada por microscopía óptica, la imagen digitalizada del espacio poroso, y la distribución del tamaño de poro (histograma de frecuencias). También se ofrecen los datos de porosidad total comprendida en este rango de tamaño de poros (% de macroporos).

VII.1.3. Metodología

El esquema de la Fig. VII-6 resume el proceso general seguido para el estudio del sistema poroso de los materiales tanto alterados como de cantera, utilizados en las Catedrales de Granada y Jaén.



aplicados

Fig. VII-6. Esquema metodológico seguido en el análisis del sistema poroso de los materiales pétreos utilizados en la construcción de las Catedrales de Granada y Jaén, así como de los de sus canteras históricas.

Características físico-mecánicas

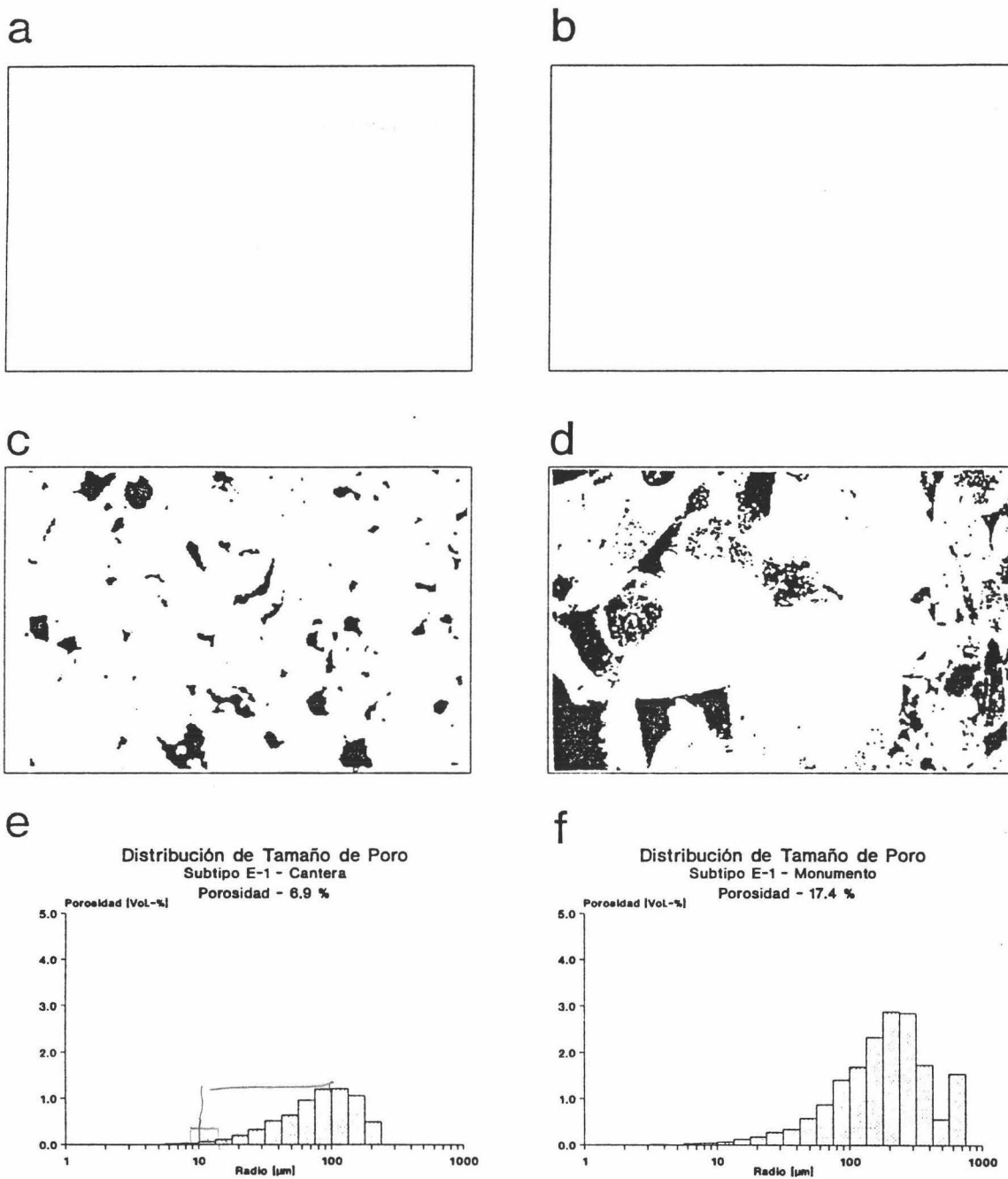


Fig. VII-7. Análisis del sistema poroso de calcarenitas: Variedad E-1 (cantera/monumento). a) y b) microfotografías (cantera y monumento respectivamente); c) y d) Imágenes digitalizadas del sistema poroso (cantera y monumento respectivamente); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (cantera y monumento respectivamente)

Características físico-mecánicas

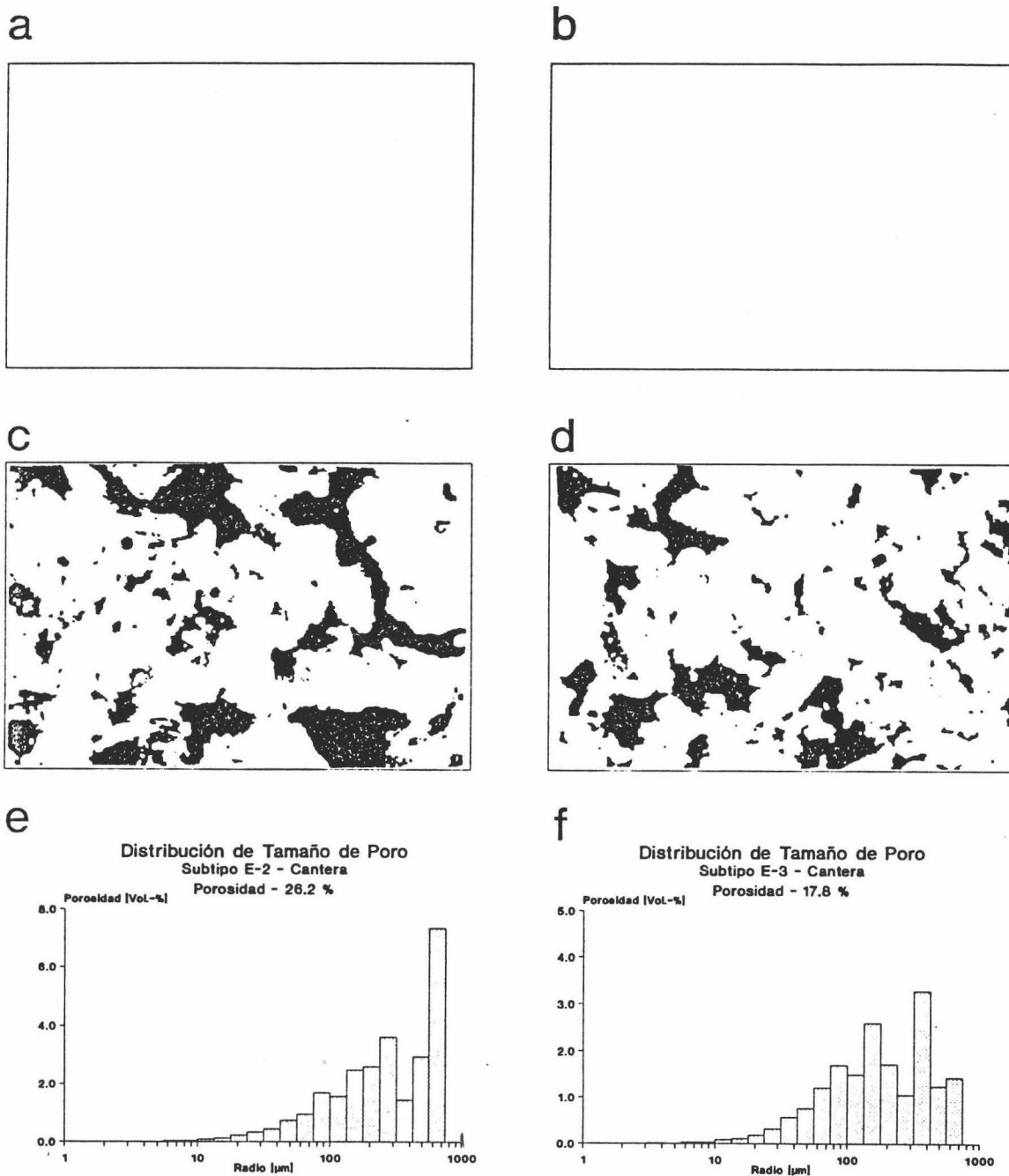


Fig. VII-8. Análisis del sistema poroso de calcarenitas: Variedad E-2 y E-3 (cantera). a) y b) microfotografías (E-2 y E-3 respectivamente); c) y d) imágenes digitalizadas del sistema poroso (E-2 y E-3 respectivamente); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (E-2 y E-3 respectivamente)

Como conclusiones generales de este análisis, es posible destacar:

- a) Todas las variedades de cantera son mayoritariamente macroporosas, siendo su porosidad total (en este rango de poros) muy elevada en los casos E-2 y E-3, al igual que en el tipo PAR
- b) El subtipo E-1, es el de menor macroporosidad (7 %), presentando un máximo de tamaño de poro a 100 μm de radio.
- c) Las variedades E-2, E-3, y PAR, presentan máximos de distribución para tamaños de poro mayores, siendo la proporción de poros de radio $>$ de 500 μm muy elevada.
- d) Tales macroporos, son aquellos que es posible observar a simple vista, y que proporcionan al material un aspecto muy heterogéneo y poco compacto.
- e) Según se aprecia en las imágenes digitalizadas del sistema poroso, el grado de conexión entre poros es muy elevado. Este hecho es de importancia clave para comprender y evaluar el comportamiento de dichos materiales frente a fenómenos de alteración en los que se vea implicada una fase fluida (agua).
- f) El tipo PAR, de elevado tamaño de bioclasto, con gran porosidad intragranular, presenta un grado de comunicación entre poros algo menor que las variedades explotadas en la cantera de La Escribana (salvo el subtipo E-1).

En los materiales del monumento se aprecian las siguientes variaciones:

- a) En la variedad E-1, alterada, (muestras Pp-6 y Ctgr-24) se produce un gran incremento de los poros de radio $>$ de 500 μm , aumentando la porosidad más del doble del valor de cantera.
- b) En el resto de las variedades alteradas, el valor absoluto de porosidad (macroporosidad) es prácticamente similar; sin embargo el máximo de distribución de radio de poro se desplaza a valores más próximos a 1000 μm .
- c) Los materiales de Las Parideras (variedad PAR), una vez alterados no presentan prácticamente ninguna variación en la porosidad medida por esta técnica, sin embargo el máximo de distribución de tamaño de poro sí se desplaza a valores cercanos a 1000 μm .

En general, el grado de interconexión entre poros se hace algo menor, dado que los procesos de disolución del cemento calcítico (proceso que en mayor medida afecta al seno poroso de estos materiales) provoca la unión de diferentes poros, formando un número menor de poros, pero de mayor tamaño. Ello ocasiona la aparición de máximos de distribución de tamaño de poro más cercanos al límite superior de detección de esta técnica (1000 μm de radio de poro).

Características físico-mecánicas

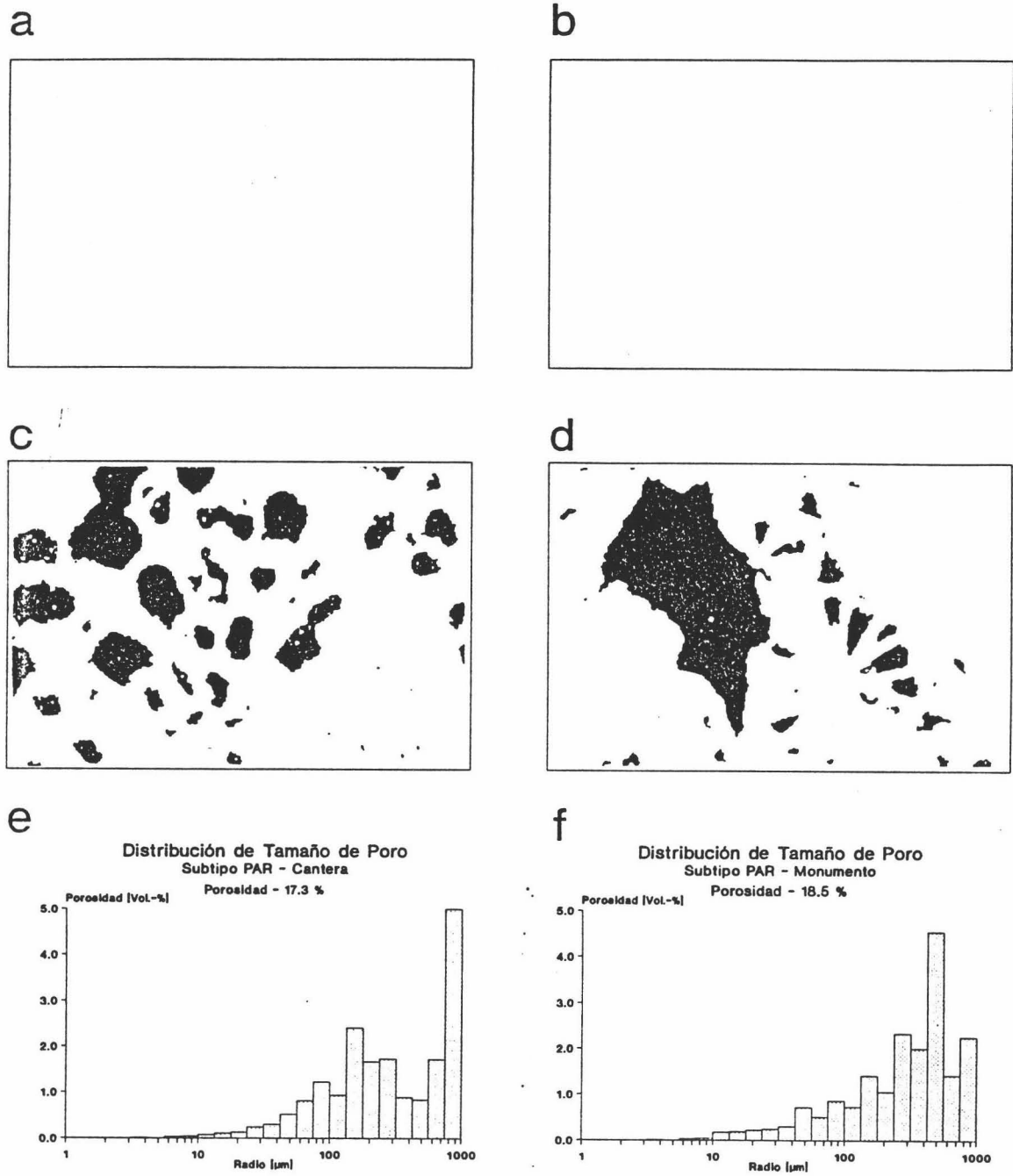


Fig. VII-9. Análisis del sistema poroso de calcarenitas: Variedad PAR (cantera/monumento). a) y b) microfotografías (cantera y monumento respectivamente); c) y d) Imágenes digitalizadas del sistema poroso (cantera y monumento respectivamente); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (cantera y monumento respectivamente)

Características físico-mecánicas

En muchos casos, la escasa variación del porcentaje de poros es debida a que también se crean nuevos poros en un rango de tamaños menor al detectado por esta técnica (como se pondrá de manifiesto en apartados sucesivos).

A modo de conclusión general, se puede señalar que los cambios más drásticos acontecen en materiales que originalmente tenían una menor proporción de macroporos (variedad E-1).

Por último, es necesario señalar que para una adecuada comprensión de este tipo de resultados, es indispensable su confrontación con los obtenidos por las técnicas que a continuación se exponen.

b) Picnometría de He y saturación de agua en vacío (pesada hidrostática)

Según los métodos previamente comentados (ver Capítulo de Metodología e Introducción del Capítulo VII), se realizó la determinación de la porosidad total de muestras representativas de cada una de las variedades de cantera y del monumento. Los resultados de este análisis se exponen en la Tabla VII-1.

Tabla VII-1 . Resultados del análisis por picnometría de He y pesada hidrostática, de los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada y de las Canteras Históricas.

Procedencia	Tipo / Muestra	Porosidad He (%)	Porosidad H ₂ O (%)	ρ_{Ad} (gr/cm ³)	
Cantera	E-1a	13	-	2.40	
	E-1b	23	30*	2.08	
	E-2	40	40	1.64	
	E-3	34	33	1.77	
	PAR	35	35	1.76	
Monumento	E-1	Ctgr-15	32	-	1.79
		Ctgr-19	30	-	1.87
		C-18	-	29	1.90
	E-2	Ctgr-17	39	-	1.71
		Pin	41	40	1.62
	E-3	CatBi-3	35	-	1.74
		Ctgr-18	37	-	1.78
PAR	Ctgr-Pa	40	-	1.68	

* variedad menos compacta del tipo E-1b

Los resultados obtenidos por las dos técnicas (picnometría de He y saturación de agua en vacío), proporcionan valores muy parecidos, siendo mínimas las diferencias entre los obtenidos por cada una de las técnicas. *1167*

Se aprecia que en calcarenitas inalteradas, la variedad más compacta (E-1) presenta a su vez dos subtipos extremos, en cuanto a sus valores de porosidad. El subtipo E-1a, corresponde a materiales muy cementados, que aparecen en muy bajo volumen en algunos niveles de la cantera de La Escribana. El tipo E-1b, con valores de porosidad que superan el 23 %, es el más abundante en cantera (y más utilizado en el edificio). Sus características petrográficas y texturales (ya comentadas) son comunes a las distintas variedades del tipo E-1, siendo su grado de cementación algo menor que el de la variedad E-1a. En casos concretos aparecen valores de porosidad en esta variedad que pueden llegar a ser del 30 % en cantera. En el edificio, las muestras alteradas de esta variedad de calcarenita, superan con creces valores de porosidad del 30 %.

La variedad menos compacta, E-2, alcanza valores de porosidad próximos o en algunos casos superiores a los de la mayoría de las muestras alteradas del edificio, por esta razón es difícil encontrar elementos realizados con dicha variedad en el edificio, ya que los maestros canteros solían rechazarla. Sin embargo, se ha detectado su uso en zonas de la Catedral, donde el grado de alteración debido a procesos de arenización y decohesión intergranular es extremo. La muestra Pin (perteneciente a un pináculo sustituido, dado su elevado grado de degradación), con porosidad del 41 %, siendo de la variedad E-2, tan solo presenta un ligero incremento de porosidad respecto al material de cantera, debido a la pérdida de parte de su escaso cemento intergranular. Esto hace que la roca pierda fácilmente su coherencia y se arenice por completo (por esta razón no es posible encontrar muestras en las que la porosidad supere estos valores, ya que suele perderse todo el material que las compone).

La variedad E-3, muy abundante, presenta valores de porosidad total intermedios, en algunos casos alcanzando el 34 %, aunque dada la heterogeneidad de estos materiales, dentro de una misma variedad, las variaciones de porosidad en las distintas zonas explotadas de una misma cantera pueden ser muy notables.

d) Porosimetría de Inyección de Hg

Mediante esta técnica ha sido posible determinar el volumen de poros comprendido entre tamaños de radio de acceso de poro de $0.001 \mu\text{m}$ y $7.5 \mu\text{m}$. En muchos casos, dado que se comenzaba la experiencia de intrusión, realizando vacío, fue posible cuantificar el volumen de poros (y su distribución) para tamaños mayores de $7.5 \mu\text{m}$ pero siempre menores de $100 \mu\text{m}$. *←*

Los resultados de porosidad accesible al mercurio (en los rangos de tamaño de poro señalados) se exponen en las Tablas VII-2 y VI-3 (materiales de cantera y monumento respectivamente).

Características físico-mecánicas

Tabla VII-2. Valores medios de porosidad (en %) y área superficial específica (en m²/gr) de cada una de las variedades de calcarenita de cantera, determinadas por porosimetría de inyección de Hg.

Variedad	Porosidad Hg (media)	Intervalo de variación	Área Superficial	nº de muestras
E-1	17.7	12.7 - 22.9	1.26	8
E-2	31.2	27.8 - 34.7	0.87	5
E-3	24.6	22.2 - 28.1	0.94	6
PAR	25.2	21.9 - 31	0.53	5

Tabla VII-3. Valores de porosidad (en %) y Área superficial específica (m²/gr) de muestras de calcarenita con diferente grado y forma de alteración de la Catedral de Granada.

Variedad	Nivel/forma de Alteración	Porosidad Hg	Area Superficial	Muestra
E-1	Incipiente	15.2	2.01	Ctgr-40
		16.1	1.04	Ctgr-6
		18.4	0.98	Ctgr-38
		20.2	1.71	Ctgr-36
		20.5	1.30	Ctgr-22
		23.1	0.97	Ctgr-23
	Elevada	28.3	1.22	Ctgr-17
		29.5	1.05	Ctgr-15
		28.8	1.55	Pp-6
	Costra	13.1	2.12	Ctgr-32
		27.6	0.82	Ctgr-35
	E-2	Elevada	33.8	0.67
35.5			1.89	Ctgr-2
Costra		24.1	2.95	Ctgr-33
E-3	Incipiente	24.0	1.55	Ctgr-25 Int
		25.2	0.73	Ctgr-39
	Elevada	26.6	1.16	Ctgr-25 Ext
		26.7	1.01	Ctgr-18
		29.5	1.15	CatBi-3
PAR	Incipiente	20.0	1.70	C-18 Int
		22.1	1.68	Ctgr-44
	Elevada	24.0	1.54	C-18 Ext
		24.9	0.70	Ctgr-Pa

Los datos de porosidad accesible al mercurio presentados en las Tablas VII-2 y VII-3, en términos generales arrojan valores menores que los calculados por picnometría de He y saturación de agua en vacío. Una posible explicación de este hecho sería debida a las limitaciones físicas de esta técnica, que no permite evaluar el volumen de poros mayor de $7.5 \mu\text{m}$ de una forma precisa. En el caso de unos materiales tan macroporosos como son este tipo de calcarenitas, este hecho se pondría muy claramente de manifiesto. Además, todos los datos del análisis digital de imágenes antes expuestos, indican que una gran proporción de los poros existentes en la mayoría de las variedades de calcarenita estudiadas son de tamaños $>$ de $100 \mu\text{m}$. Por tanto al interpretar estos datos, habría que considerar que no son erróneos, sino que adolecen de las limitaciones señaladas.

En términos generales, si ^{comparamos} los valores de porosidad entre una misma variedad de cantera y sus respectivas muestras alteradas, se aprecia un incremento generalizado de estos, siendo mayor a medida que el grado de alteración también se hace mayor. Sin embargo, en formas de alteración extremas, como es el caso de las costras (generalmente de yeso), en algunos casos se puede producir una acusada disminución de la porosidad total, al tiempo que los valores de área superficial específica se disparan. La causa de este fenómeno se debe a la precipitación y crecimiento de nuevas fases minerales en el seno poroso de la roca, las cuales rellenan y/o ocluyen ~~este~~. Como consecuencia se produce una disminución de la porosidad total, al tiempo que se generan nuevas clases de poros de menor tamaño que, en gran medida, aporta una mayor área superficial, con las consecuencias que este hecho conlleva: a mayor área superficial, mas reactivo o degradable química y físicamente se hace un material pétreo.

Las Fig. VII-10, VII-11, VII-12 y VII-13, presentan los histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro de cada una de las variedades de calcarenita explotadas en las Canteras de Santa Pudía y las variaciones sufridas por cada una de estas como consecuencia de los procesos de alteración a los que fueron sometidas una vez emplazadas en la Catedral de Granada. Como aspectos generales de los cambios observados cabe destacar que originalmente todos los materiales presentan una distribución de radio de acceso de poro unimodal, con máximos de frecuencia para valores cercanos a $10 \mu\text{m}$. Sin embargo, a medida que progresa el nivel de degradación en el monumento, la distribución de tamaño de acceso de poro pasa a ser bimodal, con máximos relativos para valores de $0.2 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$.

Los cambios más notables se dan en las variedades E-1 y E-3, donde, además del incremento importante del valor de porosidad accesible al Hg, se produce un importante aumento del porcentaje de microporos de la roca.

Características físico-mecánicas

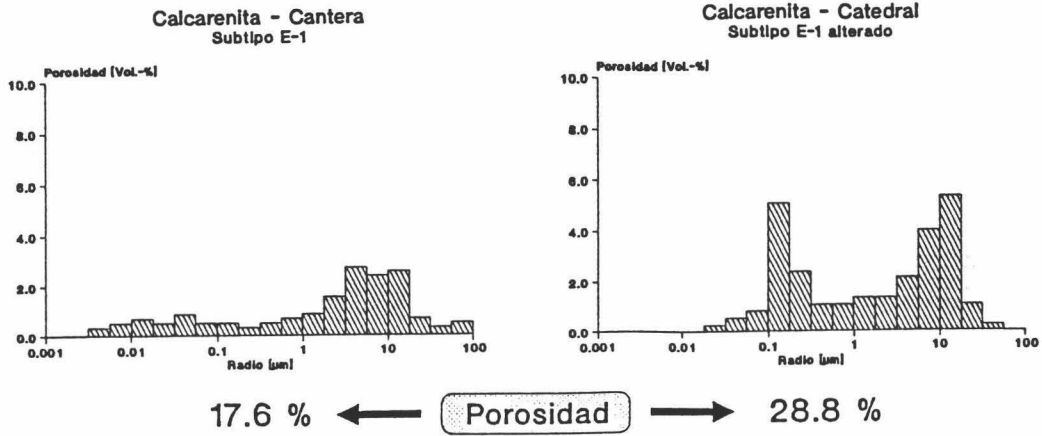


Fig. VII-10. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: Calcarenita de la variedad E-1 (cantera/monumento)

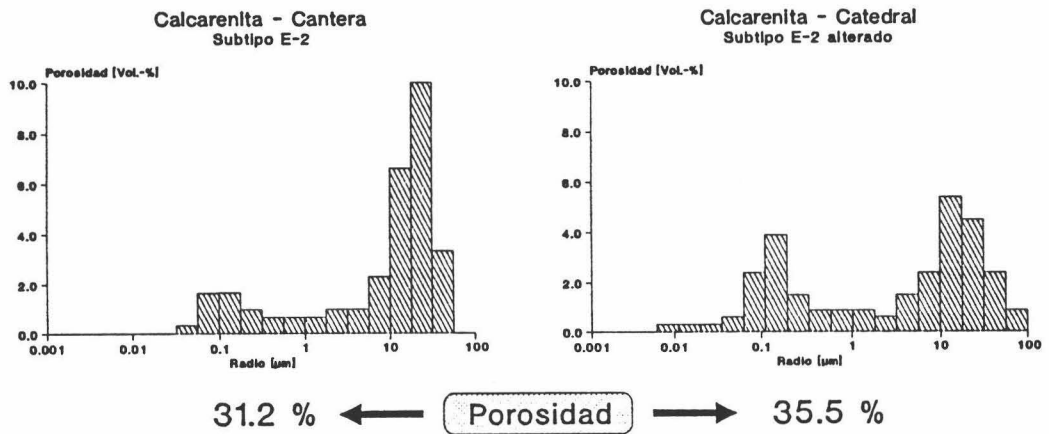


Fig. VII-11. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: Calcarenita de la variedad E-2 (cantera/monumento)

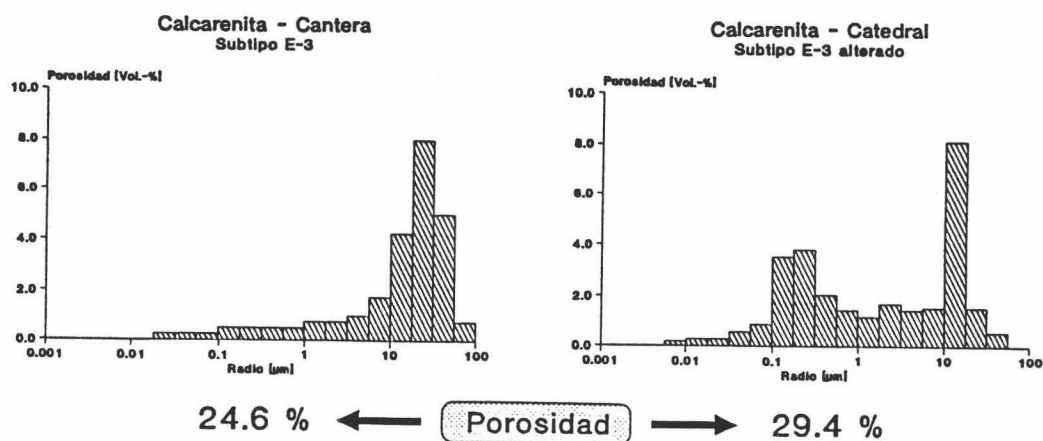


Fig. VII-12. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: Calcarenita de la variedad E-3 (cantera/monumento)

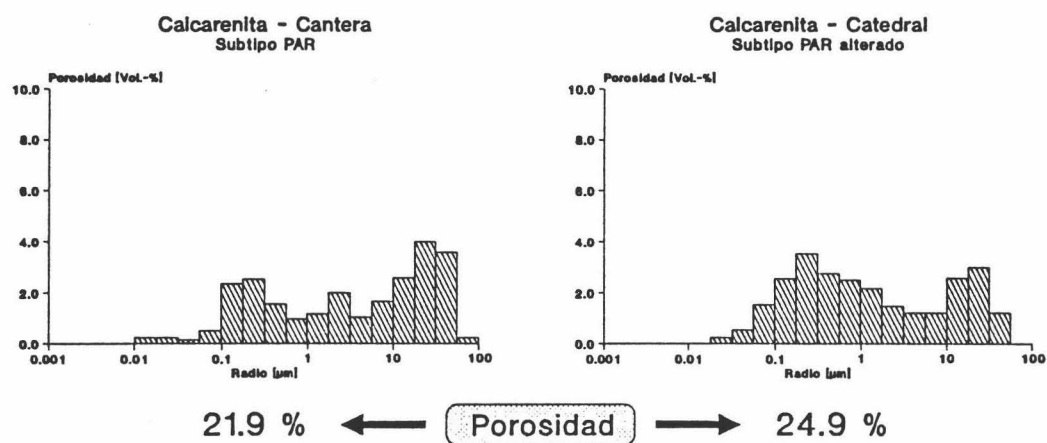


Fig. VII-13. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: Calcarenita de la variedad PAR (cantera/monumento)

Características físico-mecánicas

Como ya se ha comentado anteriormente, se ha detectado un aumento del área superficial específica en los materiales alterados, especialmente en aquéllos en los que se han desarrollado nuevas fases minerales (costras negras). En todos estos casos, paralelamente al porcentaje de microporos aumenta el área superficial. La explicación de este hecho es bastante simple. Los microporos, a igualdad de volumen poroso, son los que aportan una mayor área superficial; a modo de ejemplo, si se divide un cubo de lado L , con volumen L^3 y superficie $6L^2$, en 8 cubos de lado $L/2$, el volumen total es el mismo, pero la superficie total será: $8[6(L/2)^2] = 12L^2$. La superficie total se duplica. Si este razonamiento se aplica a un modelo de poros, los resultados serían muy similares.

La Fig. VII-14, presenta la variación del área superficial de cada subtipo de calcarenita a medida que progresa el grado de alteración en el edificio. Se observa que se produce un aumento del área superficial en los materiales mas degradados, y que por tanto presentan una mayor microporosidad. Todo ello contribuye a que la piedra sea cada vez menos resistente a la alteración. Un mayor volumen de microporos, o lo que igual una mayor área superficial específica, hacen que un material sea mas reactivo frente a procesos de degradación química: disolución de carbonatos, ataque por atmósferas contaminadas, etc., y a su vez menos resistente a procesos de alteración físico-mecánica: hielo-deshielo, cristalización de sales, etc., tal y como han señalado numerosos autores (Schaffer, 1932; Fitzner & Snethlage, 1982; Rossi-Manaressi & Tucci, 1991; Gauri et al., 1991; Sebastián et al., 1992). Si a estos hechos añadimos el aumento de porosidad eficaz alcanzado por los materiales calcareníticos degradados, obtendremos las condiciones idóneas para que la degradación progrese con velocidad creciente (exponencialmente, como señala Winkler, 1973) en el edificio.

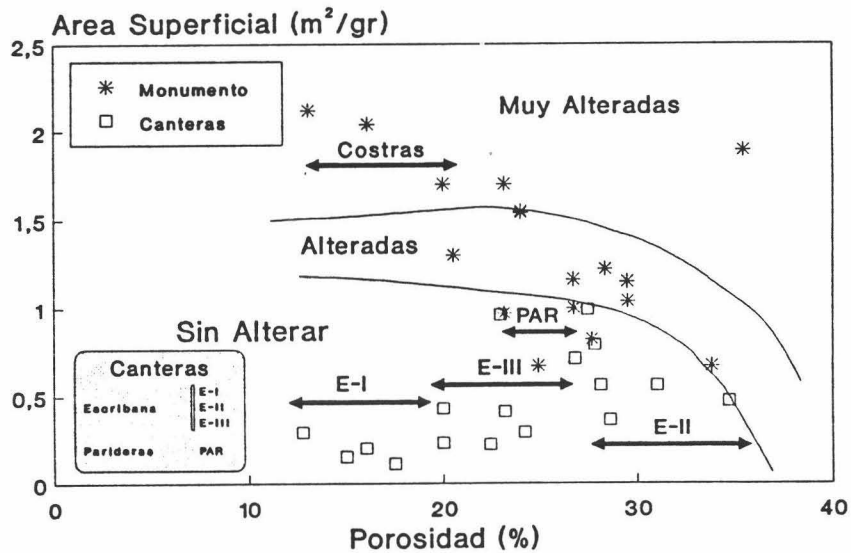


Fig. VII-14. Variación del área superficial, respecto a la porosidad (determinada por porosimetría de inyección de Hg), en calcarenitas (cantera y monumento)

d) BET: Adsorción de N₂

El análisis del sistema poroso de calcarenitas mediante esta técnica ha permitido evaluar el volumen poroso con tamaños de radio de poro menores de 0.1 μm . Los resultados del mismo, llevados a cabo tan sólo en dos muestras, una de cantera y otra del monumento se exponen en la Tabla VII-4.

Tabla VII-4. Porosidad (en %) de calcarenitas de Santa Pudia y de la Catedral de Granada calculada mediante BET.

Procedencia	Variedad	Muestra	Porosidad Total (Hg + BET)	Porosidad BET	Densidad aparente (g/cm ³)
Cantera	E-2	Escr-21	32.05	0.75	1.83
Monumento	E-1	Pp-6	29.73	0.96	1.89

Se aprecia que el volumen de poros de tamaño menor de 0.1 μm tanto de la variedad mas porosa de cantera como de una de las muestras con grado de alteración mas elevado del monumento (de la variedad E-1), presentan valores de porosidad calculada por BET, similares y muy bajos (no se supera el 1 %). Por esta razón no se llevó a cabo un análisis más exhaustivo de las calcarenitas por medio de esta técnica, ya que se pudo comprobar por estos resultados y los previamente comentados en apartados anteriores, que el mayor volumen de poros de este material tanto inalterado como degradado, aparece para valores de radio de poro mayores de 0.1 μm .

VII.1.4.2. Materiales de la Catedral de Jaén

El estudio del sistema poroso de este tipo de materiales, se llevó a cabo de forma rutinaria mediante el uso de las siguientes técnicas:

- a) Análisis Digital de Imágenes (microscopía óptica)
- b) Saturación de agua en vacío
- c) Porosimetría de Inyección de Hg

En casos concretos se realizaron análisis del sistema poroso, mediante el uso de las siguientes técnicas:

- a) BET, adsorción de Nitrógeno
- b) Picnometría de He

TIPO I - Calizas Micríticas

Los materiales calizo-micríticos explotados en la cantera del Cerro de las Canteras en Jaén, tal y como se ha señalado en el estudio petrográfico, se caracterizan por presentar una laminación muy marcada, que de forma clara, ha condicionado las características del sistema poroso de este litotipo, donde una gran parte del volumen poroso es de tipo fisural. A continuación se exponen los resultados del análisis digital de imágenes llevado a cabo sobre secciones delgadas de esta variedad, comparando los datos obtenidos en materiales inalterados (de cantera), con los observados en el edificio (Catedral de Jaén).

a) Análisis digital de Imágenes:

La Fig. VII-15, muestra las características texturales de este litotipo, tanto en cantera (Fig. VII-15a) como en monumento (Fig. VII-15b). El análisis digital de imágenes tomadas por microscopía óptica de luz polarizada de secciones delgadas de ambos materiales (Fig. VII-15c y 15d), permite observar que en cantera los materiales presentan una baja macroporosidad, correspondiendo la gran mayoría de los poros a fisuras paralelas a los planos de sedimentación, con zonas de poros de mayor tamaño, correspondientes a fracturas (rellenas parcialmente por calcita) claramente secundarias. En el monumento, los materiales alterados desarrollan una extensa fisuración paralela a los planos de sedimentación ya señalados. Este hecho provoca que tanto la cantidad como el tipo de distribución de tamaño de poro sea completamente diferente al de los materiales inalterados de cantera (Fig. VII-15e y 15f). El máximo de distribución de tamaño de poro pasa de $20 \mu\text{m}$ en los materiales de cantera a $200 \mu\text{m}$ en los materiales alterados del monumento. Así, la macroporosidad cuantificada por esta técnica, se incrementa desde valores de 1.7 a 6.5, por causa de la alteración.

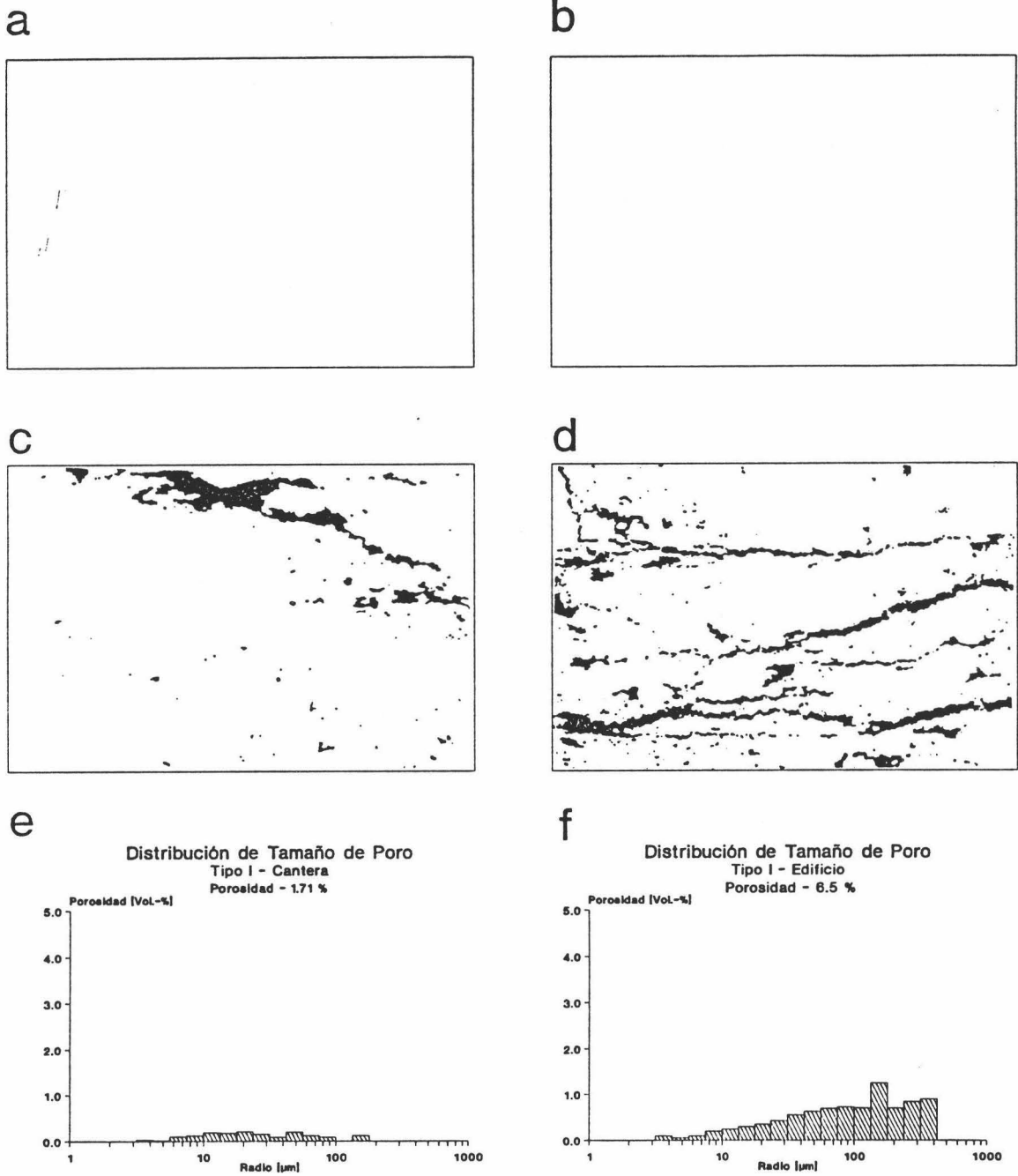


Fig. VII-15. Análisis del sistema poroso de Calizas Micríticas de Jaén: Variedad Lc-2 (cantera/monumento). a) y b) microfotografías (cantera y monumento respectivamente); c) y d) imágenes digitalizadas del sistema poroso (cantera y monumento respectivamente); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (cantera y monumento respectivamente)

Características físico-mecánicas

b) Porosidad calculada por saturación de agua en vacío:

La tabla VII-5, presenta los datos de porosidad total (accesible al agua) obtenidos para diferentes muestras de cantera y monumento:

Tabla VII-5. Porosidad accesible al agua (en %) de las diferentes variedades de caliza micrítica utilizadas en la construcción de la Catedral de Jaén.

Procedencia	Variedad	Porosidad (valor medio)	Muestra	Porosidad
Cantera	Compacta	5.20	C-1a	4.88
			C-1b	4.64
			C-1c	4.03
			Lc-1a	7.89
			Lc-1b	4.56
	Laminada	8.14	Lc-2a	7.26
			Lc-2b	8.03
			Lc-2c	6.57
			Lc-3	10.07
			Monumento	Compacta
Ctj-64b	7.66			
Ctj-38	4.79			
Ctj-34	5.79			
Laminada	14.93	Ctj-59int		14.34
		Ctj-59ext		15.52

Este tipo de materiales de baja porosidad, se caracterizan por presentar en cantera dos variedades extremas en cuanto a textura (ver Cap. V) y porosidad eficaz:

a) variedad compacta: presenta una laminación ^{no} ~~no muy~~ ^o ~~excesivamente~~ marcada. Su porosidad total es la menor de cuantas han sido determinadas para materiales de cantera. Como valor medio es cercana al 5 %. Dicha variedad en el monumento, una vez degradada, llega a alcanzar valores de porosidad accesible al agua cercanos al 6 %. Podemos concluir señalando que dicha variedad, minoritaria en el edificio, presenta pocos cambios en su porosidad eficaz una vez alterada. Los elementos con ella realizados suelen degradarse perdiendo bloques enteros de material, debido a la disolución del cemento calcítico de segunda generación que rellena las fracturas de origen secundario descritas en el capítulo de petrografía. Sin embargo los bloques desprendidos no muestran cambios apreciables en cuanto a su porosidad.

b) variedad laminada: es la que presenta una laminación mas marcada. En volumen, es la mas utilizada en el edificio. Sus valores de porosidad eficaz, para materiales inalterados oscilan

Características físico-mecánicas

entre el 6 y el 10 %. En el monumento es la variedad que muestra una mayor alterabilidad, con incrementos importantes en su porosidad eficaz que puede llegar a superar el 15 %. Dicha porosidad, como ya se ha señalado en el análisis digital de imágenes, mayoritariamente corresponde a la apertura de fisuras paralelas a los planos de laminación.

c) Porosimetría de Inyección de HG

En las tablas VII-6 y VII-7, se exponen los datos de porosidad total determinados por esta técnica, para muestras procedentes de las canteras históricas y de la Catedral de Jaén respectivamente:

Tabla VII-6. Porosidad (en %) y área superficial (en m^2/g), calculada por porosimetría de inyección de Hg, de las diferentes variedades de caliza micrítica de cantera.

Variedad	Porosidad (media)	Rango de variación	Area Superficial (media)	nº de muestras
Compacta (Lc-1)	3.36	1.54 - 6.74	2.65	5
Laminada (Lc-2)	6.87	4.61 - 8.72	2.65	6

Tabla VII-7. Porosidad (en %) y área superficial (en m^2/g) calculadas en base a los datos de porosimetría de inyección de Hg de calizas micríticas alteradas tomadas de la Catedral de Jaén.

Variedad	Nivel de Alteración	Porosidad Hg	Area Superficial	Muestra
Compacta	Incipiente	3.8	1.31	Ctj-33
		4.0	0.81	Ctj-34
		3.3	3.30	Ctj-57Int
	Elevado	4.8	1.55	Ctj-57Ext
		5.2	2.91	Ctj-64a Int
		6.0	2.53	Ctj-64a Ext
		6.6	2.36	Ctj-64b
Laminada	Incipiente	5.5	1.80	Ctj-60 Int
		7.3	2.20	Ctj-60 Ext
		7.0	2.08	Ctj-59 Int
	Elevado	10.2	2.42	Ctj-59 Ext
		14.1	1.94	Ctj-59b Ext
		15.2	2.37	Ctj-59c Ext

Características físico-mecánicas

Los datos de porosidad total, obtenidos por porosimetría de inyección de Hg, muestran que dentro de una misma cantera existen grandes variaciones, que a su vez se reflejan en el grado de alteración, y por tanto, en la porosidad total que alcanza un determinado elemento en el edificio. En general los cambios mas notables se detectan en la variedad más laminada, que presenta un valor de porosidad medio de 6.8 % en cantera. En el edificio llega a alcanzar valores que superan el 15 %, en elementos con grados extremos de alteración (por una elevada fracturación y disyunción según los planos de laminación).

Por lo que se refiere a la distribución de tamaño de acceso de poro, es prácticamente similar en las distintas variedades de cantera, siendo los cambios ocurridos en materiales alterados muy notables (especialmente en el caso de la variedad más laminada). La Fig. VII-16, muestra los histogramas de frecuencia de distribución del tamaño de acceso de poros de materiales de cantera y monumento. Se han tomado como ejemplos de distribución de tamaño de acceso de poro, y de porosidad total, los de una muestra de cantera con valores próximos a la media. Los del material alterado, corresponden a un elemento (sillar), de la variedad laminada, con un grado elevado de alteración. Hay que señalar que la gran mayoría de los elementos alterados del edificio, presentaban un cambio en la distribución del sistema poroso semejante; únicamente se diferenciaban en el valor del incremento de porosidad.

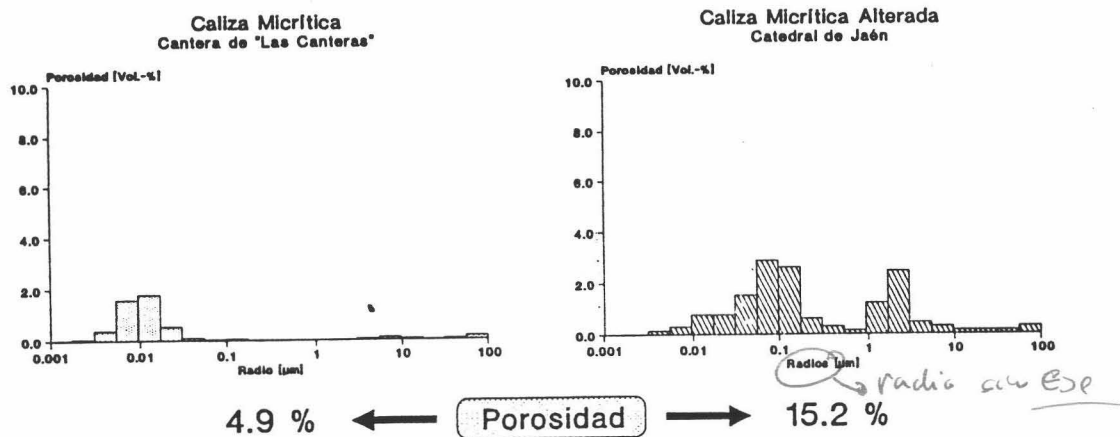


Fig. VII-16. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: Calizas Micríticas (Cantera/Monumento).

Como dato más destacable de este estudio hay que señalar la aparición, en las muestras alteradas del edificio, de una distribución de tamaño de acceso de poro bimodal, con máximos relativos a $0.05 \mu\text{m}$ y $2.5 \mu\text{m}$, siendo este litotipo en cantera, muy microporoso con una distribución unimodal (máximo a $0.01 \mu\text{m}$ de radio de acceso de poro).

Estos cambios en la distribución de tamaño de acceso de poro, pueden ser achacados a la aparición de un extenso sistema de fisuras a medida que progresa la alteración, según las direcciones de los planos de laminación. De hecho esto se puso claramente de manifiesto en el análisis digital de imágenes, previamente comentado.

Por lo que se refiere a la variación del área superficial específica respecto a la porosidad de materiales de cantera y monumento, según se observa en la Fig. VII-17, no existe una tendencia definida. A medida que aumenta la porosidad en muestras alteradas, los valores de área superficial o disminuyen o prácticamente se mantienen constantes.

La disminución del área superficial, en este tipo de materiales originalmente muy microporosos, se podría explicar invocando un proceso de alteración que crease a partir de los microporos existentes, un nuevo volumen poros de tamaños mayores, lo que provocaría un gran aumento de la porosidad total, al tiempo que se reduciría el área superficial específica. Los valores de distribución de tamaño de acceso de poro (Fig. VII-16) confirmarían esta hipótesis.

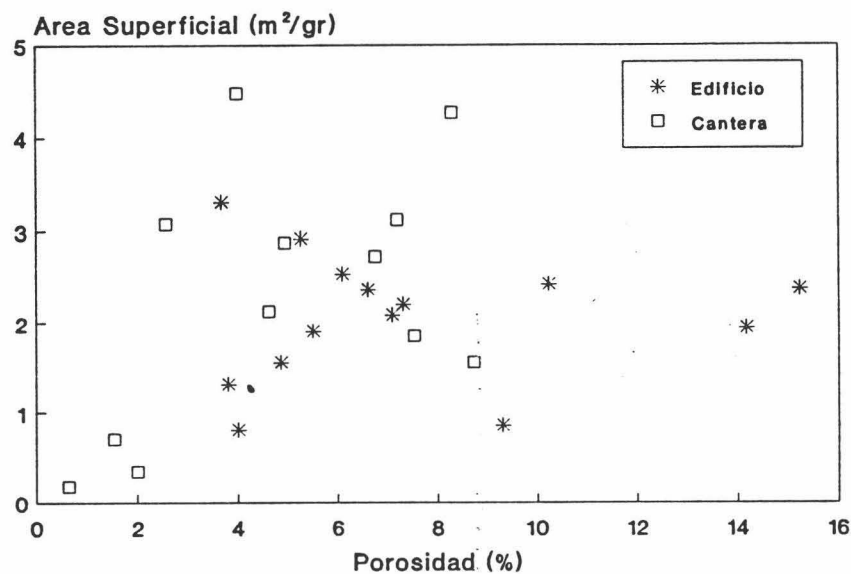


Fig. VII-17. Variación del área superficial específica (en m^2/g) respecto a la porosidad (en %), de materiales calizo micríticos utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén.

TIPO II - Dolomías

En cantera se caracterizan por presentar valores de porosidad bajos-intermedios. La porosidad es de tipo intercrystalina (ya señalado en el Capítulo V) de origen secundario, debida a procesos de dolomitización.

En el monumento, la alteración a la que se ven sometidos estos materiales, produce importantes variaciones en su sistema poroso, tanto por lo que respecta a sus valores de porosidad total como a su distribución.

A continuación se exponen los resultados de los diferentes análisis del sistema poroso llevados a cabo:

a) Análisis Digital de Imágenes:

La Fig. VII-18 muestra las características texturales de esta variedad litológica, tanto de muestras de cantera (Fig. VII-18a) como del monumento (Fig. VII-18b). Las Fig. VII-18c y 18d muestran la imagen digitalizada del sistema poroso de dolomías inalteradas y alteradas respectivamente. Los histogramas de frecuencia de tamaño de poro de cada uno de los casos anteriores, se presentan en las Fig. VII-18e y 18f.

Se aprecia que la macroporosidad de este litotipo es bastante elevada: Cantera = 12.28 %; Monumento = 15.32 %. La distribución de tamaño de poro es bastante similar en ambos casos, presentando los materiales alterados un ligero incremento en la proporción de poros con tamaños comprendidos entre 10 y 100 μm de radio.

Esto puede ser debido a la generación, por procesos de disolución, de macroporos con valores de radio comprendidos en este intervalo (10 y 100 μm) y a la precipitación de fases secundarias (calcita fundamentalmente) en los poros de mayor tamaño (radio > 100 μm), originalmente presentes en las dolomías de cantera. Esto provoca la consiguiente reducción de su tamaño.

La Fig. VII-18d muestra claramente la formación de fracturas en el material degradado del monumento, fracturas que son apreciables en muestra de mano (típica alteración con formación de desplazados y escamas paralelas a la superficie pétreo).

Todo esto indica que los procesos de alteración de tipo químico (disolución del $(\text{CaMgCO}_3)_2$) han sido los máximos responsables del deterioro que actualmente presentan estos materiales.

d) BET: Adsorción de Nitrógeno

El análisis por BET de la variedad más microporosa de todas las utilizadas en la construcción de la Catedral de Jaén (Lc-2) permitió estimar adecuadamente el volumen de poros correspondiente a la fracción de radio menor de $0.1 \mu\text{m}$.

La Tabla VII-8 muestra el resultado de dicho análisis.

Tabla VII-8. Porosidad (en %) y área superficial específica (m^2/gr) obtenidas mediante análisis por BET de muestras de cantera del litotipo calizo micrítico utilizado en la construcción de la Catedral de Jaén.

Variedad	Muestra	Porosidad total (Hg + BET)	Porosidad BET	Area superficial (BET)	Densidad Aparente
Laminada	Lc-2a	7.53	3.42	9.11	2.48
	Lc-2b	7.88	2.97	3.01	2.49

En el caso de esta variedad de caliza micrítica, el análisis del sistema poroso mediante adsorción de N_2 permite estimar que la diferencia existente entre los valores de porosidad obtenidos por saturación de agua en vacío, y aquellos obtenidos sólo por porosimetría de Hg son, en gran medida, debidos a la imposibilidad de cuantificar por la última de las técnicas, poros con radio de acceso menores de $0.01 \mu\text{m}$, que en este caso representan un elevado porcentaje de la porosidad total de estas rocas, y son los máximos responsables del aporte de área superficial específica de estos materiales.

La gran proporción de minerales de la arcilla presente en este litotipo, podría ser la responsable de la existencia de esta elevada microporosidad, con tan elevada área superficial. Dichos minerales tienden a crear poros de muy pequeño tamaño, debido a que suelen agruparse sus láminas de forma generalmente desorientada.

Características físico-mecánicas

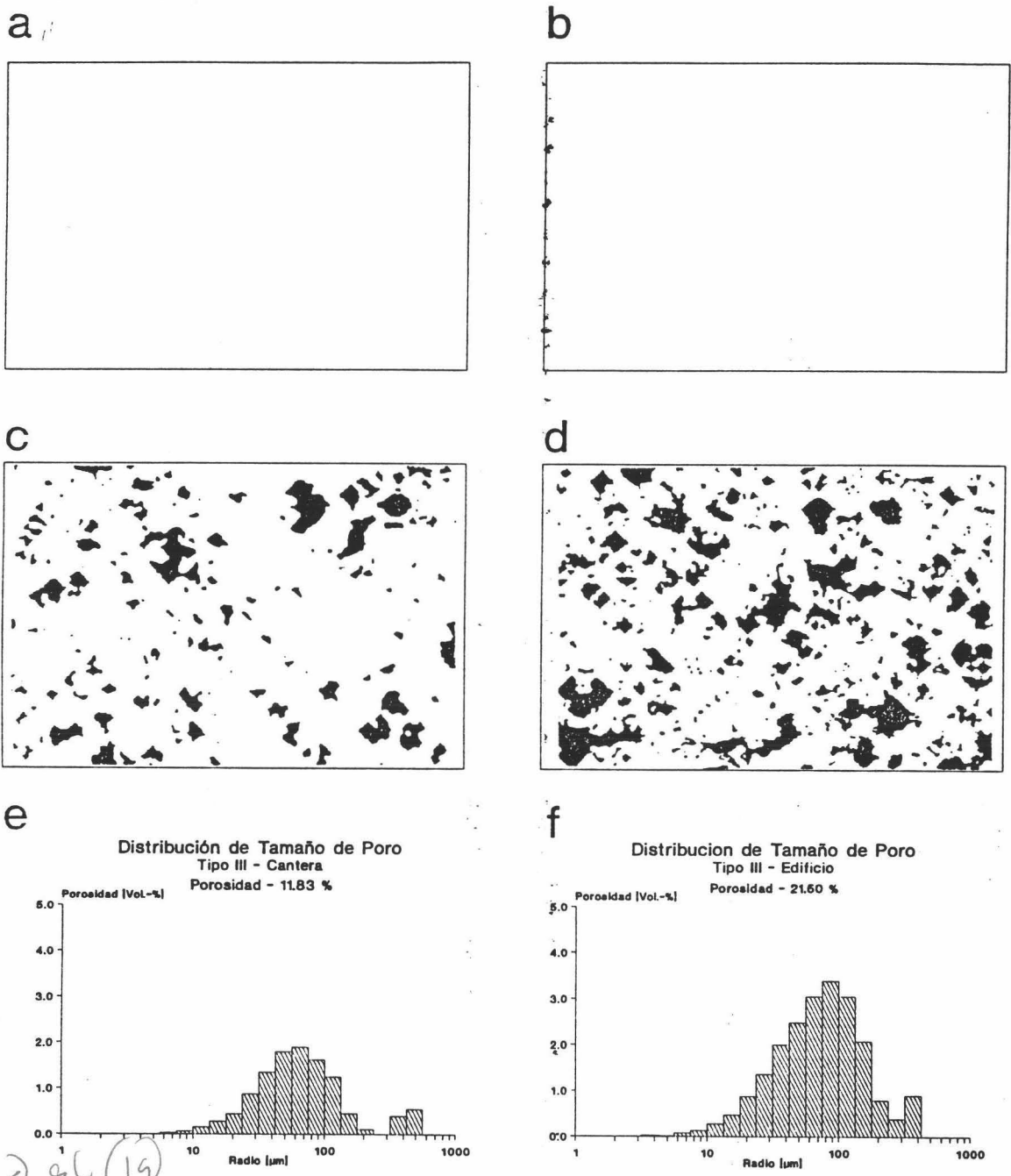


Fig. VII-18. Análisis del sistema poroso de Dolomías de Jaén (cantera/monumento). a) y b) microfotografías (cantera y monumento respectivamente); c) y d) imágenes digitalizadas del sistema poroso (cantera y monumento respectivamente); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (cantera y monumento respectivamente)

b) Porosidad eficaz, calculada por saturación de agua en vacío:

La Tabla VII-9 presenta los datos de porosidad accesible al agua de materiales tanto de cantera como del monumento:

Tabla VII-9. Porosidad accesible al agua (en %) de dolomías empleadas en la construcción de la Catedral de Jaén.

Procedencia	Porosidad (Valor medio)	Muestra	Porosidad eficaz
Cantera	10.4	Duq-1a	9.3
		Duq-6	11.6
		Duq-7	10.4
		Duq-up2*	17.1*
Monumento	18.3	Ctj-2	17.6
		Ctj-14	16.6
		Ctj-42	17.4
		Columna	21.5

* Muestra con valor máximo de porosidad de cantera. No se ha considerado para obtener el valor medio de porosidad en cantera.

En cantera existen dos variedades de dolomías con valores de porosidad muy diferentes. Sin embargo, en el monumento la variedad más abundante es aquella con menor valor de porosidad eficaz, de textura más homogénea y compacta (fácilmente identificable mediante análisis petrográfico por microscopía de luz polarizada).

c) Porosimetría de Inyección de Hg:

En las Tablas VII-10 y VII-11 se exponen los datos de porosidad y área superficial determinados mediante esta técnica en materiales de cantera y monumento, respectivamente.

Tabla VII-10. Porosidad accesible al Hg (en %) y Area Superficial (m²/g), de dolomías de la Cantera de la Duquesa (Jaén).

Porosidad (Media)	Rango de variación	Area Superficial	nº de Muestras
6.4	5.3 - 7.6	0.70	5

Características físico-mecánicas

Tabla VII-11. Porosidad calculada por porosimetría de Inyección de Hg (en %) y área superficial (en m²/g) de dolomías alteradas de la Catedral de Jaén.

Nivel/Forma de alteración	Muestra	Porosidad	Area Superficial
Medio	Ctj-1Int	9.7	0.98
	Ctj-2Int	10.9	0.31
	Ctj-14aInt	7.0	0.25
	Ctj-14bInt	6.4	0.23
	Ctj-16a	8.0	0.25
	Ctj-16b	7.5	0.48
	Ctj-Pa	9.9	0.30
	Ctj-21	10.6	0.72
Elevado	Ctj-1aExt	11.8	0.37
	Ctj-1bExt	17.0	0.35
	Ctj-1cExt	13.9	0.47
	Ctj-2Ext	18.2	0.29
	Ctj-3	15.3	0.36
	Ctj-10a	16.4	1.63
	Ctj-10b	13.2	0.75
	Ctj-14	19.1	0.43
	Ctj-15	18.2	0.39
	Ctj-51	13.2	0.49
Ctj-52	12.5	0.81	
Costra	Ctj-5a	16.5	0.76
	Ctj-5b	23.0	1.95
	Ctj-8a	13.2	0.79
	Ctj-8b	11.8	0.69
	Ctj-8c	14.9	0.70

A medida que aumenta el nivel de degradación en el monumento, los valores de porosidad aumentan considerablemente de forma paralela si se comparan con los de los materiales inalterados de cantera. En niveles máximos de alteración, se alcanzan valores de porosidad que superan el 19 % (se triplica el valor medio de porosidad en cantera). En tales casos, las muestras tomadas de la Catedral, presentan una considerable descohesión intergranular, con separación de escamas y bloques completos de dolomía, fruto de una extensa fracturación. Asimismo, el análisis mineralógico y petrográfico de estos materiales, puso de manifiesto que tales muestras contenían proporciones de calcita considerables. Tanto por la inexistencia de calcita en las dolomías de cantera, como por el habito y textura de esta en las muestras alteradas, se dedujo que era de neoformación. En tales casos los procesos de disolución de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, con posterior precipitación secundaria de CaCO_3 , han sido extraordinariamente acusados, lo que ha provocado la pérdida de importantes cantidades de dolomita, con la consiguiente creación de nuevos espacios porosos, y la precipitación de calcita, que a su vez ha creado nuevas clases de poros con una distribución de tamaño de acceso diferente (Fig. VII-19).

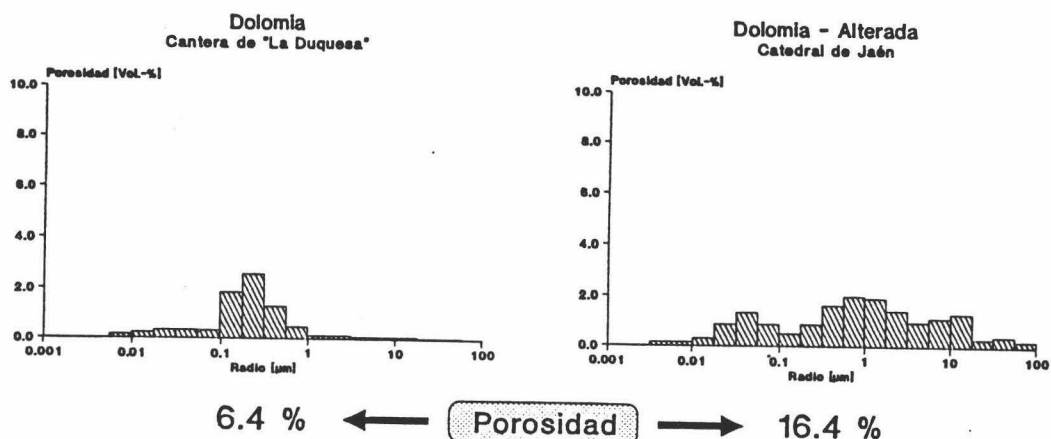


Fig. VII-19. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: dolomías (Cantera/Monumento).

5 u Según todos los datos antes expuestos, parece claro que en este tipo de materiales calcáreos los procesos de alteración de tipo químico, debidos a la presencia de agua en el seno poroso de los mismos, han jugado un papel primordial en su degradación, y por tanto en las modificaciones que el sistema poroso de estas rocas ha sufrido. Tan sólo en los casos en que se desarrollan costras de yeso (costras negras) es necesario invocar otros procesos que expliquen adecuadamente este tipo de degradación. En esta última situación, a un fenómeno de alteración de tipo químico (disolución de dolomita por ataque de soluciones ácidas, fruto de la formación de H_2SO_4 debido a la oxidación e hidrólisis del SO_2 de contaminación), se superpondría un proceso de alteración física, ocasionada por el crecimiento de cristales de yeso en el seno poroso de la dolomía.

Características físico-mecánicas

Respecto a la distribución de tamaño de acceso de poro (Fig. VII-19), se han tomado como muestras tipo de cantera y monumento aquéllas que presentaban un valor de porosidad mas próximo a la media. En dicha figura, se observa que en cantera, las dolomías tienen una distribución de tamaño de acceso de poro unimodal con un máximo a $0.2 \mu\text{m}$ de radio. En el monumento, la distribución pasa a ser bimodal, con máximos relativos a 0.1 y $3 \mu\text{m}$ de radio (aumenta el porcentaje de macroporos). La porosidad, como ya se ha señalado, aumenta notablemente en los materiales del edificio, lo que refleja el grado de alteración tan elevado allí alcanzado. Las variaciones en la distribución del tamaño de acceso de poro confirman que los procesos de disolución de dolomita y recristalización de calcita en el seno poroso de la dolomía han sido muy importantes.

Este cambio en la distribución de tamaño de acceso de poro, a medida que progresa el grado de alteración, se traduce así mismo en un incremento paulatino del área superficial específica (paralelamente al aumento de porosidad), como se aprecia en la Fig. VII-20.

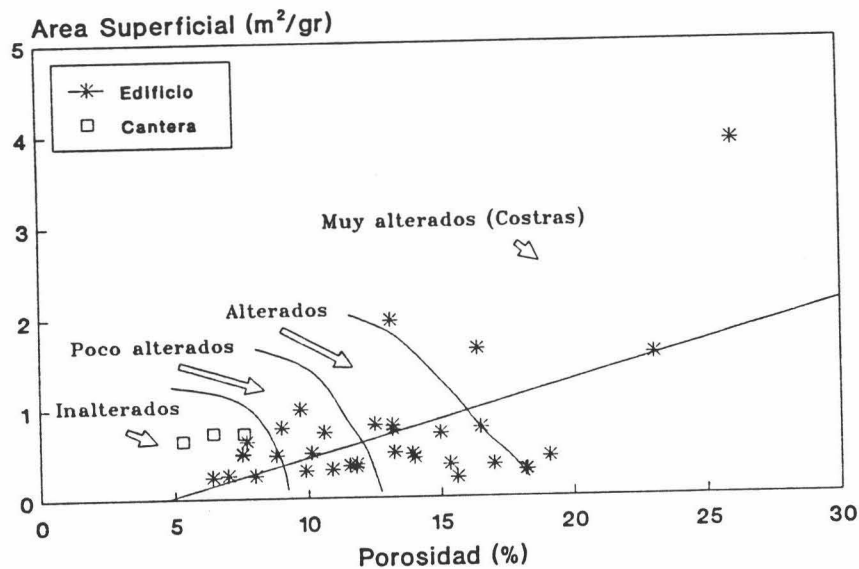


Fig. VII-20. Variación del Área Superficial específica (en m^2/g) respecto a la porosidad (en %) de materiales dolomíticos empleados en la construcción de la Catedral de Jaén.

TIPO III. Calizas Biomicríticas

Este litotipo es el de mayor porosidad de todos los empleados en la construcción de la Catedral de Jaén, aunque es posible diferenciar dos subtipos en cantera con valores de porosidad muy diferentes.

Como se ha señalado en el Capítulo de Mineralogía y Petrografía, dichos materiales se componen mayoritariamente por bioclastos de muy diverso tipo, con grados de cementación variables. La proporción y tipo de bioclasto condicionan sobremanera las características de su sistema poroso. Así, la variedad más compacta, con abundante microfauna de Miliolidos, Asphistegina sp., Heterostegina y briozoos, junto con algas rojas, presenta los valores de porosidad más bajos. Sin embargo, la variedad de textura más homogénea y mayor porosidad se compone mayoritariamente por globigerinas y algas rojas. Como se expondrá mas adelante, esta composición condicionará el tipo y clase de poros tanto originalmente presentes en el material inalterado, como los desarrollados a causa de la alteración.

a) Análisis digital de imágenes

La Fig. VII-21 muestra las características texturales de este litotipo (variedad más porosa de las utilizadas en la Catedral de Jaén) tanto de cantera (Fig. VII-21a) como del monumento (Fig. VII-21b). Se aprecia que la mayoritaria presencia de globigerinas en la roca le confieren una elevada porosidad intraclástica. Las imágenes digitalizadas del espacio poroso del material inalterado (Fig. VII-21c) y degradado (Fig. VII-21d) permiten observar el enorme incremento de porosidad que han provocado los diferentes procesos de alteración a los que el material se ha visto sometido en el edificio.

El aumento de porosidad, así como las variaciones en la distribución del tamaño de poro (ver Fig. VII-21e y Fig. VII-21f) se deben fundamentalmente a la rotura de las cámaras de los bioclastos que componen la roca. Ello provoca la aparición de nuevas clases de poros, con un elevado grado de conexión entre estos.

Características físico-mecánicas

Cambiada

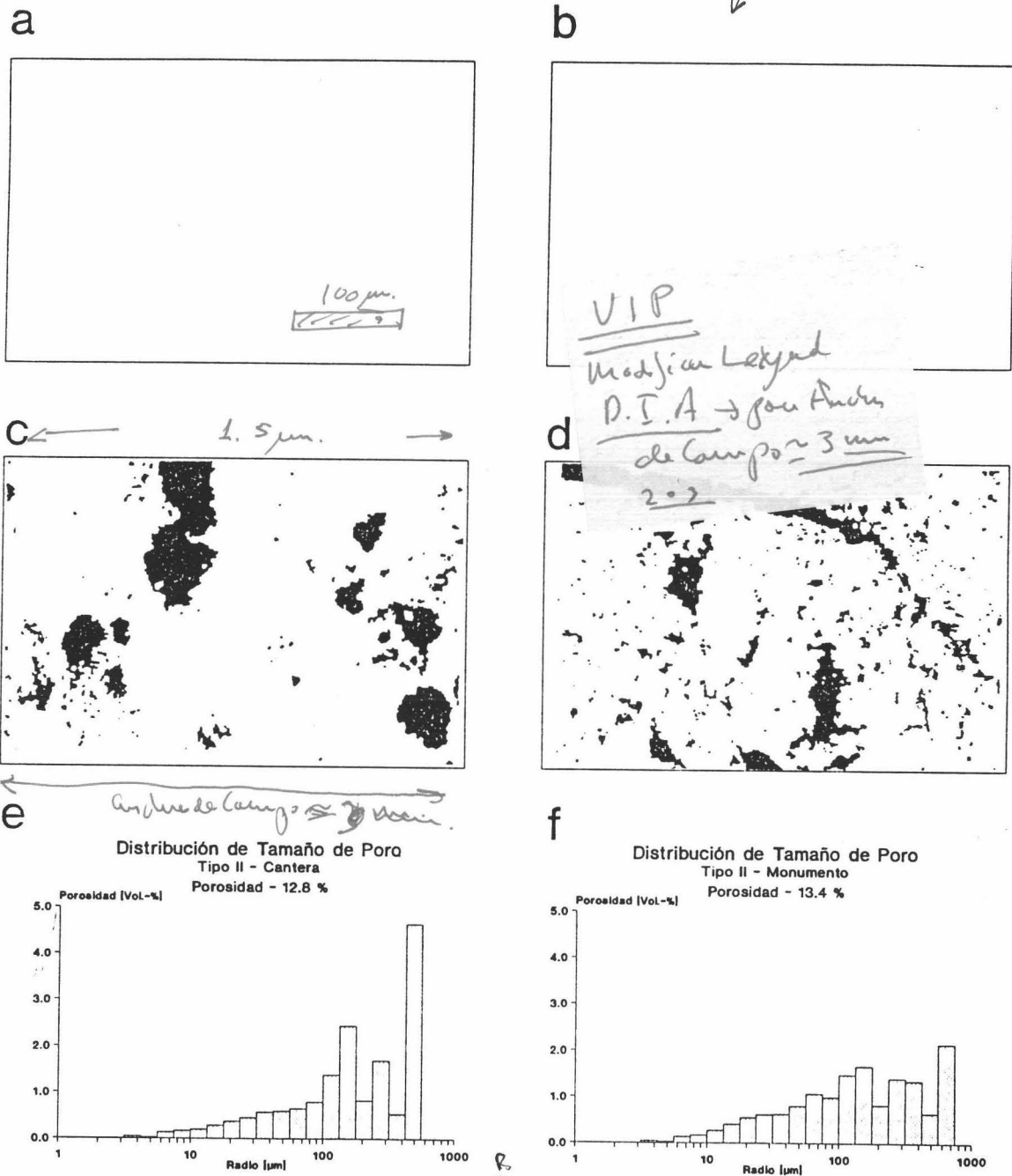


Fig. VII-21. Análisis del sistema poroso de Calizas Biomicríticas de Jaén (cantera/monumento). a) y b) microfotografías (cantera y monumento respectivamente); c) y d) imágenes digitalizadas del sistema poroso (cantera y monumento respectivamente); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (cantera y monumento respectivamente)

Poner escala foto

Escala de la barra ~ 1 mm.

De hecho, los valores de macroporosidad, si bien son apreciables ya en cantera (11.8 %), son extraordinariamente elevados en las muestras degradadas procedentes del edificio (21.5 %). Este hecho refleja el enorme grado de alteración que esta variedad litológica puede alcanzar.

La distribución de macroporos no experimenta cambios notables: con un máximo en cantera para valores de 60 μm de radio de poro (tamaño que coincide con el radio medio de las cámaras de globigerina), pasando en el edificio a valores próximos a 100 μm de radio de poro (sin duda debido a la creación de poros mayores por la rotura de los bioclastos, como se aprecia en la microfotografía de la Fig. VII-21b, y en la imagen digitalizada de la Fig. VII-21d).

b) Porosidad eficaz calculada por saturación de agua en vacío

La Tabla VII-12 muestra los resultados de este análisis para materiales del tipo III (calizas biomicríticas) de cantera y monumento.

Tabla VII-12. Porosidad accesible al agua (en %) de los materiales calizo-micríticos utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén

Procedencia	Variiedad	Porosidad (Valor medio)	Muestra	Porosidad
Cantera	Compacta (A)	17.8	M-1a	23.0
			M-1b	20.8
			M-1c	19.9
			M-3a	12.1
			M-3b	11.8
			M-3c	19.1
	Porosa (B)	29.4	Mb-1a	28.4
			Mb-1b	29.0
			Mb-1c	30.8
	Monumento	Compacta (A)	22.2	Ctj-31
Ctj-43				26.0
Ctj-55				17.8
Ctj-65				20.2
Ctj-Pin5				28.5
Porosa (B)		38.9	Ctj-12	41.7
			Ctj-28	40.1
			Pin-N	36.5
			JPin-W	37.4
			Ctj-Pin6	39.0

Características físico-mecánicas

Estos datos ponen de manifiesto los siguientes hechos:

a) Como ya ha sido señalado, dentro de una misma cantera (El Mercadillo), hay importantes diferencias de porosidad entre un nivel de explotación y otro: Facies A, compacta, con porosidad media cercana al 18 %; Facies B, porosa, con valores de porosidad media cercanos al 30 %.

b) En el monumento, los valores de porosidad aumentan considerablemente por procesos de alteración. Sin embargo, la Facies A, más compacta, experimenta las variaciones más reducidas (aumenta la porosidad eficaz un 25 %); en la Facies B, más porosa, el aumento de porosidad es más elevado, alcanzándose incrementos del 32 % (valor medio).

Es posible concluir este apartado señalando que estos materiales se pueden considerar como muy porosos, existiendo dos variedades con valores de porosidad extremos y que, a su vez, se comportan de forma diferente frente a la alteración: los valores de incremento de porosidad permiten estimar que la variedad B es más alterable que la A.

c) Porosimetría de Inyección de Hg

La Tabla VII-13 presenta los datos de porosidad y área superficial de los materiales calizo biomicríticos explotados en la cantera de El Mercadillo (Jaén) obtenidos a partir del análisis por porosimetría de inyección de Hg. La Tabla VII-14, muestra los resultados del mismo tipo de análisis, llevado a cabo en materiales similares, pero ya alterados en la Catedral de Jaén.

Tabla VII-13. Porosidad (en %) y área superficial específica (en m²/g) de cada una de las variedades de caliza biomicrítica de las canteras de El Mercadillo (Jaén)

Variedad	Porosidad (media)	Rango de variación	Área superficial (media)	nº de muestras
Compacta (A)	15.1	9.6 - 20.8	0.96	9
Porosa (B)	25.1	23.9 - 27.8	1.50	5

Características físico-mecánicas

Tabla VII-14. Porosidad (en %) y área superficial específica (en m²/g) de muestras de caliza biomicrítica con diferentes grados de alteración tomadas en la Catedral de Jaén.

Variedad	Nivel/forma de alteración	Muestra	Porosidad	Area superficial
Compacta	Medio	Ctj-23	13.1	1.96
	Elevado	Ctj-Pin5a	21.9	2.59
		Ctj-Pin5b	26.0	1.75
		Ctj-Pin5c	25.5	1.69
	Costra negra	Ctj-24	18.6	3.64
Porosa	Medio	Ctj-Pin6 Int	27.5	1.66
	Elevado	Ctj-12a	31.4	0.78
		Ctj-12b	29.2	0.77
		Ctj-12c	29.4	1.26
		Ctj-Pin6 Ext	32.3	1.34
		Ctj-P7	36.9	1.51
	Costra negra	Ctj-62	19.5	5.16

Los datos de las dos tablas anteriores confirman lo expuesto en el apartado b). Existe un notable incremento del volumen de poros (en este caso accesibles al Hg) en las muestras alteradas tomadas del monumento. Hay que señalar que los valores de porosidad total obtenidos por esta técnica son sistemáticamente menores que los obtenidos por saturación de agua en vacío, ya que no se cuantifican adecuadamente los poros mayores de 7.5 μm ni los menores de 0.01 μm por las limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg. Por esta razón, los valores de porosidad suelen ser un 15 % menores que los obtenidos por saturación en vacío.

Es de destacar el importante incremento del área superficial específica en las Costras Negras, con una disminución paralela de la porosidad (si se compara con los datos de cantera). La explicación de este hecho, sería la siguiente: al crecer un gran número de cristales de yeso en el seno poroso de este tipo de calizas, se produciría una disminución del tamaño efectivo de cada poro. La muestra asimismo se vería notablemente alterada, al tiempo que disminuiría su porosidad total. Las nuevas clases de poros por este proceso creadas, corresponderían a poros de muy pequeño tamaño, esto es, microporos. Tal tipo de poros, como ya ha sido señalado, son los que de forma mas directa contribuyen al valor total de área superficial de un sólido poroso.

Sistemáticamente se observa que a medida que aumenta el grado de alteración, debido a la generación de nuevas clases de poros, aumenta el área superficial, no sólo en el caso de costras negras, como anteriormente se ha señalado, sino que esto también se observa en el resto de las muestras del monumento, aunque los cambios no son tan llamativos (Fig. VII-22).

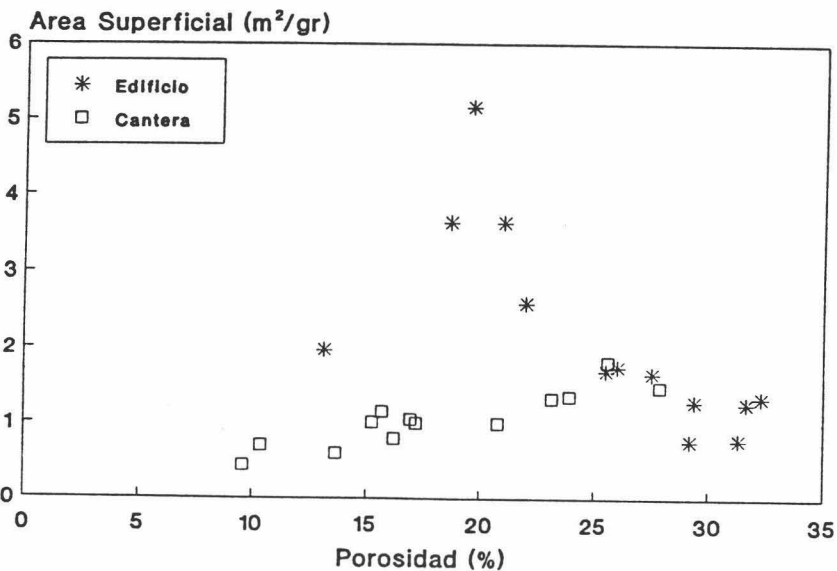


Fig. VII-22. Variación del Area superficial específica (en m²/g) respecto a la porosidad (en %) de materiales calizo biomicríticos empleados en la construcción de la Catedral de Jaén.

Si comparamos la variación del área superficial respecto a la porosidad de muestras tanto de cantera como del edificio, es posible reconocer qué proceso de alteración ha sido mas decisivo en cada caso concreto.

En materiales en los que los fenómenos de alteración preponderantes han sido la disolución del cemento calcáreo y de la calcita de las cámaras de los bioclastos, se produce un considerable aumento de la porosidad, pero sin que prácticamente se incrementen los valores de área superficial (sólo se generan poros de tamaño similar o mayor a los ya existentes en el material inalterado).

Sin embargo, en aquellos elementos en los que se ha producido la neoformación de fases minerales tales como yeso o calcita, cristalizando dentro del seno poroso, se aprecia una pequeña variación de la porosidad (a veces negativa), seguida de un considerable aumento del área superficial específica. Esto se debería, como ya se ha explicado, a la generación de un importante volumen de microporos.

La distribución del tamaño de acceso de poro de hecho sufre algunos cambios en las muestras alteradas del edificio, si se compara con la de los materiales inalterados de cantera, tal y como se puede observar en la Fig. VII-23.

En cantera, la distribución es unimodal con un máximo a $0.7 \mu\text{m}$ de radio de acceso de poro. En el edificio, esta es también unimodal, pero el máximo se desplaza a valores mayores: $1 \mu\text{m}$ de radio de acceso de poro.

Sin embargo, hay que puntualizar lo siguiente: las cámaras de los bioclastos (globigerinas) que mayoritariamente conforman este litotipo, presentan paredes permeables, totalmente tapizadas por poros de radios comprendidos entre $0.5 \mu\text{m}$ y $1.5 \mu\text{m}$, como se observa en la Fig. VII-24.

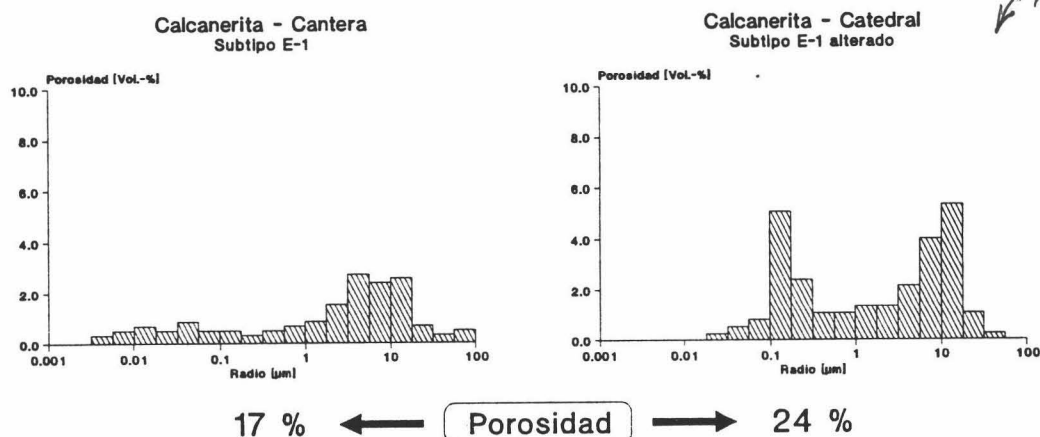


Fig. VII-23. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIP: calizas biomicríticas (Cantera/Monumento).

Esto explica satisfactoriamente el por qué de este máximo de distribución del tamaño de acceso de poro, que apenas cambia debido a la alteración (los cambios más notables se dan en la fracción de poros mayor de $10 \mu\text{m}$, como se ha puesto de manifiesto en el análisis digital de imágenes).

Características físico-mecánicas

En este caso, el porosímetro de inyección de Hg cuantifica todo el volumen de la cámara de cada globigerina, como del tamaño de los poros que tapizan la cámara, mucho menor que el de esta, como se aprecia en la Fig. VII-24. Por tanto, la distribución presentada en la Fig. VII-23, es en gran medida ficticia, salvo si sólo se consideran "Tamaños de acceso de poro", y no tamaños reales de poro. Este caso es un ejemplo práctico de la necesidad de utilizar múltiples técnicas de análisis para estudiar y caracterizar adecuadamente el sistema poroso de un material. Lo anteriormente señalado, es una de las mayores limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg, limitación que ha sido descrita esquemáticamente en la Fig. VII-4 del apartado de Introducción de este Capítulo.

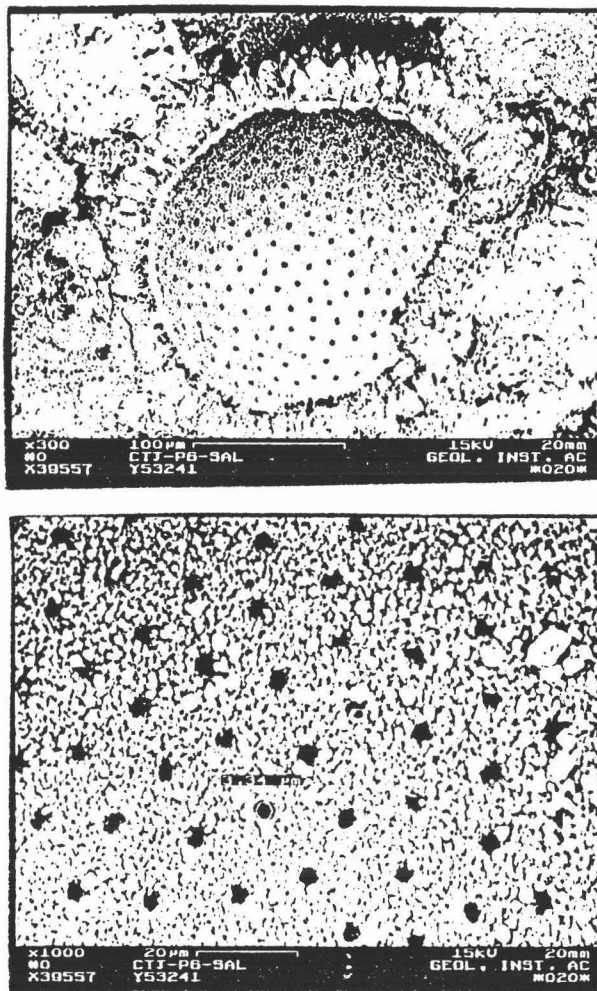


Fig. VII-24. Microfotografías de cámaras de globigerinas presentes en las calizas biocálcicas empleadas en la construcción de la Catedral de Jaén: a) aspecto general, b) detalle de los poros que tapizan las paredes de las cámaras de Globigerina.

d) BET: adsorción de N₂

Para completar el estudio del sistema poroso de este litotipo se llevó a cabo, como prueba, su análisis mediante adsorción de N₂. Como ya se ha indicado esta técnica ofrece información muy precisa de la distribución y volumen de poros < de 0.01 μm de radio.

Tan solo se realizó en muestras alteradas del monumento (variedad B). Los resultados se exponen en la Tabla VII-15.

Tabla VII-15. Resultados del análisis porométrico de calizas biomicríticas, por combinación de porosimetría de Hg y BET.

Muestra	Porosidad total (%)	Porosidad Hg (%)	Porosidad N ₂ (%)	Densidad Aparente (g/cm ³)
Ctj-P7	36.9	36.2	0.7	1.66

Se observa que el aporte en volumen de este rango de poros (< 0.01 μm) es prácticamente nulo. Por esta razón no se hizo un análisis sistemático con esta técnica.

VII.2. Propagación de Pulsos Ultrasónicos

VII.2.1. Introducción

La determinación de la variación de los parámetros que definen la propagación de una onda ultrasónica en el seno de un material pétreo es una de las técnicas no destructivas (NDT) más ampliamente utilizadas en el análisis y diagnóstico de la degradación del patrimonio arquitectónico (Thompson & Thompson, 1985). Esta técnica se basa en el análisis de las ondas elásticas que viajan por el seno de los materiales. Estas ondas pueden proceder de forma espontánea y continua del propio material (método pasivo), o haberse "inyectado" artificialmente en él (método activo).

En base al origen de estos impulsos ultrasónicos, se distinguen los siguientes métodos:

Métodos ultrasónicos	activos:	Transmisión Reflexión
	pasivos:	EA/AM (emisión acústica/actividad microsísmica)
	activo-pasivos:	acustico-ultrasónicos

El análisis de las ondas ultrasónicas transmitidas a través de un sólido poroso, tanto si son producidas de forma artificial como natural, permiten:

- Detectar defectos e inhomogeneidades presentes en el seno de los materiales (espacios vacíos, fracturas, despegues en losas de revestimiento... etc.) y valorar el estado tensional del material y su posible inestabilidad mecánica.
- Obtener una información sistemática a lo largo de grandes superficies, como muros o fachadas con problemas estructurales, despegues no visibles, fracturas internas, etc., permitiendo la posibilidad de establecer en los edificios un mapa de defectos, materiales, etc.
- Caracterizar un material pétreo inalterado (de cantera) y determinar el grado o nivel de alteración alcanzado en un determinado edificio.
- Establecer la anisotropía elástica de una roca, para así conocer las direcciones preferentes de alteración.
- Predecir la durabilidad de un determinado litotipo

La elección del método a utilizar debe fundamentarse en un alto contraste en las propiedades físicas de los distintos materiales involucrados, con el fin de poder ser más fácilmente caracterizables y discriminables. Por ejemplo, en el caso de los métodos por ultrasonidos, la impedancia acústica y el amortiguamiento de frecuencias de todos los materiales presentes, aconsejará el procedimiento óptimo de trabajo.

VII.2.2. Ultrasonidos

Casi todas las ondas del espectro electromagnético han sido utilizadas como NDT. Las ondas ultrasónicas son una de las más frecuentemente empleadas debido a que:

- pueden generarse y detectarse por procedimientos sencillos.
- pueden propagarse a bastante distancia por el interior de muchas estructuras sin sufrir demasiada atenuación.
- las señales captadas poseen la suficiente capacidad de portar información como para poder determinar importantes características tanto texturales como físico-mecánicas del material y sus defectos y/o variaciones.

Las técnicas de ultrasonidos tienen su origen en los trabajos de Firestone (1945) y pueden aplicarse a distintos materiales utilizados en edificación como piedra natural, hormigón, plásticos, estructuras metálicas, vidrios, etc.

Funcionamiento de un equipo de U.S. *Ultrasonidos*

Se "inyectan" en el material a examinar ondas elásticas por medio de un transductor (emisor) acoplado a su superficie. Después de viajar por su interior las ondas se recogen en otro transductor (receptor), y se miden sus modificaciones (en su energía, frecuencia, y amplitud), así como el tiempo transcurrido entre su emisión y su recepción.

Factores a tener en cuenta en los ensayos

1- **Frecuencia:** Es el mayor condicionante de los resultados. Las frecuencias utilizadas van desde los 20KHz hasta los 25MHz.

El uso de bajas frecuencias implica pérdida de definición y una menor atenuación de las ondas, pero cubren mayores distancias dentro del material. Un valor elevado de longitud de onda, en cierta medida haría que se "rodeasen" los obstáculos que el frente de ondas encontrase en su camino, sin verse afectada excesivamente por estos, con el inconveniente de no ofrecer información sobre los mismos. Todo lo contrario ocurre con ondas elásticas de alta frecuencia (baja longitud de onda). Las altas frecuencias permiten una definición muy buena pero muestran una atenuación más elevada y, por lo tanto, menor penetración en el material.

Características físico-mecánicas

2- Impedancia acústica del material: este parámetro se define como el producto de la densidad del material por la velocidad de propagación de las ondas.

El gran contraste de impedancias entre un material rocoso y el aire que rellena los espacios vacíos, posibilita la utilización de los ultrasonidos en los estudios de alterabilidad, ya que ofrecen una información muy valiosa sobre el espacio poroso de un material.

3- Acoplamiento correcto de los transductores a la superficie pétreo. Suelen utilizarse grasas, resinas epoxi, etc., para conseguir un mejor contacto entre la fuente emisora de ultrasonidos y el medio a estudiar. *aron*

4- Atenuación de las ondas: depende de la frecuencia de estas y también de las características del material en el que se propagan (textura, porosidad, etc.). Wyllie et al. (1962) demostró experimentalmente que la presencia de un fluido en el seno poroso de un material pétreo producía una considerable atenuación de las ondas ultrasónicas que lo atravesaban, siendo ésta mayor a medida que era mayor la frecuencia de las mismas.

5- Dispersión de la señal, especialmente en los métodos de impulso-eco.

Según el sistema de emisión y recepción de las ondas, las técnicas de ultrasonidos pueden clasificarse en tres grupos:

A- Método de Transmisión, de Transparencia o de Sombra.

- * Se trabaja con un emisor y un receptor.
- * Frecuencias bajas para conseguir una atenuación lo suficientemente pequeña y por lo tanto, un mayor alcance de los impulsos ultrasónicos en el material.
- * La magnitud de un defecto puede determinarse a través de un aumento del tiempo que necesita el sonido para rodear al obstáculo si se compara este tiempo con el tiempo que se obtiene en otra zona homogénea del mismo medio.

Estos métodos ("pulse method") han sido los más utilizados en el estudio de materiales pétreos ornamentales (Krtolica & Crnkovic, 1979; Mouza et al., 1983; Alonso y Suarez, 1985).

B- Método de Impulso-eco.

- * Un solo transductor sirve de emisor y receptor.
- * Si la roca presenta un defecto (ej: fisura), en esta zona se produce una reflexión del tren de ondas ultrasónicas, que es posible registrar (calculándose el grosor y profundidad a que aparece).

C- Método de Resonancia.

- * Exige un equipo más complejo para analizar las transformaciones que sufre ^h las ondas, en *E*

cuanto a energía, amplitud, frecuencia y velocidad al atravesar un medio sólido.

* La probeta se excita en su frecuencia propia por un emisor electrodinámico de oscilaciones (se pone en "resonancia").

* Se pueden determinar propiedades elásticas del material (mód. de elasticidad, mód. de cizallamiento y coeficiente de Poisson).

* Util para problemas de medida de espesores de capas litológicas.

Ejemplos del uso de este método han sido descritos por Wyllie et al. (1962) para determinar la presencia de fluidos (petróleo y agua) en materiales porosos susceptibles de almacenarlos.

Principios físicos

Poisson demostró, en 1828, que pueden producirse dos clases distintas de ondas en el interior de un medio ilimitado:

* La primera es la onda longitudinal o de compresión, ondas P o L, cuya velocidad es:

$$V_L = \frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}$$

donde : μ = impedancia acústica
 ρ = densidad
 E = módulo de elasticidad

* La segunda, más lenta, por lo que se registra siempre después de la onda longitudinal, es la denominada onda transversal o de cizallamiento (ondas S o bien T), cuya velocidad es:

$$V_T = \frac{E}{\rho 2(1-\mu)}$$

Un equipo de ultrasonidos estándar sólo mide el frente de ondas del impulso ultrasónico que recibe; por tanto, se mide únicamente el tiempo del recorrido de la onda longitudinal, pero el aparato considera que las velocidades de la onda longitudinal y transversal prácticamente se igualan, así hablamos de la velocidad de propagación de la onda ultrasónica.

Características físico-mecánicas

Si "s" es la distancia entre los dos transductores en milímetros, y "t" el tiempo de recorrido en microsegundos ($1\mu s = 10^{-6}s$), la velocidad de la onda ultrasónica se calcula como:

$$V_L = \frac{s}{t}$$

La velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas es independiente de su frecuencia, pero sí depende de la naturaleza del medio en que se transmiten, o sea, de sus características mineralógicas y texturales, así como del grado de alteración físico-químico.

Es un hecho conocido que, en gran medida, la composición mineralógica, la textura y, fundamentalmente, los espacios vacíos de una roca condicionan la velocidad de propagación de una onda elástica (Suarez del Rio, 1982; Alonso, 1986; Alonso et al., 1987). Además, la geometría del sistema poroso, influye sobremanera en la propagación de una onda elástica. Tourenq et al. (1971) señalan que las mayores variaciones son ocasionadas por discontinuidades de tipo planar (fisuras, fracturas y grietas) siendo los poros equidimensionales los que afectan de forma menos acusada.

En la elección de la frecuencia adecuada ha de encontrarse un compromiso según las dimensiones de la muestra y su tamaño de grano:

* Probetas pequeñas y relativamente homogéneas (muestras geológicas): frecuencias altas para alcanzar una mayor exactitud (tienen menor alcance).

* Objetos grandes y de textura basta (muros de contención, paramentos, etc.): frecuencias más bajas para que tengan un mayor alcance (se pierde en exactitud).

Equipos de ultrasonidos utilizados: Modelo STEINKAMP BP V. y Modelo CONTROL Vp

Elementos de que constan:

- * Generador de impulsos de baja potencia.
- * Transductor de emisión y transductor de recepción de alta potencia.
- * Thyristor: convertidor de tensión que posibilita el contacto entre generador y transductor (debido a sus diferentes potenciales). Mediante una descarga del thyristor a intervalos periódicos de 1" se excita el emisor que oscila con una frecuencia propia. Las frecuencias de los transductores utilizados fue de: 25, 50 y 100 Kherz.

Una pequeña parte de la energía del impulso del thyristor se hace retardar unos pocos microsegundos para compensar el recorrido del sonido dentro de los mismos transductores. El impulso retardado dispara una memoria que abre una puerta. Mientras la puerta está

abierta, el emisor de marcas de tiempo emite impulsos de tiempo que llegan al contador de décadas.

Por otra parte, y simultáneamente, los impulsos ultrasónicos recorren el material y son reconvertidos por el receptor en impulsos eléctricos que se amplifican. A la salida del amplificador hay conectado un comparador que suministra un impulso eléctrico que borra la memoria y cierra la puerta. El tiempo en que la memoria ha quedado registrada y la puerta abierta, equivale al tiempo de recorrido del sonido entre los transductores.

La representación (en cristal líquido de 5 dígitos) permite medir probetas de unos cuantos cm. y con un buen acoplamiento y poca atenuación, medir alcances de hasta más de 40 m.

Intervalo de tiempo de registro: 0.1 - 9999.9 μ s., aunque la exactitud del emisor de marcas de tiempo es de una magnitud de 10^{-5} , el error real de las medidas depende de la exactitud con que pueda determinarse la distancia entre los transductores, y en qué punto del flanco de la onda que llega al receptor se obtiene el impulso de stop para el conteo de las marcas de tiempo.

Transductores: emisor y receptor son en cuanto a su mecánica y sistema eléctrico exactamente iguales. Contienen cristales piezo-eléctricos de circonato de Pb-Ti alojados en una carcasa de metal ligero. El emisor es excitado a través de un impulso de 600v y oscila según su frecuencia propia. Durante este proceso, la superficie de emisión realiza unos movimientos en forma de pistón, golpeando como si fuera un martillo, generando un impulso de frecuencia y energía constantes.

Acoplamiento de los transductores

- * Fin: buen paso de la onda elástica entre los transductores y el material sometido a ensayo.
- * Los transductores han de acoplarse a las probetas mediante un revestimiento plástico (origina una pérdida de energía) o con aceite, vaselina o plastilina. En este estudio se ha aplicado un tipo de grasa especialmente diseñada por la casa CONTROL (Milan, Italia) para realizar medidas de propagación de pulsos ultrasónicos.
- * Cuanto más rugosa sea la superficie, más viscoso y denso deberá ser el medio de acoplamiento utilizado.
- * Para no usar un medio de acoplamiento, o en casos en los que las superficies sean excesivamente rugosas, se han desarrollado transductores con puntas de acero inoxidable en forma de cono, que permiten introducir los impulsos de forma puntual, pero la energía de estos es bastante menor (no se han utilizado en este estudio).

Calibrado

El tiempo de recorrido del sonido medido, es la suma del tiempo que tarda el pulso ultrasónico en pasar a través de la probeta, más el que se efectúa en pasar a través del transductor (emisor + receptor); por lo tanto, este último intervalo de tiempo es necesario obviarlo mediante un adecuado calibrado del aparato. El ajuste se realiza con una pieza patrón de PVC duro, donde el tiempo de recorrido del sonido (a T ambiente) es exactamente de 10 μ s. Algunos autores prefieren calibrar directamente con los transductores, haciendo el tiempo de recorrido entre ellos igual a 0.

Disposición de los transductores

Según la disposición de los transductores, la transmisión puede ser: directa, semidirecta e indirecta, tal y como se indica en la Fig VII-25.

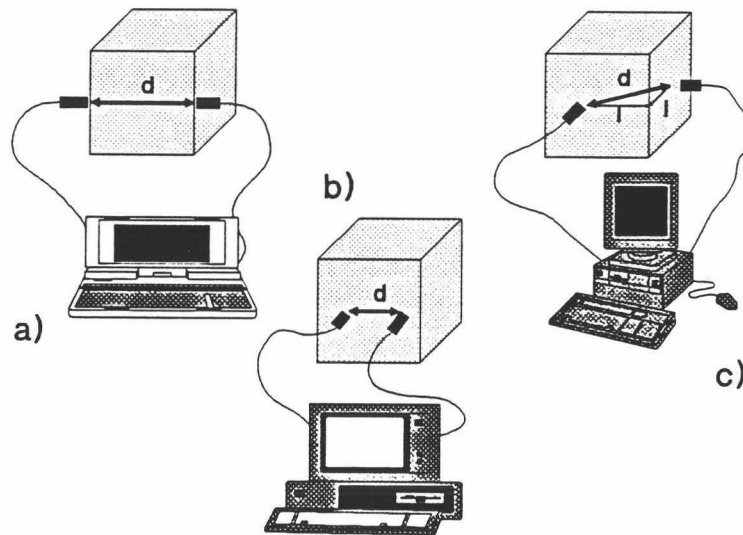


Fig. VII-25. Posibles disposiciones de los transductores de un equipo de medidas de propagación de pulsos ultrasónicos.

-Transmisión directa (Fig. VII-25a): disposición más favorable. La energía ultrasónica es máxima, el alcance es grande y el tiempo de recorrido indicado es muy exacto.

-Transmisión indirecta (Fig. VII-25b): método menos favorable. El porcentaje de energía que alcanza el receptor es muy pequeño. En este caso oscilan únicamente las capas superiores del material, pudiendo determinarse la velocidad de propagación en capas más internas a medida que se separan el emisor del receptor.

-Transmisión semidirecta (Fig. VII-25c): resulta difícil la determinación con una exactitud superior al 1% del camino recorrido "d". Si el ángulo entre las caras en que se colocan los transductores es recto, "d" se calcula de acuerdo con el teorema de Pitágoras.

Este método es de gran importancia ya que se utiliza para medir existencia de grietas superficiales y su inclinación, así como espesores superficiales deteriorados. En además, se basa todo el análisis geofísico por sísmica de reflexión.

Si es posible emplear ambos métodos de medida (directo e indirecto), se puede establecer una relación entre ellos y derivarse un factor de corrección. Cuando no es posible usar el método directo, se puede dar un valor aproximado de V_d , obtenido del modo: $V_d = 1.05 V_i$, donde V_d = velocidad de pulso obtenido por el método directo y V_i = velocidad de pulso obtenido por el método indirecto.

Factores que influyen en los tiempos de recorrido de los ultrasonidos:

a) *Dimensiones transversales de la probeta.* Las ondas longitudinales sólo pueden generarse si las dimensiones transversales de la probeta son por lo menos de 1 longitud de onda. Por ejemplo, para un pulso de 50 KHz de frecuencia, le corresponde una dimensión lateral de 80 mm.

b) *Humedad:* Mayor velocidad de propagación del sonido a medida que aumenta la humedad. V de propagación del sonido en el aire = 340 m/s ; V de propagación del sonido en el agua = 1.5 Km/s

c) *Falta de homogeneidad de los componentes petrográficos del material lapideo analizado,* que se compensa eligiendo una probeta de dimensión equivalente a 10 veces el tamaño máximo de grano.

Aplicación a materiales petreos naturales y similares

1. La velocidad de propagación de ondas tanto longitudinales (V_L) como transversales (V_T), permite obtener información sobre algunas constantes elásticas del material. En concreto la normativa ASTM (2845), RILEM (comisión PEM/25, 1980) propone fórmulas para el cálculo del módulo dinámico de Young, y del coeficiente de Poisson.

2. Los ensayos con ultrasonidos permiten obtener datos cuantitativos del nivel de degradación que presenta una roca en un momento dado y compararlo con respecto a una roca "ideal"

(siendo ésta una roca de igual textura y composición mineralógica, pero sin estar afectada por procesos de fisuración, de alteración química de sus minerales, etc.). Así, Fourmaintraux y Tourenq (1970) y Tourenq (1971) proponen un índice relacionado con la calidad de los materiales, basado en la relación entre la velocidad de las ondas longitudinales (V_p), determinada experimentalmente, y la V_p calculada teóricamente a partir de su composición modal y la velocidad de las ondas en dichos minerales. Del mismo modo, la relación entre V_p y V_s (velocidad de las ondas de cizalla o transversales), permite comprobar qué tipo de dishomogeneidades hay en un material y establecer unos índices de durabilidad.

→ Delgado Rodríguez (1983) tiene en cuenta las diferencias existentes entre las V_L determinadas en roca seca y las correspondientes a roca saturada. *Determinar*

Con la utilización de cualquiera de los dos índices se puede evaluar y seguir la evolución de la degradación que vaya experimentando cualquier material pétreo.

Emisión acústica / Actividad microsísmica

Sin que haya sido analizado en este tipo de trabajo este fenómeno, de gran significado geofísico, merece ser al menos señalado.

Es consecuencia de la liberación espontánea de energía de deformación elástica almacenada en un material (Hardy, 1972).

Muy resumidamente, se trata de una técnica de auscultación de la estabilidad de materiales, estructuras, formaciones geológicas, etc., ya que evalúa los niveles tensionales a que están sometidos los materiales utilizados en una edificación, y los del basamento rocoso en el que se asienta. Es decir, es un sistema de monitorización de estabilidad de estructuras.

En la conservación del patrimonio histórico, la combinación de procedimientos ultrasónicos y de emisión acústica, denominada técnica "acusto-ultrasónica", permite, por ejemplo, detectar despegues entre distintas capas de una pared (Montoto et al., 1981; Suarez del Rio & Scriu, 1984; Suarez del Rio et al., 1984).

ultrasónicos

VII.2.3. Aplicaciones de los U.S. en el control de parámetros estructurales y nivel de degradación en materiales pétreos ornamentales

a) Materiales de Cantera:

El análisis de la propagación de ondas elásticas en los materiales utilizados en la construcción de las Catedrales de Granada y Jaén, se llevó cabo en los siguientes tipos de muestras:

- Sobre cubos de dimensiones normalizadas (5 cm de lado)
- En prismas cortados en laboratorio, según la orientación que presentaba la roca en

el afloramiento (dimensiones al menos 10 veces mayores que es elemento de fábrica mas grande).

→ b) Aplicaciones en material pétreo de Edificios Históricos

- Sobre elementos de fábrica retirados del edificio (debido a acciones de sustitución, pérdida de bloques, desprendimientos, etc.). Estos fueron tallados según las geometrías antes descritas (cubos y/o prismas).
- "In situ", en el edificio, registrando los valores de velocidad de propagación de ultrasonidos, mediante el uso de aparatos portátiles.

Zeza (1990), propuso un índice para definir el daño total sufrido por materiales de construcción de uso en monumentos históricos basado en las variaciones de V_L , medidas mediante Test Ultrasónicos comparando materiales de cantera y monumento.

También es posible determinar la anisotropía textural (elástica) de este tipo de materiales, a través de dos índices obtenidos por medidas ultrasónicas. La metodología propuesta por dicho autor, y seguida en este estudio, es la siguiente:

* Aplicación de ultrasonidos en piezas singulares y/o separadas del resto del edificio, v. g. estatuas o sillares sustituidos.

* Problemas de aplicación: normalmente, en el edificio, es probable que se encuentren los siguientes problemas, que cuestionan la bondad de las medidas así determinadas, si no impiden su obtención. Los más comunes son los siguientes:

- Mal contacto de los transductores, debido a las costras de alteración superficial, muy diferenciadas del resto del material pétreo, y que impiden la propagación del impulso ultrasónico al interior de la roca.
- Solución ("ad hoc", y no muy eficaz), es la aplicación de un medio, generalmente visco-elástico (plastilina, miel, grasa, silicona, etc.). Otra posibilidad es el lijado, o eliminación de la costra superficial. En todos los casos es necesario controlar las variaciones sufridas por $V(L)$.
- Control exacto de las dimensiones de la probeta (problemas en medidas de transmisión directa en cuerpos cilíndricos y/o amorfos, o excesivamente grandes).

c) Parámetros determinados

- * $V(L)$, en tres direcciones perpendiculares ($V_{(L)1}$, $V_{(L)2}$ y $V_{(L)3}$)
- * Control de las variaciones de $V(L)$ en las muestras del monumento, respecto de las

Características físico-mecánicas

muestras inalteradas de cantera, mediante los siguientes algoritmos (Tomados de Zezza & Veniale, 1988; Zezza, 1990):

$$\Delta V(L)\% = 100[(VL_q - VL_b)] \frac{1}{VL_q}$$

donde q = Quarry (cantera)
b = Building (edificio)

* Correlación de estos parámetros con los cambios en el esfuerzo de compresión, flexión y tracción, tanto en cantera (R_q) como en edificio (R_b), se obtiene la variación (en %) de éstos, según la siguiente formula:

$$\Delta M\% = 100[R_q - R_b] \frac{1}{R_q}$$

* La anisotropía estructural, en este caso se determina según las tres direcciones del espacio (VL1, VL2 y VL3). Tenemos:

a) Anisotropía total (ΔM):

$$\Delta M\% = 100[1 - (2 \frac{VL_1}{VL_2 + VL_3})]$$

b) Anisotropía relativa (Δm), (en el caso de una variación en un elemento planar según dos direcciones ortogonales), en foliaciones, planos de estratificación, etc.

$$\Delta = 1 \left[\frac{V - V}{(V_2 + V)} \right]$$

Respecto al control de la anisotropía textural y elástica de una roca, Brace (1965) y Duvall (1965) sugirieron que para una precisa predicción del comportamiento tanto mecánico, como para establecer la durabilidad de la misma, era fundamental tener en consideración la simetría de su fábrica. Así, Thill et al. (1969) indican que tanto la orientación cristalográfica de los minerales intrínsecamente anisótropos (que componen mayoritariamente los materiales objeto de este estudio: calcita y dolomita) como la distribución anisótropa del espacio poroso (poros y fisuras) de la gran mayoría de los sólidos porosos naturales, condicionan plenamente la anisotropía elástica total de una roca. Dichos autores, realizaron medidas de propagación de pulsos ultrasónicos en tres direcciones ortonormales, sobre esferas de 5 cm de diámetro, proponiendo el siguiente *índice de anisotropía (A)*:

$$A = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\text{media}}}$$

Sin embargo, datos más precisos de Zezza and Veniale (1988) y Zezza (1990) han propiciado la adopción de los índices de anisotropía total y planar por ellos propuestos.

VII.2.4. Procedimiento de medida

Se llevaron a cabo medidas de velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (método directo) en numerosas muestras de cantera (de morfología y dimensiones descritas en el Apartado VII.2.3), en todas las variedades y litotipos mayoritariamente empleados en la construcción de las catedrales de Granada y Jaén.

Del mismo modo, fue posible en casos concretos, realizar este mismo tipo de medidas en materiales alterados del monumento que, por causa de su elevado grado de alteración o por verse desprendidos de su ubicación original, fueron retirados del mismo. En el laboratorio fueron tallados como prismas y se efectuaron medidas en tres direcciones perpendiculares.

In situ, en el monumento, fue posible realizar medidas de velocidad de propagación de ultrasonidos, en diferentes elementos de ambas Catedrales estudiadas. Siempre se efectuaron las medidas en transmisión directa, por lo que fue necesario realizarlas en elementos exentos como pináculos, gárgolas, bajo relieves, estatuas, cornisas, paramentos de escaso grosor, etc., o en bloques desprendidos, que debido a su excesivo tamaño, no pudieron ser adecuadamente transportados al laboratorio.

VII.2.5. Resultados

VII.2.5.1. Calcarenitas de la Catedral de Granada

La Tabla VII-16, presenta los valores de velocidad de propagación de ultrasonidos según tres direcciones ortonormales, de cada una de las variedades de calcarenita explotadas en las canteras de Santa Pudía (Escribana y Parideras). Además se muestran los valores medios de anisotropía elástica total y relativa.

Tabla VII-16. Velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (en m/s) en calcarenitas de cantera. Se dan los valores medios, rango de variación y desviación estandar, según tres direcciones perpendiculares. Los valores de ΔM y Δm , se refieren a anisotropía elástica total y relativa (en %) respectivamente.

Variedad	V_{L1}	V_{L2}	V_{L3}	ΔM	Δm
E-1	3328	3566	3441	5.0	3.6
	2957 - 3643	3130 - 3938	3013 - 3805		
	257	310	309		
E-1b	3046	3315	3183	5.7	4.0
	2782 - 3741	3077 - 3819	2861 - 3680		
	127	153	205		
E-2	2658	2816	2669	3.1	5.4
	2586 - 2750	2764 - 2896	2605 - 2768		
	71	76	74		
E-3	3037	3270	3167	2.1	2.6
	2907 - 3194	2945 - 3454	2934 - 3238		
	71	41	76		
PAR	3324	3645	3537	7.4	3.0
	3054 - 3542	3564 - 3699	3420 - 3617		
	230	42	17		

Donde V_{L1} = velocidad mínima; V_{L2} = velocidad máxima; V_{L3} = velocidad intermedia

Los valores absolutos de velocidad de propagación de ondas longitudinales son coherentes con rocas calcáreas que presentan una porosidad media-alta. En particular, para los tres tipos calcarenita de la Escribana: E-1 (variedad compacta, E-1a, y porosa, E-1b), E-2 y E-3, queda fielmente reflejado que existe una correlación directa entre porosidad total (n) y velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (V_L), tal y como se aprecia en la Fig. VII-26; existiendo entre ambos parámetros la siguiente relación:

Subtos de

$$n = 143.8 - 0.037V_L$$

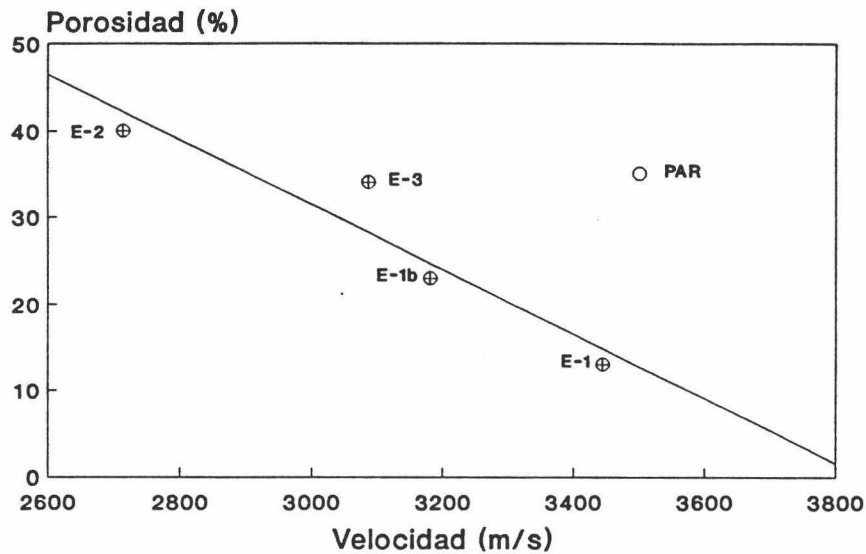


Fig. VII-26. Variación de V_L (valores medios) respecto a la porosidad total (determinada por picnometría de He) de cada una de las variedades de calcarenita (de cantera) utilizadas en la construcción de la catedral de Granada.

Las variaciones de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos debidas a la alteración sufrida por cada una de las variedades de calcarenita ya comentadas, pueden ser observadas gráficamente en la Fig. VII-27. En ella se representan los valores medios de velocidad obtenidos en cubos de dimensiones normalizadas de muestras inalteradas (cantera) y de bloques tomados de elementos reemplazados en el edificio (generalmente debido a su grado extremo de alteración, o a su desprendimiento por inestabilidad estructural).

Hay que señalar que de la variedad E-1, tan solo se pudieron realizar medidas de V_L , en elementos realizados con el subtipo más poroso (E-1b), ya que no se encontró ningún elemento de la variedad E-1a (compacta) que hubiese sido reemplazado.

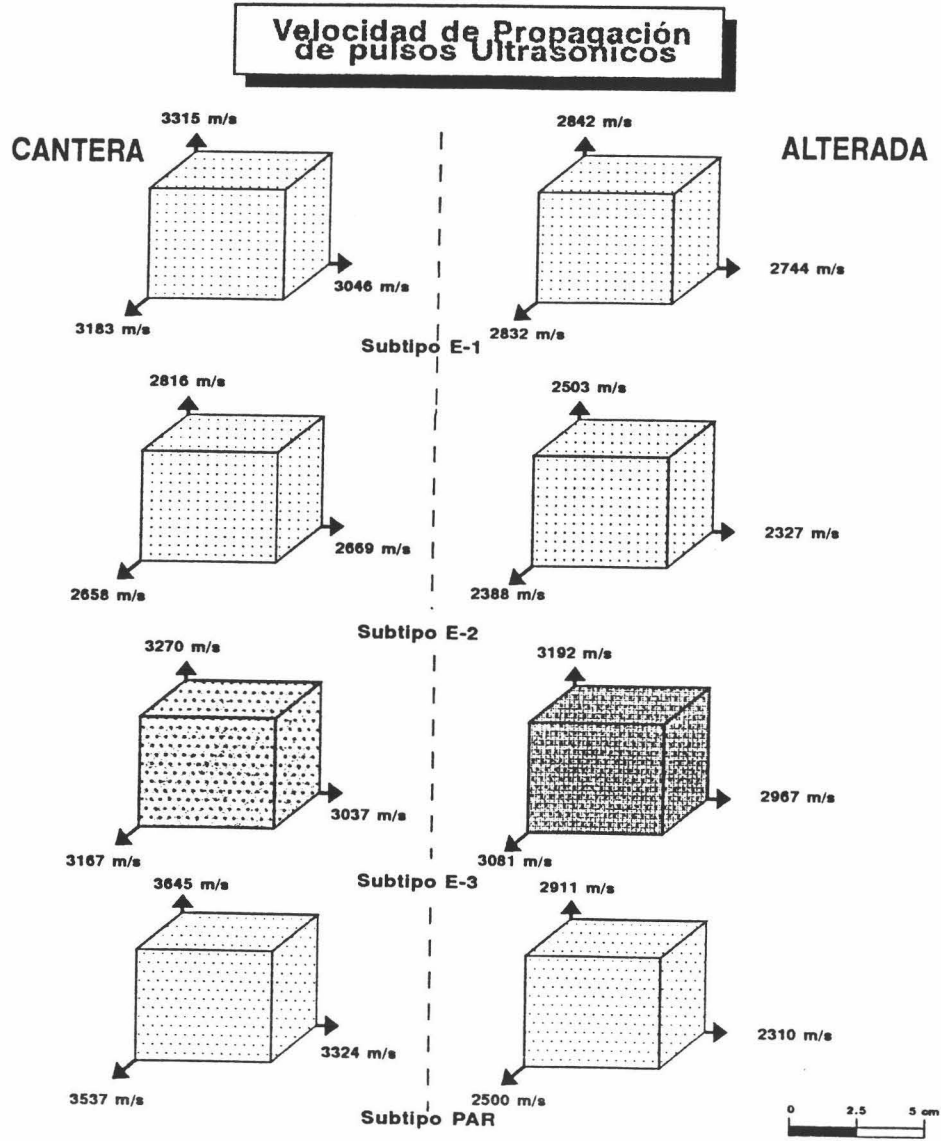


Fig. VII-27. Esquema de variación de V_L entre materiales calcareníticos inalterados de cada una de las variedades explotadas en cantera, respecto a materiales de cada variedad alterados.

Las variaciones de la velocidad de propagación de ondas elásticas en el monumento se exponen en la siguiente tabla:

Tabla VII-17. Incremento de V_L (en %) según tres direcciones ortonormales en materiales calcareníticos alterados.

Variedad	Nivel de alteración	ΔV_{L1}	ΔV_{L2}	ΔV_{L3}	$\Delta V_{L \text{ medio}}$
E-1b	Intermedio	-9.9	-14.2	-11.0	-11.7
E-2	Intermedio	-12.8	-11.1	-10.1	-11.3
E-3	Bajo	-2.3	-2.4	-2.7	-2.5
PAR	Elevado	-29.1	-20.1	-30.5	-26.6

Las variedades E-1b y E-2, son las que más frecuentemente alcanzan niveles de alteración más elevados en los materiales de la Escribana. La variedad E-3, en el único caso en que ha sido posible obtener datos de propagación de pulsos ultrasónicos en materiales alterados, presenta valores medios de disminución de V_L , muy bajos. Dicho elemento no presentaba un nivel de degradación tan elevado como el de los casos precedentes.

Los elementos analizados de la variedad PAR, suponen un caso completamente opuesto al anterior. Presentan las mayores variaciones de V_L , llegando estos a superar el 26 % de disminución. En este caso, las muestras tomadas pertenecían a bloques con grados extremos de alteración (arenización y descohesión intergranular), con desarrollo de grandes poros (cavernas).

VII.2.5.2. Calizas Micríticas - TIPO I: Catedral de Jaén

Los resultados (valores medios) de las medidas de propagación de pulsos ultrasónicos obtenidos en los materiales calizo micríticos de cantera, utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén, según la metodología propuesta por Thill et al. (1969) y Zezza (1990), se exponen en la Tabla VII-18.

Tabla VII-18. Velocidad de propagación de ondas ultrasónicas (en m/s) y anisotropía elástica (en %) de los materiales calizo-micríticos de cantera utilizados en la construcción de Catedral de Jaén.

Variedad / Media	$V_{L\perp}$	$V_{L\parallel}$	$V_{L\parallel}$	ΔM	Δm
Compacta (Lc-1)	5088	5420	5391	5.9	0.5
Laminada (Lc-2)	4491	5121	5060	11.8	1.2
Media	4789	5270	5225	8.7	0.9

$V_{L\perp}$ = velocidad de propagación de ondas p (longitudinales) en secciones perpendiculares a la laminación. $V_{L\parallel}$ = velocidad de propagación de ondas p, en direcciones paralelas a la laminación.

La variedad con laminación menos marcada (compacta, Lc-1), también de menor porosidad, presenta los valores más altos de V_L de todos los materiales estudiados. La anisotropía elástica es moderadamente acusada (6 %).

El subtipo Lc-2, de marcada laminación y mayor volumen poroso, presenta valores de V_L también elevados, aunque menores que los de la anterior variedad. Su anisotropía elástica es la mayor de todos los materiales usados en la construcción de la Catedral de Jaén (≈ 12 %). Ello se debe a su marcada laminación, que supone la existencia de planos de discontinuidad, donde se produce una elevada concentración de minerales de la arcilla, poco cementados y que, por tanto, provocan la existencia de planos de debilidad.

En el edificio, se llevaron a cabo medidas de propagación de pulsos ultrasónicos en diferentes puntos, tanto de la fachada principal como de las zonas de cubiertas y cornisas adyacentes. Estos puntos de medida se encuentran señalados en los alzados de la Fig. VII-28. Los resultados de dicho análisis se presentan en la Tabla VII-19.

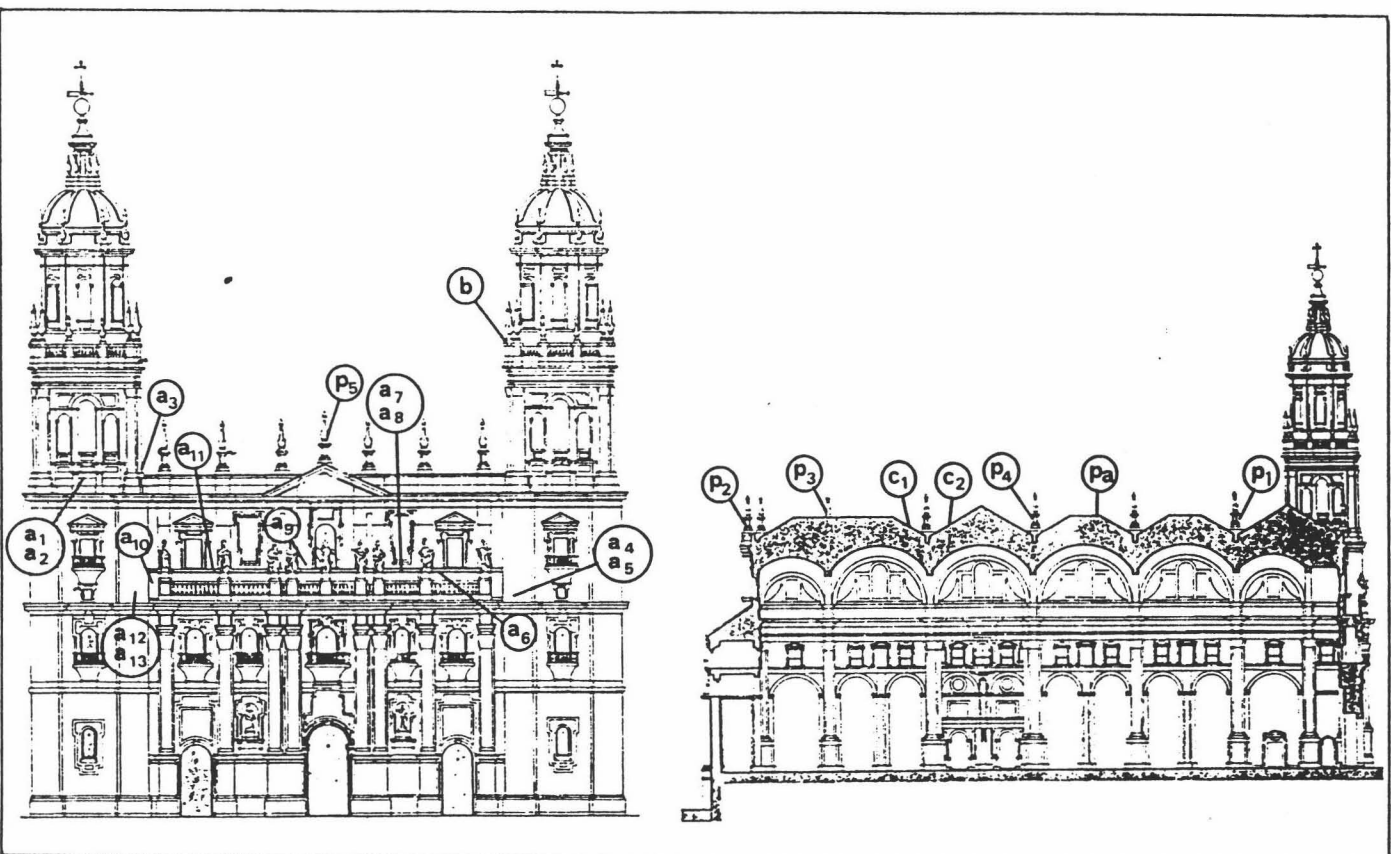


Fig. VII-28. Localización de los distintos puntos de la Catedral de Jaén en los que se llevaron a cabo medidas de propagación de pulsos ultrasónicos.

Características físico-mecánicas

Tabla VII-19. Valores de velocidad (m/s) de propagación de pulsos ultrasónicos (paralela y perpendicularmente a la laminación) en sillares de la Catedral de Jaén realizados con calizas micríticas. Grado de alteración de cada elemento analizado e incremento de V_L (en %).

Sillar (a)*	$V_L \perp$	$V_L \parallel$	Grado de alteración	$\Delta V_L \perp$	$\Delta V_L \parallel$
1	-	5015	*	-	-4.8
2	-	4666	+	-	-11.5
3a	4562	5200	*	-4.7	-1.3
3b	-	4267	++	-	-19.0
4	-	5157	*	-	-2.2
5	-	4944	+	-	-6.2
6	-	4886	+	-	-7.3
7	-	5078	*	-	-3.7
8	-	5111	*	-	-3.0
9	-	4375	++	-	-17.0
10	2200	4024	++++	-54.0	-23.6
11	2515	4205	++++	-41.9	-20.2
12	3168	4327	+++	-33.8	-17.9
13	3553	4464	+++	-25.8	-15.3

Grado de alteración: + + + + = Muy elevado, + + + Elevado, + + Medio, + Bajo, * Muy bajo.

* Los sillares corresponden a los tipos a) y b) de la Fig. VII-28

Este tipo de caliza fue empleado mayoritariamente en la construcción de los sillares que conforman un porcentaje elevado de la mayoría de los muros de cerramiento, torres y cimientos de la Catedral de Jaén. Presentan una orientación de la laminación, una vez emplazados en el edificio, muy variable. En términos generales, tres son las orientaciones más frecuentemente encontradas en el edificio, representadas esquemáticamente en la Fig. VII-29. Los sillares con la laminación vertical, orientada como en los casos a) y b) de la figura ("a contra hoja"), sistemáticamente presentan un elevado grado de alteración por disyunción laminar y formación de fracturas o escamas paralelas a los planos de sedimentación. Las variaciones de velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (disminuciones), pueden llegar a ser superiores al 50 %, si se compara con materiales inalterados (de cantera), especialmente si se mide la velocidad de propagación en secciones perpendiculares a los

planos de laminación. Este tipo de degradación observada en sillares del monumento, sigue de forma sistemática las direcciones de los planos de anisotropía estructural del material calizo micrítico.

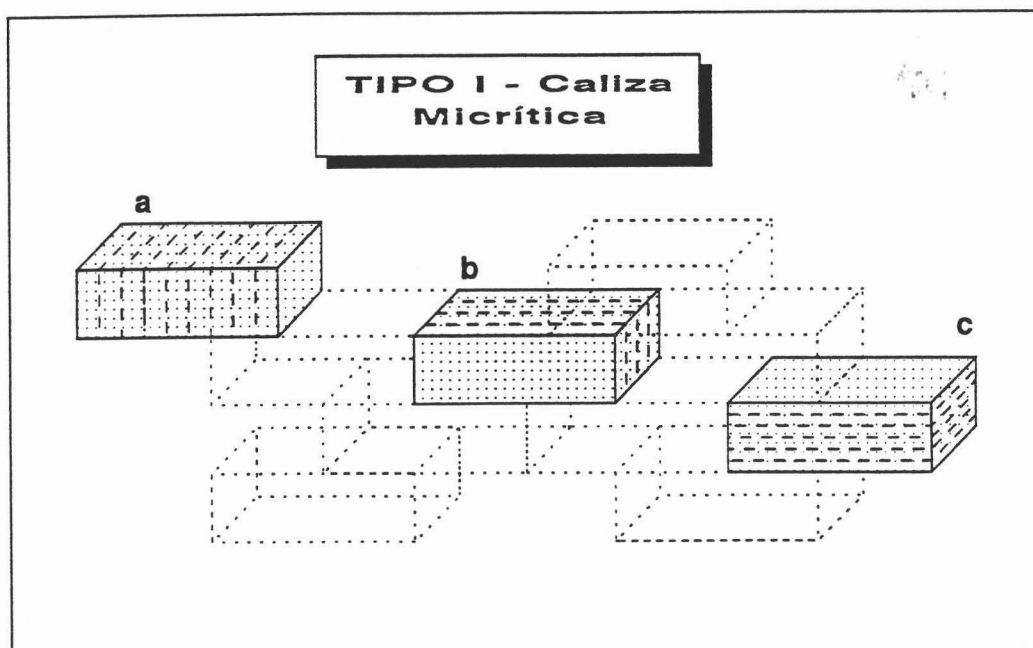


Fig. VII-29. Tipos de orientación de los planos de laminación en los sillares del edificio.

Sin embargo, los sillares emplazados con los planos de laminación en posición horizontal (caso c, de la Fig. VII-29), son los que presentan invariablemente un mejor estado de conservación, independientemente de la zona del edificio en que se encuentren ubicados. Las variaciones de V_L en este último caso son muy pequeñas o prácticamente inapreciables, si comparamos con los valores de cantera.

Es necesario tener en cuenta que los máximos descensos de V_L se obtuvieron en sillares donde la porosidad, debida a la generación de fisuras paralelas a los planos de laminación, era muy elevada: hasta un 15 % (según se pudo determinar por el análisis digital de imágenes de secciones delgadas); y en general, la pauta de alteración era idéntica a la presentada en la Fig. VII-15, del apartado de Análisis del Sistema poroso.

Además, considerando que este tipo de materiales presentaban, ya en cantera, una serie de fracturas (generalmente a 70° de los planos de laminación) selladas por calcita secundaria, en el edificio se detectó la pérdida de multitud de bloques especialmente en esquinas de sillares, sin que se produjese ningún tipo de alteración y/o modificación en el resto del sillar debido a la disolución preferencial del cemento calcítico de las fracturas. Esto

Características físico-mecánicas

provocó que gran número de medidas de V_L en sillares en los que aparentemente el grado de alteración era muy elevado (con grandes pérdidas de material) no mostrasen ningún cambio respecto al material de cantera, o este fuese mínimo ($< 5\%$). Por esta razón, fue necesario llevar a cabo un detenido examen visual de los tipos y formas de alteración existentes en cada elemento, para así, estableciendo una escala de grados de deterioro, interpretar adecuadamente los datos de propagación de pulsos ultrasónicos.

Los descensos de V_L en el edificio (medios) fueron del 6.2 al 11.5 % y del 17 al 19 %, en casos en que el grado de alteración era bajo y medio, respectivamente. En los sillares emplazados según las posiciones a) y b) de la Fig. VII-29, los valores de alteración eran siempre muy elevados, con disminuciones de $V_L > 50\%$.

VII.2.5.3. Dolomías - TIPO II de la Catedral de Jaén

La Tabla VII-20 muestra los valores de V_L medidos en materiales de este tipo litológico empleado en la construcción de la Catedral de Jaén.

Tabla VII-20. Valores de V_L (en m/s) y anisotropía elástica (en %), determinados en materiales dolomíticos de cantera (La Duquesa) empleados en la construcción de la Catedral de Jaén.

Muestra/media	V_{L1}	V_{L2}	V_{L3}	ΔM	Δm
Duq-d1	3490 3345 - 3635 145	3902 3711 - 4093 191	3793 3587 - 4000 206	9.2	2.8
Duq-d2	3580 3551 - 3609 29	3764 3727 - 3902 37	3717 3643 - 3791 74	4.2	1.3
Media	3535	3833	3755	6.7	2.1

Dentro de la cantera de La Duquesa, hay una cierta variación tanto textural como de porosidad entre los materiales explotados en diferentes niveles, por lo que se han analizado muestras tomadas a techo (Duq-d1) y muro (Duq-d2) del antiguo frente de explotación. Los valores de V_L son muy parecidos en ambos casos, y dada la porosidad de ambas muestras (16 %), corresponderían a los materiales dolomíticos de mayor porosidad explotados. No fue posible encontrar material dolomítico de porosidad menor, más acorde con los valores medios de dolomías existentes en el edificio, en volumen suficiente como para realizar medidas de propagación de pulsos ultrasónicos de una variedad más compacta. Sin embargo, los datos obtenidos, son perfectamente aplicables para materiales existentes en el edificio, de porosidad inicial más elevada.

Características físico-mecánicas

La anisotropía elástica de este tipo de dolomias es media-baja. Tan sólo la variedad Duq-d1 presenta valores que superan el 9 %.

En el edificio, las medidas realizadas in situ, revelan que este material alcanza valores de disminución de V_L muy notables (Tabla VII-21), especialmente en aquellos elementos que debido a los procesos de alteración sufridos, actualmente superaban valores de porosidad del 20 % (columna). La situación de los elementos realizados con dolomías, en los que se efectuaron medidas de propagación de pulsos ultrasónicos en la Catedral de Jaén se señalan en la Fig. VII-28.

Tabla VII-21. Valores de V_L (m/s), nivel de alteración y variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (en %) de elementos alterados (de la Catedral de Jaén) realizados con materiales dolomíticos.

Elemento	$V_{L \min}$	$V_{L \max}$	Grado de alteración	$\Delta V_{L \min}$	$\Delta V_{L \max}$
Paramento 1	4072	4363 / 4705	*	-	-
Paramento 2	3210	3540	++	-7.6	-9.2
Cornisa **	4204	4269	*	-	-
Columna	2244	2431	++++	-36.6	-36.5

Nota: para los materiales dolomíticos compactos (Paramento 1, y Cornisa), al no existir datos de V_L de cantera con los que efectuar una comparación, no se pudo ofrecer la variación de este parámetro.

*- Sigla en Pg. 28 = DP; ** Sigla en Pg. 28 con sigla en Pg. 28 = Col

Se aprecia, en casos en que el grado de alteración alcanzado en el edificio era extremo (columna), que los valores de ΔV_L superan el -36 %. El análisis porosimétrico de dichos elementos demostró que se alcanzaban valores de porosidad total del 21 %, con una elevada decohesión intergranular y apertura de grandes fracturas. Todo esto confirma que las medidas de propagación de pulsos ultrasónicos, permiten obtener datos adecuados de forma no destructiva que se ven sistemáticamente confirmados por el análisis con otro tipo de técnicas (generalmente destructivas).

En casos más generales (paramento) valores de ΔV_L cercanos al -9 %, son los más habituales en el edificio, con niveles de alteración de tipo medio (descohesión intergranular, ligero aumento de la porosidad, tanto macro como microporosidad, etc.).

Sin embargo, en ciertos elementos realizados con dolomias de baja porosidad (< 13 %) no ha sido posible realizar una correcta estimación de la variación de V_L debido a la alteración sufrida por el material en el edificio, dada la falta de datos de material de cantera, aunque en tales casos los niveles de alteración observables (de visu) y las variaciones de porosidad y textura eran muy poco acusadas (subtipo dolomítico más durable, y de mayor velocidad de propagación de ultrasonidos).

VII.2.5.4. Calizas Biomicríticas - TIPO III; Catedral de Jaén

La Tabla VII-22, muestra los datos de V_L y anisotropía elástica de las variedades de caliza biomicrítica explotadas en las canteras del Mercadillo de Jaén.

Tabla VII-22. Velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (en m/s) y anisotropía elástica (en %) de calizas biomicríticas de la cantera del Mercadillo (valores medios).

Variedad	V_{L1}	V_{L2}	V_{L3}	ΔM	Δm
Compacta (A)	4356	4564	4531	4.2	0.7
Porosa (B)	2943	3152	3101	5.9	1.6
Tipo Medio	3599	3858	3816	5.1	1.1

Los valores de V_L en materiales de la variedad más porosa son como promedio un 30 % menores que los de la variedad más compacta. Como ya se ha señalado en el análisis porosimétrico, existe toda una gradación entre estos dos subtipos extremos, por lo que ha sido necesario, para poder efectuar un análisis comparativo con los materiales del monumento, considera un tipo intermedio, con valores de V_L también intermedios entre los dos subtipos extremos.

La anisotropía elástica de estos materiales pétreos es baja, y en los casos en que se superan valores del 5%, puede deberse a una ligera isoorientación de los bioclastos que mayoritariamente componen este tipo de material calcáreo ornamental.

Medidas de V_L llevadas a cabo en pináculos, cornisas y balaustradas de la Catedral de Jaén muestran que, debido a una elevada alterabilidad de estos materiales, se alcanzan descensos importantes en los valores de velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, si se comparan con los obtenidos para materiales del mismo tipo inalterados (de cantera), tal y como muestra la Tabla VII- 23.

La localización de los elementos en los que se llevó a cabo este tipo de medidas se puede observar en el esquema de la Fig. VII-28.

Características físico-mecánicas

Tabla VII-23. Datos de V_L (en m/s) e incremento de V_L (en %) de los elementos realizados con materiales calizo biomicríticos existentes en la Catedral de Jaén.

Elemento	$V_L \perp$	$V_L \parallel$	Grado de alteración	$\Delta V_L \perp$	$\Delta V_L \parallel$
Pináculo 1a #†	2749	3108	+++	-36.9	-31.9
Pináculo 1b	2838	2906	+++	-34.8	-36.3
Pináculo 1c	2996	3106	+++	-31.2	-31.9
Paramento ††	3369	3469	++	-22.7	-24.0
Pinaculo 2a	3367	3527	++	-22.7	-22.7
Pináculo 2b	3626	3736	++	-16.8	-18.1
Pináculo 3a	-	3827	++	-	-16.1
Pináculo 3b	-	3230	+++	-	-29.2
Cornisa 1 †††	3564	3913	++	-18.2	-14.3
Cornisa 2	2271	3294	++++	-47.9	-27.8
Pináculo 4a	3963	4053	+	-9.0	-11.2
Pináculo 4b	2988	3172	+++	-31.4	-30.5
Pináculo 5a	-	2116	++++	-	-53.6
Pináculo 5b	-	3384	+++	-	-25.9
Balustrada ††††	-	3736	++	-	-18.1

++++ = Muy elevado, +++ Elevado, ++ Medio, + Bajo, * Muy bajo. $V_L \parallel$ = velocidad de ondas ultrasónicas en dirección paralela a los planos de sedimentación; $V_L \perp$ = perpendicular a estos: † Pináculo = Pa Fig. 28 †† Paramento = Pa Fig. 28 ††† Balustrada = Pa Fig. 28 †††† Balustrada = Pa Fig. 28

Se identificaron diferentes grados o niveles de alteración en base a los datos de ΔV_L (en %): 5 - 15 = bajo; 15 - 25 = medio; 25 - 35 = elevado; > 35 = muy elevado.

En términos generales, la gran mayoría de los fenómenos de alteración que sufren estos materiales tan sólo afectan a los niveles más superficial (primeros 10 cm) de los elementos con ellos construidos. En dichas zonas superficiales se produce un gran aumento de la porosidad por disolución del cemento calcítico y rotura de las cámaras de los bioclastos que los componen; por ello, en general, los cambios de V_L a lo largo de una gran sección se ven enmascarados, debido a que la mayor parte de la misma se encuentra inalterada, salvo la zona superficial ya comentada. Esto conlleva variaciones de V_L poco acusadas. Se ha observado que los valores medios de descenso de V_L son del 16 %, pero al igual que en el litotipo I, se han encontrado valores de $\Delta V_L > 50$ %, en elementos con grados de alteración máximos (actualmente sustituidos).

Características físico-mecánicas

Los cambios más notables en la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, obtenidos en los tres tipos de material calcáreo utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén, se exponen en la Fig. VII-30.

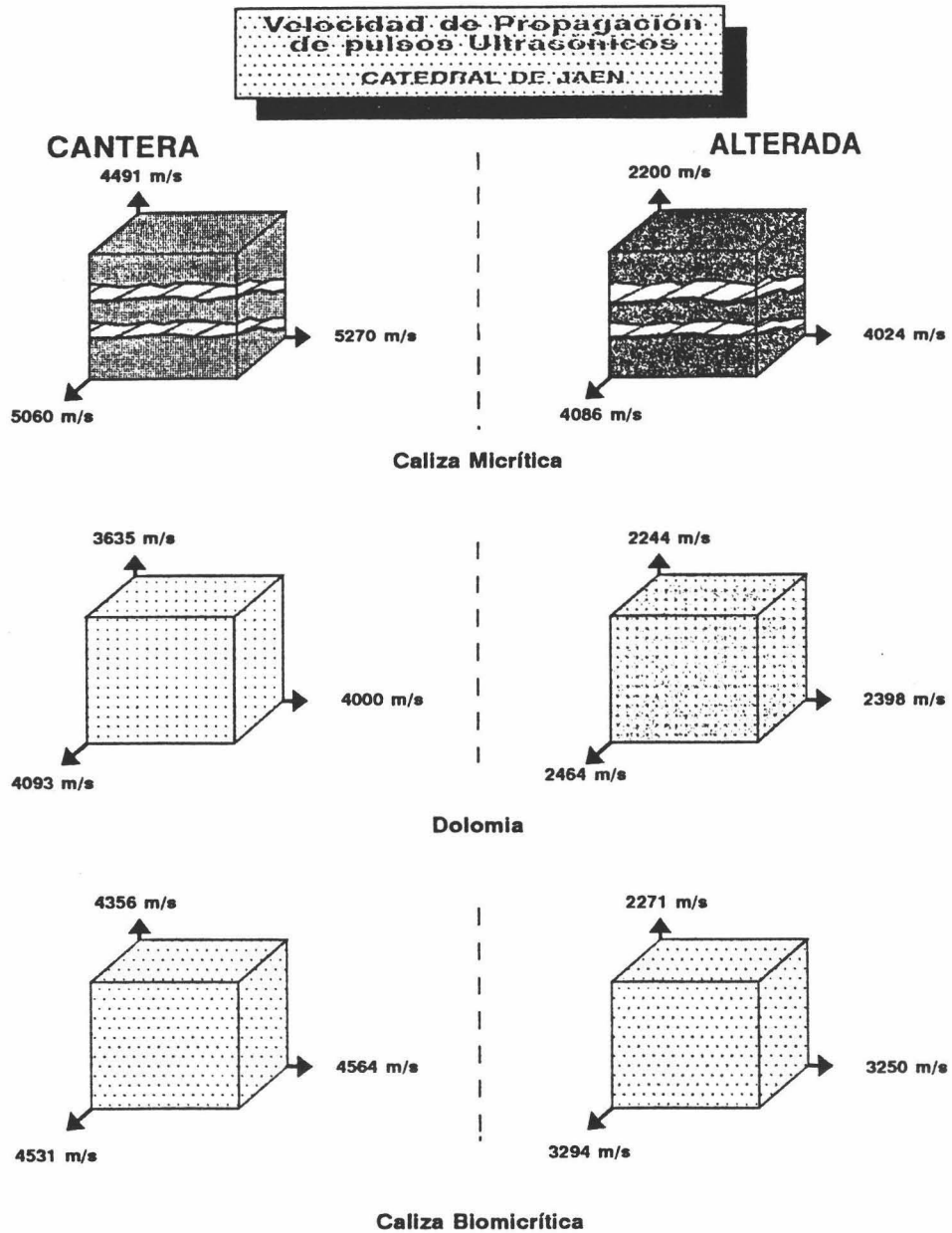


Fig. VII-30. Valores de V_L en tres direcciones perpendiculares, en materiales de cantera y alterados (del monumento) utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén

Si consideramos estos datos y los obtenidos para las diferentes variedades de calcarenita empleadas en la construcción de la Catedral de Granada, es posible llegar a obtener las siguientes conclusiones, respecto a la bondad y utilidad de los resultados de este tipo de análisis mediante esta técnica no destructiva (TND).

→ En primer lugar, las medidas de propagación de pulsos ultrasónicos determinadas en cada uno de los litotipos analizados, tanto en elementos de cantera (presumiblemente inalterados) como las llevadas a cabo in situ, en las dos Catedrales (Granada y Jaén), confirman los resultados obtenidos en su análisis petrográfico y porosimétrico: existe un descenso de la velocidad de propagación de ondas elásticas longitudinales (V_p , en este trabajo denotadas como V_L) paralelo a el aumento de la degradación, y muy especialmente ligado al incremento de la porosidad de cada una de las variedades litológicas analizadas.

Así mismo, se comprueba que la anisotropía elástica y textural de este tipo de rocas ornamentales, controla en un elevado porcentaje las pautas de alteración seguidas, una vez que se encuentran emplazados en el edificio; siendo más relevante este fenómeno en los materiales calizo micríticos, los cuales mostraron los valores de anisotropía elástica más elevados debido a la presencia de una marcada laminación. Como ya ha sido comentado, los mayores cambios texturales y de porosidad, se concentraban en este tipo de planos de discontinuidad a medida que se alteraban dichos materiales en el edificio.

Finalmente, se puede concluir este apartado señalando que el análisis por ultrasonidos, in situ, se ha revelado como una eficaz técnica no destructiva para el análisis y evaluación del estado de alteración de un elemento arquitectónico determinado, sólo si previamente existe un completo y complejo trabajo de laboratorio, efectuado tanto con técnicas no destructivas (ultrasonidos) como destructivas (porosimetría, análisis petrográfico, etc.), que permitan una correcta interpretación de los datos recabados en el edificio.

Además, un detallado análisis por ultrasonidos, permite detectar la existencia de elevados niveles de alteración, que incluso pueden afectar la estabilidad de un elemento estructural o de ornato, sin que ésta se haya manifestado en superficie, siempre y cuando las medidas de V_L se realicen controlando las direcciones de anisotropía del mismo.

VII-3. Propiedades Mecánicas

VII.3.1. Introducción

La resistencia mecánica de una roca es uno de los parámetros físicos que con más exactitud permiten conocer su índice de alterabilidad y/o durabilidad.

Este, no sólo depende de la resistencia de cada uno de los de los componentes petrográficos de la misma, sino que en gran medida se debe a las características de las uniones entre estos, que forman lo que podríamos llamar el "esqueleto" de una roca.

Dentro de estos componentes petrográficos, el volumen de espacios vacíos (poros y fisuras) juega un papel activo en la configuración de las características mecánicas de un material pétreo (Kowalski, 1966).

De forma genérica, las diferencias estructurales, texturales y mineralógicas de una roca, junto con las características de su sistema poroso, no sólo condicionan su comportamiento frente a fenómenos de alteración desde un punto de vista físico-químico, sino que además definen claramente los valores de resistencia mecánica frente a un determinado tipo de esfuerzo (compresión, flexión o tracción) al que ésta se vea sometida.

Por esta razón, un estudio sistemático de las características mecánicas de una roca de uso ornamental es clave para evaluar su comportamiento una vez que se vea sometida a diferentes esfuerzos y fenómenos que produzcan su degradación. Por otro lado, dada la íntima relación entre resistencia mecánica y características texturales, sistema poroso, mineralogía, etc., estableciendo de forma precisa su comportamiento mecánico, es posible obtener información del resto de los parámetros antes enumerados.

Además, una evaluación correcta de los cambios en las propiedades mecánicas de un material pétreo alterado (fruto a su vez de la modificación de alguna de sus características petrográficas), permite determinar el grado o nivel de degradación alcanzado y estimar qué tipo de intervención y/o restauración será necesario llevar a cabo en cada caso concreto.

En relación con las características mecánicas de un material pétreo, se han diseñado multitud de test (ASTM, ISRM, UNE, DIN), que permiten establecer ^{diferentes} ~~unos~~ índices de calidad o durabilidad ~~del mismo~~, en base a los datos de resistencia y/o deformabilidad del mismo.

La resistencia de un material, se define como la máxima sollicitación que este puede soportar y que es posible determinar (en valores absolutos) mediante ~~diferentes~~ pruebas de

laboratorio.

La deformabilidad controla o evalúa la deformación que el material sufre en el campo de solicitaciones que preceden a la rotura ~~del mismo~~.

Con respecto a la resistencia mecánica de un material, el índice más comúnmente utilizado para describir esta propiedad es la resistencia a compresión uniaxial, determinada en laboratorio sobre muestras de forma geométrica bien definida. Otros tipos de análisis controlan la resistencia a tracción (según métodos directos o indirectos). Por último, existe otro grupo de pruebas mecánicas que permiten determinar la resistencia a flexión (o al corte).

El campo de valores de resistencia a compresión uniaxial de las rocas más comúnmente utilizadas como materiales ornamentales varía entre 5 y 400 MPa.

Dentro de este campo, se han establecido múltiples clasificaciones que agrupan tales materiales en diferentes clases según su comportamiento mecánico (Bieniawski, 1984), siendo una de las más aceptadas la propuesta por la ISRM (1979), (Tabla VII-24):

Tabla VII-24. Clasificación de índices de resistencia en materiales pétreos naturales (tomada de Bieniawski, 1984)

Nivel de resistencia	Resistencia a compresión
Muy poca resistencia	1 - 5 MPa
Poca resistencia	5 - 25 MPa
Moderadamente resistentes	25 - 50 MPa
Medianamente resistentes	50 - 100 MPa
Alta resistencia	100 - 250 MPa
Muy elevada resistencia	250 - 700 MPa

La resistencia de una roca está influenciada por múltiples factores entre los que destacan:

a) características intrínsecas de la matriz pétreo

- Porosidad
- Dimensiones y forma de los constituyentes (cristales y granos)
- Anisotropía textural
- Composición mineralógica
- Tipo de unión entre granos minerales (cemento)
- Presencia de fisuras y/o fracturas

b) características de la muestra utilizada en el ensayo

- Forma y dimensiones
- Tallado y refrentado de la misma

c) método o modalidad de ensayo

Hay que señalar que la mayoría de las pruebas de resistencia mecánica suelen llevarse a cabo en muestras que han sido secadas en horno a 100 - 110 °C, por lo que se considera que el agua ha sido retirada del sistema poroso. Sin embargo, en condiciones naturales el agua suele estar presente en el sistema poroso de una roca. Este hecho provoca una apreciable variación (disminución) de los valores de resistencia mecánica debido a (Kowalski, 1975):

- una reducción de la energía en la superficie de contacto entre los diferentes granos minerales.
- modifica las uniones intergranulares por la presión de la misma en el seno poroso.
- provoca fenómenos de "stress-corrosion" que favorecen la propagación de fisuras.

Por todo esto, es necesario considerar la presencia del agua en el seno de los poros de una roca como uno de los principales factores que condicionan su comportamiento mecánico (Zezza & Veniale, 1988), aparte de los anteriormente señalados.

Respecto a la forma y dimensiones de las muestras utilizadas en los ensayos de resistencia a compresión, flexión y tracción, es necesario considerar siempre una adecuada relación entre altura y anchura de las mismas. Normalmente en pruebas de resistencia a compresión uniaxial la relación altura/base es de 1.

Otro aspecto a tener en cuenta es la velocidad de aplicación de la carga sobre la muestra: según la normativa ASTM, ésta no debe superar valores de 1 MPa/sec.

Por cuanto se refiere a los tipos de ensayo más usuales, la Fig. VII-31 esquemáticamente presenta los ensayos de :

- a) resistencia a compresión uniaxial
- b) resistencia a tracción directa
- c) resistencia a tracción indirecta (ensayo brasileño)
- d) resistencia a flexión

A excepción del ensayo b), todos los restantes han sido realizados con los materiales objeto de este estudio (salvo en el caso de los materiales dolomíticos)

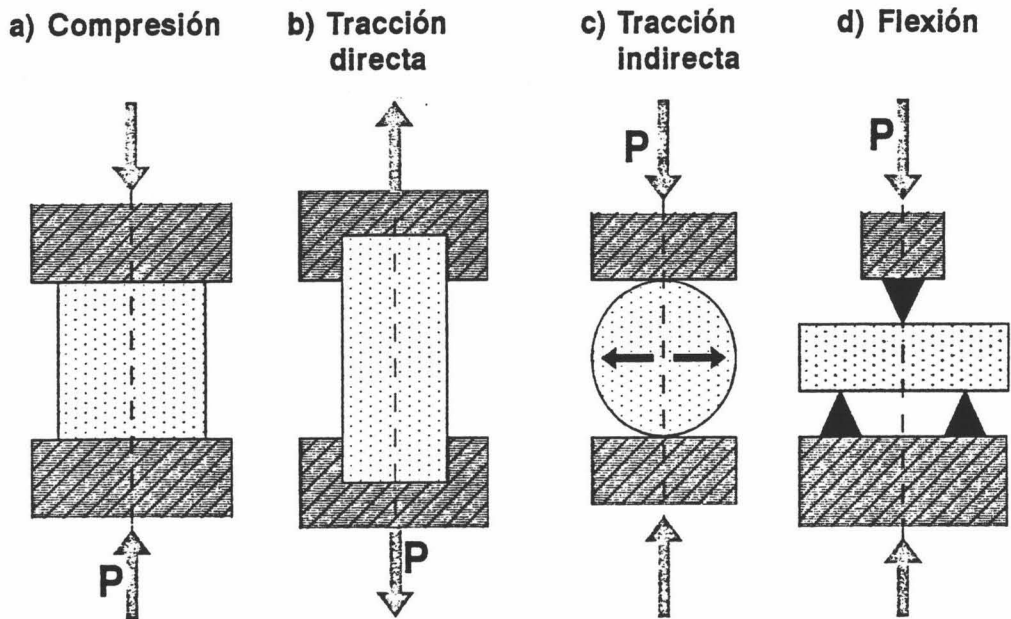


Fig. VII-31. Tipos de ensayos mecánicos más usuales.

Otro tipo de ensayos comúnmente utilizados en mecánica de rocas son los englobados bajo el epígrafe de "Ensayos de Deformabilidad".

En ellos se considera la deformación axial o volumétrica de una muestra sometida a un esfuerzo de compresión o de cizalla. Algunas rocas presentan un comportamiento elástico (sometidas a un esfuerzo, cuando este cesa recuperan su forma original); otras por el contrario experimentan una deformación irreversible (comportamiento plástico). En general, casi todos los materiales presentan un comportamiento intermedio (inicialmente elástico y finalmente plástico).

Este tipo de ensayos permiten obtener para cada esfuerzo (σ) un determinado valor de deformación (ϵ). La representación de todos estos valores (hasta que se llega a un valor de esfuerzo para el que la muestra se rompe) es la llamada "curva de esfuerzo/deformación" (Fig. VII-32). A partir de esta, es fácil calcular el módulo de elasticidad (E).

Es posible asimismo determinar el **Coefficiente de Poisson**, según la relación entre la variación de la longitud y grosor de la muestra a medida que se le aplica un esfuerzo, según

la siguiente formula:

$$v = \frac{\Delta L}{\Delta d}$$

Donde:

L es la altura de la probeta
d es la base de la misma (o el diámetro si es cilíndrica)

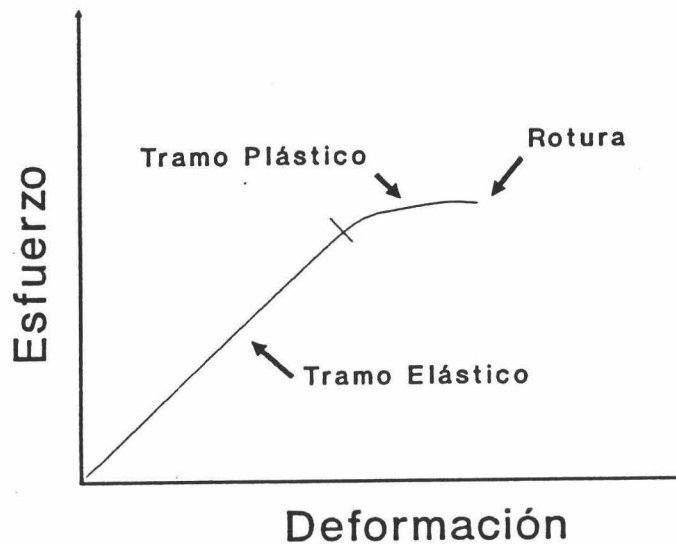


Fig. VII-32. Curva (tipo) de esfuerzo deformación obtenida en un ensayo de resistencia mecánica

En base a los datos de E y coeficiente de Poisson, se han realizado múltiples clasificaciones (Deere & Miller, 1966) que evidencian el tipo de comportamiento mecánico de una roca (fundamentalmente para predecir su resistencia a compresión).

La resistencia a flexión, por norma, en valores absolutos es menor que la resistencia a compresión. Este tipo de datos (resistencia al corte o a flexión) son de gran relevancia si se considera que un elevado porcentaje de los materiales empleados en construcción de un edificio suelen encontrarse sometidos a este tipo de esfuerzo; esto es especialmente notable en el caso de cornisas, gárgolas y, en general, en todos aquellos elementos exentos.

La resistencia a tracción (Calleja et al., 1986), generalmente determinada mediante métodos indirectos ("ensayo brasileño"), es uno de los parámetros que más fielmente refleja el comportamiento de un material ornamental ante fenómenos de degradación. De hecho, en la mayoría de los casos (formación de desplazados, fisuras, arenizaciones, descohesión

intergranular, etc.), ésta se debe a que en el seno de la roca se ha alcanzado un nivel de alteración tan elevado, que se superan los valores de resistencia a tracción de la roca en su conjunto o de elementos singulares de esta. Esto es, disminuye la resistencia a tracción tanto que se disgregan o "separan" elementos en el seno del material pétreo, superándose los valores de resistencia de las uniones intergranulares, fruto de lo cual se produce una descohesión intergranular masiva. Por esta razón, la correcta determinación de este parámetro, junto con los anteriormente comentados, permite reconocer muy exactamente el nivel de alteración alcanzado por un material y evaluar, si consideramos elementos inalterados, su futura durabilidad y/o alterabilidad (Zezza, 1992).

Por lo que respecta a los factores intrínsecos al material pétreo que condicionan su comportamiento mecánico (Sciotti, 1980), de todos los previamente enumerados, dos son los que en mayor medida influyen en éste:

a) Porosidad

La porosidad de una roca, su forma y distribución, influyen decisivamente en su comportamiento mecánico (Smorodinov et al., 1960; Kowalski, 1966; Tourenq, 1970). Es posible señalar que:

- en general, existe una relación directa entre la resistencia a compresión de una roca y su porosidad total: a paridad de cualquier otra característica, la resistencia a compresión disminuye al aumentar la porosidad.
- cuanto mayor es la porosidad, tanto más bajo será el módulo de deformación.

Los efectos de poros y fisuras pueden ser muy importantes y a la vez diferentes. Así, por ejemplo, Sciotti (1980) señala que la presencia de un volumen de poros fisurales del 2 % en un granito puede comportar una reducción de la resistencia a compresión del 50 %, mientras que en una roca calcárea para obtener esta misma reducción, su porosidad (poros de tipo esférico o cilíndrico, no fisurales) debería aumentar en un 20 % (Fourmaintraux, 1976).

Dada la estrecha relación entre porosidad (poros + fisuras) y velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, es posible en base a los datos de esta última técnica establecer índices de calidad de una roca (Tourenq & Fourmaintraux, 1971) que permiten predecir su comportamiento mecánico. Los resultados de este tipo de análisis suelen ser bastante exactos. Por ello, estimando adecuadamente el comportamiento mecánico de una roca es posible obtener información indirecta de las características de su sistema poroso y de sus modificaciones; igual se podría indicar para el caso de técnicas de propagación de pulsos ultrasónicos. Además, esta relación ofrece la posibilidad de extrapolar los resultados de un análisis destructivo, por técnicas de resistencia mecánica en materiales de cantera, de forma que tan sólo utilizando una técnica no destructiva in situ, (ultrasonidos), sea posible establecer qué tipo de cambios tanto del sistema poroso como de las características



INFORME

La tesi che il candidato Carlos RODRIGUEZ-NAVARRO presenta per conseguire il titolo di DOTTORE in SCIENZE GEOLOGICHE e avente come titolo "CAUSAS y MECANISMOS de ALTERACION de los MATERIALES CALCAREOS de las CATEDRALES de GRANADA y JAEN" affronta in maniera scientificamente rigorosa e anche con finezza pragmatica il problema degli interventi di consolidamento e protezione di materiali litoidi utilizzati per la costruzione di edifici storici.

Lo studio approfondito dei litotipi (tradotto in mappe tematiche) e delle loro caratteristiche fisico-meccaniche, dei loro prodotti di alterazione e dei processi che li hanno generati (avvenuti nel corso dei tempi per cause naturali e dovuti ad effetti antropici, particolarmente accentuati nelle ultime decadi), i tests di laboratorio per verificare la efficacia e durabilità di trattamenti chimici protettivi-conservativi, confrontando prodotti di ultima generazione con altri precedenti, hanno permesso di elaborare una proposta di intervento adeguata.

Le tecniche di indagine, oltre a metodologie di routine, hanno sviluppato alcuni approcci sofisticati e avanzati, anche con procedure originali.

La impostazione interdisciplinare e la collaborazione con diversi centri di ricerca, anche stranieri, hanno reso possibile la realizzazione di una indagine che può considerarsi come una "milestone" nel campo del degrado e conservazione dei Beni Culturali in "pietra".

Essa merita di essere sviluppata e approfondita ulteriormente e chi scrive si sente soddisfatto per avere contribuito a permettere che il candidato possa continuare le sue ricerche presso il GETTY'S CENTRE di Los Angeles (USA) e presso laboratori italiani specializzati.

Fernando Veniale

PROF. DR. FERNANDO VENIALE
UNIVERSITÀ di PAVIA - ITALIA

Hotel Granada Center

Avda. Fuentenueva, s/n.
Tfno. (958) 20 50 00
Telefax. (958) 28 96 96
18002 - GRANADA

→ HP:

→ Solubilidad de de Caliche y Polonita. (1980)
veces mas soluble.

→ Problema del tipo de vivienda de la ciudad.
de Cuentos de Arquilla

→ Baton y Gestos, 1980.

→ Tuclno Autocita apara en Cuentos. (Organizacion)
Abstrac de PISA ⇒ Francisci.

→ Chouco y Janeto (Tari.)

Fotocopia → Fractal en Povo,

Urosoticond E. Idbey. (1992) Wo
ata en Refojas pag. 178

→ Bull. de Agutawa (Punta agunto de
Analisis dig. de Tuzo.

→ Montoto (Analisis de Tuzo en Paris, 1990

Coyon de Puch

→ Loferbuve (Gta. 2)

Controlen ΔT , en la Polimerización de
"Productos".

⇒ Pas. 373 y 374

Fig X-71 → reofen el FUSO
y el tubo re ofen FUS 650

⇒ Reubación en biodegradación

→ Proj. Mec. y Fis de Roca: Karunakel

Karunakel → Fundamental.

⇒ Controlar anillos: a Wilson

¿Tucker! (teoría en Sedimentología)

1993 → U.S. Agutank

mecánicas de un material pétreo han ocurrido a medida que éste se altera en el edificio (Rodríguez-Navarro et al., 1994).

b) Anisotropía

La anisotropía de una roca puede ser debida sustancialmente a los siguientes factores:

- 1- Orientación preferencial de sus componentes cristalinos.
- 2- Presencia de minerales de hábito prismático o planar (especialmente en el caso de minerales de la arcilla).
- 3- Diversa intensidad de las fuerzas de unión intergranular según distintas direcciones.
- 4- Isoorientación de discontinuidades (fracturas, fisuras, poros, etc.).

Los tres primeros factores son los que definen la anisotropía primaria de una roca, mientras que el último condiciona la anisotropía de origen secundario.

Diversos trabajos (Habib & Bernaix, 1966; Boretti & Onyszkiewicz, 1966; Daulman, 1966; Newman & Bennett, 1990; Zezza, 1992; Papadopoulos & Marinos, 1992) pusieron de manifiesto que las direcciones de mínima resistencia mecánica de un material pétreo siempre se orientaban paralelamente a los planos de anisotropía estructural. Tal tipo de análisis mecánico puede ser completado con medidas de propagación de pulsos ultrasónicos, demostrándose que según direcciones perpendiculares a estos planos de anisotropía, los valores de V_p siempre eran mínimos (Thill et al., 1969; Panet, 1976; Zezza et al., 1992; Sebastian et al., 1992; Zezza, 1992).

Barry & Sciotti (1974) demostraron que según la dirección en que se aplica un esfuerzo (de compresión, tracción o flexión) a un material con un determinado valor de anisotropía, los resultados de resistencia eran muy diferentes, y mayor era la diferencia cuanto mayor fuese el grado de anisotropía del mismo. En este sentido, Zezza et al. (1985) y Zezza et al. (1992), analizando diverso tipo de rocas calcáreas de uso ornamental (mármoles y calcarenitas), observaron que según la dirección en la que se aplicase una carga respecto a los planos de sedimentación y/o foliación, los valores obtenidos de resistencia a tracción eran los que presentaban una mayor variabilidad, llegando a ser los cambios de hasta el 40%. Además, observaciones de estos mismos autores in situ (en edificios históricos donde se utilizaron tales materiales) demostraban que según los planos de anisotropía, la alteración progresaba con velocidades mucho mayores que en el resto de la roca. Tales autores concluyen señalando que las direcciones de anisotropía tanto mecánica como elástica (determinada por ultrasonidos) controlaban toda la pauta de alteración sufrida por dichos materiales una vez emplazados en un determinado edificio histórico.

Debido a fenómenos de alteración, se observa sistemáticamente que a medida que estos progresan, el módulo de elasticidad y la resistencia a compresión, a flexión y a tracción,

disminuyen notablemente, mientras que la porosidad aumenta (Iliev, 1966; Mendez et al., 1966; Berry et al., 1978; Zezza et al., 1992; Rodríguez-Navarro et al., 1994). Muchos trabajos han tratado de dar una explicación a estos fenómenos. Así, Zezza (1990) señala que la causa fundamental de este tipo de modificaciones son los distintos fenómenos de descohesión intergranular que, generados por distinto tipo de procesos de alteración (disolución del cemento intergranular, estres térmico, esfuerzos tanto de compresión como de tensión, presencia de fluidos, fenómenos de hielo-deshielo, presiones de cristalización, etc.), provocan la creación de distinto tipo de poros y fisuras, que conjuntamente contribuyen a un detrimento importante de la resistencia mecánica del material alterado; existiendo direcciones según las cuales la alteración es selectiva (direcciones de anisotropía textural).

El conocimiento de la alteración alcanzada por una roca y la estimación de sus efectos sobre las propiedades físico-mecánicas de la misma, reviste una gran importancia en estudios de alterabilidad. Dada la variabilidad de su extensión e intensidad, para evitar estimaciones subjetivas y no siempre correctas, es indispensable disponer de métodos cuantitativos que permitan establecer la naturaleza y grado de la alteración alcanzada por un elemento litológico una vez emplazado en un edificio. Así, el análisis y cuantificación de las variaciones de: a) el sistema poroso, b) velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos y c) propiedades mecánicas de un material alterado, ofrecen datos que, de forma sistemática y precisa, permiten estimar el tipo y grado de deterioro alcanzado y establecer índices cuantitativos de alteración/alterabilidad de gran utilidad práctica.

Ejemplos de este tipo de índices son los propuestos por Iliev (1966) en base a la propagación de pulsos ultrasónicos; Hamrol (1961) y Ruiz (1966) en base a datos de porosidad; Mendez et al. (1966) en base a análisis mineralógico (arcillas) en relación con propiedades mecánicas, o los propuestos específicamente para propiedades mecánicas, como es el caso de Zezza (1990) y Newman & Bennet (1990); o más concretamente los propuestos por Winkler (1986) en base a las variaciones del valor del módulo de ruptura respecto al coeficiente de saturación de una roca ornamental.

VII.3.2. Metodología de ensayo

En todos los ensayos de tipo mecánico llevados a cabo en este trabajo, se han seguido las recomendaciones de las siguientes normativas:

- * ASTM D 3967- 83 (1986)
- * ASTM C 99-52 (1984)
- * ASTM C 170-50 (1984)
- * Doc. RILEM PEM-25 78/175 (1980)
- * ISRM 16 143-156 (1979)
- * UNE 1985

El tipo y número de muestras de cada uno de los ensayos realizados, así como otras características de los mismos fueron:

Características físico-mecánicas

a) Resistencia a compresión uniaxial

Se utilizaron muestras de cantera y del monumento (en los casos en que se pudo disponer de suficiente volumen de material) talladas como cubos. Las dimensiones laterales de estos fueron aproximadamente de 7 cm.

El número de muestras ensayadas según direcciones perpendiculares y paralelas a los planos de sedimentación y/o anisotropía textural (previamente determinada mediante medidas de velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos), fue de un mínimo de 10 en el caso de materiales de cantera, y de un mínimo de tres en materiales retirados del monumento.

Las muestras fueron ensayadas después de su secado en horno a T de 110 °C, durante un mínimo de 48 h.

La velocidad de aplicación de la carga a compresión fue de 20 - 30 Kgf/m² por segundo.

b) Resistencia a esfuerzos de tracción

El método de ensayo fue el de resistencia a tracción indirecta, conocido como "ensayo brasileño". El número, forma y dimensiones de las probetas ensayadas fue:

- discos cilíndricos con una relación entre grosor y diámetro (L/D) de 0.5 a 1.0
- el diámetro fue de al menos 10 veces el tamaño del grano mineral o bioclasto mayor de la roca (para rocas calcáreas del tipo de las utilizadas en la construcción de las Catedrales de Granada y Jaén, se utilizaron discos de diámetro de 6 cm, con un grosor de 3 cm).
- al menos 10 probetas fueron ensayadas para cada condición de carga paralela y perpendicularmente a la foliación (laminación, plano de sedimentación, etc.)
- este tipo de ensayo se llevo a cabo con muestras secadas durante 48 horas en horno a 110 °C, y en muestras con diferente grado de saturación (inmersión en agua).

c) Resistencia a flexión

El ensayo se realizó en probetas prismáticas con base de 5 cm de lado y altura de un mínimo de 4 veces la longitud de la base. Se aplicó la carga para llevar a cabo la rotura a flexión a velocidad similar a la del ensayo de compresión, sobre probetas con orientación diferente de los planos de anisotropía estructural (paralelamente a la foliación y perpendicularmente a esta).

En general la relación entre la resistencia a compresión, flexión y tracción de un sólido poroso natural, es de: 100 (compresión): 10 (flexión): 5 (tensión) .

El primer tipo de ensayo, compresión, es el más utilizado para caracterizar materiales de construcción. A veces se ha considerado la resistencia a esfuerzos de flexión, pero muy rara vez los de tracción (tensión).

Este último se ha revelado como uno de los que más directamente dan una idea del grado de cohesión de un material (Penta, 1950). Por esta razón el mayor número de ensayos de resistencia mecánica llevados a cabo en este trabajo han sido de este último tipo. Además, son los que necesitan un menor volumen de material para cada ensayo, lo que es de elevada importancia si se analizan materiales retirados del edificio.

En todos los casos se ensayaron materiales de cantera y monumento de los siguientes litotipos utilizados en la construcción de las Catedrales de Granada y Jaén:

- * Calcarenitas de Granada
- * Calizas micríticas de Jaén
- * Calizas biomicríticas de Jaén

No fue posible evaluar el comportamiento mecánico de las dolomias empleadas en la construcción de la Catedral de Jaén, ya que no se pudo encontrar material en abundancia (suficientemente homogéneo un cuanto a textura y porosidad) en la cantera de la Duquesa, ni de elementos retirados de la Catedral, para que los resultados fuesen lo suficientemente representativos.

VII.3.3. Resultados

VII.3.3.1. Calcarenitas de la Catedral de Granada

Los parámetros mecánicos confirman una ligera anisotropía para los tres tipos fundamentales de biocalcarenita de La Escribana (Tabla VII-24). El plano de menor resistencia mecánica relativa, coincide con el de sedimentación, el cual incluso muestra una mayor debilidad por isorientación de restos fósiles. Este hecho es especialmente notorio en los materiales de Las Parideras.

Tabla VII-25. Valores de resistencia mecánica (Kg/cm²) a compresión (σ_c), tracción indirecta (σ_v) y flexión (σ_f) de los materiales de las canteras históricas. (Media, Moda, y Desviación Estandart).

TIPOS	E-1	E-2	E-3	PAR	
σ_c	⊥	171 148-202 24	136 91-171 33	160 125-200 32	158 144-180 15
		156 128-176 22	124 98-146 23	147 105-186 34	101 95-112 8
		149 137-165 13	122 92-159 31	140 108-178 29	74 67-84 9
	⊥	16.0 12.4-21.8 3.0	12.2 9.2-14.5 1.9	12.0 9.7-14.7 1.5	16.7 12.7-23.1 3.6
	⊥	13.5 10.9-16.4 1.9	11.2 9.2-14.3 1.6	11.6 9.7-13.5 1.3	16.4 12.5-21.0 3.2
		12.8 10.0-16.1 1.8	10.8 7.6-14.1 1.7	10.6 9.6-12.5 1.0	11.0 8.5-19.5 3.2
σ_f		49.2 31.7-63.4 13.8	33.6 25.4-40.4 4.3	69.9 28.5-51.8 10.3	36.8 24.1-44.8 9.7

Características físico-mecánicas

En el caso de los materiales de La Escribana existen ciertas diferencias de comportamiento mecánico entre cada una de las variedades explotadas. Los valores máximos de resistencia se encuentran en la variedad E-1 (más compacta); la menor resistencia aparece en la variedad E-2. En el caso específico de resistencia mecánica a tracción, el comportamiento de las variedades E-2 y E-3 es similar.

Los parámetros mecánicos del material de Las Parideras son en general mas bajos en compresión y flexión, pero más resistentes a tracción que los de la Escribana.

La comparación de estos valores con los del material en obra, degradado y sustituido en intervenciones previas, permite evaluar su decaimiento mecánico sufrido en la construcción. Así por ejemplo, en el material procedente de la Catedral de Granada, esta disminución (Tabla VII-26) es muy marcada, incluso en un mismo elemento de fábrica. El detrimento de los valores de resistencia tanto a compresión como a tracción, es mucho mas elevado para la zona externa en relación a la zona mas interna del elemento. Se han medido disminuciones que varían desde el 42.7 % al 48.8 %; o entre el 27.7 % y el 35.2 %, dependiendo de que se refieran a la parte externa (más alterada, con elevada descohesión intergranular) o a la zona interna de una cornisa, respectivamente.

Tabla VII-26. Valores de σ_c y σ_{Tr} y de incremento (disminución) de resistencia mecánica (ΔR en %) en materiales empleados en la Catedral de Granada. (Ver texto).

ELEMENTOS DE FABRICA	σ_c (Kg/Cm ²)		ΔR (%)	
	⊥		⊥	
CORNISA				
Tipo E-2	77.9	63.0		
Parte externa	60.9-98.0	52.2-66.9	42.7	48.8
	15.6	3.6		
Parte interna	98.3	79.7		
	89.5-101.9	72.3-87.1	27.7	35.2
	13.2	8.5		
PINACULO				
Tipo E-3				
Parte externa	9.9	7.0		
	7.0-13.9	5.7-9.6	17.5	34.0
	1.8	1.2		
Parte interna	8.4	7.2		
	4.9-11.8	4.6-9.1	30.0	32.1
	1.6	1.5		

Según Zezza (1990), $\Delta R = 100(\sigma_{\text{cantera}} - \sigma_{\text{monumento}}) / \sigma_{\text{cantera}}$

Características físico-mecánicas

Por último, y dado que el contenido de agua en el seno poroso de una roca juega un papel primordial en la alteración de sus características mecánicas, se llevó a cabo la siguiente experiencia:

* se ensayaron distintos tipos de materiales calcareníticos, determinando su resistencia a tracción, a medida que se iban saturando en agua por inmersión.

* a intervalos de tiempo de inmersión constante, se determinó la resistencia a tracción indirecta (ensayo brasileño), de discos de aproximadamente 5 cm de diámetro y un grosor de unos 3 cm.

* una vez rotos los discos por el ensayo de tracción, se evaluó la profundidad a la que había penetrado el agua en cada uno de ellos, en el intervalo de tiempo que habían estado inmersos en agua.

Los resultados de este tipo de ensayo se presentan en la Fig. VII-33. Se aprecia que a medida que va penetrando un mayor volumen de agua en el seno poroso de las calcarenitas, se produce un espectacular detrimento de la resistencia a tracción. Como material de referencia se ha tomado una calcarenita-tipo del sur de Italia (Pietra di Lecce). En general en este tipo de material los comportamientos, independientemente de las variaciones texturales existente entre distintos tipos o variedades, son similares.

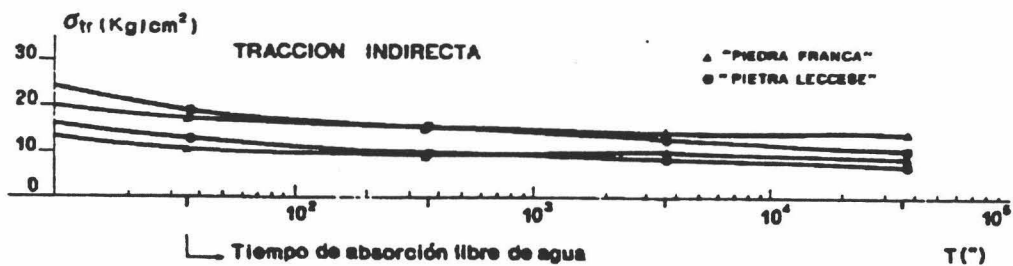


Fig. VII-33. Variación de σ_{tr} en función del tiempo de absorción libre de agua. Calcarenitas de Santa Pudia y Pietra Leccese (calcarenita "tipo" de elevada porosidad $\approx 40\%$).

La Fig. VII-34 muestra un esquema comparativo entre la profundidad de penetración del agua en la piedra di Lecce y la calcarenita de Santa Pudía, a igualdad de intervalos de tiempo. Se observa que en el caso de los materiales calcareníticos utilizados en la construcción de la Catedral de Granada, las velocidades de absorción de agua son mas elevadas. Esto conlleva que el comportamiento mecánico de este material sea peor que el de materiales con menor velocidad de absorción libre de agua. Como se verá en Capítulos sucesivos, existe una clara relación entre la velocidad de absorción de agua y el tamaño de poro de una roca; por tanto podemos concluir señalando que el sistema poroso, una vez más, controla los procesos de alteración de una material pétreo ornamental, en este caso, en relación con su comportamiento mecánico (especialmente si está presente un fluido como el agua).

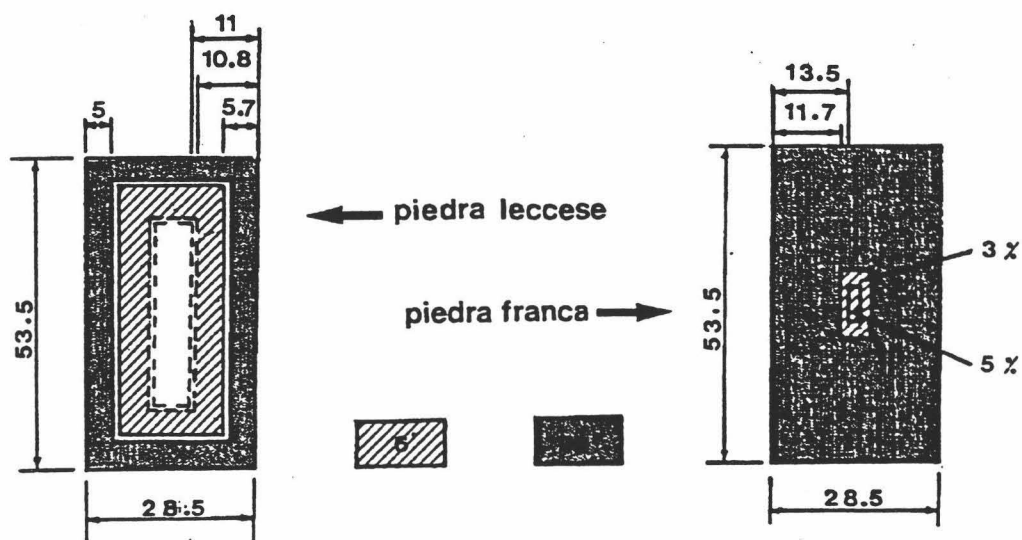


Fig. VII-34. Nivel (en mm) y tiempo de absorción libre de agua de la calcarenita de Santa Pudía (Piedra Franca) en comparación con calcarenitas del sur de Italia (Pietra de Lecce)

Las razones que explican esta disminución de la resistencia mecánica a tracción debido a la presencia de agua en el seno poroso de una roca, ya han sido expuestas en el apartado VII.3.1 de este Capítulo. Resumidamente son las siguientes:

- * reducción de la energía superficial en la zona de unión entre granos minerales
- * modificación de las uniones intergranulares por fenómenos de presión que el agua ejerce.
- * fenómenos de "Stress Corrosion" que favorecen la propagación de fisuras.

VII.3.3.2. Calizas Micríticas de la Catedral de Jaén

Los resultados del análisis del comportamiento mecánico de las diferentes variedades de caliza micrítica (de cantera) utilizadas en la construcción de la Catedral de Jaén, se muestran en la Tabla VII-27.

Tabla VII-27. Resistencia mecánica: a compresión (σ_c), módulo de ruptura (σ_f) y resistencia a tracción (σ_t) en kg/cm²; dirección de carga, perpendicular (\perp) y paralela (\parallel) al plano de laminación.

Esfuerzo	Dirección de carga	Calizas Micríticas	
		LC 1	LC 2
σ_c	\perp	1478 1212-1738	1264 988-1633
	\parallel	1064 901-1227	1090 683-1572
σ_f	\perp	125 106 - 143	102 67 - 137
	\parallel	-	-
σ_t	\perp	91 84 - 116	84 66 - 114
	\parallel	68 58 - 99	64 57 - 97

Tales datos de resistencia a compresión, flexión y tracción (determinados según la normativa ASTM, ya comentada) muestran el comportamiento altamente anisótropo de este tipo de calizas. Tal comportamiento, como ya ha sido señalado, se debe a su estructura finamente laminada. También influye notablemente en éste, la presencia de un extenso entramado de venas de calcita esparítica (fracturas selladas, de claro origen secundario). En este caso particular, la geometría, grosor y extensión de tales venas de calcita, es la causa principal de la dispersión de los valores de cada uno de los parámetros mecánicos determinados (su rango de variación es muy amplio).

Como consecuencia de este tipo de factores intrínsecos al material, los elementos del edificio sometidos a múltiples fenómenos de degradación y a diverso tipo de esfuerzos, sufren un daño selectivo en conexión con las direcciones de menor resistencia mecánica (planos de

laminación y/o venas de calcita secundaria). En este sentido, es de destacar que el marcado comportamiento anisótropo de tales materiales respecto a esfuerzos de tensión controla e influencia los procesos de descohesión intergranular observados en muestras degradadas del edificio. Los valores de anisotropía mecánica de las dos variedades de caliza micrítica estudiadas superan el 20 % ($\Delta M_v = 25.2\%$ y 23.8% , para las variedades Lc-1 y Lc-2, respectivamente).

VII.3.3.3. Resistencia mecánica de Calizas Biomicríticas de Jaén

La Tabla VII-29 muestra los valores de resistencia mecánica a compresión uniaxial, flexión y esfuerzos de tensión, según orientación del plano de carga, paralelo y perpendicular a los planos de sedimentación de este litotipo (materiales de cantera).

Tabla VII-29. Resistencia mecánica: a compresión (σ_c), modulo de ruptura (σ_r) y resistencia a tracción (σ_t) en kg/cm²; dirección de carga, perpendicular (\perp) y paralela (\parallel) al plano de laminación (valor medio y rango de variación).

Esfuerzo	Dirección de carga	Calizas Biomicríticas	
		A	B
σ_c	\perp	521 444 - 612	405 363 - 428
	\parallel	509 440 - 554	375 323 - 420
σ_f	\perp	91 60 - 139	55 45 - 65
	\parallel	72 38 - 95	43 37 - 49
σ_t	\perp	58 37 - 81	28 19 - 55
	\parallel	45 38 - 53	22 15 - 31

Hay que destacar las grandes diferencias de comportamiento mecánico existentes entre la variedad más compacta (A) y la más porosa (B). Este mismo hecho ya ha sido puesto de manifiesto dadas las diferencias obtenidas en la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos y las características del sistema poroso de ambas.

Características físico-mecánicas

La anisotropía mecánica es relativamente elevada, en gran medida debido a la isoorientación de los bioclastos según los planos de sedimentación original (paralela a la estratificación, visible en cantera).

La anisotropía mecánica determinada para esfuerzos de compresión es del 2.3 % y del 7.4 %, en el subtipo A y B respectivamente. Sin embargo, la anisotropía mecánica total, obtenida según los datos de resistencia a tracción indirecta, ofrece valores mucho más elevados y precisos, más de acuerdo con el comportamiento frente a la alteración mostrado por dichos materiales: subtipo A = 22.4 %; subtipo B = 21.4 %.

Estos datos reflejan la gran importancia que presentan fenómenos de tipo tensional en la alteración diferencial de este tipo de calizas, una vez puestas en obra. Los procesos de descohesión intergranular progresan con velocidades mucho más elevadas según los planos de mayor anisotropía, y por tanto de menor resistencia mecánica.

En valores absolutos, la resistencia a compresión de este tipo de materiales calcáreos es del orden de una tercera parte de la de los materiales calizo micríticos. También, en valores medios, la porosidad es tres veces mayor. Este dato refleja la íntima relación existente entre el sistema poroso de una roca y su comportamiento mecánico. Por tal razón, los datos de resistencia a compresión (así como flexión y tracción) son más parecidos a los de los materiales calcareníticos utilizados en la construcción de la Catedral de Granada.

Por lo que se refiere a la relación existente entre variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos y las variaciones de los valores de resistencia a tracción, debido a fenómenos de alteración registrados en materiales del edificio, se ha obtenido que (en valores medios):

$$* \Delta V_L \parallel = 21 \% ; \text{ siendo } \Delta \sigma_{tr} \parallel = 23 \%$$

$$* \Delta V_L \perp = 26 \% ; \text{ siendo } \Delta \sigma_{tr} \perp = 27 \%$$

La práctica coincidencia de los resultados obtenidos por ambas técnicas (ultrasonidos y resistencia a tracción) permiten señalar que un adecuado análisis mecánico, ofrece la posibilidad de que datos obtenidos in situ por TND sean lo suficientemente precisos como para estimar y cuantificar el estado de degradación allí alcanzado.

En el caso de las calizas biomicríticas, reducciones de resistencia mecánica (y de V_L) > del 20 %, denotan un acusado nivel de alteración, aunque comparativamente este es menor que el alcanzado por otros materiales de porosidad también elevada, como es el caso de las Calcarenitas de Granada.

Características físico-mecánicas

VIII. Comportamiento Hídrico



VIII. Comportamiento Hídrico

VIII.1. Introducción y antecedentes

Los procesos de degradación de los materiales pétreos de un monumento están casi siempre relacionados con el agua. Este es uno de los principales agentes de alteración a los que se ven sometidos. Ya León Battista Alberti (op. cit.) en el siglo XV, ponía de relieve que "el agua de lluvia esta siempre lista para causar multiples daños" e "incluso el mármol, aparece completamente corroído en zonas expuestas al impacto directo de ésta" (tomado de Rossi-Manaresi, 1993).

Es por ello de gran importancia caracterizar y cuantificar el comportamiento hídrico de una roca ornamental, ya que esto permitirá evaluar su grado de alteración y predecir su comportamiento futuro (durabilidad).

El agua puede actuar de muy diversas maneras en el sistema poroso de una roca. De forma resumida se distinguen dos tipos de acciones:

a) acción química: debida al transporte de diferentes especies gaseosas. Este hecho es especialmente notorio en materiales calcáreos debido a la presencia de CO_2 , que modifica la solubilidad de los mismos. Variaciones en el pH del agua pueden causar así mismo importantes pérdidas por disolución.

El agua puede actuar además como medio de transporte de otros iones; por ejemplo Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , que en presencia de cationes (generalmente alcalinos) provenientes tanto del exterior como de la disolución de la propia roca y que, por diversos procesos (evaporación, etc.), dan lugar a fenómenos de cristalización de diversas especies salinas.

b) Acción física:

- procesos de hidratación en materiales hinchables (arcillas).
- fenómenos de hielo-deshielo
- aspectos mecánicos: se observa que la resistencia mecánica de una roca disminuye a medida que aumenta su grado de saturación en agua (Sebastián et al., 1992).

Es posible concluir señalando que el agua es un factor o agente primordial en la mayoría de los procesos de alteración a los que se ve sometido un material pétreo, poroso, de uso ornamental. En el caso de las rocas calcáreas estudiadas en esta Tesis, esta afirmación se ve claramente confirmada ya que existe una profunda interdependencia entre las características de alterabilidad y durabilidad de las mismas y su comportamiento hídrico.

Por ello es indispensable conocer la dinámica del movimiento del agua en el seno poroso de una roca destinada a tal uso. Además, este tipo de análisis permite una exhaustiva

caracterización del sistema poroso, ya que su volumen y distribución determinan de forma directa la cantidad de agua retenida y/o perdida, así como la velocidad con que este proceso se desarrolla.

Existen una serie de ensayos normalizados que permiten obtener una respuesta adecuada al siguiente interrogante: ¿qué propiedades o características de un material determinan su comportamiento hídrico?. Este tipo de propiedades tienen que ser conocidas y cuantificadas, tanto si se lleva a cabo un estudio de diagnóstico del estado de alteración de un material, como si se plantea la posibilidad de una actuación en el monumento, mediante una sustitución o una consolidación y/o protección.

Los ensayos realizados en esta Memoria, que determinan el comportamiento de un material poroso frente al agua, son los siguientes:

- * *Absorción de agua en vacío: Saturación*
- * *Absorción libre de agua*
- * *Succión capilar*
- * *Desorción libre de agua: Secado*

En cada ensayo se controla la variación del contenido en agua de una probeta de dimensiones normalizadas, respecto al tiempo.

Se considera $W_i(t)$ como el contenido (en peso) de agua de una probeta i en el instante de tiempo t . Este parámetro lo expresamos en % respecto al peso inicial de la probeta (peso seco), por tanto:

$$W_i(t) = 100 \frac{(M_t - M_0)}{M_0}$$

donde M_t = masa en el instante de tiempo t
 M_0 = masa inicial (peso seco)

Vos y Tammes (1968) demostraron experimentalmente que el agua penetra en una roca de acuerdo con la siguiente ley:

$$X = B\sqrt{t}$$

Esta ecuación establece que la profundidad de penetración del agua (X) en un material poroso, es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo (t) y a un coeficiente (B) denominado *Coficiente de Penetración Hídrica* (Vos, 1976). B es característico de cada material. Así por

Comportamiento Hídrico

ejemplo el valor medio de B para una arenisca es de $0.003 \text{ m/s}^{0.5}$. A medida que B es mayor, la cantidad de agua absorbida por unidad de tiempo es también mayor.

La cantidad de agua absorbida por un material, se expresa también como:

$$m = A\sqrt{t}$$

Esta fórmula establece que la cantidad de agua (m) que penetra en una roca por m^2 de superficie, es así mismo directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

En los ensayos de absorción libre de agua, desorción y saturación en vacío, las variaciones de contenido en agua respecto al tiempo se determinaron como valores de W_i para intervalos fijos de $t^{1/2}$.

El contenido máximo de agua en saturación, $W(t)_{max}$, es posible obtenerlo mediante tiempos de inmersión muy prolongados o por saturación en vacío. En los ensayos realizados se determinó mediante el último método.

El grado de saturación alcanzado en cada momento del ensayo, $S_i(t)$, es obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$S_i(t) = 100 \frac{W_i(t)}{W_{max}}$$

Ambos parámetros, $W_i(t)$ y $S_i(t)$, dependen de las características del sistema poroso del sólido ensayado, así como de las variables intensivas T y HR . (Kuvshinov, 1973)

Los ensayos de succión capilar son controlados mediante los siguientes parámetros: (Lai y co, 1928, De Castro, 1979, Hoffman and Niesel, 1988)

- a) altura y velocidad de ascenso capilar
- b) coeficiente de succión capilar

En el primer caso, se determina la altura a la que asciende el agua respecto al tiempo. En el segundo, se evalúa la cantidad de agua succionada (ΔM_t) por unidad de superficie respecto al tiempo.

Se define ΔM_t como:

$$\Delta M_t = \sqrt{t} \frac{\Delta M_w}{S}$$

donde $\Delta M_w = M_i(t) - M_o$, siendo $(M_i(t))$ = masa en el instante de tiempo t ; M_o = masa inicial. S es la superficie de la probeta en contacto con el agua y t es el tiempo transcurrido desde el inicio del ensayo.

Según Darcy (1868)^{6B}, la altura a la que asciende un fluido por capilaridad depende de:

$$h = \frac{rcos\gamma}{2\sigma}$$

donde γ es el ángulo de contacto, r es el radio del capilar y σ es la viscosidad.

De la anterior ecuación se deduce que la velocidad de ascenso capilar es directamente proporcional al radio de poro. Esto permite evaluar en qué medida un determinado medio poroso adquirirá agua por este proceso que, básicamente, considerando los demás parámetros como constantes, depende del radio medio o efectivo de poro.

VIII.2. Descripción de los ensayos

2.1. Contenido de agua en saturación

Alonso (1986) realizó un exhaustivo estudio de los diferentes métodos propuestos para alcanzar un adecuado grado de saturación. Existen multitud de ellos, entre los que destacan:

- inmersión en vacío
- inmersión en agua en ebullición
- inmersión a P atmosférica (tiempos prolongados)

De acuerdo con Belikov et al. (1967) los mejores resultados se obtienen mediante inmersión y vacío, considerándose que sólo en este caso se alcanza la saturación total de la roca.

Diversos autores diseñaron distintos tipos de ensayos encaminados al establecimiento del contenido máximo de agua en saturación de una roca; tal es el caso de Van Keulen (1972) y Vos (1976). Posteriormente en base a sus trabajos se propusieron diversos ensayos normalizados, entre los que destaca por la reproducibilidad de sus resultados así como por su simplicidad el propuesto por la Comisión PEM-25 de la RILEM (1980). ³

Este ensayo consta de las siguientes partes:

- a) Probetas: cubos de 5 cm de lado (al menos tres de cada subtipo litológico)
- b) Calentamiento en horno a 110 °C hasta pesada constante
- c) Vacío (hasta 10⁻² Torr) durante 10 h.
- d) Inmersión en agua (sin romper el vacío) durante 24 h. (realizando la desgasificación del agua mediante bomba de vacío)
- e) Pesada: tanto hidrostática como de la muestra saturada

Los datos de W_{max} , así como los de la pesada hidrostática, nos permiten calcular el Coeficiente de Saturación y la porosidad eficaz (accesible al agua) de una roca. La ecuación para la obtención de la misma es la siguiente:

$$W_{sat} \cdot \rho_{ap} = n_e \cdot \rho_{agua}$$

donde n_e es la porosidad eficaz
 ρ_{ap} es la densidad aparente de la roca
 ρ_{agua} es la densidad del agua

VIII.2.2.- Absorción libre de agua

Un material poroso sumergido en agua absorbe esta con una velocidad y en un volumen determinado básicamente por las características de su sistema poroso. El volumen absorbido depende de la porosidad eficaz y el grado de conexión entre poros. Por el contrario la cinética de absorción es básicamente controlada por la distribución del tamaño de acceso de poro. Este ensayo, por tanto, permite cuantificar en qué medida un material pétreo absorbe agua respecto al tiempo, a la vez que nos da información de las características de su sistema poroso. Los valores obtenidos dependen en cierta medida de las variables intensivas P, T y HR.

Teniendo como base este ensayo, ~~diferentes autores~~ han propuesto algunos parámetros que evalúan las características de un material, especialmente desde un punto de vista geotécnico. Así, los parámetros mas utilizados son los siguientes:

Contenido de agua a las 48 h; permite calcular la porosidad a 48 h, y ésta se define como:

$$n_{48} = 100 \frac{W_{48} - W_s}{W_h}$$

donde W_{48} es la masa a las 48 h de inmersión
 W_h es la masa obtenida por pesada hidrostática
 W_s es la masa seca

Este dato, permite determinar el Coeficiente de Hirschwald o coeficiente de absorción (también llamado de "saturación"):

$$S_{48} = \frac{W_{48}}{W_w}$$

S_{48} es un valor aproximado de la porosidad eficaz (o libre). En este caso los valores de absorción de agua se aproximan a los valores de saturación en vacío. La Norma CNR-ICR (1981) lo denomina "Capacidad de absorción". Se alcanza este valor cuando las variaciones entre dos pesadas con 24 h de intervalo son menores al 0.1 %. Sin embargo, Belikov (1967) considera que dicho valor sólo se alcanza a los 45 días de inmersión, denominándolo "Saturación de agua libre". *detal.*

Tanto estos autores como mi propia experiencia permiten asegurar que, en determinado tipo de rocas esencialmente microporosas, este valor no se llega a alcanzar ni siquiera en períodos de inmersión de más de 3 meses. Además, a efectos prácticos, estos datos tendrían poca relevancia si comparamos estos ensayos con lo que realmente ocurre en el monumento.

Al igual que en el ensayo anterior, se siguió por su reproducibilidad y simplicidad la normativa de la RILEM-PEM25/1980.

Procedimiento de ensayo:

- a) se tomaron las mismas probetas del ensayo anterior (cubos de 5 cm de lado)
- b) secado en estufa a 110 °C, hasta pesada constante
- c) inmersión total en agua destilada a 22 ± 1 °C
- d) pesada a intervalos regulares de tiempo, previa extracción del agua de las probetas y secado de las caras con una toalla humedecida (para eliminar el exceso de agua depositado sobre la superficie)

Los datos obtenidos, valores de $W_i(t)$, se representaron respecto a $t^{1/2}$, ya que como se ha señalado previamente, este proceso es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

Experimentalmente se observa que la variación de $W_i(t)$ respecto a $t^{1/2}$ en los primeros momentos del ensayo es lineal. Calculando la pendiente de esta recta obtenemos el "Coeficiente de absorción hídrica" o "Velocidad de absorción (V_{abs})", que es característico de cada tipo de material pétreo.

A partir de un determinado valor de t , en todos los casos se produce una variación de la pendiente, llegando a hacerse la curva asintótica a un valor de $W_i(t)$, que prácticamente coincide con W_{max} (o de saturación). Este valor lo denominaremos $W(t)_{abs}$.

VIII.2.3.- Desorción de agua: secado

Tan importante o más que los procesos de absorción de agua en la alteración de un material pétreo, son los que determinan cuanto tiempo esta permanece en su seno poroso. Durante este período de tiempo se producen la mayor parte de los fenómenos de alteración previamente descritos. Es, por ello, necesario para evaluar su alterabilidad determinar con exactitud la dinámica del secado o desorción de agua de una roca. Al igual que en el caso

anterior las variables intensivas T^a , P y HR influyen en este proceso (por lo que un control de las mismas es indispensable durante el ensayo). Estas variables, además de las características del sistema poroso, hacen que un proceso aparentemente tan simple, conlleve en realidad el desconocimiento de ciertos aspectos del mismo. Vos (1978), de forma empírica, demostró que a partir de una muestra saturada, el secado en condiciones de T^a y HR constantes, presentaba una velocidad inicial relativamente baja, pero constante. A partir de un punto determinado se producía un incremento notable de la misma, hasta que para tiempos relativamente largos esta decrecía rápidamente.

Alonso (1986) dio la siguiente interpretación a estos hechos:

- a) comienzo del proceso, con secado de las superficies expuestas (velocidad de secado muy baja),
- b) máxima velocidad de secado: transporte en masa del agua a partir del medio poroso hacia la superficie. Evaporación constante (si permanecen constantes T^a y HR),
- c) cuando ya no hay suficiente volumen de agua como para que exista un transporte en masa, se produce el transporte de la misma en fase vapor. La velocidad de secado en este caso dependerá del coeficiente de difusión de vapor. Este hecho explica por qué nunca se alcanza el peso seco (valor límite) de la muestra, ya que el vapor de agua retenido por la roca estará en equilibrio con la HR ambiente.

Procedimiento de ensayo

Se llevó a cabo el ensayo según la misma normativa de los anteriores. Consta de las siguientes partes:

- a) Muestras cúbicas con tamaño aproximado de 5 cm de lado. Fueron las mismas utilizadas en los ensayos precedentes.
- b) Una vez saturadas en agua, se dejaron secar en laboratorio con T y HR controlada ($22 \pm 1^\circ C$ y HR 65 %)
- c) pesada a intervalos de tiempo regulares
- d) representación de los resultados, como valores de $Wi(t)$ respecto a $t^{1/2}$

VIII.2.3. Succión y penetración capilar

Los fenómenos de ascenso capilar de un fluido (agua) en contacto con un sólido poroso (roca ornamental) son claves en la correcta interpretación de los procesos de alteración a los que se ve sometido en un determinado edificio. Observaciones sistemáticas en el monumento permiten señalar a este fenómeno como máximo responsable, en gran número de casos, de los daños allí detectados.

Mientras que los procesos previamente descritos, permiten diferenciar el comportamiento frente al agua de materiales distintos, así como caracterizar su sistema poroso, sólo los procesos de secado y succión capilar reflejan de manera fidedigna los fenómenos observados en los monumentos estudiados. Esto es debido a que el aporte de agua al interior de una roca ornamental (esporádico en el caso del agua de lluvia, y continuo

en el caso de aguas subterráneas) se produce mediante fenómenos de ascenso capilar en un elevado porcentaje.

Esto se debe al bajo ángulo de contacto existente entre un material calcáreo y un fluido polar como el agua. A efectos prácticos podemos considerarlo como 0° . Una roca calcárea será por tanto hidrófila y se "mojará".

Las leyes que controlan este fenómeno, así como su cinética, han sido expuestas y comentadas anteriormente. A continuación se señalarán algunos aspectos del mismo.

Laplace y Javin, definieron la relación existente entre los diversos parámetros que controlan el ascenso de un fluido por un capilar vertical, en ausencia de evaporación. Así, la Ley de Laplace estima la sobrepresión generada como:

$$P = \frac{2\sigma \cos\alpha}{r}$$

donde: r es el radio

α es el ángulo de contacto

σ tensión superficial

La altura alcanzada por el fluido dentro del capilar podemos calcularla según la Ley de Javin:

$$h = \frac{2\sigma \cos\alpha}{r\gamma}$$

donde: γ es la viscosidad.

Considerando un líquido como el agua con viscosidad unidad, y un sólido como la calcita, con ángulo de contacto 0° (del menisco agua-calcita), la anterior ecuación quedaría como sigue:

$$h = \frac{2\sigma}{r}$$

Luego la altura alcanzada por el agua es inversamente proporcional al tamaño de poro. Además, la velocidad de ascenso capilar, es linealmente dependiente de $t^{1/2}$, ya que:

$$v = h\sqrt{t}$$

Comportamiento Hídrico

En este tipo de ensayo es posible controlar la variación de altura del dedo capilar en una probeta, respecto a la raíz cuadrada del tiempo. Del mismo modo se puede determinar el incremento de la masa (masa de agua succionada) respecto a $t^{1/2}$ y superficie en contacto con el líquido, según el siguiente algoritmo:

$$\frac{\Delta M(t)}{s} = C\sqrt{t}$$

1975 | 1981

Según Mamillan (1969) C es el *coeficiente de ascenso capilar*. Tanto la velocidad de ascenso capilar como el coeficiente de ascenso capilar son parámetros característicos de un material poroso y dependientes del radio de poro efectivo.

En resumen, podemos concluir señalando que:

- existe una relación lineal entre h y $t^{1/2}$
- en los primeros instantes de la experiencia, existe una relación lineal entre $\Delta M(t)$ y $t^{1/2}$.

Posteriormente la curva se hace asintótica a un valor máximo de $\Delta M(t)$. La pendiente de la recta en el tramo lineal (inicial) es el llamado *coeficiente de ascenso capilar*.

Procedimiento de ensayo

- Muestras prismáticas de dimensiones 10 x 2 x 2 cm.
- Secado de las mismas hasta pesada constante en horno a temperatura de 110 °C.
- Ubicación de las muestras en un desecador de vidrio sobre una batea cubierta con papel secante humedecido (en contacto con un depósito de agua). Las muestras colocadas verticalmente presentan en la base un menisco de 1 a 2 mm de altura.
- pesada y registro de la altura a la que asciende el agua a intervalos de t regulares
- representación de los datos

Las condiciones experimentales fueron: $T 20 \pm 1^\circ\text{C}$ y HR, $65 \pm 5 \%$.

VIII.3. Resultados

VIII.3.1. Absorción libre de agua

VIII.3.1.1. Calcarenitas de Santa Pudía (Granada)

Las Figs. VIII-1a y VIII-1b muestran las curvas de absorción de agua de cada una de las variedades de calcarenita más utilizadas en la Catedral de Granada. La Fig. VIII-1c muestra las curvas de absorción (valores medios) de los 4 tipos de calcarenita existentes en el edificio.

Se aprecia que en todos los casos existe una velocidad de absorción inicial muy elevada, con variación de $W(t)$ lineal respecto a $t^{1/2}$. A partir de un determinado momento, se produce una inflexión de la curva, haciéndose esta asintótica a un valor de $W(t)$ límite. Este valor es el que denominaremos $W(t)_{abs}$. Se observa además que los valores alcanzados para períodos de inmersión superiores a 12 días, se aproximan a los valores de saturación (pero nunca llegan a alcanzarse). Básicamente esto se debe a la existencia de microporos o poros de difícil acceso (en "cuello de botella" o "Ink-Bottle"). Este hecho permite definir un nuevo índice de microporosidad (I_m) como sigue:

$$I_m = 100 \frac{W(t)_{max} - W(t)_{abs}}{W(t)_{max}}$$

Este índice (ver Tabla VIII-1) permite conocer el porcentaje de poros que no pueden ser llenados por el agua a presión atmosférica.

Dentro de un mismo subtipo de cantera existen importantes variaciones en el valor de $W(t)_{abs}$, pero las velocidades de absorción en la zona inicial son prácticamente idénticas

La Fig. VIII-2 muestra los resultados obtenidos mediante este ensayo, en muestras con grados extremos de alteración tomadas del monumento (procedentes de pináculos actualmente sustituidos). Observamos que presentan velocidades de absorción en el tramo lineal inicial muy elevadas (8.41 %/min^{1/2}). Los valores de $W(t)_{abs}$, alcanzados después de más de 14 días de inmersión, son del 18.94 %, muy elevados si los comparamos con los obtenidos para materiales de cantera. Sin embargo, los valores de I_m obtenidos son prácticamente similares a los de cantera (25.71 %). Ello puede dar idea de los procesos de alteración que el material sufre, donde la porosidad aumenta drásticamente a costa de formar en proporciones similares tanto macro como microporos.

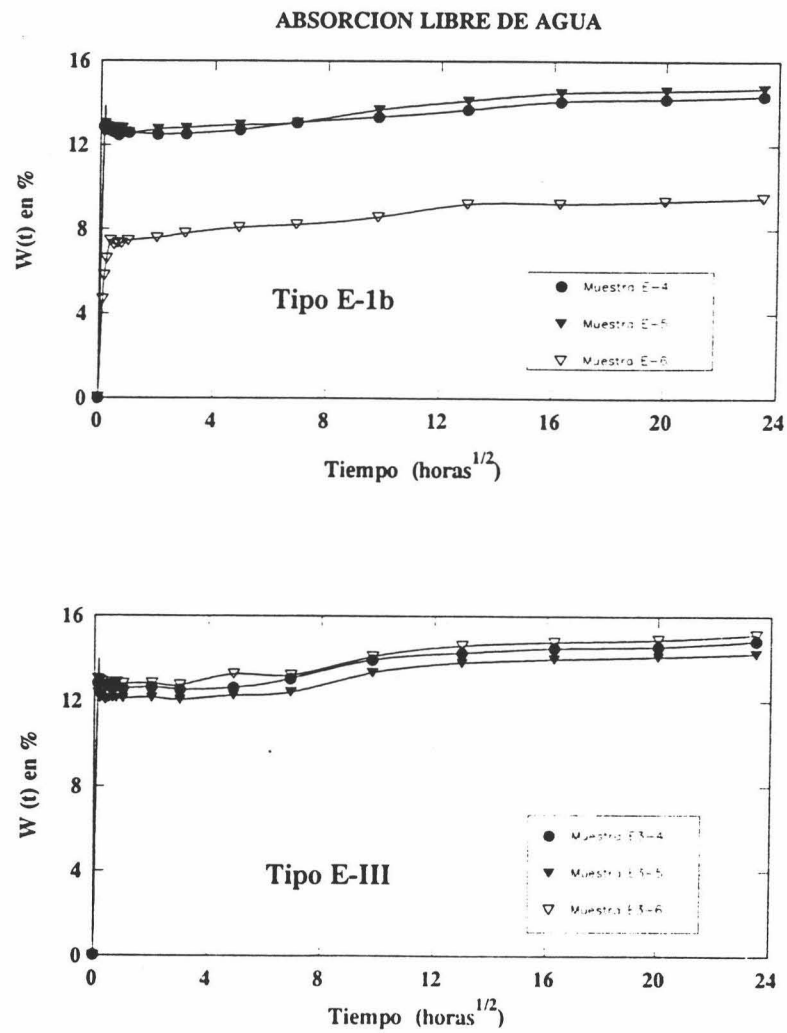


Fig. VIII-1. Curvas de absorción libre de agua de cada una de las variedades de calcarenita de cantera más abundantes en la Catedral de Granada: a) subtipo E-1b; b) subtipo E-3.

Fig. VIII-2. Absorción libre de agua: Variedades de calcarenita explotadas en las canteras de La Escribana y de Las Parideras (Cortijo de Santa Pudia, Granada). Valores medios.

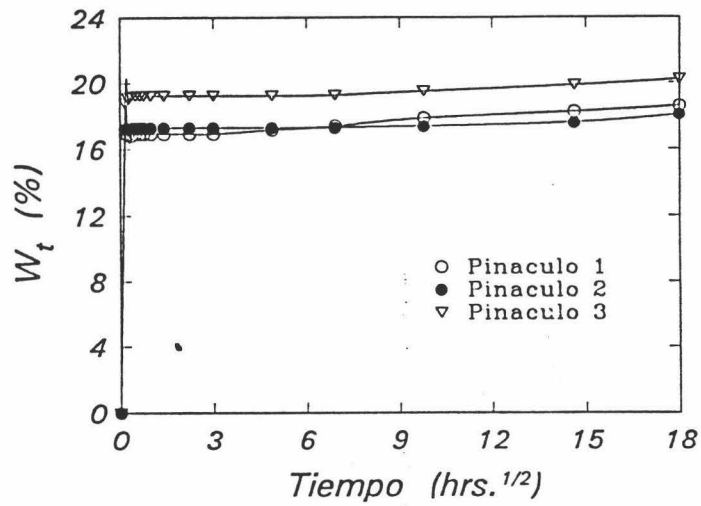


Fig. VIII-3. Curvas de absorción libre de agua de materiales calcareníticos procedentes de la Catedral de Granada (pináculo con niveles de alteración muy elevados).

VIII.3.1.2. Calizas Micríticas de Las Canteras (Jaén)

Las calizas micríticas utilizadas en la construcción de los paramentos de la Catedral de Jaén, presentan un comportamiento muy diferente al de los materiales anteriormente comentados. La Fig. VIII-4 muestra las curvas de absorción de las diferentes variedades existentes en cantera. Como referencia se ha tomado un material poco alterado (Ctj-64) del monumento.

En los estadios iniciales del ensayo presentan una absorción lenta, ralentizándose aún más a medida que progresa el mismo.

Para tiempos de inmersión prolongados (> 8 días) los valores se hacen asintóticos a un valor de $W(t)$ máximo. Las variedades Lc-2 y Lc-3, con laminación muy marcada, presentan los valores máximos de velocidad de absorción, especialmente en el inicio del ensayo, así como los valores más elevados de $W(t)_{abs}$.

0.01

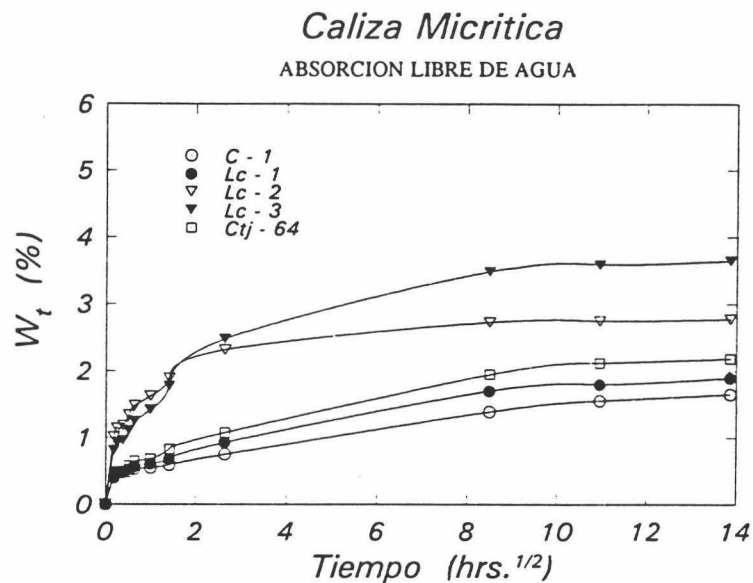


Fig. VIII-4. Curvas de absorción libre de agua de los materiales calizo micríticos de la cantera del Cerro de las Canteras (Jaén). Variedad compacta = C-1 y Lc-1; Variedad laminada = Lc-2 y Lc-3; Muestra del monumento (Catedral de Jaén) = Ctj-64.

VIII.3.1.3. Dolomías de La Duquesa (Jaén)

La Fig. VII-5 muestra las curvas de variación del contenido de agua (W_t) en % respecto al tiempo ($h^{1/2}$) de cada una de las variedades de esta cantera, así como la del material del monumento procedente de una columna.

Se observan los dos tramos ya descritos en casos precedentes:

a) Primero, de elevada velocidad de absorción durante los primeros 30 minutos del ensayo. Los materiales de cantera tienen velocidades de absorción que oscilan entre $8.83 \text{ \%}/h^{1/2}$ y $9.65 \text{ \%}/h^{1/2}$. Por el contrario los del monumento, relativamente alterados, presentan una velocidad menor: $6.81 \text{ \%}/h^{1/2}$.

b) el segundo tramo, de lenta absorción, alcanza valores de $W(t)_{abs}$ que varían en cantera entre 7.50 y 7.75 \% , siendo en el monumento como media de 5.78 \% . Ello sugiere que en el último caso, en el monumento, la masiva formación de microporos, produce una lenta absorción; de hecho los valores de I_m (índice de microporosidad) son del doble en este caso si los comparamos con los de materiales inalterados de cantera (39.72 \% y $14.30 - 19.43 \text{ \%}$, respectivamente).

Todos estos datos indican que este tipo pétreo presenta un comportamiento hídrico, en términos relativos, intermedio entre las calizas micríticas de Las Canteras y las calizas biomicríticas del Mercadillo, que trataremos a continuación.

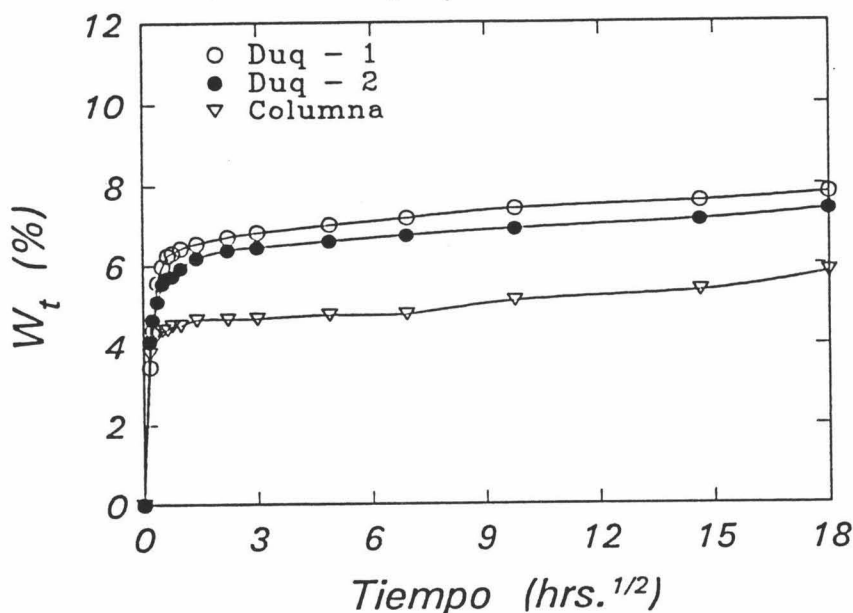


Fig. VIII-5. Curvas de absorción libre de agua: materiales dolomíticos de Jaén (cantera: Duq-1 y Duq-2; Monumento: Columna)

VIII.3.1.4. Calizas Biomicríticas del Mercadillo (Jaén)

Los materiales calizo biomicríticos del Mercadillo muestran una gran variación en los rangos de velocidad de absorción. La Fig. VIII-6 presenta las curvas de absorción libre de agua de cada una de las variedades de cantera y de materiales relativamente poco (Ctj-pin5) y muy alterados (Ctj-pin6) del monumento.

En las primeras 4 h. del ensayo existe en todos los casos una elevada velocidad de absorción. Las muestras del monumento alcanzan los valores más elevados. Para tiempos superiores a las cuatro horas de inmersión, se obtienen valores de $W(t)$ prácticamente constantes, haciéndose la curva asintótica a un valor de $W(t)$ al que previamente hemos denominado $W(t)_{abs}$. De todas formas estos materiales siguen absorbiendo pequeñas cantidades de agua después de 20 días de inmersión.

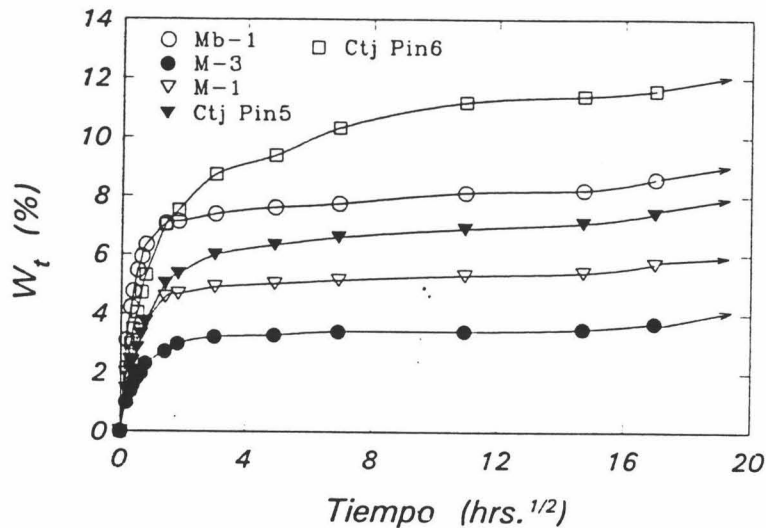


Fig. VIII-6. Absorción libre de agua: materiales calizo biomicríticos de la Catedral de Jaén (cantera: variedad compacta, muestras M-1 y M-3; variedad porosa, muestra Mb-1 y monumento: Ctj-pin5 y Ctj-pin6)

VIII.3.2. Desorción de agua: secado

VIII.3.2.1. Calcarenitas de Santa Pudía (Granada)

La Fig. VIII-7 presenta las curvas de todos los subtipos de las canteras de La Escribana y de Las Parideras. La Fig. VIII-8 muestra las curvas de secado de las variedades mayoritarias de calcarenita utilizadas en la Catedral de Granada.

Como patrón general de comportamiento existen tres etapas con velocidades distintas de secado:

Etapa inicial: las diez primeras horas de secado se caracterizan por una baja velocidad de desorción. A continuación, hasta las 36 h del inicio del secado, impera una elevada velocidad de desorción. A partir de este instante, se produce un cambio brusco de la pendiente de la curva, haciéndose ésta asintótica al eje de abscisas (estas etapas han sido previamente comentadas en la introducción).

Ambas variedades mayoritarias (E-1b y E-3) presentan un comportamiento similar. Se aprecia que la mínima velocidad de desorción la presenta el subtipo E-1 (variedad mas compacta).

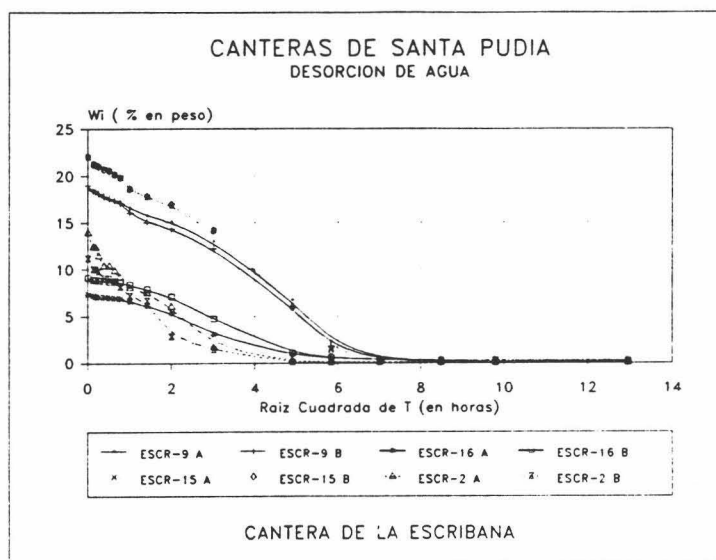


Fig. VIII-7. Desorción libre de agua: Variedades de calcarenita utilizadas en la construcción de la Catedral de Granada (de cantera).

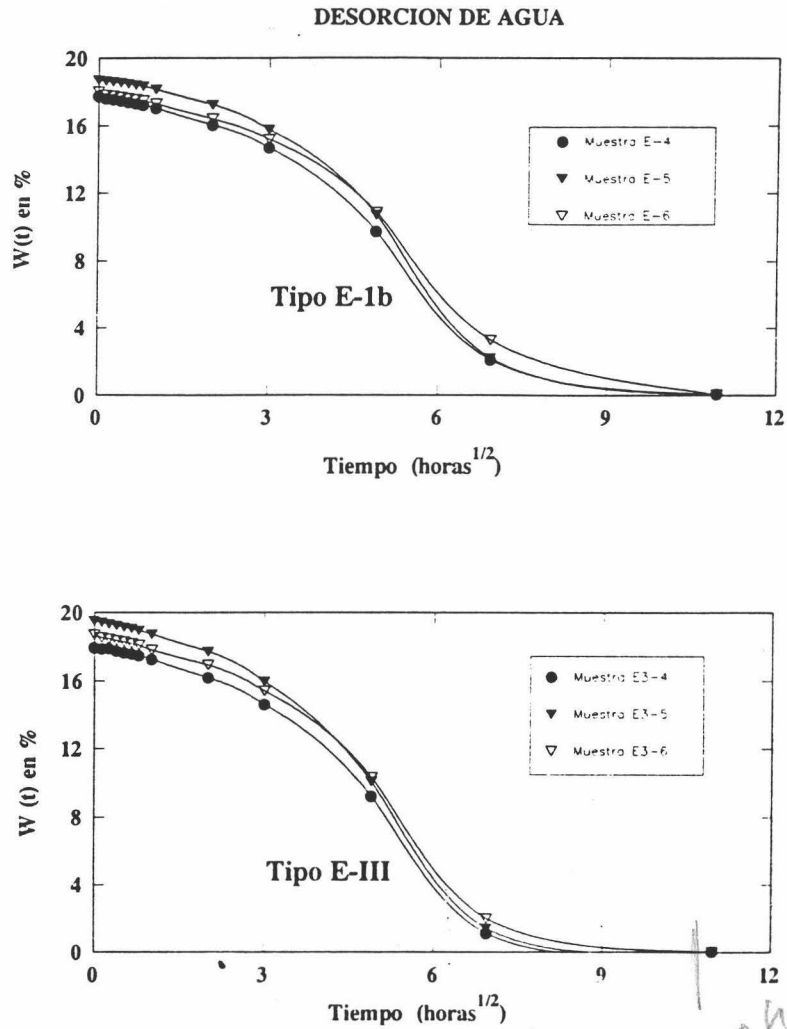


Fig. VIII-8. Desorción libre de agua: variedades de calcarenita más utilizadas en la construcción de la Catedral de Granada (subtipos E-1b y E-3)

La Fig. VIII-9 muestra las curvas de desorción libre de agua, secado, de distintas muestras de calcarenita tomadas de la Catedral de Granada,. Todas pertenecen a pináculos con grados extremos de alteración (décohesión intergranular, pérdida de cemento, enorme aumento de porosidad, etc).

Se aprecia que en los tramos iniciales, que la velocidad de secado es relativamente elevada (mayor que en los materiales de cantera). Sin embargo, el tercer tramo de secado es algo más lento, permaneciendo agua en el seno poroso del material durante tiempos más prolongados que en el caso de los materiales inalterados. Esto se debería fundamentalmente a la aparición en las calcarenitas alteradas de nuevas clases de poros de pequeño tamaño (microporos), los cuales retienen de forma más eficaz el agua que accede a los mismos.

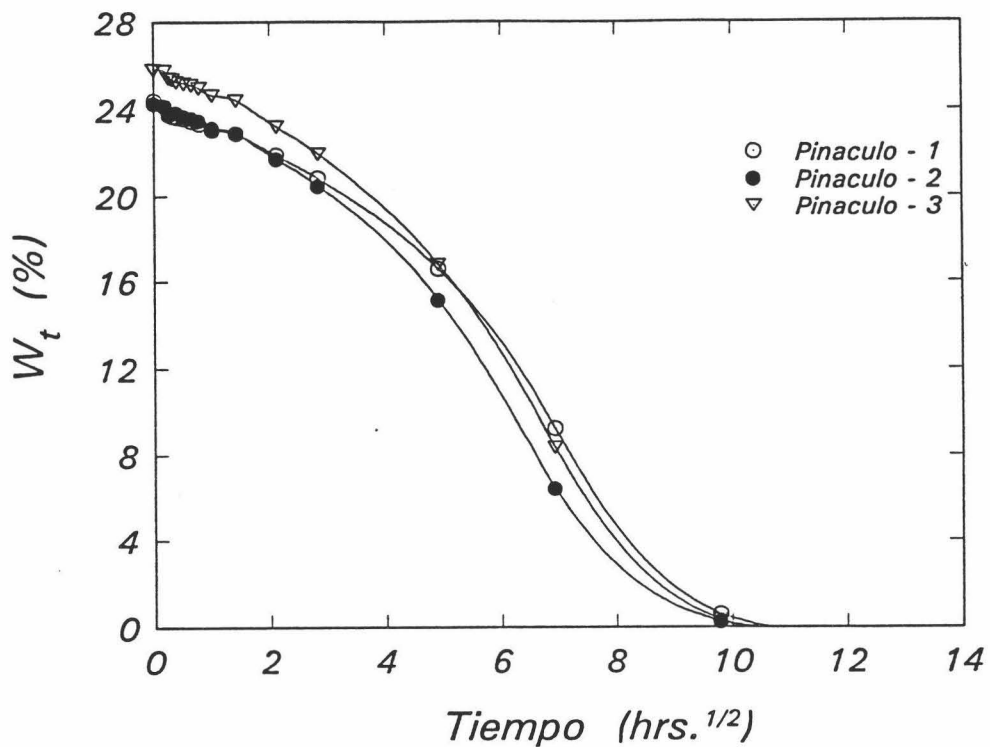


Fig. VIII-9. Desorción de agua (secado): materiales calcareníticos de la Catedral de Granada: grado extremo de alteración.

VIII.3.2.2. Calizas Micríticas de Las Canteras (Jaén)

Estas presentan velocidades de desorción muy bajas. Hay que señalar que el segundo tramo de alta velocidad de secado antes descrito, en la mayoría de los subtipos de cantera así como en las muestras del monumento, prácticamente no existe. Una excepción la constituye el subtipo Lc-3 (Fig. VIII-10).

Las velocidades de secado son muy bajas, disminuyendo a medida que aumentan los valores de $t^{1/2}$. Este litotipo necesita elevados períodos de tiempo para su secado.

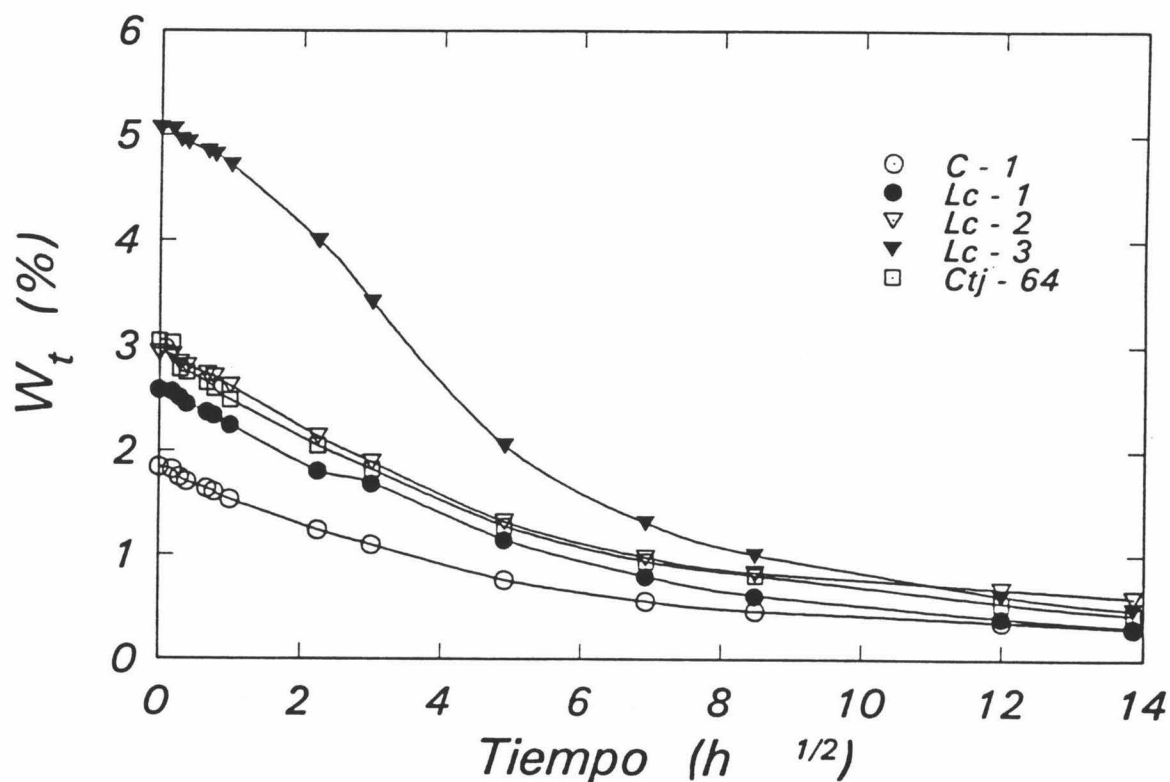


Fig. VIII-10. Desorción de agua (secado): Calizas Micríticas de la Catedral de Jaén (cantera y monumento).

VIII.3.2.3. Dolomías de la Duquesa (Jaén)

Presentan una velocidad de secado (en el tramo de la curva de mayor pendiente) que oscila entre $1.51 \text{ \%}/h^{1/2}$ y $1.60 \text{ \%}/h^{1/2}$. La Fig. VIII-11 presenta las curvas de los dos subtipos de cantera identificados (Duq-1 y Duq-2), ambos de porosidad relativamente elevada (bastante parecida a la de los materiales alterados del monumento), ya que en esta cantera histórica no fue posible encontrar ningún subtipo más compacto, que presumiblemente fue el mas utilizado (por dicha razón, se piensa que fue agotado). Las curvas de desorción de ambos subtipos y del material del monumento prácticamente son coincidentes por las razones antes expuestas. La velocidad de secado para los elementos del monumento es de $1.53 \text{ \%}/h^{1/2}$.

En todos los casos, la etapa inicial de secado (lenta) dura hasta las 4 primeras h. Posteriormente la velocidad se hace máxima hasta los dos días de secado, momento en que bruscamente desciende hasta hacerse prácticamente nula.

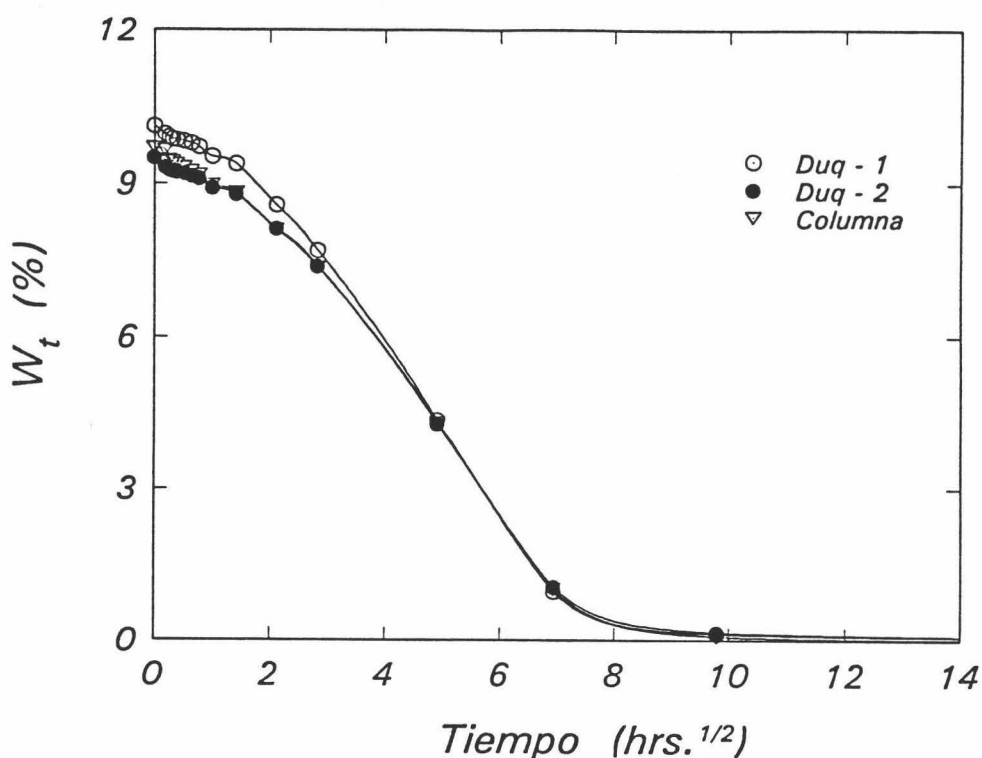


Fig. VIII-11. Desorción de agua (secado): Dolomías de la Catedral de Jaén (cantera y monumento).

VIII.3.2.4. Calizas Biomicríticas del Mercadillo (Jaén)

La Fig. VIII-12 muestra los valores de desorción de cada variedad de cantera, así como las dos muestras del monumento (Ctj-Pin5 y Ctj-Pin6).

Hay tres etapas de secado:

- a) lenta (desde el inicio hasta las 4 primeras h. de secado)
 - b) rápida (de duración variable según el subtipo de cantera y muy larga en los materiales alterados del monumento).
 - c) Muy lenta: comienza para valores bajos de $t^{1/2}$ en los subtipos de cantera y para tiempos mayores en los mas porosos y alterados del edificio.
- Como en casos anteriores hay una importante diferencia entre los valores de $W(t)_{max}$ y $W(t)_{abs}$, por las razones previamente comentadas.

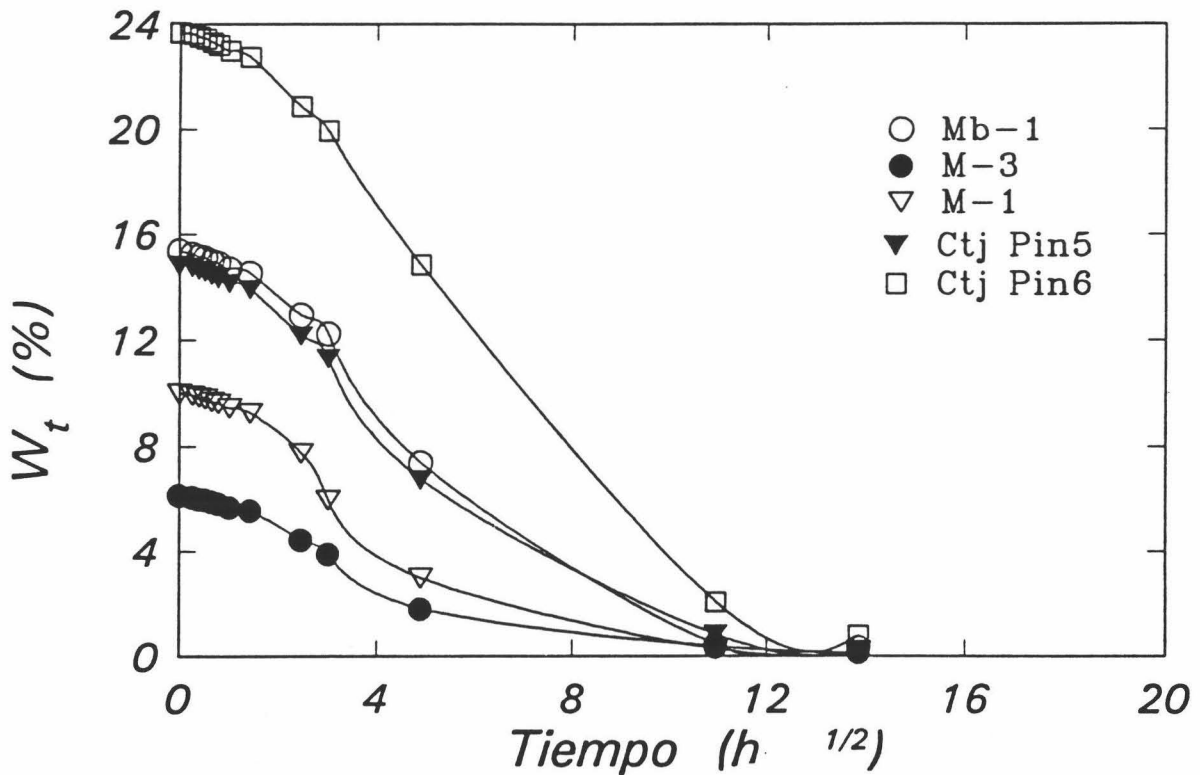


Fig. VIII-13. Desorción de agua (secado): Calizas biomicríticas de la Catedral de Jaén (cantera y monumento).

VIII.3.3. Succión y ascenso capilar

VIII.3.3.1. Calcarenitas de Santa Pudía (Granada)

Los datos de altura alcanzada por el frente capilar respecto al tiempo para cada una de las variedades mayoritarias de cantera se presentan en la Fig. VIII-14. Las rectas se calcularon mediante regresión (por el método de mínimos cuadrados) de los valores de tres muestras distintas de cada subtipo. La variación de altura a la que asciende el agua en el seno poroso de un material, como se comentó en la Introducción de este Capítulo, es linealmente dependiente de $t^{1/2}$. La pendiente de esta recta es la velocidad de ascenso capilar en el caso del subtipo E-1b es de $19.6 \text{ cm/h}^{1/2}$, y en el subtipo E-3 es de $12.9 \text{ cm/h}^{1/2}$. Los subtipos de cantera presentan sistemáticamente velocidades de ascenso capilar mayores que los materiales alterados del monumento (Fig. VIII-16). Ello indica la aparición de un importante volumen de microporos a medida que progresan los fenómenos alteración existentes en el edificio. De hecho, la porosidad total (ver Tabla VIII-1) aumenta, tanto por la formación de grandes poros como por la aparición (fundamentalmente debida a procesos de disolución) de microporos, responsables de la ralentización de los procesos de ascenso capilar. La velocidad de ascenso capilar media en cantera es de: $16.5 \text{ cm/h}^{1/2}$, y en el monumento de $9.6 \text{ cm/h}^{1/2}$.

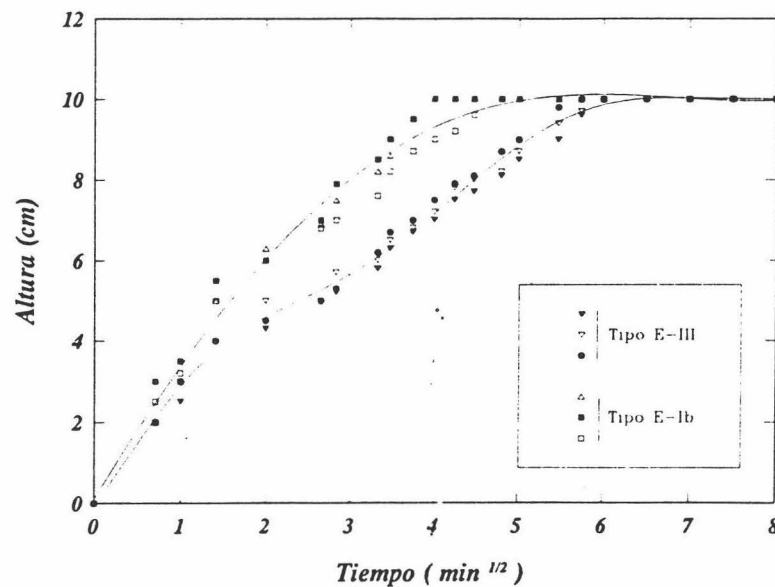


Fig. VIII-14. Ascenso capilar: Variedades de calcarenita más utilizadas en la construcción de la Catedral de Granada (materiales de cantera)

Comportamiento Hídrico

La Fig. VIII-15 muestra las curvas de succión capilar de ambos subtipos. Los coeficientes de succión capilar, calculados como la pendiente del tramo recto de dichas curvas toman los siguientes valores medios: Tipo E-1b = $3.875 \text{ gr/cm}^2\text{t}^{1/2}$; Tipo E-3 = $2.75 \text{ gr/cm}^2\text{t}^{1/2}$. En ambos casos la curva de succión capilar se hace posteriormente asintótica a un valor máximo de $\Delta M/S$.

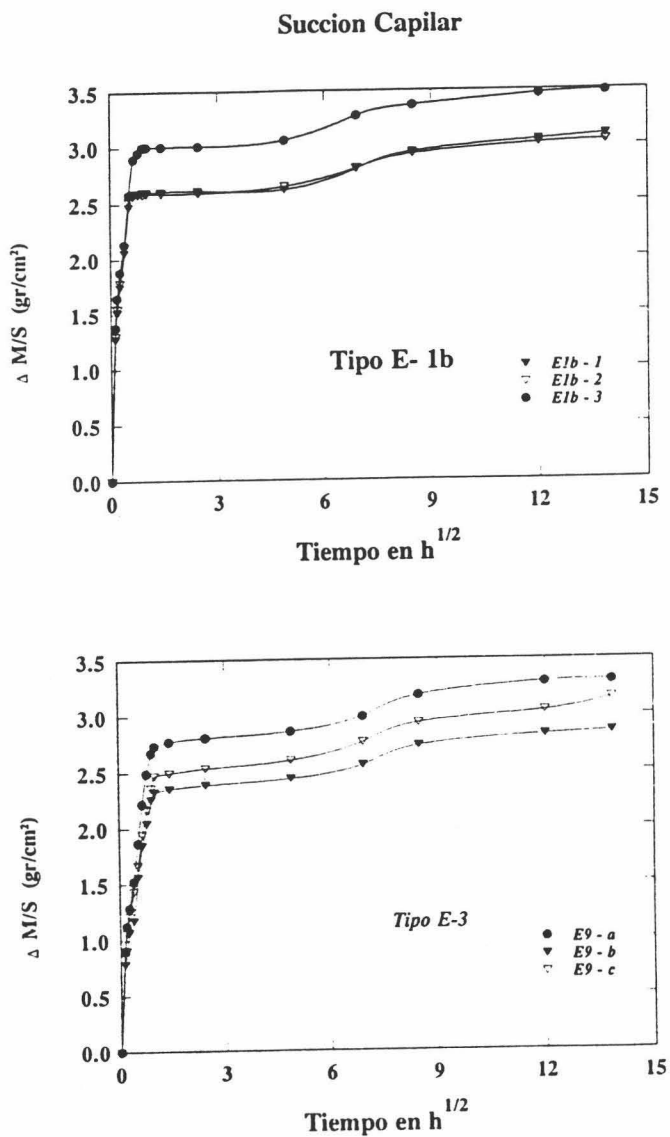


Fig. VIII-15. Succión capilar: variedades de calcarenita más abundantes, de las utilizadas en la construcción de la Catedral de Granada (subtipos E-1b y E-3).

Los materiales del monumento, con elevado grado de alteración, muestran ciertas diferencias de comportamiento frente a fenómenos de ascenso capilar (Fig. VIII-16) como ya se ha señalado. Sin embargo, no presentan grandes variaciones respecto a fenómenos de succión capilar ($\Delta M/S$ respecto al tiempo) como se aprecia en la Fig. VIII-17.

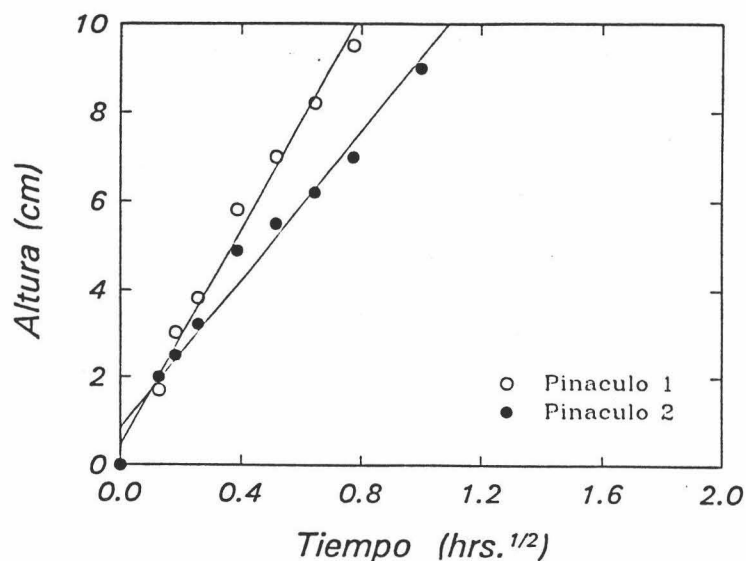


Fig. VIII-16. Ascenso capilar: Calacarenitas alteradas de la Catedral de Granada.

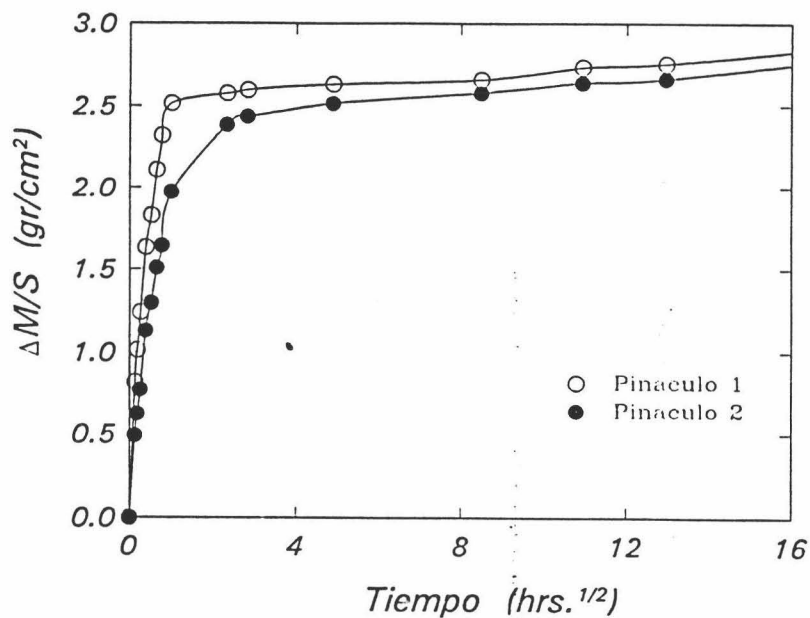


Fig. VIII-17. Succión capilar: Calacarenitas alteradas de la Catedral de Granada.

VIII.3.3.2. Calizas Micríticas de Las Canteras (Jaén)

La Fig. 18, presenta las curvas de ascenso y succión capilar, respectivamente, de los diferentes subtipos de cantera y de un sillar del monumento (ctj-64).

El subtipo más laminado, Lc-2, con laminación paralela al eje mayor de las probetas, presenta una elevada velocidad de ascenso capilar, especialmente a partir de las 9 h. del comienzo de la experiencia (2.125 cm/h^{1/2}). Por el contrario el subtipo Lc-1 y el material del monumento, de foliación no tan marcada, presentan velocidades de ascenso capilar mas bajas (0.2857 cm/h^{1/2}). *Laminación*

Este hecho refleja el pequeño tamaño de poro de ambas muestras, ya que según la ley de Darcy la velocidad de ascenso capilar es directamente proporcional al tamaño de poro. La presencia de fisuras paralelas a los planos de foliación de la variedad Lc-2, determina su mayor velocidad de ascenso capilar. *Laminación*

Las curvas de succión capilar (fig. VIII-12) de cada subtipo reflejan la existencia de dos tramos diferentes. Un primer tramo, prácticamente lineal (durante los 4 primeros minutos de la experiencia), que permite calcular los valores del coeficiente de succión capilar:

$$Lc-2 = 0.07 \text{ gr/cm}^2\text{min}^{1/2}$$

$$Lc-1 = Lc-3 = Ctj-64 = 0.012 \text{ gr/cm}^2\text{min}^{1/2}$$

Posteriormente la velocidad disminuye alcanzando los siguientes valores:

$$Lc-2 = 0.045 \text{ gr/cm}^2\text{min}^{1/2}$$

$$Lc-1 = Lc-3 = Ctj-64 = 0.027 \text{ gr/cm}^2\text{min}^{1/2}$$

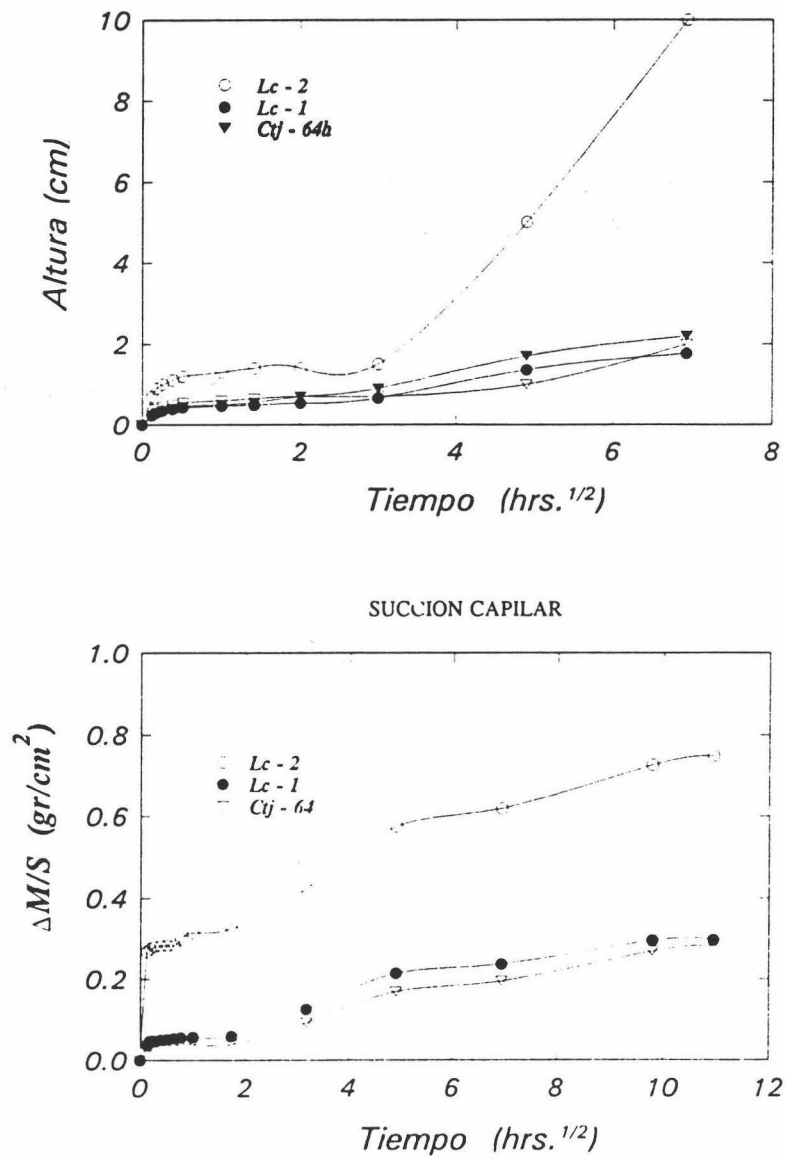


Fig. VIII-18. Curvas de ascenso capilar (arriba) y succión capilar (abajo) de cada una de las variedades de Caliza Micrítica identificadas en cantera y materiales del monumento de la variedad compacta (poco alterados).

VIII.3.3.3. Dolomías

La Fig. VIII-19 y Fig. VIII-20 respectivamente muestran las curvas de ascenso y absorción capilar de los dos subtipos identificados en cantera así como de materiales procedentes de una columna de la catedral de Jaén.

Los materiales tipo Duq-1 tienen una velocidad de ascenso capilar de $5.5 \text{ cm/h}^{1/2}$. Los del subtipo Duq-2 presentan la máxima velocidad de este 2 tipo de rocas: $9.09 \text{ cm/h}^{1/2}$. En el monumento la velocidad de ascenso capilar es parecida a la del primer subtipo de cantera, aunque es menor: $4.95 \text{ cm/h}^{1/2}$, lo cual indica la aparición de un numero relativamente importante de microporos.

Respecto a los procesos de succión capilar el subtipo Duq-1, con un coeficiente de succión capilar de $0.52 \text{ gr/cm}^2\text{h}^{1/2}$, presenta un comportamiento parecido al del material alterado (coef. succión capilar = $0.32 \text{ gr/cm}^2\text{h}^{1/2}$). Por el contrario, el subtipo Duq-2, tiene un coeficiente mayor: $1.09 \text{ gr/cm}^2\text{h}^{1/2}$.

Al igual que en los casos anteriores, las curvas de succión capilar de las dolomías presentan dos tramos diferenciados de succión; uno primero de elevada velocidad, seguido de otro de velocidad de succión muy lenta.

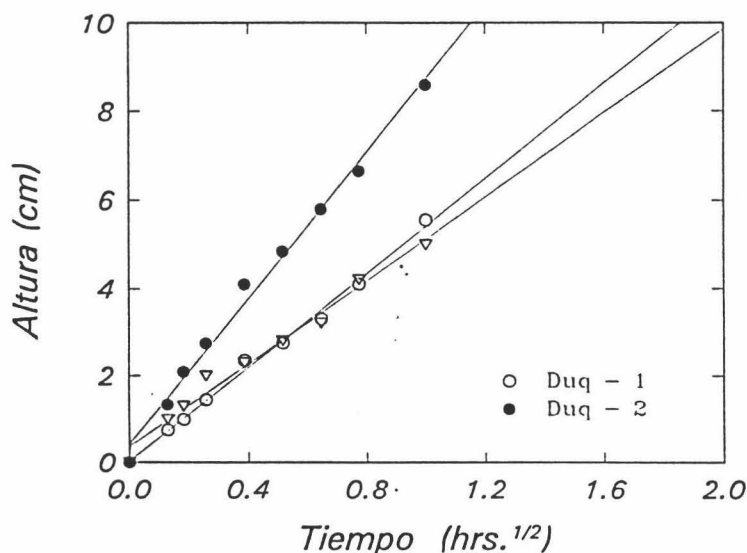


Fig. VIII-19. Ascenso capilar: dolomías de la Catedral de Jaén (materiales de cantera: Duq-1 y Duq-2; y del monumento: Columna).

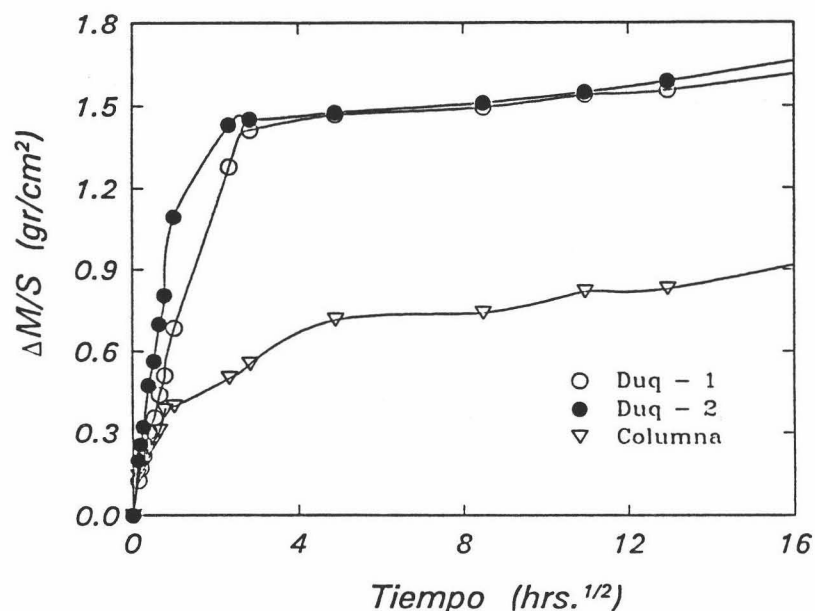


Fig. VIII-20. Succión capilar: dolomías de la Catedral de Jaén (materiales de cantera: Duq-1 y Duq-2; y del monumento: Columna).

VIII.3.3.4. Calizas Biomicríticas del Mercadillo (Jaén)

Presentan valores muy variables de velocidad de ascenso capilar en los diferentes subtipos de cantera. La velocidad es máxima en el subtipo M-2, más macroporoso, siendo de $2.5 \text{ cm}/\text{min}^{1/2}$. La velocidad es mínima en el subtipo M-1, más microporoso y compacto, con valores de $1.14 \text{ cm}/\text{min}^{1/2}$. El valor de la velocidad de ascenso capilar del subtipo de cantera más parecido al material del monumento, el Mb-1, presenta valores de $2 \text{ cm}/\text{min}^{1/2}$. El del material alterado (de la catedral de Jaén) es de $1.28 \text{ cm}/\text{min}^{1/2}$.

La Fig. VIII-21, muestra las curvas de ascenso y succión capilar de cada muestra. Todos los materiales de cantera presentan un comportamiento similar.

La velocidad de succión capilar (coeficiente de succión capilar) calculada en base al tramo recto de la curva (hasta las 24 horas iniciales) arroja los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \text{Material inalterado} &= 0.196 \text{ gr}/\text{cm}^2\text{h}^{1/2} \\ \text{Material alterado} &= 0.24 \text{ gr}/\text{cm}^2\text{h}^{1/2} \end{aligned}$$

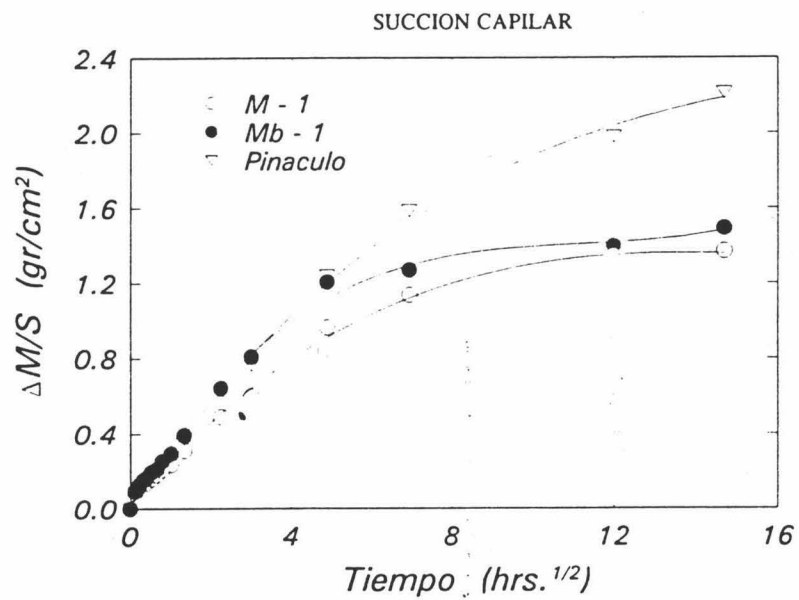
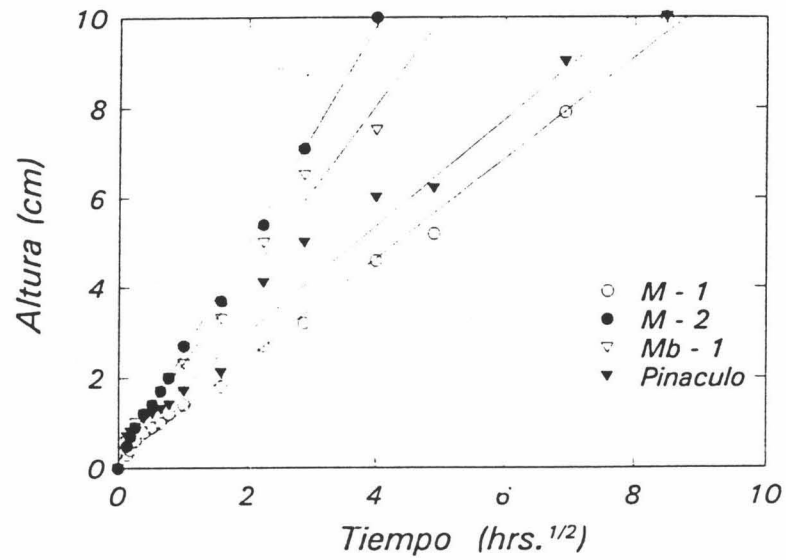


Fig. VIII-21. Curvas de ascenso capilar (arriba) y succión capilar (abajo) de los materiales Calizo Biomicrofíticos de cantera (El Mercadillo) y del monumento (Catedral de Jaén).

VIII.3.4. Saturación en vacío

Mediante este ensayo, como ya ha sido comentado en el Capítulo anterior, es posible calcular la porosidad total y densidad aparente de una muestra, así como el valor de $W(t)_{max}$.

La Tabla VIII-1 muestra los datos de $W(t)_{max}$, porosidad accesible al agua y densidad aparente de todas las variedades litológicas analizadas:

- Calcarenitas de Santa Pudia
- Calizas Micríticas de Jaén
- Dolomías de Jaén
- Calizas Biomicríticas de Jaén

Asimismo, se han calculado los valores de velocidad de absorción (tramo inicial recto) y de secado (tramo de mayor velocidad), indicándose los valores de $W(t)_{abs}$.

Por último, se presentan los valores de I_m (índice de microporosidad), determinados según la ecuación previamente expuesta:

$$I_m = 100 \frac{W(t)_{max} - W(t)_{abs}}{W(t)_{max}}$$

Donde $W(t)_{max}$, es el valor obtenido por saturación en vacío y $W(t)_{abs}$, es el valor máximo alcanzado por absorción libre de agua (para períodos de > de 12 días de inmersión).

Valores elevados (en %) de I_m indican existencia de un importante volumen de microporos y poros tipo "Ink-Bottle" (en "cuello de botella"). Valores bajos indican abundancia de macroporos y/o fisuras.

Comportamiento Hídrico

Tabla VIII-1 - Comportamiento Hídrico

Tipo	Muestra/ Subtipo	Porosidad (%)	ρ_{ap} gr/cc	W(t)max (%)	W(t)abs (%)	Im (%)	Vabs %/h ^{1/2}	Vdes %/h ^{1/2}	Vcap cm/h ^{1/2}	Csuc gr/cm ² h ^{1/2}	
Calcarenita	E-1b	32.25	1.85	17.40	12.75	26.72	6.40 *	3.20	19.6	3.87	
	E-3	34.15	1.78	19.14	14.70	23.17	6.39 *	3.71	12.9	2.75	
	Pináculo	40.10	1.57	25.50	18.94	25.71	8.41	3.11	9.64	2.23	
Caliza	C-1	4.51	2.50	1.80	1.69	6.11	0.11	0.24	-	-	
	Lc-1	6.24	2.42	2.57	1.95	24.12	0.15	0.28	-	0.01	
	Micrítica	Lc-2	7.28	2.51	2.90	2.74	5.51	0.58	0.32	2.12	0.07
	Lc-3	11.78	2.33	5.05	3.98	21.18	0.60	0.58	-	0.01	
Dolomía	Ctj-64	7.32	2.43	3.01	2.22	26.24	0.19	0.32	0.28	0.01	
	Duq-1	20.05	2.20	9.09	7.79	14.30	9.65	1.60	5.50	0.52	
	Duq-2	20.50	2.23	9.16	7.38	19.43	8.83	1.51	9.09	1.09	
Caliza	Columna	21.56	2.24	9.59	5.78	39.72	6.81	1.53	5.05	0.32	
	Mb-1	29.42	1.92	15.27	9.2	39.75	7.01	1.88	2.00	0.19	
	M-1	21.27	2.12	10.01	5.8	42.95	3.25	2.00	1.14	0.24	
	Biomicrítica	M-3	14.35	2.29	6.26	3.9	37.69	2.33	0.92	-	-
	Ctl-Pin5	28.51	1.91	14.88	8.1	45.56	3.58	1.88	-	-	
	Ctj-Pin6	39.03	1.46	26.64	12.4	53.45	5.60	2.08	1.28	0.24	

* Velocidad de absorción (en el tramo de mayor pendiente) en %/min^{1/2}

Como *conclusiones generales*, obtenidas de los resultados de cada uno de los ensayos realizados para caracterizar el comportamiento hídrico de los materiales mayoritariamente utilizados en la construcción de las Catedrales de Granada y Jaén, cabe destacar:

* Las calcarenitas de Santa Pudia (Granada) presentan una elevada velocidad de absorción libre de agua, así como de succión y ascenso capilar. En tan solo unos pocos minutos las diferentes variedades explotadas en cantera pueden introducir en su seno poroso volúmenes de agua próximos a el valor saturación. Su secado, lento en los primeros instantes, se acelera notablemente a partir de las primeras 9 horas, hasta prácticamente hacerse nulo a partir del tercer día.

Los materiales alterados del monumento además de presentar un notable aumento de los valores de porosidad accesible al agua y de $W(t)_{max}$, muestran importantes variaciones en

Comportamiento Hídrico

su velocidad de ascenso capilar debido a la formación de nuevas clases de poros de pequeño tamaño ($r < 2.5 \mu\text{m}$).

* Las Calizas Micríticas de Jaén, presentan los valores más bajos de velocidad de absorción libre de agua, no llegando a alcanzar valores cercanos a $W(t)_{max}$, ni siquiera en períodos de más de 9 días. Existen grandes diferencias de comportamiento entre las variedades laminadas (Lc-2) y compactas (Lc-3). Su secado sigue las mismas pautas que en el resto de los materiales, salvo que éste es notablemente más lento (no llegan a secarse totalmente ni siquiera pasados más de 8 días). Las velocidades de ascenso y succión capilar son muy bajas, salvo en la variedad más laminada (con fisuración marcada), y siempre que ésta se encuentra perpendicular a la cara en contacto con el agua.

* Las Dolomías de Jaén, presentan un comportamiento intermedio entre el de los materiales calcareníticos de Granada y los calizo micríticos de Jaén: con elevada velocidad de absorción libre de agua notable velocidad de secado (prácticamente similar a la de las calcarenitas) y valores elevados de ascenso y succión capilar.

* Las Calizas Biomicríticas, con marcadas diferencias de comportamiento entre la variedad mas compacta (M-1 y M-3) y la mas porosa (Mb-1). Con velocidad de absorción media-baja: estos materiales no llegan a saturarse ni siquiera en períodos de inmersión de más de 16 días. Su velocidad de secado es bastante baja, especialmente en materiales alterados (del monumento). Su comportamiento frente a fenómenos de capilaridad es muy diferente, a tenor de la variedad de que se trate: valores de ascenso capilar mayores en la variedad mas porosa, con coeficientes de succión capilar intermedios entre los de las dolomías y los de las calizas micríticas.

Falta Corregir

IX. Ensayos de Alteración en Laboratorio



IX. Ensayos de alteración en laboratorio

IX.1. Test de cristalización de sales

IX.1.1. Introducción y antecedentes

Las rocas pueden sufrir tanto en su entorno natural, como en un edificio histórico, diversos procesos de alteración, entre los que destacan la acción que la cristalización de diverso tipo de sales provoca en su medio poroso (Wellman & Wilson, 1965; Cooke & Smalley, 1968; Evans, 1970; Charola & Lewin, 1979; Winkler & Singer, 1972; Arnold, 1981; Zenhder & Arnold, 1989; Esbert et al., 1990; Rossi-Manaresi & Tucci, 1991). Las presiones ejercidas por una sal al cristalizar en un capilar (o más genéricamente, en un poro o fisura) son, de hecho, un factor importante en la alteración de una roca. La magnitud de tales presiones se debe a múltiples factores y procesos. Según Wellman & Willson (1968) se deberían fundamentalmente a ~~dos:~~ a) presiones de cristalización y b) presiones de hidratación. Correns (1949) fue uno de los primeros en estudiar las presiones de cristalización ejercidas por el crecimiento de una especie salina a partir de una solución saturada. Estableció que la presión de cristalización de una sal era directamente proporcional a su grado de sobresaturación en la solución a partir de la que precipitaba, según la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{C}{C_s}$$

donde: P = presión de cristalización
R = cte. de los gases
T = temperatura
V_s = volumen molar de la sal sólida
C/C_s = grado de sobresaturación, siendo C, la concentración del soluto y C_s la concentración de saturación.

Winkler & Wilhelm (1970), calcularon para los tipos de sales más comunes, sus valores de presión de hidratación, según la siguiente expresión:

$$P_h = \frac{nRT}{V_h - V_a} 2.3 \log \frac{P_w}{P_w'}$$

donde: P_h = presión de hidratación
n = número de moles de H₂O adquiridos
V_h = volumen molar del hidrato; V_a = volumen molar de la sal anhidra
P_w = presión de vapor del agua; P_{w'} = presión de vapor de la sal hidratada

Por lo que se refiere a los efectos que este tipo de presiones ocasionan en un sólido poroso, existe un paralelismo entre la acción producida por la formación de hielo (con el consiguiente aumento de volumen en el cambio de estado entre agua líquida y hielo) en un medio poroso, y los esfuerzos provocados por la cristalización y/o hidratación de una sal en el mismo (McGreevy, 1982).

Por estas razones, existen numerosos ensayos que permiten evaluar de forma relativamente rápida y eficaz, la alterabilidad -susceptibilidad de un material a la alteración- frente a procesos de cristalización de sales en un medio poroso, estableciendo así mismo un paralelismo entre este comportamiento y el que la roca presentaría ante procesos de hielo-deshielo (Evans, 1970; Everett, 1977; Price, 1978; Manscher, 1978; Sperling & Cooke, 1985; Goudie, 1993).

En base a esta idea, surgieron los primeros ensayos de cristalización de sales para estimar la durabilidad de materiales pétreos naturales y artificiales, frente a procesos de heladicidad (Goudie, 1967). Posteriormente, observándose la cuantía de los daños que provoca la cristalización de diverso tipo de sales en materiales ornamentales, se procedió a aplicar este tipo de ensayos para conocer cómo se comportaba un determinado material pétreo ante estos procesos (Manscher, 1978; Binda & Baronio, 1990).

Existen en la actualidad ^{numerosas} multitud de referencias sobre modalidades de este tipo de test; así por ejemplo Evan (1970), en una exhaustiva revisión sobre el tema, indica que dentro de los diferentes test propuestos desde finales del siglo pasado, los que en mejor medida representaban la realidad eran los llevados a cabo con $\text{SO}_4\text{Na} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, debido a que este tipo de sal, presenta dos estados diferentes de hidratación, con una variación de volumen entre ambas del 400%. Por ello se podía evaluar de forma rápida la alterabilidad de un determinado material poroso.

Warshaw (1939), fue uno de los primeros en aplicar este test a materiales calcáreos utilizados en la construcción de diversos edificios históricos de Gran Bretaña, obteniendo resultados espectaculares. Posteriormente Everett (1969) y Vos (1976), estimando el comportamiento hídrico de un material poroso, y según las características de absorción y desorción de agua, correlacionadas con datos de distribución del sistema poroso (tamaño de acceso de poro), pudieron estimar la durabilidad, es decir la resistencia de un material al deterioro (Sneck, 1985), ante fenómenos de hielo-deshielo (frost damage) señalando el inmediato paralelismo de estos fenómenos con los de cristalización de sales.

Posteriormente, diferentes trabajos se encaminaron a modificar este tipo de ensayos, introduciendo sales diversas, o condiciones de T y HR diferentes, pero teniendo siempre en consideración que a igualdad de ensayos, los efectos estaban claramente relacionados con el tipo y distribución del sistema poroso de un material pétreo determinado (Rossi-Manaressi, 1978, 1989; Zehnder & Arnold, 1984; Winkler, 1987; Lewin, 1989; Sperling & Cooke, 1985).

Actualmente se han propuesto diversas normas para evaluar la alterabilidad de un material frente estos procesos de alteración, siendo una de las normas o recomendaciones

Ensayos de alteración en laboratorio

más utilizadas en el campo de la conservación de materiales pétreos ornamentales la propuesta por la Comisión 25 de la ICOMOS para el estudio de los siguientes partes:

- preparación de las muestras: se toman cubos de unos 5 cm de lado.
- introducción de los mismos en un horno a 110° C, hasta pesada constante.
- una vez determinado su peso, se sumergen en una solución de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, al 14 %, durante 4 horas.
- extracción de las probetas de la solución y secado en una estufa a 110° C, durante 16 h.
- posteriormente se dejan enfriar y secar al aire durante 4 horas y se pesan.

*Na₂SO₄ · 10H₂O
mirabilite!*

Cada ciclo dura en total 24 hrs. y se repite hasta que exista un deterioro elevado del material o una destrucción total de las probetas.

Se han propuesto diversas modificaciones del mismo (Manscher, 1981; Sperling & Cooke, 1987), variando la concentración y el tipo de especie salina en solución, tiempo de inmersión, y condiciones de secado (T y HR), para estimar entre otras cosas los efectos solo debidos a cristalización de SO_4Na_2 y diferenciarlos de los de hidratación y formación de Mirabilite.

Este ensayo es enormemente destructivo, llegando en el caso de rocas poco durables, a desintegrarse estas en tan solo unos pocos ciclos.

Es interesante, de cara a comprender los procesos implicados en la cristalización de un tipo determinado de sal, considerar el comportamiento de la misma, desde dos puntos de vista diferentes:

- a) Concentración de la sal en solución (grado de sobresaturación).
- b) Condiciones de T y HR

Respecto al punto a) cabe señalar que las presiones de cristalización debidas a una sal determinada, dependen directamente del grado de sobresaturación que presente esta en la solución a partir de la que precipita. Winkler (1972), estableció, para los tipos de sal más habituales, y que causaban más destrozos en materiales pétreos tanto naturales como artificiales, las presiones de cristalización de las mismas respecto al grado de sobresaturación alcanzado. Así mismo, considerando diagramas de T respecto a Concentración (Fig. IX-1), ponía de manifiesto, como los grados de sobresaturación alcanzados podían ser muy elevados dada la existencia de una banda de metaestabilidad.

1c

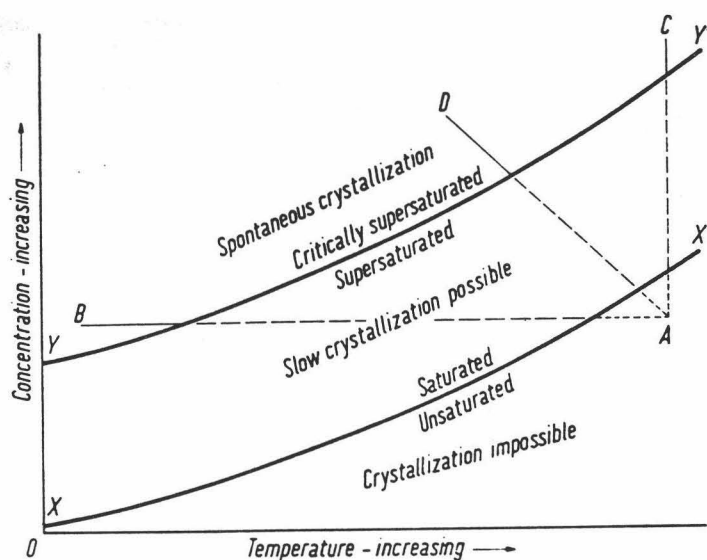


Fig. IX-1. Diagrama de fases y cristalización de una sal (tomado de Winkler & Singer, 1972).

La Tabla IX-1 presenta los valores de presión de cristalización calculadas para los tipos de sales más comunes en edificios históricos y en particular para el sulfato sódico.

Tabla IX-1. Presiones de cristalización de distinto tipo de sales en función del grado de sobresaturación y temperatura (tomado de Winkler & Singer, 1972).

Sales	Fórmula Química	Presión de Cristalización (en Atm)					
		$C/C_s = 2$		$C/C_s = 10$		$C/C_s = 50$	
		0° C	50° C	0° C	50° C	0° C	50° C
Epsomita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	105	125	350	415	595	708
Halita	$NaCl$	554	659	1845	2190	3135	3737
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	282	334	938	1110	1595	1900
Tenardita	$NaSO_4$	292	345	970	1150	1650	1965
Mirabilita	$NaSO_4 \cdot 10H_2O$	70	83	234	277	397	473

Considerando las dos variables intensivas del punto b), T y HR, la transición de fases entre Mirabilita y Thenardita podemos verla en la Fig. IX-2 según el esquema presentado por Arnold (1975). Muchos autores, entre los que destacan Sperling & Cooke (1985) y McMahon et al. (1992) establecieron diagramas de fases más detallados del sistema sulfato sódico-

¡jo!
824
Na2SO4

Ensayos de alteración en laboratorio

agua, comprobando experimentalmente que variando la HR y T, se obtenían variaciones muy notables en la agresividad del ensayo. Nuestra propia experiencia permite señalar que ha medida que los procesos de hidratación del NaSO_4 se realizan a temperatura menor, los efectos destructivos del ensayo son más acentuados.

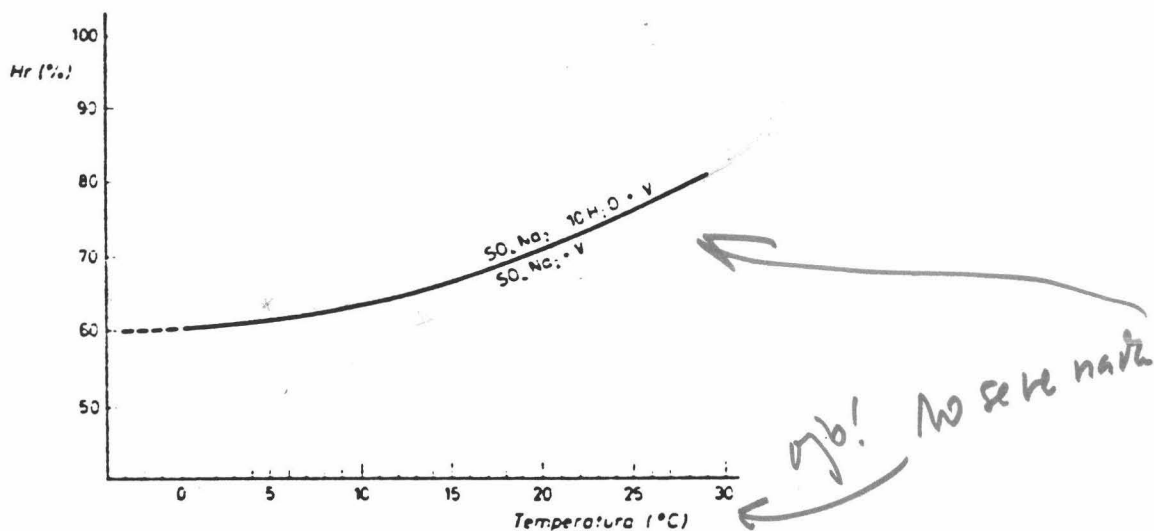


Fig. IX-2. Diagrama de fases de la transición Mirabilita-Tenardita (según Arnold, 1975; tomado de Alonso, 1986).

Por esta razón es fundamental controlar la temperatura, tanto de la solución como del ambiente del laboratorio, ya que por encima de los 32.4°C solo es estable la Thenardita, y por debajo de esta temperatura, aunque es estable (dependiendo de HR) la mirabilita, la agresividad del ensayo es mayor a medida que esta descende (Rossi-Manaressi, 1989; Alonso, 1989).

Además de las recomendaciones de la RILEM/85, existen otras normas que describen este mismo test (con pequeñas modificaciones). Son la DIN/52111 y la ASTM/c/88-76, entre las más destacables.

IX.1.2. Modificaciones del ensayo:

Este ensayo presenta un importante defecto, si lo comparamos con los procesos naturales de alteración por cristalización de sales en un determinado edificio histórico (aparte de las enormes concentraciones empleadas, temperaturas de secado... etc, para que pueda ser un test de alteración "acelerada"). El defecto al que se alude, es básicamente, cómo se aportan en este test las soluciones salinas al material pétreo.

En ambientes naturales (en este caso, en el monumento), prácticamente nunca se produciría la inmersión súbita de la roca en un medio salino. Por esta razón, tendríamos que considerar cómo realmente se aportan soluciones de elevada concentración salina a una roca ornamental.

Observaciones in situ, es decir en monumentos en los que aparecen determinado tipo de problemas ligados a la cristalización de sales tanto en el seno de una roca como en forma de eflorescencias, permiten estimar, como es en el caso de la Catedral de Granada y Capilla Real, que el gran acúmulo de eflorescencias y subeflorescencias existentes, provienen de soluciones que alcanzan la base de sus muros, y que por ascenso capilar, permiten a unos pocos cm o incluso a varios m del suelo, la evaporación de las mismas y posterior precipitación de distintas fases salinas.

Un caso más particular, es el de la formación de Yeso; esta sal se desarrolla preferentemente en zonas protegidas de un monumento, donde el aporte de los componentes puede provenir de otros caminos o incluso formarse in situ.

Por las razones antes expuestas, se diseñó un experimento que permitiera reproducir de forma más aproximada las condiciones de ataque y cristalización de sales observados en los monumentos estudiados.

El aporte de las soluciones, por tanto, debía de ser por ascenso capilar, a través del medio poroso de los materiales pétreos. Por ello, se situaron paralelepípedos de cada uno de los diferentes litotipos empleados tanto en la Catedral de Granada como en la de Jaén, sobre cubetas en las se añadió una solución de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ al 14 %. Para conseguir que el aporte de la solución sólo se produjese a través del medio poroso y no hubiese excesivas variaciones de concentración en la solución restante, se cubrió la superficie de la misma con un film de parafina (Fig. IX-3). Este tipo de ensayo, en gran medida permitía reproducir fielmente lo observado en el monumento.

En este tipo de experimentos se llevo a cabo una monitorización continua (con registro gráfico) de cada una de las incidencias ocurridas a lo largo del tiempo que duró la experiencia.

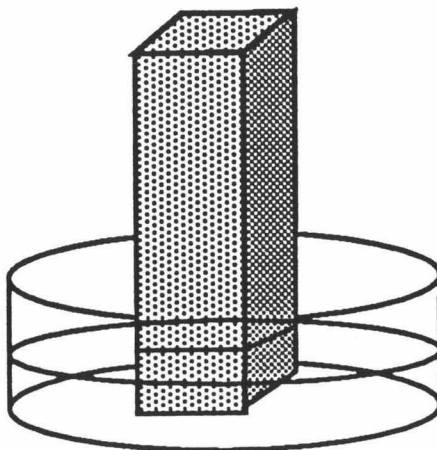


Fig. IX-3. Esquema de el ensayo de cristalización de sales por succión capilar, realizado con los materiales estudiados en esta Tesis (tomado de García-Ruiz et al., 1993).

IX.1.3. Materiales y procedimientos de ensayo

Se llevaron a cabo los dos tipos de ensayo antes descritos:

A .- Recomendación RILEM/80

B .- Succión capilar / $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Los Materiales pétreos fueron los siguientes:

a) *Calcarenita de Santa Pudia (Catedral de Granada)*

Ensayo A: realizado en probetas cúbicas de 5 cm de lado, de los diferentes subtipos utilizados en la Catedral de Granada, en total 5: E-1, E-1b, E-2, E-3 (pertenecientes a la cantera de le

Escribana) y Par (perteneciente a la cantera de las Parideras)

Ensayo B: realizado en los subtipos más extensamente utilizados en la Catedral de granada; E-1b y E-3. Paralepípedos de 2x2x10 cm.

b) *Calizas Micríticas (Catedral de Jaén)*

Ensayo A: cubos de 5 cm de lado. De las canteras del Cerro de las Canteras (Jaén) y materiales retirados del monumento (Ctj-64).

Ensayo B: Mismos materiales, cortados como paralepípedos de 2x2x10 cm

c) *Dolomías (Catedral de Jaén)*

Ensayo A: Paralepípedos de 5x5x5 cm. de lado de dos subtipos litológicos de las canteras de la Duquesa y materiales sustituidos de una columna de la Catedral.

Ensayo B: Mismos materiales, cortados como paralepípedos de 2x2x10 cm de lado, salvo en el caso de la columna de la catedral (dimensiones 1x3x6 cm)

d) *Calizas Biomicríticas (Catedral de Jaén)*

Ensayo A: Cubos de 5 cm de lado, de los tipos M-1, M-3, Mb-1 de las canteras del Mercadillo, y materiales de la Catedral de Jaén (pináculo destruido) Ctj-pin5 y Ctj-pin6.

Ensayo B: sobre los mismos materiales pero cortados en prismas de 2x2x10 cm.

IX.1.3.1. Procedimiento de ensayo

- A. - Inmersión en solución de sulfato sódico decahidrato al 14 % (4 hrs.)
 - Secado en estufa a 110° C (16 hrs.)
 - Enfriadas durante 4 horas y pesadas.
- B. -Inmersión parcial en solución al 14 % de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a $22 \pm 1^\circ \text{C}$ durante 5 días.
 - Secado en estufa durante 8 horas (a 110° C)

IX.1.4. Resultados

IX.1.4.1. Ciclos de inmersión total (ensayo A)

IX.4.1.1. Calcarenitas de Santa Pudía

a) Observaciones macroscópicas:

Los daños producidos comenzaron a partir del 3 ciclo. Básicamente constaron de pérdidas de material, inicialmente en las aristas de los cubos, generalizándose en toda la superficie de los mismos a partir del 7 ciclo. En los materiales más alterables (subtipos E-1b y E-2) se llegó incluso al redondeamiento de las probetas y a la rotura y destrucción total de las mismas. En general los daños a partir del ciclo nº 12 eran extremos. Sólo los materiales del tipo E-1, soportaron todos los ciclos sin pérdida excesiva de material (Lam. IX-1).

b) Pérdida de peso:

En los gráficos (Fig. IX-4) se observa la variación del peso de cada una de las muestras de cada subtipo, respecto al nº de ciclos llevado a cabo. Se aprecia que el orden de alterabilidad de cada uno de los materiales es claramente dependiente del acumulo de SO_4Na_2 que introduce en su seno poroso cada una de las muestras en los primeros 3 ciclos (por esta razón el incremento de peso es positivo), lo que está claramente condicionado por la porosidad accesible de cada roca. Según este tipo de gráficos, podemos estimar el grado de durabilidad de cada uno de los subtipos de calcarenita (en orden decreciente)

E-1
E-3
Par
E-1b
E-2

c) Variaciones en el sistema poroso:

Se produjo en ciertos casos un ligero aumento de la porosidad total, siendo éste mayor en las muestras que tuvieron una mayor pérdida de peso (tipos E-2 y E-1b). La distribución de tamaño de poro (observada mediante microscopía de polarización con análisis de imagen), permitió estimar un claro aumento de los macroporos (radio de acceso $> 5 \mu\text{m}$) en todos los casos, y debido a la pérdida del cemento calcáreo entre los diversos bioclastos, pero hay que señalar que este aumento de porosidad sólo se observó en las zonas más superficiales de las probetas alteradas, siendo siempre las pérdidas de cemento en esta zona las más abundantes. Este tipo de datos se ve confirmado por el análisis por DRX de la

Ensayos de alteración en laboratorio

fracción perdida por el material durante el ensayo, en la que hay una concentración preferente de material arcilloso -illita y esmectitas- que en el material original se hallan concentradas en el cemento y matriz de la calcarenita.

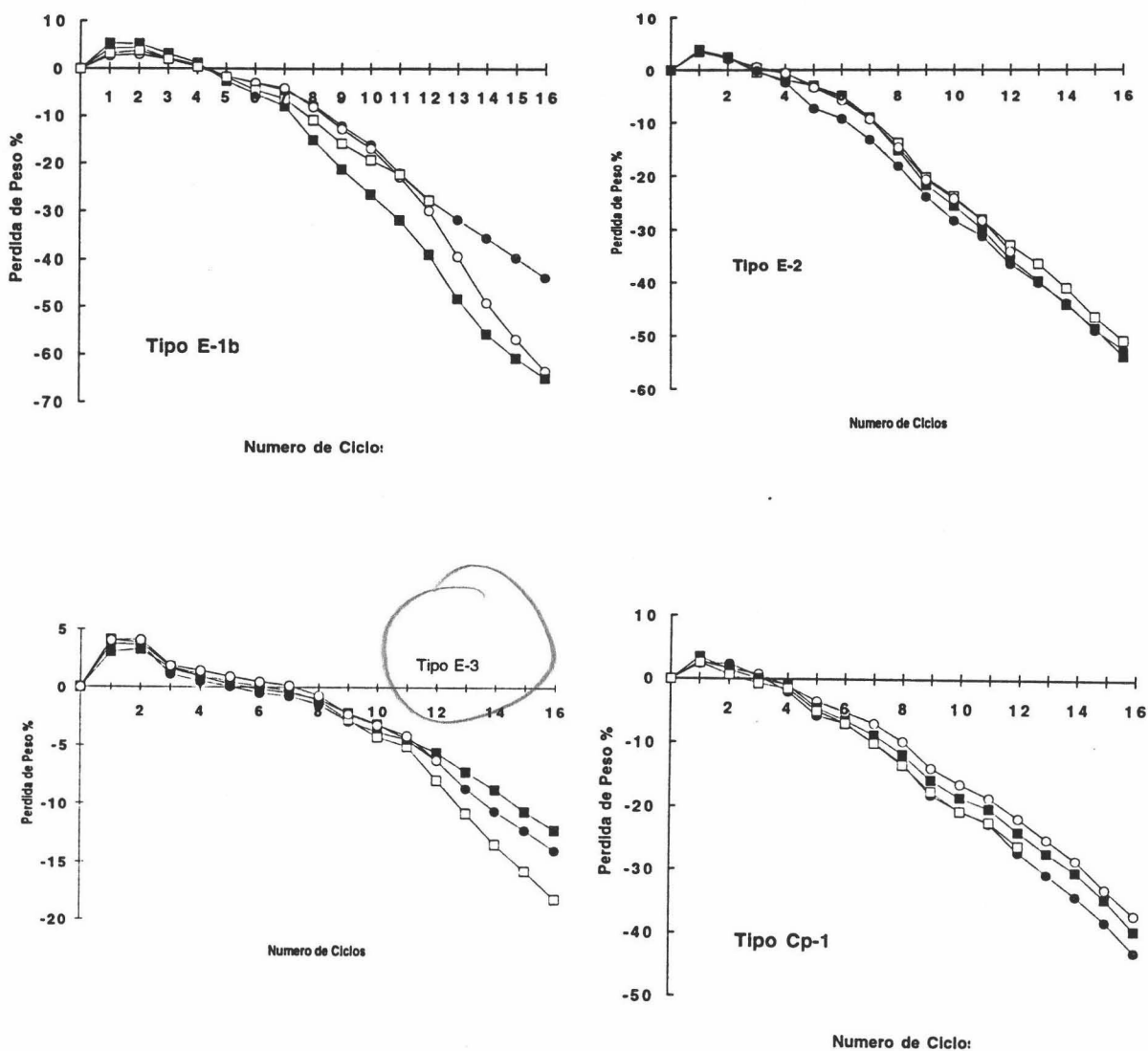


Fig. IX-4. Variación de peso respecto al numero de ciclos de cristalización de sales por inmersión total de calcarenitas: a) variedad E-1b; b) variedad E-2; c) variedad E-3 y d) variedad PAR.

Ensayos de alteración en laboratorio

Por porosimetría de Inyección de Hg, se pudo estimar un aumento generalizado de los microporos en el caso de los materiales más alterados (aparece una distribución bimodal con máximo absoluto a 30 μm y relativo a 0.05 μm). Los valores de porosidad accesible al Hg, presentaron una menor variación que los de porosidad accesible al agua (Tabla IX-2), debido a que los mayores cambios se produjeron en la fracción de poros de mayor tamaño (macroporos), difícil de detectar por medio de esta última técnica.

Tabla IX-2. Datos de porosidad (en %) accesible al agua (determinados por saturación en vacío) y accesible al Hg (porosimetría de inyección de Hg) de muestras de calcarenita inalteradas y alteradas mediante cristalización de sales por inmersión total.

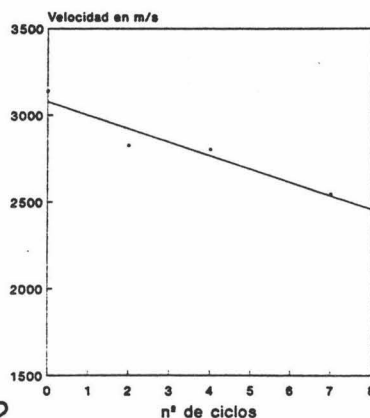
Variedad de calcarenita	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ Inicial	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ 16 Ciclos	n_{Hg} Inicial	n_{Hg} 16 Ciclos
E-1b	30	34.5 33.9 - 35.3	22.9	21.8 20.3 - 23.7
E-2	39	39.8	31.2	30.1
E-3	33	34.7 33.4 - 35.2	24.6	24.0 22.3 - 27.5
PAR	35	34.8	25.2	24.4

Como se aprecia en la Tabla IX-2, en general los cambios de porosidad total fueron muy poco significativos. Una explicación a este fenómeno es posible encontrarla en la observación macroscópica de la pérdida de material durante cada ciclo de los ensayos. Esta siempre se producía por disgregación intergranular (arenización) de las capas más superficiales de calcarenita, sin afectar prácticamente al resto de la roca. Estos datos confirman lo observado en el edificio (Catedral de Granada) donde los materiales alterados por fenómenos de cristalización de sales, presenta importantes pérdidas de material por arenización y descohesión intergranular, pero su sistema poroso se ve muy poco afectado (tan solo en los milímetros más superficiales).

d) Propagación de pulsos Ultrasónicos:

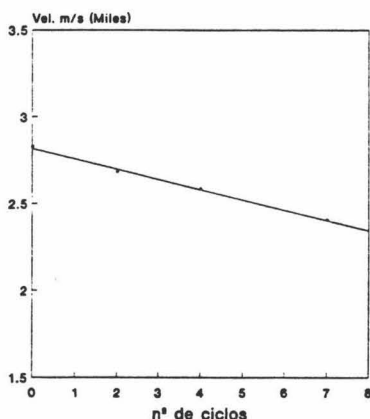
Los valores de velocidad de propagación de impulsos ultrasónicos en cada uno de los materiales calcareníticos de Santa Pudía, sometidos a diferentes ciclos de cristalización de sales pueden ser observados en la Fig. IX-5.

Tipo E-1b
Cristalización de sales



↙ modificar

Tipo E-2
Cristalización de sales



Tipo E-3
Cristalización de sales

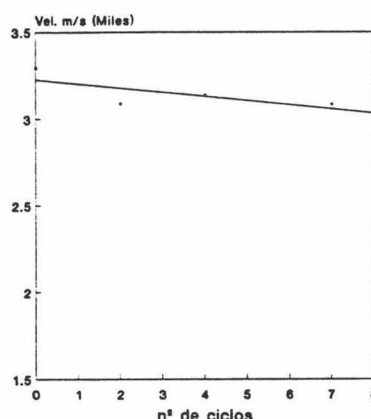


Fig. IX-5. Variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, respecto al n° de ciclos de cristalización de sales de calcarenitas (todas las variedades de la cantera de La Escribana y de Las Parideras)

En todos los casos se aprecia una notable disminución de V_p , siendo los cambios más apreciables los detectados en los primeros 5 ciclos (en los que macroscópicamente no se detectaba casi ningún daño). Los valores alcanzados corresponden con los determinados en el monumento en zonas alteradas. Es de señalar que a partir de un determinado valor de propagación de V_p (correspondiente a un número de ciclos determinado) los daños producidos en los ciclos siguientes se incrementan exponencialmente. Esto significaría que existe un umbral de alteración en los materiales del monumento, que una vez traspasado, se traduciría en el deterioro masivo del elemento en cuestión. Luego la medida de ultrasonidos en el monumento podría indicarnos cuándo se ha alcanzado este umbral y qué materiales lo van a alcanzar en un futuro inmediato, para actuar en consecuencia.

Por tanto,

IX.4.1.2. Calizas Micríticas (Las Canteras, Jaén)

a) Observaciones macroscópicas:

En los primeros 5 ciclos no se detecta ninguna variación en la superficie de las probetas. A partir del ciclo 7, en los materiales del tipo Lc-2 (más laminados) se aprecia la formación de un gran número de fisuras, según planos paralelos a la laminación. Esto llega a observarse en el resto de los subtipos a partir del 10º ciclo. A partir de este, se produjo la rotura de las probetas según planos generalmente paralelos a la laminación original. Según la variedad de caliza micrítica este hecho ocurrió con un menor número de ciclos (Lc-2) o mayor (Lc-3, Lc-1, Ctj-64, C-1). A partir del ciclo nº 20, todas las probetas se destruyeron (rotura según planos paralelos a la laminación y/o perpendiculares a esta, en la dirección de las fisuras rellenas de cemento esparfítico previamente descritas en el capítulo de mineralogía y petrografía). Lam. IX-2.

b) Pérdida de peso

El control de la variación del peso de cada muestra de las variedades de caliza micrítica utilizadas en la construcción de la Catedral de Jaén, puso claramente de manifiesto la gran diferencia de durabilidad existente entre la variedad más compacta (subtipo Lc-1) y aquella de más marcada laminación, y con mayor proporción de arcillas (subtipo Lc-2).

La Fig. IX-6, muestra los datos de variación de peso respecto al número de ciclos de cristalización de sales por inmersión total, de cada una de las diferentes variedades ensayadas, así como de muestras procedentes del monumento (muestra Ctj-64; trozo de sillar poco alterado, de la variedad compacta).

Se aprecia una enorme pérdida de material, a partir del ciclo nº 5 en las calizas micríticas más laminadas (Lc-2), llegándose a pérdidas de más del 60 % en peso, al final del ensayo. Las muestras del subtipo Lc-3, también con marcada laminación, pero no tan manifiesta como en el caso anterior, presentan un comportamiento parecido, salvo que las pérdidas de peso no superan valores del 30 %.

El resto de los materiales de cantera, de la variedad compacta (muestras Lc-1 y C-1) prácticamente no presentan ninguna variación de peso a lo largo de toda la experiencia. Tan solo el material procedente del edificio, de esta misma variedad (Ctj-64) experimenta una cierta pérdida de peso a partir del ciclo nº 15, aunque ésta en valores absolutos es siempre menor al 5 %.

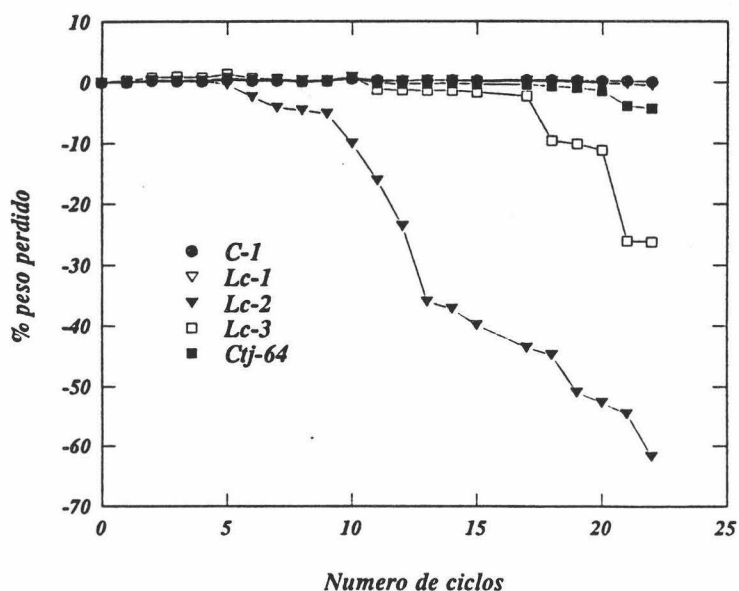


Fig. IX-6. Variación de peso respecto al n° de ciclos de cristalización de sales por inmersión total: Calizas Micríticas.

c) Variaciones en el sistema poroso

La Tabla IX-2, muestra los valores de porosidad total calculada por pesada hidrostática y porosimetría de inyección de Hg, de cada una de las variedades de caliza micrítica sometidas a este ensayo (valores iniciales, y valores después de 22 ciclos de cristalización).

Este tipo de materiales calcáreos, originalmente poco porosos, experimentan cambios muy importantes en los valores de porosidad accesible al agua y al Hg, debido básicamente a las siguientes razones:

a) las variedades con foliación mas marcada, a medida que progresan los ciclos de cristalización de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sufren una importante fisuración, paralelamente a estos planos de debilidad. Esto conlleva un importante aumento de la macroporosidad.

b) Aquellas variedades con porosidad inicial menor, y con laminación menos marcada, a medida que se alteran, desarrollan fracturas sin dirección preferente, responsables del incremento de la porosidad. En algunos casos estas fracturas coinciden con aquellas de tipo secundario (reellenas de calcita esparítica) descritas en el capítulo de análisis mineralógico-petrográfico. Estos planos son zonas de debilidad según los cuales las sales al cristalizar ocasionan un importante aumento de la porosidad total.

Ensayos de alteración en laboratorio

Tabla. IX-3. Porosidad total de cada una de las variedades de caliza micrítica, antes y después de 22 ciclos de cristalización de sales por inmersión total. Datos en %.

Variedad	n_{H_2O} Inicial	n_{H_2O} 22 Ciclos	n_{Hg} Inicial	n_{Hg} 22 Ciclos
C-1	4.5 4.0-4.9	6.7 6.5-6.9	4.52	6.49
Lc-1	6.2 4.6-7.9	6.9 5.3-8.7	3.98	7.77
Lc-2	7.3 7.2-8.03	12.1 9.7-14.6	4.61	6.08
Lc-3	11.8 10.1-13.5	12.9 10.3-15.7	7.18	9.07
Monumento	7.3 6.9-7.7	8.6 7.7-9.4	5.26	4.32

Por otro lado, este incremento de porosidad en estos materiales originalmente muy microporosos, podría explicar el hecho señalado por diversos autores (Schaffer, 1932; Rossi-Manaressi, 1990) sobre la menor durabilidad de estos frente a fenómenos de hielo/deshielo y cristalización de sales, debido a que la presión de cristalización creada en un poro es inversamente proporcional a su tamaño. Por esto, aunque en estos materiales las variaciones de peso no son constantes a lo largo de los ciclos de cristalización de sales, si presentan importantes daños, con pérdidas de bloques completos similares a las observadas en el monumento.

d) *Propagación de pulsos ultrasónicos:*

En la Fig. IX-7 se representa la variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos respecto al n° de ciclos de cristalización de sales, de cada una de las variedades de caliza micrítica tomadas en Las Canteras (Jaén). Se puede apreciar que inicialmente los valores oscilan, según el subtipo litológico, entre 3500 m/s (caso de la variedad menos compacta y con foliación más marcada - Lc 2) y 5500 m/s (variedad más compacta - Lc 1). Estos datos están de acuerdo con los de comportamiento mecánico e hídrico de cada variedad y los datos de composición mineralógica (% de minerales de la arcilla de cada variedad; bajos en la compacta y elevados en la menos compacta).

A medida que progresó el ensayo, los cambios de V_p son más apreciables. Los más notorios se detectan a partir del 5 ciclo. En la variedad más compacta este hecho es menos evidente, ya que el detrimento en la V_p es menor.

Ultrasonidos Tipo I - Las canteras

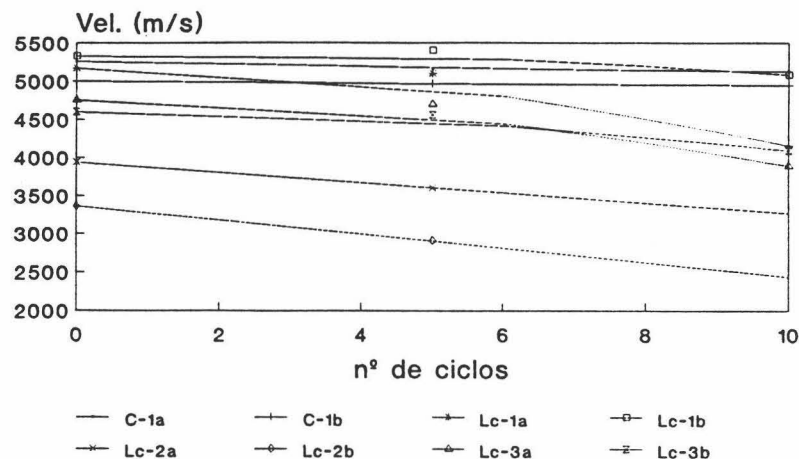


Fig. IX-7. Variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos respecto al nº de ciclos de cristalización de sales: Calizas Micríticas

Al igual que en el caso de los materiales de Granada podemos definir un índice de alterabilidad en base a la variación de velocidad respecto al nº de ciclos de sales, por la siguiente función:

$$V = V_0 - I \cdot N$$

donde V = velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos

V_0 = velocidad inicial

I = Índice de alterabilidad

N = nº de ciclos

El índice de alterabilidad I nos indica que grado de susceptibilidad a la alteración por cristalización de sales (o lo que es similar, por hielo-deshielo) presenta cada una de las variedades.

En el caso del litotipos Lc-2, I , toma valores de 100. Por el contrario, la variedad más compacta, presenta valores de I de un orden de magnitud menores (20), por lo que podemos concluir señalando que la variedad Lc-2 es 5 veces más alterable.

En el caso de los materiales del monumento (variedad compacta - Ctj 64) las variaciones detectadas presentan valores intermedios entre los dos litotipos de cantera previamente comentados. La V_0 oscila entre 5300 y 5150 m/s. Los valores de I , siendo de la variedad compacta son del orden de 30, algo mayores que la variedad más compacta de cantera. Esto se debería a la alteración existente en este material del monumento.

Es de destacar que los litotipos menos alterables comienzan a experimentar la variaciones mas notables a partir del 5 ciclos, como previamente se ha señalado. Este hecho se debería a la existencia de un umbral de alteración, que una vez superado, permite que los procesos de degradación se produzcan de forma acelerada.

IX.1.4.1.3. Dolomías

a) Observaciones macroscópicas

Ya desde los primeros ciclos (a partir del 3º) se detecta la pérdida de material especialmente en las aristas de las diferentes probetas ensayadas. El material alterado del monumento, es el que experimenta las perdidas mas acusadas. A partir del 5º ciclo, una de las probetas de cantera se fracturó, ya que estos materiales presentan una clara anisotropía estructural según ciertos planos; estos son zonas de debilidad según los que se produce esta facturación. Al llegar al 10º ciclo en todas las variedades y en el material del monumento se produjeron cuantiosas pérdidas de material. En el caso del monumento, estas fueron mayores, llegándose a perder bloques completos de una probeta. En general el tipo de degradación observado fue la pérdida de material por decohesión intergranular, sin embargo, especialmente en el caso de las muestras del monumento, se observó la disyunción de distintas escamas y placas en forma de "capas de cebolla", fenómeno de alteración muy común en todos los elementos con elevado grado a alteración, de este litotipo ubicados en la Catedral de Jaén.

La experiencia se finalizó en el ciclo nº 15, ya que las pérdidas de material dolomítico en todos los casos superaron valores del 80 % en peso, con fenómenos muy importantes de alteración macroscópica (Lam. IX-3).

b) Perdida de peso

La Fig. IX-8, muestra la variación del peso de cada una de las variedades de dolomía de cantera y de materiales del monumento, a medida que se suceden los ciclos de cristalización de sales a los que fueron sometidas.

Cabe destacar que en todos los casos las pérdidas fueron muy elevadas, superándose valores del 80 % en peso.

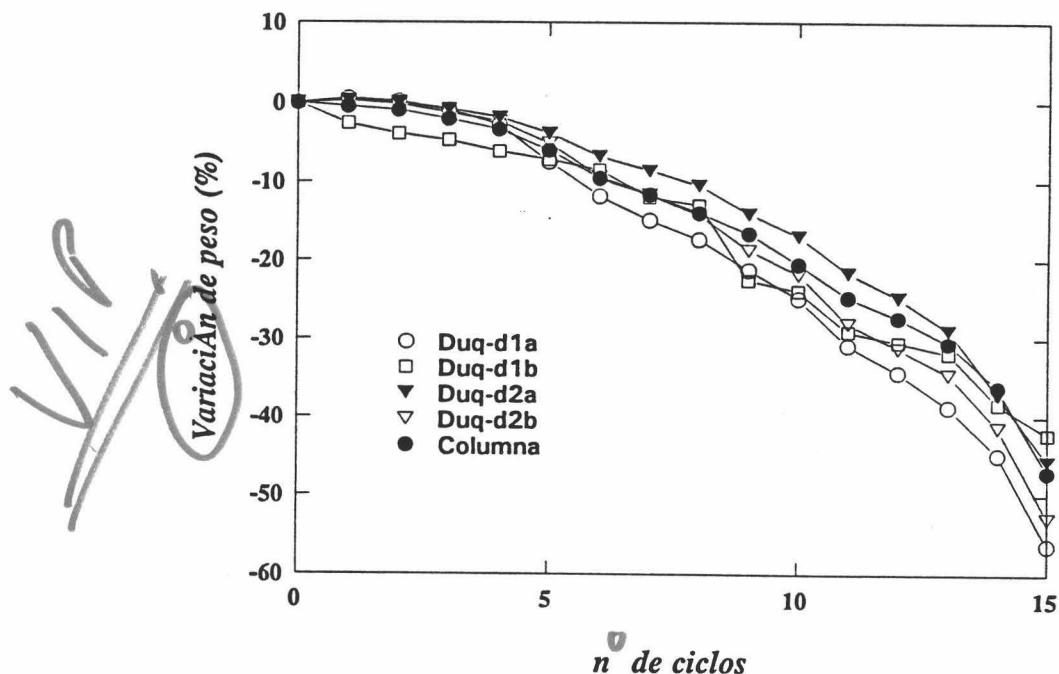


Fig. IX-8. Variación de peso respecto a n° de ciclos de cristalización de sales por inmersión total en Dolomías.

Tales datos concuerdan con los obtenidos por diferentes autores (Schaffer, 1932; Snethlage and Fitzner, 1988; Rossi-Manaresi and Tucci, 1991), ensayando la durabilidad de materiales muy microporosos, frente a fenómenos de cristalización de sales; en tales materiales, con importante volumen de poros de radio < de 2.5 μm, las presiones de cristalización creadas por el crecimiento de una sal, pueden llegar a ser muy elevadas, provocando importantes fenómenos de descohesión intergranular. Basándose en datos empíricos, Everett (1961) calculó la presión de cristalización del hielo en el interior de un poro de radio R, conectado por capilares de radio r, obteniendo que esta era inversamente proporcional a el tamaño del mismo, y estableciendo la siguiente relación:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}}$$

donde: σ es la tensión superficial hielo (sal)-agua (solución)

Tal autor sugirió, que dicha ecuación era perfectamente aplicable para el caso de la cristalización de una sal en un medio poroso. Dicho modelo, fue aplicado con cierto éxito por Fitzner & Snethlage (1982), Punuru et al. (1990) y Rossi-Manaresi & Tucci (1990),

Ensayos de alteración en laboratorio

ensayando la resistencia de diversos materiales ante problemas de cristalización de sales. los resultados obtenidos concordaban perfectamente con la hipótesis de Everett (1962) y con los resultados de Schaffer (1932): existe una relación directa entre el volumen de microporos de una roca y su grado de alterabilidad respecto a fenómenos de hielo/deshielo y cristalización de sales.

Todos estos datos concuerdan con lo obtenido en el ensayo de cristalización al que fueron sometidos este tipo de materiales dolomíticos.

c) Variaciones en el sistema poroso

La Tabla IX-4 presenta los datos de porosidad accesible al agua y porosidad determinada por porosimetría de inyección de Hg, de dolomías inalteradas y alteradas (15 ciclos de cristalización de sales por inmersión total).

Al igual que en los materiales calcareníticos de Granada, la pauta de alteración en este caso es muy similar: pérdidas de material por arenización, concentrándose esta en los niveles mas superficiales de las muestras. Por ello se detectan muy pocos cambios en la porosidad de las muestras alteradas si se compara con los materiales inalterados de cantera (variedad más porosa) y con poca alteración del monumento (Columna).

Tabla IX-4. Porosidad (en %) accesible al agua y porosidad determinada por porosimetría de inyección de Hg de dolomías inalteradas y alteradas mediante ciclos de cristalización de sales por inmersión total.

Muestra/variedad	n_{H_2O} Inalterada	n_{H_2O} 15 ciclos	n_{Hg} Inalterada	n_{Hg} 15 ciclos
Duq-1	20.0	21.7	18.5	18.6
Duq-2	21.1	22.8	19.0	18.5
Columna	18.4	21.6	12.2	13.9

Tales cambios, se restringen a pequeños incrementos en la proporción de microporos (detectables fácilmente por porosimetría de Hg). Sin embargo, los cambios más notables se producen en la fracción de poros de tamaños > de 500 μm , como se pone de manifiesto por un análisis por microscopía de luz transmitida, pasan desapercibidos en un análisis por porosimetría de inyección de Hg.

desapercibidos

y comparable, 0
e igualable

d) Propagación de pulsos ultrasónicos

La Fig. IX-9, presenta los resultados de la variación de V_p , en las probetas de dolomía, tanto de cantera como del monumento a medida que se incrementaba el número de ciclos de cristalización.

El índice de alterabilidad ante fenómenos de cristalización de sales, I , presenta valores en cantera del orden de 150. Este valor es muy superior al del tipo I, y parangonable a los valores de las calcarenitas de Granada. La muestra de dolomía tomada en la Catedral de Jaén, inicialmente presentaba valores similares a los alcanzados por el material de cantera después de ser sometido a 10 ciclos de cristalización de sales, ello permite dar una idea de el elevado nivel de alteración que este elemento (columna) presentaba. En esta caso las variaciones de V_p , son mínimas, con un valor de I de 25. Esto se debe a que este material no podría disminuir excesivamente su valor de V_p , sin llegar a desintegrarse (como de hecho se observa).

Ultrasonidos - Sales
Tipo II - Duquesa

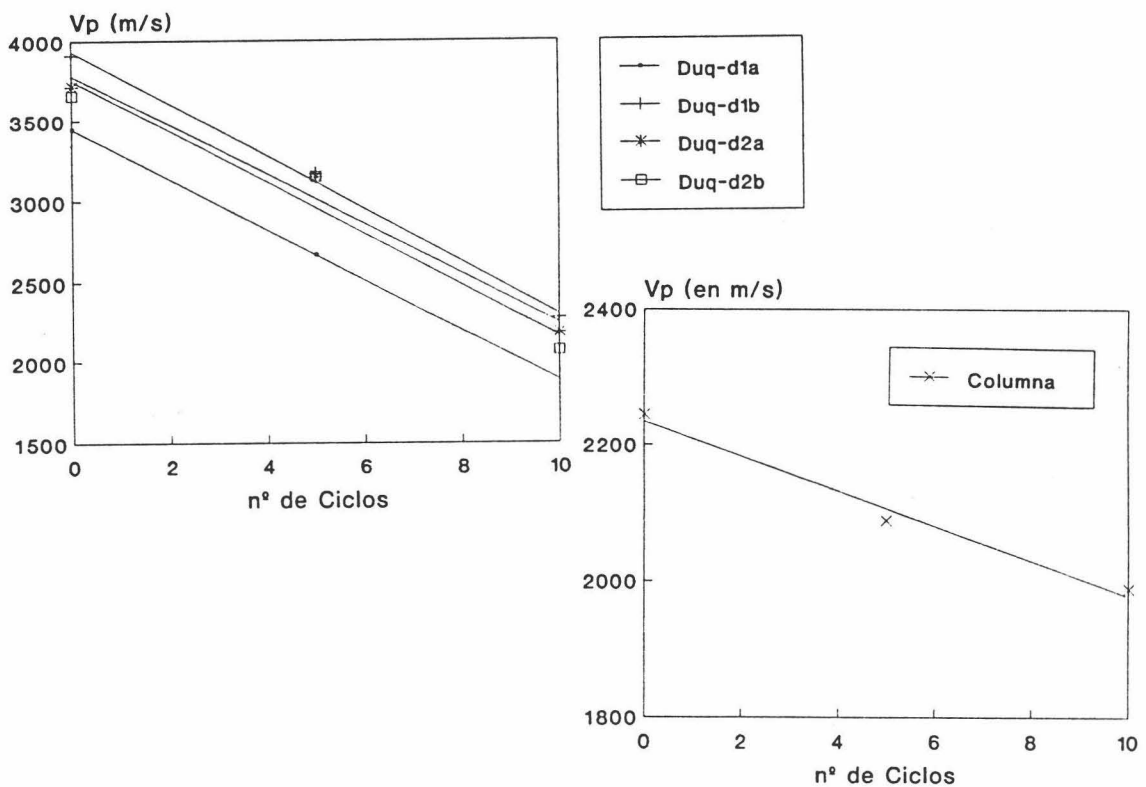


Fig. IX-9. Variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos respecto al nº de ciclos de cristalización de sales en Dolomías.

IX.1.4.1.3. Calizas Biomicríticas (El Mercadillo, Jaén)

a) Observaciones macroscópicas

Todas las variedades un óptimo comportamiento, sin ningún signo externo de alteración, hasta finalizado el quinto ciclo. A partir de este, comenzaron a producirse pérdidas de material especialmente en las aristas de las probetas de la variedad más porosa (Mb-1; tipo B) y en los materiales del monumento (Ctj-Pin5 y Ctj-Pin6).

A partir del ciclo nº 13, comenzaron a ser notables las pérdidas de material (descohesión intergranular), con acusado redondeamiento de las aristas y caras de las probetas de las variedades antes descritas. Asimismo, las variedades más compactas (M-1 y M-3), experimentaron el mismo tipo de fenómenos, pero de forma menos acusada, salvo que en algunas probetas tan solo se produjo un cierto picado de las caras y un ligero redondeamiento de las aristas.

En los ciclos sucesivos la alteración y pérdida de material, siguió de forma progresiva, siendo los efectos de la misma similares a los ya descritos.

A partir del ciclo nº 17 todas las muestras, tanto de cantera como del monumento, mostraron un importante redondeamiento de las caras, con pérdidas de material muy elevadas; tan solo los materiales más compactos (muestra M-3) mostraron un escaso redondeamiento de sus aristas, con ligero picado de sus caras (Lam. IX-4).

b) Perdida de peso

La Fig. IX-10 muestra el gráfico de variación de peso de cada una de las variedades ensayadas (valores medios) respecto al nº de ciclos de cristalización de sales por inmersión. *número*

Se aprecia que aquellos materiales que en los primeros ciclos experimentan un mayor incremento de su peso (debido a la introducción de un importante volumen de sales en su seno poroso, son los que a partir de este experimentan las mayores pérdidas de peso. Tales variedades, de elevada porosidad tanto de cantera (Mb-1) como ya alteradas, provenientes del monumento (Ctj-p5 y Ctj-p6) llegan a sufrir pérdidas de más del 20 % una vez completados todos los ciclos de cristalización.

Por el contrario, los materiales de menor porosidad, más compactos (M-1 y M-3) presentan pérdidas de peso inferiores al 15 %.

Hay que señalar que el comportamiento de estos materiales, es decir, su durabilidad, frente a este tipo de fenómenos, es bastante mejor que la de otro tipo de materiales de porosidad media-elevada. Básicamente esto se debe a que la gran mayoría de los poros son de tamaños elevados, correspondientes a las cámaras de los bioclastos que los componen

(ver análisis digital de imágenes, Capítulo VII); esto provoca que la presión de cristalización en los mismos no llegue a ser lo suficientemente elevada como para destruir estas cámaras. Tal y como señala Everett (1962) "la presencia de un gran volumen de macroporos provoca que el crecimiento de una sal, no llegue a rellenarlos completamente", por lo que las presiones de cristalización creadas serán muy pequeñas, no superando el modulo de ruptura de la roca (Punuru et al 1990). De hecho, un análisis de las mismas mediante SEM, pone de manifiesto que las sales que cristalizan en tales poros, no provocan su rotura (Fig. IX-11).

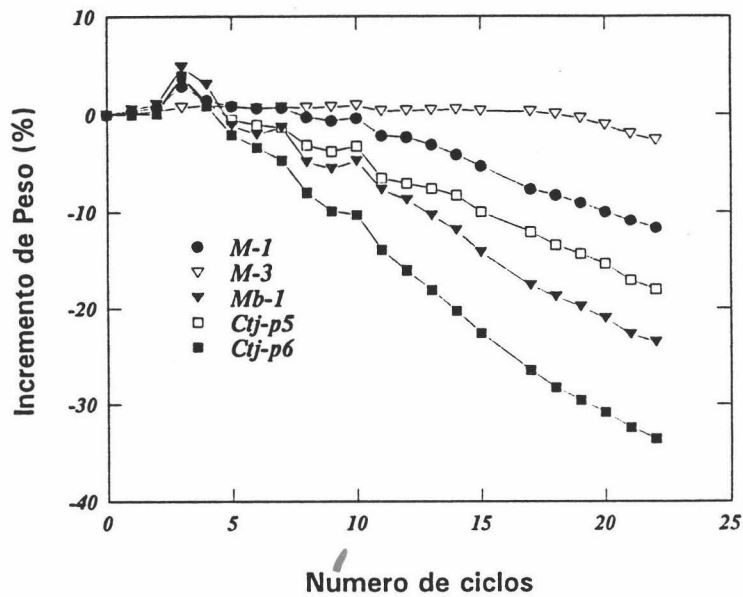


Fig. IX-10. Variación de peso respecto a nº de ciclos de cristalización de sales en calizas biomicríticas.

c) Variaciones en el sistema poroso

La Tabla IX-5 presenta los resultados de porosidad accesible al agua y los obtenidos por porosimetría de inyección de mercurio de cada una de las variedades de caliza biomicrítica sometidas al ensayo de cristalización de sales por inmersión total.

No se aprecian variaciones significativas en los valores de porosidad accesible al agua, de las muestras alteradas mediante este ensayo. Una posible explicación de este hecho es la inexistencia de pérdida de material en el interior de las muestras ensayadas, a lo que se

Ensayos de alteración en laboratorio

suma la no formación de fisuras. Solo las zonas más superficiales de las probetas son las que registran cierto aumento de la porosidad, con la consiguiente pérdida de material y redondeamiento de las caras, pero en definitiva la porosidad total de las mismas permanece prácticamente constante. Podemos por tanto concluir señalando que en este tipo de procesos, fundamentalmente de alteración física, al no existir transporte en solución del material del interior de la roca, no se genera ningún cambio importante en el sistema poroso (salvo en los milímetros superficiales). Esto se ve corroborado por el análisis por porosimetría de inyección de Hg, ya que las muestras empleadas en el mismo corresponden a la zona más superficial de las probetas (primeros 8 mm), por lo que mediante esta técnica sistemáticamente se obtienen valores de porosidad más elevados en las muestras alteradas.

Tabla. IX-5. Porosidad total de cada una de las variedades de caliza biocristalina, antes y después de 22 ciclos de cristalización de sales por inmersión total. Datos en %.

Variedad	n_{H_2O} Inicial	n_{H_2O} 22 Ciclos	n_{Hg} Inicial	n_{Hg} 22 Ciclos
M-1	21.2 19.9 - 23.0	21.8 20.7 - 22.9	15.8	19.5
M-3	11.9 11.8 - 12.0	14.0 12.7 - 15.3	9.9	11.6
Mb-1	29.4 28.4 - 29.9	27.6 27.5 - 27.8	23.9	24.06
Ctj-p5	27.2 26.5 - 28.0	26.7 25.8 - 27.5	25.5	27.0
Ctj-p6	38.8 38.4 - 39.3	38.2 38.0 - 38.4	31.6	34.9

d) Propagación de pulsos ultrasónicos:

Los datos de propagación de ultrasonidos, para las distintas variedades de cantera y para materiales con diferente grado de alteración, del monumento, pueden ser observados en la Fig. IX-12.

- Los litotipos de cantera más compactos presentan valores iniciales de V_0 de 4700 m/s (M-3).
- Las variedades más porosas (Mb-1) presentan valores de 3900 m/s (valores medios).

A medida que se desarrolló el ensayo, se detectaron importantes variaciones de V : Las variedades más compactas presentaron valores de I de 20, mientras que las variedades de cantera más porosas (más abundantes en el edificio) presentaron valores de I mucho más elevados (40).

Los materiales del monumento correspondientes, como ya se ha señalado, a la

variedad menos compacta, presentaron valores iniciales de V. de 4000 m/s. Muestras procedentes de pináculos muy alterados (actualmente sustituidos) presentaron velocidades iniciales de propagación de ultrasonidos de 3500 m/s. En el caso de los primeros los valores de I fueron de 40, en todo similares a la variedad porosa de cantera. Por el contrario, los materiales alterados del monumento alcanzaron valores de I de 60, lo que indica un grado de alterabilidad muy elevado.

Podemos concluir señalando que, al igual que en el caso de los materiales calcareníticos de Granada y las calizas micríticas de Jaén, este tipo de materiales pétreos, a partir de un determinado umbral de alteración, presentan en los siguientes estadios de los ensayos de cristalización, un incremento espectacular en su deterioro. Esto se traduce en un detrimento importante de la V.P.I.U. Como aspecto práctico de este estudio, habría que señalar que una vez conocido este umbral, y determinado el valor de V del material que lo alcanza, es necesario detectar que parte del monumento ha superado el mismo mediante medidas de propagación de ultrasonidos y efectuar una intervención inmediata.

Ultrasonidos - Sales Tipo III - Mercadillo

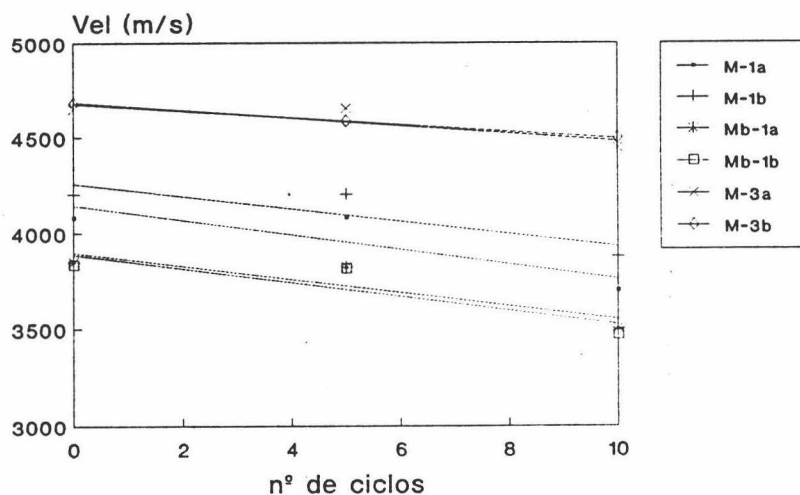


Fig. IX-12. Variación de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos respecto al nº de ciclos de cristalización de sales en calizas biomicríticas.

IX.1.4.2. Cristalización de sales por succión capilar (test B)

IX.1.4.2.1. Calcarenita de Santa Pudía (Catedral de Granada)

Este tipo de ciclos demostró ser mucho más agresivo que los de inmersión total, aunque su duración fue mayor.

a) Macroscópicamente (Lam. IX-5), se observó la cristalización de pequeñas acículas (wiskers) inicialmente en la zona intermedia y superior de las probetas de calcarenita de cristales de Mirabilita, que a medida que progresaba el tiempo, se redisolvían y se desarrollaban cristales prismáticos o agregados globulares en las zonas superiores de las probetas. Las primeras pérdidas de material se observan en este momento.

Una vez completado el primer ciclo, la cristalización observada en el segundo es mucho más rápida y masiva, con abundante pérdida de material. Una vez finalizado este segundo ciclo, al ir a tomar las muestras, éstas se desmoronaron y fracturaron en diversos pedazos. trozos.

b) El análisis por microscopía de polarización de las diferentes zonas de cada uno de los paralelepípedos puso de manifiesto la presencia de grandes oquedades, y aumento de los poros mayores de 20 μm . La observación de los materiales calcareníticos del monumento afectados por procesos de cristalización de sales in situ, permitió estimar que los patrones y efectos de la alteración eran similares a los alcanzados por este experimento.

c) El análisis por porosimetría de inyección de Hg puso de manifiesto que en los diferentes niveles ^{en los} que se produjo cristalización de sales, los cambios en el sistema poroso fueron mínimos. Esto corrobora los resultados expuestos en el apartado de cristalización por inmersión total: al no producirse pérdida de material en el interior del seno poroso, no se provoca un aumento de la porosidad apreciable, pero las presiones de cristalización creadas llegan a superar los valores del módulo de ruptura de la roca ocasionando una gran decohesión intergranular y su posterior destrucción. También hay que señalar que las limitaciones de esta técnica no permiten evaluar adecuadamente el volumen de macroporos (o fracturas) creado.

IX.1.4.2.2. Calizas Micríticas (las Canteras, Catedral de Jaén)

a) Análisis macroscópico

La variedad más compacta, a los 4 ciclos, presentaba pérdidas de material en las aristas de la zona basal. Los daños se concentraron en la zona a la que ascendía la solución

salina por capilaridad (primeros tres centímetros). Se observó la formación de eflorescencias y la rotura de una de las probetas de esta variedad, según un plano que coincidía con una antigua fractura rellena de calcita (secundaria)

Por el contrario, la variedad laminada, -mas deteriorada en el monumento- se fracturó y sufrió pérdidas muy importantes de material (hasta un 50 %) en el 2º ciclo, con destrucción total al 4º ciclo. En esta variedad más laminada, los planos de fractura según los cuales las probetas se iban desintegrando, coincidían con los de laminación original. Hay que destacar que según estos, la solución ascendía hasta la parte superior de las probetas con velocidad muy elevada (caso de situarse estos perpendicularmente a la base de las mismas). En esta misma variedad, en probetas con los planos de laminación paralelos a la base, el grado de alteración alcanzado por este ensayo fue prácticamente similar al de las probetas de la variedad más compacta. Podemos concluir por tanto señalando que la anisotropía textural de estos materiales controla en gran medida su comportamiento frente a este tipo de fenómenos de alteración. Ver Lam. IX-6.

b) Lamina delgada

Variedad compacta: se detecta la aparición de pequeñas fracturas, preferentemente en las zonas más superficiales de las probetas, orientadas según planos paralelos a su superficie. La separación media entre planos de fractura es de unos 50 μm . Del mismo modo, se observa el redondeamiento, por pérdida de material, de las caras externas, con formación de oquedades y picados. Generalmente los planos de facturación son paralelos a la laminación (poco marcada) de este tipo de calizas micríticas.

Variedad laminada: muestra un comportamiento diferente. Se observa una importante facturación según planos paralelos a la laminación original. El grosor de estas fracturas suele ser superior a 100 μm (son visible al ojo humano). Tales fracturas cortan a las venas de calcita secundaria, donde el grado de alteración suele ser menos acusado.

En los milímetros más superficiales se produce un entrecruzamiento de fracturas que provoca la pérdida de bloques completos, dejando la superficie externa de las probetas con contorno muy irregular.

- El grado y tipo de facturación es en términos generales similar tanto en la zona central de las probetas como en las zonas más superficiales, lo que indica que los procesos de cristalización y crecimiento de sales ocurren tanto en el interior del seno poroso (criptoeflorescencias) como en su exterior (eflorescencias).
- Cabe destacar que para obtener un grado de degradación tan elevado, fue necesario realizar más de 16 ciclos de cristalización por inmersión total (en este caso tan solo se llevaron a cabo 2 ciclos de cristalización de sales por succión capilar).

c) Porosimetría de Hg

Los datos obtenidos por medio de esta técnica concuerdan con los obtenidos para muestras alteradas mediante cristalización por inmersión total. La variedad más laminada, LC-2, es la que experimenta una mayor variación en su sistema poroso a medida que progresan

los fenómenos de cristalización de sales por succión capilar. Sin embargo, como ya ha sido señalado, los mayores cambios se producen en la fracción de poros de mayor tamaño (debido a la aparición de numerosas fisuras paralela a los planos de laminación).

IX.1.4.2.3. Dolomías de Jaén

a) Observaciones macroscópicas

Las dos variedades de dolomía de la cantera de la Duquesa ensayadas (Duq-1 y Duq-2) mostraron un comportamiento muy similar frente a este tipo de fenómenos de cristalización de sales:

En los primeros ciclos sufrieron pérdidas de material (fundamentalmente en las aristas, aunque en menor medida también en las caras) debido a fenómenos de decohesión intergranular y arenización. Este tipo de daños se concentró en la zona basal de las probetas (entre 2 y 6 cm de altura). En la zona superior se observó un ligero redondeamiento de las aristas una vez completado el segundo ciclo.

Sin embargo, las probetas de material dolomítico procedente del monumento (columna) mostraron un mayor grado de alterabilidad (como era de esperar ya que se encontraban parcialmente degradadas). Sufrieron pérdidas de material importantes a lo largo de toda su longitud, concentrándose la mayor parte de los daños en la zona superior, donde se produjo un gran desarrollo de fracturas e importante arenización.

En este tipo de materiales (dolomías) este ensayo resultó ser menos agresivo que el de cristalización por inmersión total, a diferencia de lo ocurrido en el resto de los materiales estudiados.

b) Lámina delgada

En todas las probetas ensayadas, se aprecia la formación de un importante volumen de poros de tamaños superiores al milímetro. En zonas superficiales de las probetas alteradas (primeros 10 mm), se llega a observar la aparición de poros de > 3 mm de diámetro. Hay que señalar que el tamaño de poro máximo en este litotipo, inalterado, prácticamente nunca supera 1 mm de diámetro. Además, la formación de tales poros se debe a la pérdida de gran número de cristales de dolomita por fenómenos de desagregación granular, y a la interconexión de poros de menor tamaño, que producen fisuras, generalmente paralelas a la superficie externa de las probetas (lo que provoca fenómenos de descamación superficial muy acusados, y similares a los observados, a mayor escala, en el edificio).

c) Sistema poroso

Los cambios en el sistema poroso de estos materiales, fundamentalmente se deben a los fenómenos anteriormente comentados: formación de macroporos y fisuras paralelas a la superficie debido a fenómenos de disgregación granular. El análisis mediante porosimetría de inyección de Hg, demostró que los cambios producidos en tan sólo 2 ciclos de cristalización de sales por succión capilar eran similares los detectados en probetas sometidas a 15 ciclos de cristalización por inmersión total. Tan sólo se detectaron pequeñas variaciones en la proporción de microporos (ligero aumento), aunque esta técnica no pone de manifiesto los cambios ocurridos en la fracción de poros de tamaños superiores a 50 μm .

IX.1.4.2.4. Caliza Biomicrítica (El Mercadillo, Catedral de Jaén)

a) Observaciones macroscópicas:

Pérdida por arenización en la zona intermedia, en todas las variedades utilizadas. La degradación fue más acusada en el nivel al que ascendía el dedo capilar (capillary fringe), con máxima formación de eflorescencias y criptoeflorescencias. Destrucción de las variedades más porosas por fracturas y pérdida masiva de material. (Lam. IX-8)

Los mayores daños se observaron en la zona intermedia-superior de las probetas (coincidiendo con la mayor altura a la que llegó el frente capilar), en esta se produjo un mayor desarrollo de eflorescencias y subeflorescencias (criptoeflorescencias). Generalmente, en los casos en los que se produjo la rotura de las probetas (variedad más porosa y materiales del monumento), se observó una masiva cristalización de mirabilita en el seno poroso del material. Una posible explicación de este hecho sería la siguiente: en las zonas inferiores, el continuo aporte de solución, provocaría la disolución de los cristales de mirabilita precipitados en el seno poroso, tan sólo permitiéndose el crecimiento de eflorescencias en el exterior de la probeta (zona de máxima evaporación, con continua sobresaturación). Sin embargo en la zona superior del frente capilar, el grado de evaporación al ser muy elevado provocaría la sobresaturación de la solución, tanto en las paredes de la probeta como en el interior de esta, lo que produciría una cristalización masiva de mirabilita, tanto en forma de eflorescencias (exterior) como en forma de criptoeflorescencias (en el seno poroso). Estas últimas serían las responsables de la disgregación granular y facturación observada, debido a la presión de cristalización de este tipo de sal.

Por lo que respecta a las probetas de la variedad más compacta, su comportamiento fue mucho más adecuado, no se llegó a producir la rotura de ninguna de ellas ya que tan sólo los daños observados se limitaron a una cierta arenización o redondeamiento de las caras y aristas de las mismas, una vez completado el segundo ciclo.

b) Lámina delgada-Variaciones del sistema poroso

Variedad compacta: no se aprecia ningún tipo de alteración en la zona interna de las probetas. Sin embargo, en la zona superficial aparece un redondeamiento de las caras, con facturación de las cámaras de los bioclastos que componen de forma mayoritaria esta variedad.

→ Se ha detectado asimismo, la existencia de pequeñas fisuras (grosor $\approx 30 \mu\text{m}$) en zonas cercanas a la superficie. Este tipo de fisuras suele presentar una forma curva (posiblemente indicaría el límite del frente capilar).

Variedad porosa: en esta variedad el grado de facturación de las cámaras de los bioclastos es extremadamente acusado (especialmente en el caso de las globigerinas situadas mas cerca de la superficie externa de las probetas). En algunos puntos se observa la presencia de grandes poros (diámetro $\approx 1 \text{ mm}$) aunque por lo general suelen ser de menor tamaño (diámetro $\approx 250 \mu\text{m}$), sin duda generados por la cristalización de mirabilita. Es interesante señalar que en los centímetros superiores de las probetas se produce una extensa facturación (grosor medio $\approx 250 \mu\text{m}$) con forma curva, atravesándola de lado a lado. Por encima de estas fracturas no se produce prácticamente ningún daño en el material. Sin embargo, por debajo de las mismas, la rotura de las cámaras de los bioclastos y la pérdida de material (redondeamiento de las caras) es espectacular (foto). Este tipo de fracturas se sitúan en el límite al que ascendió por capilaridad la solución salina.

Los cambios producidos en el sistema poroso, al restringirse a la aparición de grandes poros (macroporos con diámetro superior a $50 \mu\text{m}$), impidieron que estos fuesen apreciados mediante análisis por porosimetría de inyección de Hg.

IX.2. Alteración en atmósferas contaminadas

IX.2.1. Introducción

De forma habitual, se encuentran en la superficie de distintos monumentos alterados fundamentalmente debido a la formación de costras de yeso, especialmente en aquellos emplazados en centros urbanos, multitud de partículas de contaminación atmosférica (cenizas volantes, hollín, partículas carbonosas y metálicas) y polvo, compuesto por una mezcla de las anteriores y otro tipo de minerales tales como: arcillas, cuarzo, óxidos de Fe y carbonatos.

Existen diversos trabajos que relacionan el depósito de estas partículas, provenientes principalmente de la combustión de derivados del petróleo, con la alteración por sulfatación de materiales pétreos ornamentales (especialmente de composición carbonatada; mármoles, calizas y dolomias). Novakov et al., (1974) establecieron la relación existente entre procesos de sulfatación a partir de SO₂ atmosférico y la presencia de partículas carbonáceas. Este proceso, según datos experimentales de Urone et al. (1968) ve acelerado en presencia de diferentes metales de transición (Fe, V, Cr, Ni, Pb, etc) los cuales catalizan las reacciones de oxidación e hidrólisis del SO₂ para formar ácido sulfúrico, responsable por un lado de la llamada "lluvia ácida" y, por otro lado, de la sulfatación de una roca ornamental. Posteriormente Del Monte et al. (1981), pusieron de manifiesto la presencia sistemática de esférulas carbonáceas, en costras de alteración (de yeso) formadas sobre materiales calcáreos en edificios históricos. Cheng et al. (1987) demostraron experimentalmente, la acción catalítica de esférulas de contaminación de composición metálica, en la oxidación del SO₂ y la función desarrollada por partículas carbonáceas, como soporte de las reacciones de nucleación de yeso, sobre superficies de mármol. Pye and Schiavon (1989) mediante análisis de isótopos de S, demostraron que el S existente en costras de yeso formadas en edificios históricos, siempre provenía de una fuente atmosférica (contaminación).

En este sentido diversos trabajos recientes, subrayan el papel jugado en la formación de costras negras (compuestas mayoritariamente por yeso) o "black skab" (Fassina, 1978) también llamadas "black areas" (Camuffo et al., 1982), por el depósito de materia particulada, producto de una alta contaminación urbana (e.g. Fassina, 1988; Leysen et al., 1987; Gauri & Holdren 1981, Camuffo et al., 1982; Del Monte et al., 1984). Una extensa revisión de este tema puede encontrarse en Lipfert (1989) y Ross et al., (1989).

Otros (p.ej. Jaynes & Cooke, 1987; Braum & Wilson, 1970), no consideran este tipo de papel de la materia particulada, pero subrayan el papel del SO₂ atmosférico en la alteración de materiales calcáreos de uso ornamental. Finalmente, Skoulikidis & Charalambous (1981) propusieron una teoría según la cual el ataque por sulfatación, se producía mediante oxidación del SO₂ de contaminación al producirse una especie de "célula galvánica" entre la atmósfera y la superficie de la piedra.

En este trabajo se aportan nuevos datos sobre la acción de la materia particulada en la sulfatación de rocas calcáreas, extensivamente utilizadas en la construcción de edificios históricos en toda la cuenca del mediterráneo y muy especialmente en el sur de España. Desde su construcción, y de forma acelerada en las últimas décadas, se han desarrollado tanto sobre los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada, como sobre los distintos tipos de material calcáreo (calizas micríticas, dolomías y calizas biomicríticas) de la Catedral de Jaén), numerosas costras negras, en las que sistemáticamente aparece yeso y distintos tipos de materia particulada. Asimismo se pone de relieve la importancia que presenta la deposición de polvo, fundamentalmente arcilloso, junto con partículas de composición C y Fe, (con trazas de Pb, Cr, Ni), en la reacción de fijación del SO₂ de contaminación (tal y como fue postulado por Viles, 1990). Por otro lado, se demuestra experimentalmente la distinta actividad catalítica que presentan las diversas partículas de contaminación, emitidas tanto por la combustión de gasolina por motores de vehículos, como por la combustión de aceite pesado - diesel- (de vehículos y calefacciones), en el ataque por sulfatación a partir del SO₂ atmosférico. La materia particulada, procedente de ambos tipos de combustibles, se encuentran en todas las costras de alteración analizadas. La notable diferencia de composición de las emisiones de partículas de los motores diesel (Griest et al., 1986; Lu and Hifes, 1981) respecto a los de gasolina (Cheng et al., 1987; Fisher et al., 1976), influye notablemente en su poder catalítico y de fijación del SO₂ contaminante.

Se han estudiado las costras negras y los productos depositados en etapas iniciales de alteración sobre materiales biocalcareníicos usados en la construcción de la Catedral de Granada (Sur de España) y en los distintos tipos de material calcáreo utilizados en la construcción de la catedral de Jaén (ver Capítulo V: Mineralogía y Petrografía). Ambos edificios se encuentran en zonas donde el grado de contaminación ambiental es bastante reducido (no existe ningún tipo de industria altamente contaminante en los alrededores de ambas ciudades), por lo que los únicos aportes de contaminantes proceden del tráfico rodado y de manera más reducida del uso estacional de calefacciones.

Así mismo, se ha analizado el polvo depositado en molduras, bajo cornisas y otras zonas exentas de los edificios, en las que todavía no se han desarrollado costras negras (grey áreas, según Camuffo et al., 1982). Esta capa de polvo, que en algunas zonas muy protegidas alcanza un espesor de varios centímetros, se considera el precursor de la formación de las costras, ya que por su composición, fundamentalmente arcillosa con gran acumulo de materia particulada, es un material extraordinariamente reactivo, y con gran poder de fijación del SO₂ atmosférico como CaSO₄·2H₂O, lo que se ve confirmado mediante simulación en laboratorio.

IX.2.2. Materiales y métodos

Se tomaron numerosas muestras (más de 30), de los productos de alteración (costras negras, incipientes y desarrolladas) y depósitos de polvo, provenientes de diferente orientación y altura de la Catedral de Granada y Catedral de Jaén. Estos materiales, dadas sus características de porosidad, distribución de tamaño de poro y grado de cementación, así

1., como por su composición mayoritariamente carbonatada (ver Cap. VI), son muy poco resistentes a los procesos de alteración debidos a la generación de yeso que tienen lugar en el edificio (Sebastian et al/ 1991; Rodriguez Navarro & Sebastian, 1991), fenómenos que provocan la pérdida masiva de relieves.

Las costras negras y el polvo acumulado en las zonas más protegidas de estos monumentos, fueron analizadas química, mineralógica y petrográficamente mediante ICP, DRX, microscopía de polarización y SEM con EDX. Una vez caracterizados los productos de alteración, se determinó experimentalmente la importancia del papel jugado en la sulfatación de cada variedad litológica, por cada uno de los componentes, tanto del polvo acumulado, como de la materia particulada existente.

IX.2.3. Experimental

b Bloques de biocalcarenita sin alterar (de Granada), calizas micríticas de Jaén, Dolomías y calizas biomicrocíticas (también de Jaén), procedentes de las canteras históricas que abastecieron los complejos monumentales de Granada y Jaén, se analizaron mediante DRX, MP, SEM-EDX, e ICP, previamente a su ataque por SO₂ en una cámara con T° y H.R. controladas. Con el fin de acortar el proceso de ataque, se les suministro un aporte de SO₂ de 100 ppm. (cantidad 10 veces mayor a la de una atmósfera muy contaminada, según Dragovich, 1991).

Las restantes condiciones experimentales, que se resumen en la Fig. IX-13, fueron las siguientes:

Ensayo A): bloques de material calcáreo de cada litotipo inalterado (blanco).

Ensayo B): id. id. id. cubierto con una película de polvo recogido de la superficie de la piedra del monumento.

Ensayo C): id. id. id. cubierto por una película de residuos sólidos emitidos por un motor de automóvil que utilizaba gasolina con Pb, como fuer.

Ensayo D): id. id. id. cubierto con una película de residuos sólidos emitidos por un motor diesel (gas oil).

Para acelerar el proceso de ataque del SO₂ a las superficies pétreas y para reproducir las condiciones naturales existentes en ambos edificios, todas las probetas fueron humedecidas. Esto, tal y como señalan Johnson et al. (1990), eceleraría el ataque por sulfatación en condiciones de deposición seca ("dry deposition") de SO₂ (ver también Chameides, 1987; Garland, 1978).

En todos los casos el polvo y materia particulada depositados, se analizaron mediante XRD, ICP y SEM-EDX a fin de determinar su composición mineralógica y tipo de materia particulada que contenían.

Este tipo de ensayo de simulación de la alteración en atmósferas contaminadas, a diferencia de los clásicamente empleados (por ej. Norma DIN 50018, RILEM/PEM25-1980; etc) reproduce fielmente las condiciones observadas en ambos monumentos, sin limitarse tan solo a comprobar que ante la presencia de una cierta cantidad de SO_2 al cabo de un tiempo (generalmente prolongado) acaba por formarse SO_3 en la superficie de un material calcáreo (Rossi-Manaressi, 1981; Alonso, 1986), pero sin saber exactamente qué es lo que controla la tasa de fijación de este, y como es en realidad este proceso.

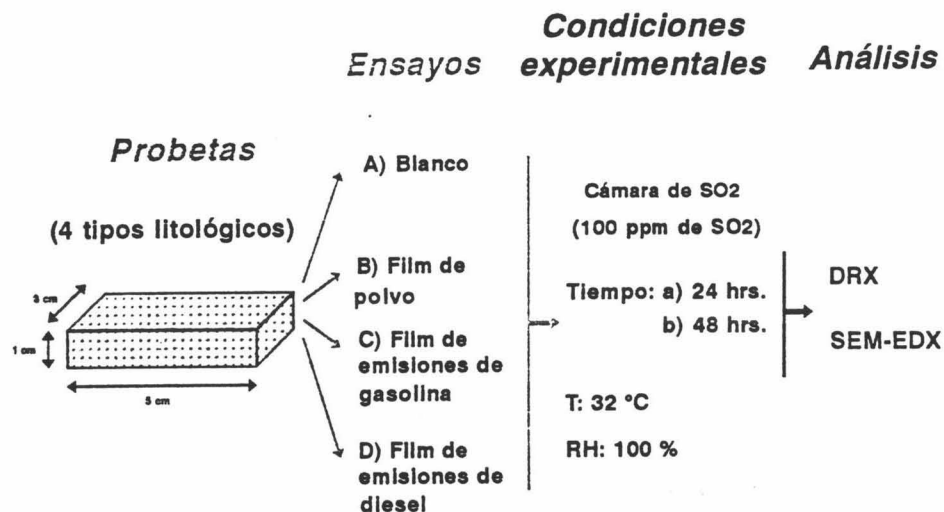


Fig. IX-13. Representación esquemática de los ensayos de alteración por SO_2 realizados y protocolo experimental.

Los resultados de este tipo de ensayos son comparables a los obtenidos mediante ataque por soluciones diluidas de SO_3H_2 (Snethlage, 1981; Cheng et al., 1987). Sin embargo, en ambos casos tan sólo se demuestra que la formación de yeso en un material calcáreo es un proceso de alteración muy agresivo, ya que se produce a expensas de la disolución del material carbonatado del soporte lapídeo (creando un nuevo volumen poroso y ocasionando una importante decohesión intergranular). Además, el proceso de crecimiento del yeso provoca grandes presiones de cristalización, que ocasionan una elevada degradación del material pétreo, especialmente si este se produce en su seno poroso. Por otra parte, la gran solubilidad del yeso frente a la calcita (100 veces mayor) da lugar a un fácil lixiviado del mismo, lo que conlleva que el proceso de ataque y formación del mismo se repita de forma indefinida a expensas del material carbonático del soporte pétreo.

La cámara utilizada para el ensayo, de dimensiones normalizadas, presenta un volumen de 300 litros, con sistema de regulación de la temperatura. Tiene la posibilidad de introducir agua destilada en su base de forma que se puede obtener una atmósfera saturada en vapor de agua. El SO₂ fue administrado en un volumen de 50 cc, por lo que la concentración al comienzo del experimento fue de 100 ppm. Se realizaron dos ciclos diferentes: uno con duración de 24 horas y el segundo de 48 horas.

IX.2.4. Resultados

Materiales del monumento

M P / Los resultados de este tipo de análisis ya fueron presentados en el Capítulo V (mineralogía y petrografía) y Capítulo VI (análisis químico). Sin embargo por mor de la claridad y comprensión de este apartado, de forma resumida se presentan los principales resultados de dicho análisis:

a) Estudio óptico:

En muestras de rocas con estadios de alteración incipiente, se observó sistemáticamente una pequeña franja superficial, de pequeñas acículas de yeso, rodeadas de minerales de la arcilla y oxalato de Ca. Estas fases aparecían inmersas en una matriz oscura, compuesta de materia particulada muy porosa (soot), junto con esférulas de contorno muy definido (de composición metálica, según datos deducidos por SEM-EDX).

Las muestras de costra negra bien desarrollada presentaban, en las zonas más internas en contacto con el soporte pétreo, cristales de yeso varias decenas de micras (hasta 200 μm), de hábito acicular. Como en el caso de las muestras anteriores se observaron diferentes tipos de partículas contaminantes, englobadas en una matriz de cristales de calcita y yeso microcristalino (Lam. V-5 a V-7 y Lam. V-12 a V-15)

b) Difracción de rayos-X

En el primer tipo de muestras, los datos de DRX pusieron de manifiesto la presencia de calcita como fase mayoritaria junto con minerales de la arcilla, cuarzo y pequeñas cantidades de yeso. En las costras negras más desarrolladas, aparece yeso (como fase mayoritaria) junto con calcita, cuarzo, minerales de la arcilla y oxalatos (Weddellita). En el caso de las calizas micríticas y dolomías de Jaén, se detecta la presencia de dolomita (neoformada) en pequeñas proporciones.

El análisis del polvo acumulado, permitió deducir la existencia de pequeñas proporciones de yeso, junto con cuarzo y minerales de la arcilla, siendo estos últimos las fases más abundantes. Aparecen, en proporciones muy escasas, weddellita, feldespatos y óxidos de Fe.

EL *Ensayos de alteración en laboratorio*

Un análisis detallado de la fracción < de 2 μm , *muestra* arroja una composición de illita, junto con esmectitas, clorita, caolinita y paragonita, en el caso de los materiales calcareníticos de la Catedral de Granada y de illita y esmectitas en los de la Catedral de Jaén. 19

c) ICP:

El análisis químico, tanto de los productos de alteración (costras negras), como del polvo acumulado, puso de manifiesto importantes variaciones en el contenido de elementos metálicos respecto al material pétreo inalterado procedente de cantera.

→ Las Tablas IX-6, IX-7 y IX-8 muestra los resultados del análisis por ICP de las costras de yeso de la Catedral de Granada, de Jaén y del residuo sólido emitido por motores de gasolina y diesel respectivamente.

Escribana
Tabla IX-6. Concentración de elementos metálicos (en ppm) de calcarenitas alteradas de la Catedral de Granada y de las canteras históricas (Escr).

Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Fe
Escr-1	13	13	2	10	12.7	15.5	4	629
Escr-9	14	15	2	9	4.2	15.8	4	489
Ctgr-6	22	15	2	32	7.4	24.4	4	1713
Ctgr-15	14	13	2	10	9.6	18.6	26	1258
Ctgr-20	18	17	2	10	7.3	30.8	18	1538
Ctgr-21	17	18	2	11	10.5	40.8	29	1608
Ctgr-35	22	22	4	10	27.7	70.0	130	2308
Pp-9	14	15	3	6	12.2	54.8	37	1503

mucha muestra
Tabla IX-7. Concentración de elementos metálicos (en ppm) de materiales calcáreos alterados por formación de costras de yeso de la Catedral de Jaén (Ctj-), y canteras históricas (Lc-, Duq-, Mb-)

Litotipo	Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Fe
Calizas Micríticas	Lc-1	19	15	1	5	5,8	13,0	2	1398
	Ctj-37	20	13	2	5	11,7	27,6	23	1049
	Ctj-38	11	8	1	4	5,1	10,3	11	804
	Ctj-50	16	8	2	4	10,6	28,8	21	804
Dolomías	Duq-7	10	7	1	3	3,5	3,6	2	629
	Ctj-9	12	6	1	4	17,1	18,2	17	979
	Ctj-44	14	12	2	5	11,9	30,3	59	1503
	Ctj-63	18	9	1	5	13,1	112,0	58	489
Calizas Biomicríticas	Mb-1	14	9	2	7	7,0	9,4	4	1119
	Ctj-24	11	9	3	6	10,0	23,7	235	1363
	Ctj-26	12	10	3	6	11,9	25,7	35	1818
	Ctj-62	32	25	4	10	14,2	24,0	27	4196

↓ ↓
*quitar decimales?
redondear!*

Ensayos de alteración en laboratorio

Tabla IX-8. Concentración de elementos metálicos de las emisiones sólidas fruto de la combustión de gasolina y diesel (en ppm).

Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Fe
Gasolina	94	527	2	285	62.3	717.5	85450	24360
Diesel	58	419	6	128	1581.0	3128.0	301	68530

Los cambios más notables, si comparamos con los materiales inalterados son:

- 1.- Aumento en las proporciones de elementos calcófilos: Pb, V, Cr, y Cu, en las costras negras.
- 2.- presencia de Fe, K, Zn y Mn en elevadas concentraciones, además de los elementos calcófilos ya mencionados, en el polvo acumulado.
- 3.- Pb y Fe aparecen en concentraciones espectaculares en las emisiones de motores de gasolina y diesel respectivamente.

Estos datos permiten plantear, como fuentes del enriquecimiento espectacular de estos elementos en los productos de alteración del edificio, las emisiones motores de vehículos, tanto de gasolina como diesel.

d) SEM -EDX:

Presencia en todas las costras y superficies de alteración, así como en el polvo acumulado en la superficie del edificio, además de las fases minerales ya identificadas por DRX y MP, de:

(i) partículas carbonosas de dimensiones que oscilan entre 0.5 y 20 μm de diámetro, con morfología irregular (generalmente subesféricas), y muy porosas, en gran parte pseudomorfizadas a yeso. Análisis detallados de las mismas fueron realizados por Griest et al., (1980) encontrando que poseían una gran diversidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos junto con grafito como fase cristalina (Yu & Hifes, 1981)

(ii) Asociadas a las partículas anteriormente descritas, se identifican partículas esféricas metálicas, de superficie lisa. De acuerdo con su composición química se distinguieron tres tipos: a) Fe (similar a las descritas por Ramsden and Shibaoka, 1987); b) Al and Si; c) Fe, Pb, Cr-Ni y Cu

(iii) Partículas de forma muy irregular, de composición metálica muy variable (Fe, Ba, Cu y Pb).

Junto a estas partículas, en todas las costras, cualquiera que sea su desarrollo, aparecen sistemáticamente cristales de yeso de hábito variable -acicular, planar o masivo-, (Fig. 3a). Así mismo se observan romboedros de calcita, euhédricos, junto con minerales de

la arcilla

y cuarzo. Es de destacar la presencia de abundante materia orgánica (polen, raíces, hifas y micelios de hongos, bacterias, etc., que pueden desempeñar un papel importante en la sulfatación de una roca, según Franke and Mülle (1991).

En costras desarrolladas sobre dolomías y calizas micríticas de la catedral de Jaén, además, aparecen rombohedros de dolomita de tamaños $< 20 \mu\text{m}$, bien cristalizados, neoformados in situ.

Alteración experimental

a) Partículas de contaminación emitidas por motores de explosión:

El análisis por DRX, del ^{las partículas} ~~particulado~~ ^{as} $< 100 \mu\text{m}$, tomado de las emisiones de diferentes motores de combustión de vehículos, proporcionó los siguientes resultados: Los motores diesel presentan unas emisiones compuestas casi en el 90 %, por materia particulada carbonácea (soot), detectándose sólo las líneas del grafito y óxidos de hierro. Por el contrario los motores de gasolina, presentan unas emisiones en las que la componente carbonosa está en menor proporción, apareciendo además óxidos de Al, y Fe (hematites), junto con sulfuros de Fe (pirrotina).

El análisis por SEM con microanálisis EDX, puso de manifiesto:

1.- Emisiones de gasolina: Presencia masiva de cenizas volantes (C) de tamaño inferior a las $5 \mu\text{m}$ y partículas metálicas de Pb, con proporciones importantes de Br. En casos puntuales el Pb se asocia a Fe, Si y Al.

2.- Emisiones de diesel: Aparecen escasas esférulas de Pb con Ca y Fe, así como un importante volumen de partículas bien desarrolladas de Fe y S. Las partículas esféricas más grandes ($20 \mu\text{m}$ de diámetro) y más abundantes se componen exclusivamente de Fe. También se observaron silicatos Al y cuarzo. El resto es soot (carbón).

Los datos del análisis por ICP también confirman la presencia de un importante acúmulo de elementos calcófilos en las emisiones de motores de vehículos (Tabla IX-6). Además, el Fe se concentra principalmente en las emisiones de un motor diesel y el Pb es el principal elemento metálico encontrado en las emisiones de gasolina. Este tipo de materia particulada fue utilizado para el experimento antes descrito.

b) Materiales experimentalmente alterados en cámara de SO_2 :

Análisis por DRX

El análisis por XRD de la superficie de las probetas sobre las que se depositaron las emisiones de motores de gasolina, diesel y el polvo tomado de distintas zonas del edificio,

después de someterlos a un ataque en la cámara de SO₂ proporcionó escasos datos resolutivos:

Blanco (en todos los litotipos): no existen evidencias de la formación de yeso. Polvo: incremento de la altura de una de las reflexiones principales del yeso (pero no muy clara), en todos los litotipos usados en el experimento. Emisiones de gasolina: sin cambios apreciables, excepto un ligero incremento en la altura los picos del yeso que aparecen a 2.88 y 4.28 Å (aunque un aumento en el fondo no puede ser descartado). Partículas de emisiones de motores Diesel: se detectan indicios de yeso. En el caso de los materiales dolomíticos, se detecta la presencia en cantidades muy bajas de Epsomita. e

SEM con EDX

b-1.- Blanco: No se detecta yeso en la superficie.

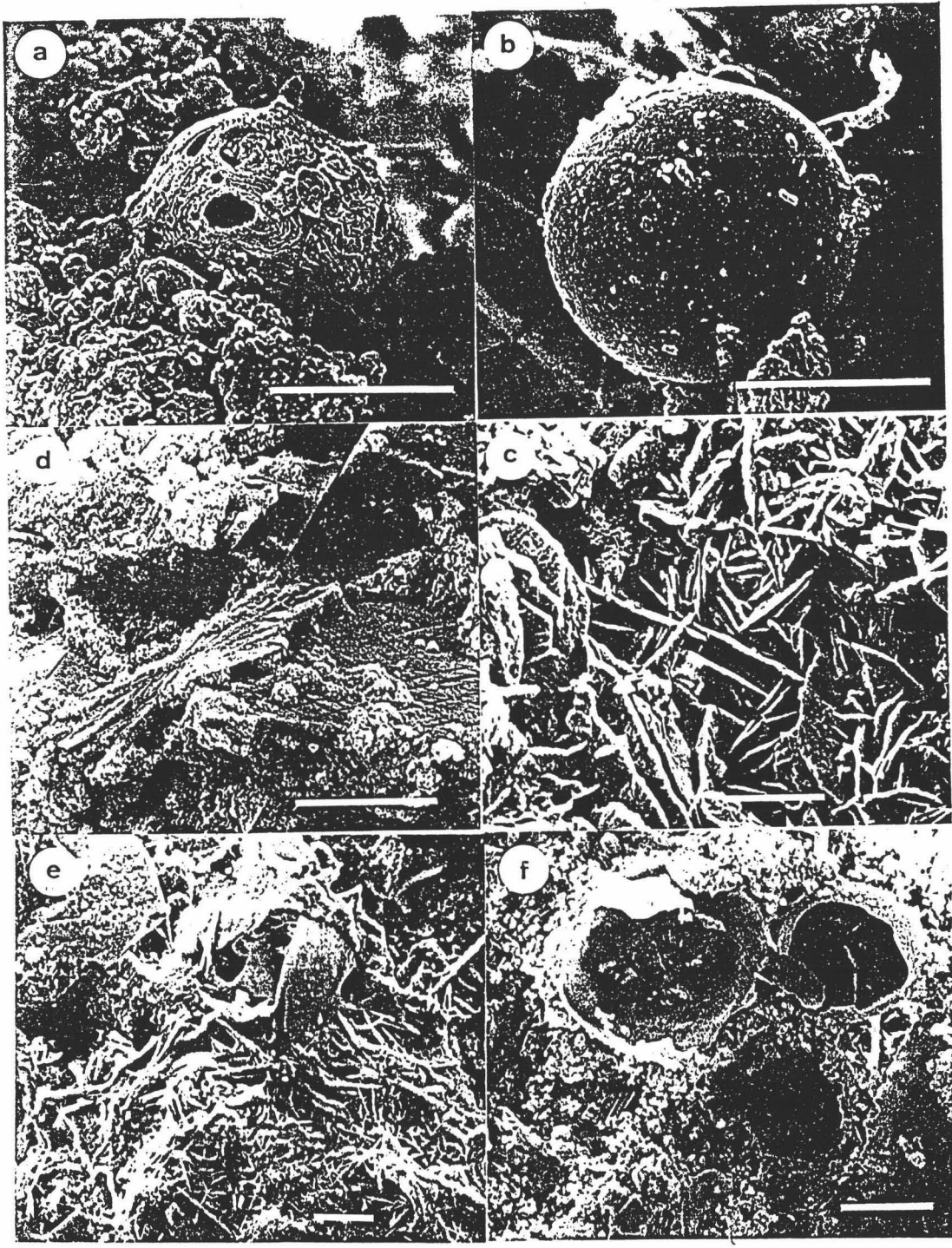
b-2.- Probetas cubiertas por polvo tomado del edificio: Es de destacar la presencia (dada la elevada HR de la cámara de SO₂ y la Tª del experimento) de un crecimiento masivo de hongos. Bajo este tapiz orgánico, se desarrollan pequeños cristales de yeso. En general, el yeso está en cantidades superiores a las de partida (del polvo tomado inicialmente en el monumento), y aparece íntimamente asociado a partículas metálicas principalmente de Fe.

b-3.- Probetas cubiertas por ^{una película} un film de partículas emitidas por motores de gasolina: Aparece en la superficie de las calcarenitas de Granada y de las calizas biomicríticas de Jaén, en contacto con el polvo de gasolina, un crecimiento incipiente de cristales de yeso, con aspecto masivo en agregados globulares (yeso framboidal, según Feedema & Meierding, 1987); son muy similares a los observados en el polvo inicialmente recogido en el monumento (cristales muy pequeños, y poco desarrollados, de tamaños entre 2 y 3 µm). En el caso de los materiales calizo micríticos y dolomias de Jaén, tan sólo en zonas puntuales se detecta el crecimiento incipiente de yeso. Su tasa de formación es mucho menor que en los materiales de mayor porosidad y superficie más rugosa antes descritos. Lám. IX-5

b-4.- Probetas cubiertas por ^{una película} un film de partículas solidas de emisiones de un motor diesel: Se aprecia una masiva formación de cristales de yeso en toda la superficie de las muestras en contacto con el film. Después de 24 hrs del inicio del experimento, aparecen agregados palmeados de yeso (Lam. IX-5), rodeados de partículas de carbón y metálicas, creciendo sobre la superficie de cristales de calcita atacados (con "step" de disolución). En otras zonas se observa la aparición de intercrecimientos laminares de yeso, principalmente en bordes y zonas de disolución preferencial de calcita.

Después de 48 hrs. existe un entramado de acículas de yeso con tamaños que varían entre 20 y 100 µm. Asociadas al yeso aparecen sistemáticamente esférulas de composición metálica (Fe) y partículas de C (siempre en contacto con la calcita del soporte calcáreo y el yeso neoformado). Otras partículas asociadas al crecimiento de yeso presentan composiciones ricas en Fe, Ni y Cr. Además, algunas esferas huecas metálicas (de Fe), desarrollan cristales de yeso en su interior, tal y como se aprecia en la Lám. IX-5.

El crecimiento de yeso más espectacular se observa en la superficie de las probetas de calacarenita de Granada y sobre las calizas biomicríticas de Jaén. En las calizas micríticas,



este es bastante menos acusado. Un caso intermedio es el de las dolomias de Jaén (en estas no se detectó mediante esta técnica la presencia de cristales de epsomita).

IX.2.5. Discusión *

a) Observaciones en los materiales de alteración en el monumento

Los análisis por DRX y microscopía de polarización^{*} ponen en evidencia la clara relación existente entre los productos de alteración del edificio estudiado, que fundamentalmente son sulfatos de Ca (yeso), con la presencia de partículas atmosféricas de composición y morfología variable.

El análisis químico de las costras negras y polvo acumulado en las superficies de los materiales calcáreos que constituyen ambos edificios, pone de manifiesto la existencia en cantidades anómalamente elevadas (si se compara con una calcarenita inalterada) de elementos tales como Fe, Pb, Cr, Ni y Co. Los análisis con SEM-EDX, permiten deducir que estos aumentos anómalos en sus concentraciones son debidos a la masiva presencia de partículas de superficie lisa y demás partículas metálicas de contaminación atmosférica, que se encuentran tanto en las costras como en el polvo. Esto es especialmente espectacular en el caso del Fe y Pb.

En las costras se apreciaTM además de las partículas antes mencionadas, otras de morfología y composición diferente: carbonaceas. Ambos tipos de partículas aparecen asociadas a yeso, oxalatos y minerales de la arcilla (cuya composición coincide con la de los suelos de la zona estudiada). Este hecho permite descartar un aporte tanto de polvo como de particulado atmosférico desde zonas industrializadas lejanas. Estas mismas fases se encuentran en el polvo acumulado en el edificio, lo cual permite establecer la importancia de este polvo, como precursor de una costra negra (estadio inicial). Las únicas variaciones que se observaron entre la mineralogía del polvo y las costras eran de textura, morfología y proporción en que el yeso aparece en las ultimas. → ¿jóvenes? ¿orden?

Dada la presencia sistemática de materia particulada en las costras y polvo de los edificios, se planteó como hipótesis experimental, la relación que existiría entre esta materia y la formación de yeso en los materiales calcáreos de ambos edificios. Por ello se analizó la materia particulada emitida por motores de vehículos tanto de gasolina como diesel. Este tipo de emisiones son las únicas fuentes de contaminación existentes en estas dos ciudades, si exceptuamos las emisiones esporádicas de calefacciones urbanas de fuel-oil.

Los datos de SEM-EDX, ICP y XRD, pusieron de manifiesto la clara correspondencia tanto morfológica como composicional entre las emisiones de motores de vehículos y la materia particulada de los productos de alteración del edificio. Esto confirma que el origen de este tipo de partículas sólidas se debe a la combustión de derivados del petróleo por motores (mayoritariamente de vehículos).

Una vez comprobado este primer punto, fue posible diseñar y desarrollar el experimento antes descrito. A continuación se discutirán los resultados más notables del mismo:

b) Resultados experimentales

Los resultados experimentales confirmaron la hipótesis antes planteada: Existe una clara relación entre la presencia de partículas de contaminación atmosférica tanto metálicas como carbonosas y la formación de yeso sobre un material calcáreo. Las razones que conducen a esta afirmación son las siguientes:

(i) no llega a formarse yeso en las probetas de material utilizado como blanco, sometida a una atmósfera de SO_2 con elevada humedad relativa. Esto permite descartar la formación de yeso, por "wet deposition" y oxidación en fase homogénea del SO_2 (Hales, 1977). Del mismo modo se descarta la formación de sulfatos, por oxidación en fase heterogénea, en fase líquida (en gotas de lluvia/agua) en presencia de O_2 (Barrie and Georgii, 1976; Beilke et al., 1975; Jacob et al., 1983; Chandler et al., 1988). Esto concuerda con los datos existentes en esta localidad, donde los fenómenos de lluvia ácida, son prácticamente inexistentes.

(ii) la oxidación de SO_2 en fase heterogénea en presencia de catalizadores metálicos (Urone et al., 1968; Penketh et al., 1978), en superficies sólidas (Chang, 1978), se ve confirmada por la presencia de yeso tanto en la superficie de los bloques de calcarenita, tanto en los que se depositó un film de polvo del monumento, como en los que se depositó materia particulada de emisiones de motores de gasolina y partículas de emisiones de motores diesel. Hay que señalar que en este caso la deposición seca ("dry deposition") de SO_2 es la causa principal de la fijación del SO_2 de contaminación atmosférica. Además, es sabido (i.e. Bricker, 1993; Sehmel, 1980; Garland, 1978; and Chameides, 1981) que este es el proceso más común de retirada de SO_2 de la atmósfera siendo fijado este en la superficie terrestre (por ej. en plantas tal y como señalan Fowbo and Vaswosh, 1974) y esto es especialmente importante en la alteración de materiales pétreos utilizados en la construcción de monumentos, como ha sido señalado en múltiples ocasiones (Viles, 1990; Johnson, 1990; Lipfert, 1989; Camuffo et al., 1982; Leysen et al., 1987).

Las diferencias en la tasa de formación de yeso, notable en el caso de los materiales calcáreos a los que se adicionó material pulverulento del edificio y espectacular en la calcarenita con emisiones de un motor diesel, siendo incipiente en el caso de la gasolina, se deberían básicamente a las variaciones en la composición de la materia particulada depositada en cada uno de los ensayos.

Así pues, la formación de yeso por interacción del SO_2 con la superficie de la calcarenita, está fuertemente influenciada por la presencia de partículas carbonáceas (Novakov et al., 1978; Cheng et al., 1987; Del Monte et al., 1981) junto con partículas de Fe y Fe-S, constituyentes principales de las emisiones de un motor diesel. Estos datos estarían de acuerdo con las experiencias de Novakov et al. (1968) y Oates et al. (1968) así como con los datos de Chang et al. (1981), Beilke et al. (1978), sobre la acción de las

de acuerdo con !!

mismas en la oxidación catalítica del SO₂. Las partículas de carbón jugarían así mismo un papel decisivo como puntos de nucleación del yeso, y su potencial de reactividad se vería claramente condicionado por su elevada porosidad (que implicaría una elevada área superficial, y gran absorción de SO₂) (according to Tartarelli et al., 1977). La acción catalítica de las partículas metálicas se vería incrementada, de acuerdo con Barrie and Georgii (1976), por la acción sinérgica de diferentes metales en las mismas (Fe + Cr-Ni-Pb). Por último, hay que señalar que a diferencia de otros catalizadores metálicos, por ejemplo V (Cheng et al 1978), las partículas de carbón, propician la oxidación del SO₂ a temperatura ambiente (según Barbaray et al., 1977), lo que es de capital importancia en el proceso descrito.

En el caso de las emisiones sólidas de gasolina, la composición como se ha indicado anteriormente, es diferente; contiene un gran acumulo de partículas de Pb, con menor proporción de partículas carbonáceas y de Fe. Este tipo de hule, sería menos reactivo, lo que se ve confirmado por la escasa formación de yeso en las piezas de calcarenita a las que se adicionó. En este caso, aparte de la menor concentración de Fe en las emisiones de gasolina, que según diferentes autores es uno de los mas eficientes catalizadores de la oxidación de SO₂ (Brimblecombe and Speeding, 1974); la presencia de una menor proporción de partículas carbonaceas, podría confirmar el hecho señalado por Chang et al. (1989) sobre las diferencias en las tasas de oxidación de SO₂, debidas al tipo de materia particulada emitido por diferentes fuentes, con diverso tipo de combustible. Básicamente esto se debería al n° de sitios activos de cada partícula, y no tanto a la concentración de las mismas.

numero

En el caso del polvo acumulado en el monumento (Catedral de Granada), utilizado también en la experiencia con la cámara de SO₂ al ser su composición intermedia entre la del particulado de emisiones de gasolina y el del diesel, da lugar a unas tasas de fijación de SO₂ en forma de sulfato cálcico también intermedias, tal y como se demuestra en el experimento descrito.

También se pone de manifiesto que las diferentes tasas de formación de yeso obtenidas para cada uno de los diferentes materiales sometidos a este ensayo, se deben fundamentalmente a las características texturales y del sistema poroso de cada uno de ellos (especialmente aquellas características de su superficie tales como su rugosidad). A mayor porosidad y superficie más rugosa (calcarenitas y calizas biomicríticas) se produce una mayor tasa de fijación de SO₂ en forma de yeso. Aquellos materiales de menor porosidad y superficie mas homogénea y lisa, presentan las mínimas tasas de fijación de SO₂ (calizas micríticas). Las dolomias de Jaén, debido a su diferente composición, sufren un tipo de alteración en presencia de SO₂ y partículas de contaminación, completamente distinto (se forman dos fases completamente distintas: yeso y epsomita).

c) Hipótesis genética de una costra Negra:

Los datos hasta aquí expuestos, nos permiten plantear la siguiente hipótesis respecto a la génesis de una costra negra, en el edificio estudiado:

Estadio 1

Depósito de polvo: sería el primer paso en la formación de las llamadas Black Crust, ya que experimentalmente se demuestra que tienen un alto potencial de fijación del SO₂ atmosférico, como sulfatos en presencia de humedad. Hay que señalar que este polvo, por su composición mineralógica (rica en minerales de la arcilla) y su elevada porosidad, podría retener una elevada humedad al tiempo que evitaría una rápida evaporación del agua que alcanzase la superficie del sistema poroso del soporte calcáreo. Diversos autores (i.e. Haynee, 1983) señalan el papel de la humedad como un factor clave para la formación de una costra negra. Según datos de Speeding (1969) y Camuffo (1984) también confirmados por Mc Gee and Massoti (1992), las características de rugosidad y porosidad de la superficie de una piedra monumental condicionarían tanto el depósito de materia particulada como el aporte de humedad. En el caso de la calcarenita la rugosidad superficial y porosidad abierta son muy elevadas, lo que potenciaría el efecto de esta primera fase, y la siguiente. Lo mismo ocurre con las calizas biomicríticas de Jaén, siendo este hecho prácticamente despreciable en las calizas micríticas.

Estadio 2

Oxidación catalítica del SO₂ en presencia de materia particulada y humedad:

Este hecho permitiría que los procesos de hidrólisis necesarios para la formación de ácido sulfúrico se llevasen a cabo, una vez producida la oxidación del SO₂ en la superficie de la piedra en presencia del particulado antes descrito. Como consecuencia del ataque del ácido sulfúrico a la calcita de la calcarenita, se producirían puntos de nucleación de yeso.

Estadio 3

Crecimiento de yeso y desarrollo final de la costra negra: el yeso formado en la etapa anterior, primero pobremente cristalino (agregados esferulíticos y palmeados), se vería envuelto en procesos de disolución y precipitación (formándose yeso tabular u hojoso) tanto en superficie como en el interior del sistema poroso de la roca, dando lugar a la formación de una costra negra. Esta, al ir creciendo, llegaría a formar una superficie de discontinuidad entre la misma y el substrato calcáreo inalterado, produciéndose los fenómenos de pérdida de bloques enteros de costra y soporte calcáreo detectados en ambos monumentos (Sebastian et al., 1991) y descritos en multitud de ocasiones (Camuffo et al., 1984). Este proceso podría repetirse indefinidamente al volverse a depositar materia particulada y polvo atmosférico sobre el soporte pétreo inalterado (la Fig. IX-14 resume esquemáticamente este proceso).

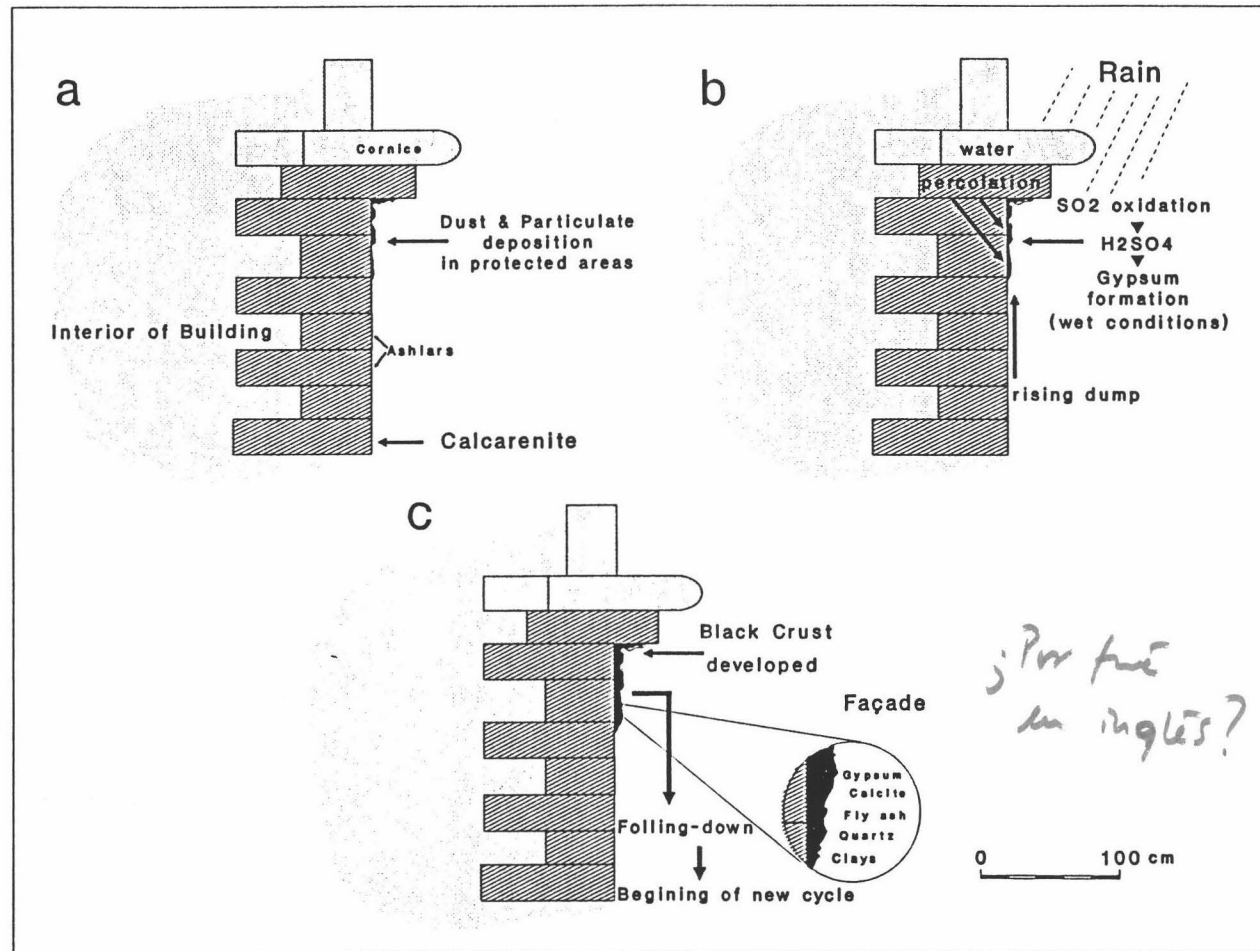


Fig. IX-15. Esquema de formación de una costra negra en un monumento histórico situado en un ambiente urbano (contaminado). Ver texto.

IX.2.5. Conclusiones

El análisis de los materiales y productos de alteración del edificio estudiado, puso de manifiesto:

a) la presencia sistemática de yeso en proporciones muy elevadas en las costras negras así como en pequeñas proporciones en el polvo acumulado sobre el monumento, en ambos casos asociado a materia particulada ("soot" y "fly ashes"). Este hecho plantea que grado de importancia tendrían los diferentes tipos de materia particulada encontrados en las costras, en la sulfatación de materiales calcáreos.

b) A partir de los datos del análisis de la morfología y composición de las esférulas existentes en las costras negras y en el polvo acumulado se diferenciaron dos tipos de materia particulada:

(i) Esferas de elevada porosidad de composición C. Este tipo de esférulas según datos de Del Monte et al, (1984) y de Cheng et al. (1988), corresponden a las llamadas "oil-fired carbonaceous particles" (partículas carbonáceas).

(ii) Esferas de superficie lisa de composición metálica, fundamentalmente de Fe, con trazas de Cr, Ni y Pb. En algunos casos se detectó la presencia de S.

Conocida la composición y características texturales de estas partículas contaminantes, y analizada la composición de las emisiones de vehículos a motor tanto de gasolina como diesel, se observó una clara correspondencia entre ambos tipos de materia particulada. De hecho, el origen de este tipo de materia particulada, proviene de las emisiones de vehículos a motor, depositadas en las superficies del monumento, protegidas del impacto directo de la lluvia, ya que en la zona donde se sitúa el monumento, no existen otros focos de emisiones de contaminantes.

El análisis de la materia particulada emitida por motores de gasolina, permite establecer la presencia de los dos tipos de esférulas indicadas anteriormente, aunque predominan las partículas de forma poco definida de Pb. Por el contrario, las emisiones de motores Diesel, son mayoritariamente de partículas carbonáceas, y las partículas metálicas observadas son básicamente de Fe, o Fe-S, con cantidades trazas de Cr, Ni y Pb.

A partir de los datos experimentales se deduce:

1.- Existe una clara relación entre la sulfatación de un material calcáreo y el depósito en el mismo de materia particulada procedente de las emisiones de motores que usan como combustibles derivados del petróleo.

2.- Hay una clara diferencia entre las tasas de formación de yeso en presencia de partículas carbonáceas y metálicas de Fe y Fe-S (con trazas de Cr y Ni), correspondientes a las emisiones de un motor diesel (más reactivas), y las tasas de formación de yeso en la

superficie de un material calcáreo, en presencia de emisiones de un motor de gasolina ricas en Pb y pobres en Fe y partículas carbonáceas (menos reactivas). Se deduce por tanto que ambos tipos de partículas (carbonosas y metálicas ricas en Fe), actúan como eficientes catalizadores en las reacciones de fijación y oxidación del SO₂ de contaminación como sulfatos.

3.- La presencia de una elevada cantidad de humedad, permite que este tipo de reacciones de sulfatación se produzcan velozmente.

4.- El polvo acumulado en el monumento, con materia particulada similar a la de las emisiones tanto de gasolina como diesel, es el estadio inicial en la formación de una costra negra ya que posee una elevada retención de humedad y elevada tasa de formación de yeso.

5.- Las características texturales de la superficie en contacto con el aire (o SO₂), de rugosidad y del sistema poroso de un determinado material calcáreo controlan sobremanera las tasas de fijación de SO₂ del mismo.

6.- La composición mineralógica (calcita y/o dolomita) así mismo controlan^{le} la formación de yeso: siendo esta escasa en dolomías donde se detecta la formación de epsomita (nunca encontrada en el monumento dada su elevada solubilidad), cuya acción conjuntamente con la del yeso puede provocar fenómenos de alteración más elevados incluso que los del yeso en solitario.

Finalmente, es importante subrayar que esta investigación confirma la fuerte interdependencia que existe entre la degradación del Patrimonio Arquitectónico, sobre todo edificado con rocas ornamentales carbonatadas, y la contaminación urbana en el casco histórico-monumental de una población; contaminación que no tiene que ser debida a complejos industriales o centrales térmicas, sino que, la causada por el tráfico de vehículos, especialmente con motor diesel, es suficiente para destruir el legado histórico-artístico de un pueblo.

X. Tratamientos



X. Tratamientos

X.1. Introducción

En la actualidad, es perfectamente comprensible la urgente necesidad de intervenir mediante adecuadas medidas de conservación, sobre los materiales lapideos de uso ornamental que expuestos a multitud de agentes de alteración alcanzan en nuestros días grados de deterioro en extremo preocupantes. Estos daños, fruto de causas tanto naturales (lluvia, insolación, fenómenos de hielo-deshielo, viento, etc.) como antropicas (contaminación atmosférica, abandono, tratamientos nocivos, etc.) en casos como los que nos ocupan: Catedral de Granada y Catedral de Jaén alcanzan, en zonas de importante relieve arquitectónico, niveles alarmantes. Por ello es necesario en primer lugar, conociendo las causas que provocan estos males, intervenir adecuadamente para evitarlas o en la medida de lo posible reducirlas al mínimo. Es necesario por tanto, realizar una primera intervención a nivel ambiental, que reduzca a un mínimo las causas de origen antropico. Por el contrario, aquellas de origen natural, son difícilmente evitables. Por esta razón, a lo largo del tiempo, han surgido una serie de medidas encaminadas a impedir que estos factores o mecanismos de alteración (en la mayoría de los casos relacionados con el acceso del agua al seno poroso del material lapideo). Las medidas de conservación tomadas en este sentido tratan de adelantarse a los fenómenos de alteración "protegiendo" la roca de estos factores externos. Así se evita en gran medida que en el futuro los daños sean irreparables.

Desde tiempos inmemoriales, el hombre, para efectuar este tipo de intervenciones empleo productos naturales que aplicados a la superficie de la piedra la protegían actuando como barrera entre esta y el medio externo (por ej. caseína, clara de huevo, sangre, etc.). Así, por ejemplo, Plinio (I d.c.) relata como los cartagineses, que utilizaban rocas muy porosas y alterables, para su protección solían cubrir su superficie con pez. Sin embargo estos productos, con el progreso de la química moderna, han sufrido una notable transformación, siendo en la actualidad sustituidos por materiales sintéticos.

Muchos de estos nuevos tratamientos de protección, en un principio no fueron diseñados para su aplicación en obras de arte de características y valor muy particulares, por lo que los resultados de su aplicación no siempre han sido satisfactorios.

En los últimos años, sin embargo, la industria química, sea por problemas de imagen o puede que por motivos publicitarios, ha incrementado de forma considerable su interés hacia la conservación de obras de arte, diseñando y comercializando nuevos productos formulados expresamente para este sector, de características tan peculiares e importantes.

Por esta razón, se han elaborado nuevos productos que tratan de cumplir una función tanto protectora como de reagregación y/o consolidación del material pétreo degradado.

X.1.1. Tratamientos: definición, tipos y características que deben cumplir

Distinguimos entre consolidantes y protectivos. Los primeros, son sustancias que penetrando en el interior del sistema poroso de un material pétreo, mejoran tanto su cohesión como sus características mecánicas. Finalmente, se trata de conseguir la adhesión de la zona superficial, generalmente más alterada, al sustrato sano. La profundidad de penetración depende fundamentalmente de las características del sistema poroso de la roca, del tipo de producto empleado, del solvente y de la modalidad y condiciones de aplicación. En condiciones idóneas este mismo producto, deberá presentar un adecuado carácter protector, es decir, tendrá que tener una elevada hidrorrepelencia, de forma que impida la progresión de los fenómenos de alteración que han hecho necesaria su aplicación.

Un protector, por tanto es un producto con una elevada hidrorrepelencia, que una vez aplicado sobre la superficie de la roca, tanto alterada como en vías de alteración, impida la penetración en su interior del agua en estado líquido.

Los productos de este tipo deben cumplir una serie de requisitos fundamentales:

- a) ser compatibles físicamente con el sustrato pétreo sobre el que se aplican, sin presentar discontinuidades entre la piedra y el tratamiento.
- b) penetrar lo máximo posible y de forma uniforme.
- c) no deben obstruir completamente los poros de la roca, sino conseguir que la porosidad de la roca tratada sea lo más parecida a la de la roca inalterada, permitiendo una adecuada permeabilidad al vapor de agua, para que la piedra "respire".
- d) presentar compatibilidad química con el sustrato lapídeo; no reaccionando con esta para formar productos secundarios.
- e) ser resistentes a los agentes de alteración que han propiciado su aplicación.
- f) no modificar sus características físico-químicas con el envejecimiento (variación de color, de hidrorrepelencia, etc.), ni producir "brillos" que estéticamente "afeen" la piedra.
- g) por último, deben de ser reversibles; esto es, el producto podrá ser retirado del seno poroso de la roca en un futuro en el que por las razones que sean se aconseje (mal funcionamiento del mismo, diseño de nuevos métodos de conservación, nuevos productos, cambios en la conciencia de restauración, etc.) . Esta reversibilidad, obviamente no deberá causar ningún daño al material tratado (no podrá ser considerado como reversible un producto que se retire mecánicamente, por ejemplo por abrasión)

X.1.2. Tratamientos a lo largo de la Historia

La exigencia de retardar los procesos de alteración de un material lapídeo, principalmente aquel expuesto a los agentes atmosféricos, arranca de la mas primitiva antigüedad.

Así, los egipcios diseñaron toda una serie de elementos protectivos utilizados en los proceos de momificación (Horie, 1987). Dadas sus notables características, algunos de ellos fueron posteriormente utilizados como protectivos en materiales ornamentales. Ejemplos de uso como protectivos de productos naturales utilizados en la antigüedad podemos observarlos en nuestros días en diferentes tribus africanas que construyen sus edificios con adobe realizado con tierra y sangre. Esta presenta características adhesivas e hidropelentes acusadas.

El análisis de pátinas presentes en monumentos romanos y griegos, puso de manifiesto la exisencis de oxalatos de Ca, fosfatos, yeso, oxidos de Fe y, en ocasiones, sílice amorfa (Cipriani & Franchi, 1958; Rosseti & Tabasso, 1983; Guidobaldi et al., 1984; Kouzeli et al., 1988). La existencia de estos compuestos ha hecho suponer que la patinas tendrían un origen antropico o en algunos casos biológico, debidas a un determinado tratamiento (caseína, clara de huevo, o cola animal) esto explica la presencia de fosfatos encontrada por Kouzeli y colaboradores (1988)

Los resultados de un análisis mas detallado con DRX y IR de este tipo de barnices ponen de manifiesto la presencia de:

- restos de la descomposición oxidativa microbiológica de sustancias protectivas como por ejemplo la clara de huevo, sangre o leche (Torraca, 1986; Matteni & Moles, 1986).

- salificación del ácido oxálico o de sus sales solubles aplicadas directamente sobre el material.

- salificación del ácido oxálico, derivado del metabolismo de líquenes (Del Monte et al., 1987a; Del Monte & Sabbioni, 1987b)

Las noticias más antiguas sobre tratamientos superficiales en materiales petreos ornamentales proceden de Vitruvio (siglo I a.c.), el cual en su celebre obra "De Architecturae" refleja el tratamiento de estatuas de mármol. Vitruvio indicaba que para la eficaz protección del mármol, era necesario realizar un adecuado pulido y la aplicación sobre su superficie de algun producto orgánico como la leche, clara de huevo, grasa de animales o cera de abejas con aceite (la llamada *Ganosis* o *Faidruisis*). Plinio (S. I d.c.) en su tratado "Historiae Naturalis" indicaba el uso de pez y ceras naturales como métodos eficaces de protección de materiales petreos ornamentales, frente a la acción del agua.

En los siglos sucesivos al IV d.c., aparecieron noticias sobre una manutención periodica mediante la que se retiraban los viejos tratamientos realizados con cera o "ganosis",

mediante múltiples lavados, aplicandose a continuación un nuevo tratamiento, similar al antiguo (Cagiano, 1952).

Hasta el siglo X no se produce ninguna novedad en los tratamientos clásicos. En esta época aparecen diversas recetas de protección artesanal a base de cera y cola, o barnices de resina de pino (colofonia), aceite de nuez e incluso con incienso (Rossi-Manaressi, 1971). Otros (Weil, 1967) informan sobre el uso de mezclas a base de queso, agua de cal y pigmentos colorantes. De todas formas, la observación de un amarilleamiento u oscurecimiento del soporte pétreo tratado, confirman la escasa estabilidad química de estos tratamientos. Así por ejemplo, la cera de abeja, es muy fácilmente alterada por fenómenos de foto oxidación (Horie, 1987).

Se encuentran, de hecho, en restos arquitectónicos y escultóricos tanto griegos como romanos, restos de tratamientos superficiales de barnices orgánicos (difícilmente identificables).

En el Medioevo y Renacimiento, según los datos de Leon Battista Alberti (1450) se continuaron empleando los métodos ideados por los romanos y egipcios, con pocas innovaciones técnicas (Rossi-Manaresi, 1993).

Hasta la primera mitad del siglo XIX, las intervenciones de "restauración" no tenían en cuenta el concepto de protector o consolidante, ya que la filosofía de la intervención era la de "reconstruir", más que reparar.

En el medioevo y renacimiento, dadas las diferentes ideas restauradoras imperantes, se trataba de eliminar todo resto alterado de una determinada obra de arte, hasta alcanzar la zona inalterada, que posteriormente era pulida y protegida con mezclas de cera y aceite. Los materiales más degradados, eran sustituidos con piedra sana procedente de restos antiguos o de materiales nuevos de cantera. Para hacer parecer estos más antiguos, eran patinados con una mezcla a base de queso, cal con polvo de piedra, o simplemente con aceite o cera con polvo de mármol o de la roca que se trataba. La cera y la colofonia con polvo de mármol, fueron usadas también como adhesivos.

A finales del XVIII, con el auge de las nuevas teorías sobre la restauración existentes, no se trató de reacer o completar la obra de arte degradada, sino que se intentó protegerla y/o consolidarla, mediante la aplicación de un determinado producto estable y, lo que supuso un gran avance en las ideas restauradoras de la época, que este fuese reversible (Perusini, 1985).

A principios del XIX comenzaron a usarse productos capaces de penetrar en el seno poroso de un material alterado, con el fin de endurecerlo y/o protegerlo. Estos eran silicatos, fluosilicatos, agua de barita, y lechadas de cal, a veces mezcladas con ámbar, cera, colofonia, que conferían a la piedra tratada propiedades hidrórepelentes (referencia del Novara), Arlotto & Carniel, 1985). Pero la ausencia de nuevos productos, hizo que el uso de las resinas, aceites y ceras naturales fuera lo común hasta bien entrado el siglo XX (Laurie, 1926).

Incluso en 1955, un artículo en Times, recomendaba no utilizar como protectivos estos productos, ya que eran responsables de la ausencia de movilidad de la humedad en los muros de los edificios tratados (Sharon & Howard, 1986).

En la segunda mitad del siglo XX, tratando de dar soluciones más eficaces a estos problemas y ante la alarmante aceleración de los procesos de degradación de los materiales pétreos utilizados en obras de arte, tanto escultóricas como arquitectónicas, se desarrollaron toda una serie de productos tanto con propiedades protectivas como consolidantes, con base fundamentalmente orgánica, de tipo polimérico. En principio, solo con función hidrofugante en unos casos o solo consolidante en otros. Actualmente se trata de lograr que estas dos propiedades estén presentes en un mismo producto.

X.1.3. Productos protectivos y consolidantes modernos

Multitud de autores han tratado de clasificar estos de la forma más adecuada. Lazzarini & Tabasso (1986), Amorosso & Fassina (1984), Borselli et al. (1990) y Camaiti et al. (1988), entre otros, distinguen dos grandes grupos:

- a) Inorgánicos
- b) Orgánicos

a) Inorgánicos

Fundamentalmente son los siguientes:

- Hidróxido de Bario y Calcio (Lewin & Baer, 1974; Ferroni and Dini, 1981)
- Aluminato de Potasio (Gabielli, 1978)
- Fluosilicato de Mg, Zn, Al, o Pb (Franchi et al, 1978)
- Esteres de Silice (Esbert et al., 1989)

Las características generales de todos ellos son: presentan el inconveniente de tener una baja penetración, formación de costras endurecidas que rápidamente se desprenden, escasa o nula actividad protectora, formación de eflorescencias salinas, etc. Ejemplo de su uso, con resultados claramente desastrosos, puede observarse en la Iglesia de San Michele de Pavia (Italia), donde se utilizó un fluosilicato (Zezza et al., 1980).

De todos ellos, solo el silicato de etilo, presenta propiedades adecuadas, siempre que se le añada un determinado hidrofugante para que adquiera el tratamiento propiedades protectoras. Un ejemplo de consolidación y protección con este producto se observa en el Duomo de Prato (Italia). Como defecto más grave de este producto, destaca la modificación en el color del material tratado, debido a la precipitación de silice (tono blanco).

b) Orgánicos

Los tratamientos orgánicos presentan en general una elevada hidrorrepelencia fruto de las características hidrófobas de las cadenas C-H y/o C-F que los componen. Así mismo, presentan como características generales un elevado poder adhesivo y mayor penetratividad que los tratamientos inorgánicos (excepto el caso del silicato de etilo).

Como principales inconvenientes, muchos de ellos presentan una escasa inercia química; a veces disminuye su hidrorrepelencia y, en ocasiones, muestran poca resistencia a la degradación tanto por la acción de rayos UVA, como por la de contaminantes. Otros, por el contrario, forman una capa superficial con gran eficacia protectora pero de muy baja permeabilidad, lo que suele producir el desprendimiento a corto plazo de toda la zona tratada, arrastrándose parte de la zona sana y permitiendo que los procesos de degradación vuelvan a actuar de forma muy veloz.

El quimismo de este tipo de productos es muy variable, así como su aplicación y características de la cadena orgánica que conforma su estructura: pueden ser polímeros de cadena más o menos larga, o monómeros que polimerizan una vez aplicados. En base al quimismo se clasifican genéricamente en los siguientes grupos (Lazzarini & Tabasso, 1986; Borselli et al., 1990):

- *Resinas Acrílicas* (Antonelli, 1979; Rossi-Manaressi, 1981, 1986; Gnudi et al., 1986). Presentan una escasa penetración, siendo una vez aplicadas excesivamente rígidas, con el gran inconveniente de perder eficacia protectora con el tiempo (Tabasso & Santamaria, 1985; Charola et al., 1985; Villegas et al., 1993). Pueden ser aplicadas tanto como polímeros o como monómeros, en solvente orgánico. Los productos comerciales más conocidos son: Paraloid B72, Primal, Synocril, etc.

- *Resinas Epoxídicas*, de gran poder adhesivo pero de muy escasa penetración (suelen usarse mezcladas con polvo de piedra en casos de reagregación o reconstrucción). Estéticamente presentan el gran inconveniente de amarillear bajo la incidencia de la luz solar a medida que pasa el tiempo (Down, 1984, 1986). El producto más conocido comercialmente es el Araldit.

- *Resinas Poliuretánicas*, muy adhesivas y resistentes a los rayos ultravioleta. Según los primeros resultados de que se dispone hasta ahora, ya que son de uso muy reciente, no son excesivamente cementantes, aunque sí presentan adecuadas características como protectivos (Rossi-Manaressi, 1975).

- *Resinas Silicónicas*, con buenas propiedades como protectivos (muy hidrorrepelentes), buena estabilidad frente a las radiaciones UVA, pero con el grave inconveniente estético de oscurecer (amarillear) la superficie sobre la que se aplican (Biscontin et al., 1987). Otro inconveniente que presentan es la tendencia a conferir un aspecto "vetroso" o "bañado" a la superficie pétreo tratada.

Tratamientos

De los protectivos sin poder reagregante o consolidante, los sintetizados a base de Si, son los más difundidos en la actualidad. Estos reciben el nombre genérico de "Resinas Silicónicas" o siliconas, comprendiendo los llamados: silanos, alquil-siloxanos oligoméricos, polímeros alquil-alcosi-silanos, y polisilanos.

De estos los más utilizados y de mejores prestaciones como protectivos, aunque sin poder reagregante, son los siguientes:

- *Alquilsiloxanos* (Lazzarini & Tabasso, 1986)

- *Polixiloxanos* (Lazzarini & Tabasso, 1986)

Los polixiloxanos son polímeros de elevado peso molecular y estructura reticulada parecida a la del cuarzo (Borselli et al., 1990), pero con radicales alquilo fenólicos, que dan a la resina una alta hidrorrepelencia. Su elevado peso molecular, por contra, les confiere un bajo grado de penetración en el seno poroso del material tratado.

Los silanos y alquil-alcosi-silanos (monómeros), penetran algo más, pero muestran un comportamiento muy volátil, por lo que son fácilmente eliminados por el agua si esta incide sobre la superficie tratada en el espacio de una o dos semanas después de su aplicación.

Los alquilsiloxanos oligoméricos y polímeros, pueden polimerizar en el interior de la piedra tratada, penetrando a una profundidad mayor que los anteriores, confiriendo a la superficie de la misma una adecuada hidrorrepelencia. Como desventaja presentan una no muy adecuada resistencia a los productos de contaminación, tales como el SO₂ (Mavrov, 1983).

Los rayos UVA en los siloxanos hacen que estos pierdan sus características hidrófobas (Biscontin et al., 1987).

Otra característica importante de un protector, es el grado de permeabilidad al vapor de agua que permite a la piedra tratada. Las llamadas resinas silicónicas, según algunos autores (Fassina et al., 1987), hacen disminuir excesivamente (en algunos casos) esta propiedad.

Otros productos utilizados como protectivos (sin poder reagregante) son:

- *Cera microcristalina* (Giusti, 1986)

- *Esteres de metales pesados* (Rossi-Manaressi, 1981)

- *Resina acrílicas y epoxídicas con óxidos metálicos (Al₂O₃, Fe₂O₃)*, para evitar la formación de costras de yeso sobre la superficie del protector (según la teoría de Skoulikidis et al., 1988)

- *Perfluoropoliésteres* (Fomblim, Manganeli et al., 1988)

Tratamientos

En la actualidad diferentes grupos de investigación han encaminado sus esfuerzos para obtener polímeros con alto índice de protección (muy hidrofugantes) pero a la vez con características reagregantes y/o consolidantes, que no conlleven la formación de una estructura polimérica excesivamente rígida o impermeable, sino que esta sea un tanto elástica (elastómeros) y a la vez permeable. Tal es el caso de los siguientes grupos de polímeros:

- *Fluoelestómeros*

- *Perfluoretanos*

Los elastómeros fluorurados son poliuretanos con grupos C-F, que confieren a la estructura un enorme poder hidrorrepelente, al tiempo que presentan propiedades adhesivas muy adecuadas para la consolidación o, en términos más precisos, la "reagregación" del material pétreo degradado (o decohesionado) sobre el que se aplican.

Productos de esta última familia de polímeros orgánicos, han sido los ensayados en los materiales pétreos ornamentales objeto de esta de Tesis Doctoral.

X.2. Protectivos/reagregantes ensayados

Los polímeros utilizados para la protección y reagregación de los materiales calcáreos utilizados en las Catedrales de Granada (calcarenitas) y Jaén (calizas biomicríticas), ambos litotipos caracterizados por una elevada porosidad y alterabilidad, fueron elegidos por su elevada hidrorrepelencia fruto de los enlaces C-F, así como por sus propiedades reagregantes. Estos productos han sido investigados y sintetizados por SYREMONT (Grupo Montedison-Montefluo, Italia).

La base química de este tipo de polímeros originalmente fue tomada del polímero fluorurado no funcionalizado (Guidetti et al., 1992) conocido por el nombre comercial de FOMBLIN. Este es un polímero fluorurado con radicales $-C-F_3$. Estos radicales terminales, presentaban el gran inconveniente de no permitir la existencia de enlaces entre estas cadenas poliméricas y el sustrato pétreo sobre el que el tratamiento era efectuado. Por ello, aun siendo productos de una elevadísima hidrorrepelencia, así como muy permeables al vapor de agua, permanecían en estado líquido en el seno poroso de la roca tratada, por lo que eran fácilmente lixiviados, perdiéndose gran parte de su eficacia protectora. Así mismo, no presentaban ninguna capacidad adhesiva y/o consolidante.

Por esta razón se desarrolló una nueva generación de polímeros fluorurados, que poseyendo terminales reactivos, adquirían un alto poder de fijación al sustrato pétreo sobre el que se aplicaban. El más importante de los productos de esta segunda generación presentaba un radical $-NH$ (isobutilo). El nombre comercial de estos fue AQUEGAR BA (Butil Amida) y FOMBLIN S12 ó FOMBLIN BA.

Tratamientos

A esta generación de polímeros fluorurados funcionalizados, le siguió una nueva, que como base polimérica tenían la cadena $(C-F)_4$ del antiguo FOMBLIN, pero con terminales Si; este producto fue el llamado AQUEOGARD CLS (desarrollado por el CNR de Firenze).

En la SYREMONT (Novara-Italia), se siguió otro camino. Partiendo del compuesto:



Gracias a los dos OH⁻ terminales, se obtuvo una elevada funcionalidad (o poder de fijación al substrato rocoso) haciendo al polímero extremadamente adhesivo. Partiendo de esta base se desarrollaron una serie de poliuretanos, con grupos O-C-N. Estos últimos, obtenidos a partir de la reacción de un alcohol con un isocianato (con grupos NCO), producían como resultado final un polisocianato, también llamado poliuretano.

En estos compuestos, la parte fluorurada, de elevadísimas prestaciones como protectoro, dada su gran hidrorrepelencia, es el primitivo FOMBLIN, siendo este funcionalizado por los radicales hidroxilo, o por radicales NCO.

Los polímeros así sintetizados, además, adquirieron importantes características como consolidantes o reagregantes, sin presentar el inconveniente de otro tipo de resinas (como las acrílicas) de ser extremadamente rígidas. Por el contrario, estos poliuretanos fluorurados, son elastómeros con propiedades tanto mecánicas como reológicas muy adecuadas.

Los productos analizados, sintetizados y posteriormente aplicados en los materiales objeto de esta Tesis, pertenecientes a este último tipo de polímeros fluorurados fueron:

a) FU 50

Presenta una estructura muy simple. Se obtiene haciendo reaccionar una molécula de alcohol con dos moléculas de poliuretano.

Con dos grupos NCO terminales, una vez aplicado el producto en solución, reacciona in situ, tanto consigo mismo (polimerización) como con la piedra (adhesión). Este producto es sintetizado en solvente orgánico (acetato de butilo o de etilo; en general sintetizados en un éster). Por esta última razón, el solvente con el que se aplica suele ser uno de los anteriores (en general acetato de butilo).

b) FU 620 W

Con estructura similar al anterior, se encuentra totalmente polimerizado en síntesis. No presenta terminales funcionalizados, pero se liga al material pétreo por puentes de H y fuerzas de tipo Van der Vals.

Este polímero se sintetiza en solución acuosa. Como solvente se utiliza el agua, pero una vez seco, adquiere una elevada hidrorrepelencia debido a que las cadenas poliméricas presentan hacia el exterior la parte hidrófoba, que en solución se encontraba en el interior de las mismas.

c) FUS 650 W

Presenta las ventajas estructurales del FU 50 (cadenas muy cortas y por tanto con mayor poder de penetración en el seno poroso de una roca), así como la posibilidad de usar como solvente el agua. Se para la síntesis de la molécula con la funcionalidad OH⁻ terminal; posteriormente se adiciona un reticulante que introduce en las cadenas poliméricas el grupo NCO, el cual reaccionando con el grupo hidroxilo, forma el enlace uretánico, ya descrito en el caso del FU 50. Posteriormente, una vez aplicado, penetra a gran profundidad (generalmente mayor que en el caso del FU 620), reticulando en el interior de la piedra.

Todos estos perfluoropoliésteres, han sido aplicados durante los últimos 10 años en diferentes edificios históricos, confirmando sus excelentes prestaciones como protectivos, así como su total reversibilidad y respeto a las características composicionales y estéticas de las obras de arte sobre las que se han utilizado. Además, presentan una baja o nula variación del color del sustrato sobre el que se aplican.

Por el contrario, presentan ciertas limitaciones, como han sido el bajo poder reagregante de la primera generación de polímeros fluorurados (FOMBLIN).

Los últimos estudios realizados por SYREMONT, han permitido obtener perfluoropoliésteres funcionalizados, que mantienen sus características como protectivos durante tiempo indefinido, a lo que se suman sus propiedades adhesivas y consolidantes, producto de los segmentos poliuretánicos de su estructura.

Además, una de las características mas relevantes de estos nuevos compuestos, es debida a la técnica de polimerización en emulsión acuosa, por la que se obtienen productos libres de solventes orgánicos, por lo que presentan claras ventajas en términos de seguridad y respeto al medio ambiente.

La Tabla X-1, resume las características físico-químicas de los polifluoretanos utilizados (tomada de Guidetti et al., 1992):

Tabla X-1. Características fisicoquímicas de los polifluoretanos

Contenido en fluor	35 - 45 %
Contenido sólido	30 % (aprox.)
Viscosidad	> 30 mPa.s
Viscosidad (sol. al 5 % en H ₂ O)	< 10 mPa.s
Angulo de contacto	> 110°
Tensión superficial	< 40 din/cm
Strain	> 300 %
Resistencia a la rotura o "Yield point"	> 10 mPa

Los valores de la tabla indican la elevada hidropelencia de estos productos (ángulo de contacto muy elevado), excelente comportamiento reológico (baja viscosidad), y adecuadas prestaciones plastoelastoméricas, dada su elevada resistencia a la rotura.

Las pruebas hasta el momento realizadas, tanto en laboratorio como en campo, sobre materiales calcáreos de características similares a los utilizados en Granada y Jaén (caso de la Pietra de Lecce en el sur de Italia), ofrecen resultados plenamente satisfactorios de protección, con una elevada permeabilidad al vapor de agua y propiedades reagregantes significativas (Chiavarini et al. 1994). El índice de protección, para aplicaciones del orden de 30 a 150 g/m² supera el 90 % en la mayoría de los casos (dependiendo del producto utilizado y las características de porosidad del material pétreo tratado).

Podemos por tanto señalar que los estudios, tanto de laboratorio como de campo, muestran que los requerimientos básicos para poder usar un determinado protectivo en un monumento: elevada hidropelencia, inercia hacia el sustrato, resistencia a la alteración, permeabilidad, reversibilidad y mínima variación en las características de color de un material (Alessandrini et al., 1986), se cumplen con creces.

La gran mayoría de los protectivos actualmente en uso (comerciales), tales como las resinas acrílicas y silicónicas, así como los antiguos perfluoropoliésteres (FOMBLIN), no cumplen todos los requerimientos anteriormente citados.

Por el contrario, las pruebas de laboratorio ya disponibles, así como las llevadas a cabo en los materiales calcáreos de Granada y calizo biocálcicos de Jaén, con poliuretanos fluorurados, cumplen adecuadamente estos requerimientos: el enlace F-C, da una elevada hidropelencia, los terminales poliuretano con CNO, permiten una elevada adherencia al sustrato pétreo, confiriendo al producto gran estabilidad química, con características de durabilidad muy elevadas, así como alta permeabilidad al vapor de agua, en aplicaciones con índices de protección que superan el 90 %. Son totalmente reversibles (fácilmente extraíbles de seno poroso mediante solventes orgánicos) y los cambios en el color del material tratado son mínimos (en valores absolutos suelen ser < al 3 %).

El cambio de color, ΔE , definido en base a los parámetros del espacio CIELAB 1976 (ver próximo apartado), y la variación del índice de amarillo ("Yellow Index"; ΔY), de los diferentes polímeros utilizados, después de una serie de ciclos de envejecimiento acelerado ha sido el mostrado en la Tabla X-2 (datos tomados de Guidetti et al., 1993).

Se define el índice de protección (Rossi-Manaresi, 1981) como:

$$IP = (W_a - W_t) / W_a * 100$$

donde : W_a , absorción de agua (%) antes del tratamiento
 W_t , absorción de agua después del tratamiento

Tabla X-2. Variación de color de perfluoropoliuretanos mediante alteración acelerada

Ensayo de Envejecimiento	ΔE	ΔY_i
Niebla Salina	< 1.6	< 1.0
Rayos Ultravioleta	< 0.9	< 0.5
Cámara Climática	< 1.2	< 0.6

X.3. Aplicación

X.3.1. Materiales tratados

Se aplicaron los tres productos antes descritos (FU 50; FU 620 W; FUS 650 W), sobre materiales tanto de cantera como de monumento, de las Catedrales de Granada y Jaén.

Catedral de Granada

Se aplicaron sobre calcarenitas de las canteras de la Escribana, en los litotipos E-1, E-2 y E-3. Sobre materiales alterados del monumentos se aplicaron en :

- un pináculo muy degradado (sustituido) de material del tipo E-2
- una columna, sustituida de la Portada de Ecce Homo, de material tipo E-1 moderadamente degradado.

Catedral de Jaén

Fueron tratados los materiales mas porosos utilizados en su construcción; calizas biomiocrticas.

- materiales tomados de la Cantera del Mercadillo (tipos Mb-1 y M-1).
- del monumento, fueron tratados diferentes trozos de un pináculo sustituido (Ctj-Pin)

Las muestras fueron talladas como paralelepípedos de dimensiones 5 x 5 x 2 cm y 5 x 5 x 3 cm de lado. Se utilizo un mínimo de tres probetas de cada variedad y litotipo para la aplicación de cada uno de los tres protectivos empleados. El número total de probetas tratadas fue de 60.

X.3.2. Productos aplicados y concentración de los mismos

Los productos utilizados, así como la dilución en que fueron aplicados y número de gramos por metro cuadrado, vienen reflejados en la Tabla X-3.

Tabla X-3: Tratamientos y condiciones de aplicación

Producto	Concentración	Disolvente	g/m ² aplicados	
			Granada	Jaén
FU 620 W	2.5 %	H ₂ O	40	30
FU 50	2.5 %	Acetato de Butilo	150	100
FUS 650 W *	2.5 %	H ₂ O	70	50

* Catalizador (curing ageeing), Dowanoll al 0.05 %

X.3.3. Caracterización de los materiales no tratados

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos, encaminados a caracterizar los parámetros que más claramente se verían modificados al aplicar un determinado tratamiento a un material pétreo:

- a) absorción capilar
- b) absorción de agua a baja presión (método de la pipeta). Este ensayo solo se efectuó en los materiales de Jaén, ya que los calcareníticos de Granada, por las características peculiares de su sistema poroso, no permitieron su realización.
- c) Angulo de contacto.
- d) Análisis colorimétrico, por espectrofotometría de color.
- e) Estudio mediante SEM y porosimetría de inyección de Hg, de las características de su sistema poroso (realizado previamente, y expuesto en los Capítulos V y VII)
- f) Ensayo de desgaste por abrasión.

X.3.4. Aplicación de los tratamientos

Los diferentes productos fueron aplicados mediante pincel, sobre una de las dos superficies mayores de cada uno de los paralelepípedos antes señalados.

El control de la cantidad de producto aplicada, se llevo a cabo mediante pesada, al mismo tiempo que se realizaba la aplicación. Fue necesario, especialmente en el caso de los materiales de pequeño tamaño de poro (Jaén) la aplicación del producto en un numero de veces superior a 15. En los materiales de Granada, no fue necesaria realizar mas de 10 aplicaciones, ya que se obtenía rápidamente el peso adecuado debido a la rápida absorción del producto.

Como paso previo a la aplicación de los tres protectivos, se impregnaron las probetas con los solventes utilizados para cada uno de los productos (agua o acetato de butilo). Esto influye decisivamente en la mejor penetración del tratamiento, ya que este por difusión pasa de la zona de mayor concentración (superficie) a la de menor concentración (solvente, que se encuentra en el interior del sistema poroso).

X.3.5. Control después del tratamiento

Finalizada la fase de tratamiento, las muestras se introdujeron en una campana extractora a temperatura y humedad relativa constantes durante 48 horas (tiempo suficiente para que se llevase a cabo la completa polimerización del producto). Posteriormente se introdujeron en una estufa a 60° C, hasta pesada constante (aproximadamente, 24 h).

Los ensayos realizados una vez ejecutado el proceso anterior fueron:

- a) Absorción de agua por capilaridad (a través de la cara tratada)
- b) Absorción de agua a baja presión (método de la pipeta)
- c) Determinación del cambio de color
- d) Medida del ángulo de contacto
- e) Control de la profundidad de penetración mediante SEM
- f) Variación del sistema poroso mediante porosimetría de inyección de Hg
- g) Poder reagregante (desgaste con carta abrasiva)

X.4. Resultados

X.4.1. Variación del grado de absorción capilar

Se observan importantes diferencias entre los tres productos aplicados, en gran medida relacionadas con las características del sistema poroso del substrato pétreo sobre el que se aplicaron.

Los materiales de elevada porosidad, así como de gran tamaño de poro (caso de las calcarenitas de Granada de los tipos E-2 y E-3, así como los materiales alterados de la Catedral de Granada: PIN y COL), presentan un óptimo comportamiento del protector FU 50,

Tratamientos

por el contrario, los polímeros fluorurados en dispersión acuosa FU 620 y FUS 650, muestran un comportamiento prácticamente similar: lenta absorción de agua, que para tiempos prolongados alcanza valores relativamente elevados, próximos a los del material no tratado (Fig. X-1, X-2, X-3, X-4; X-5).

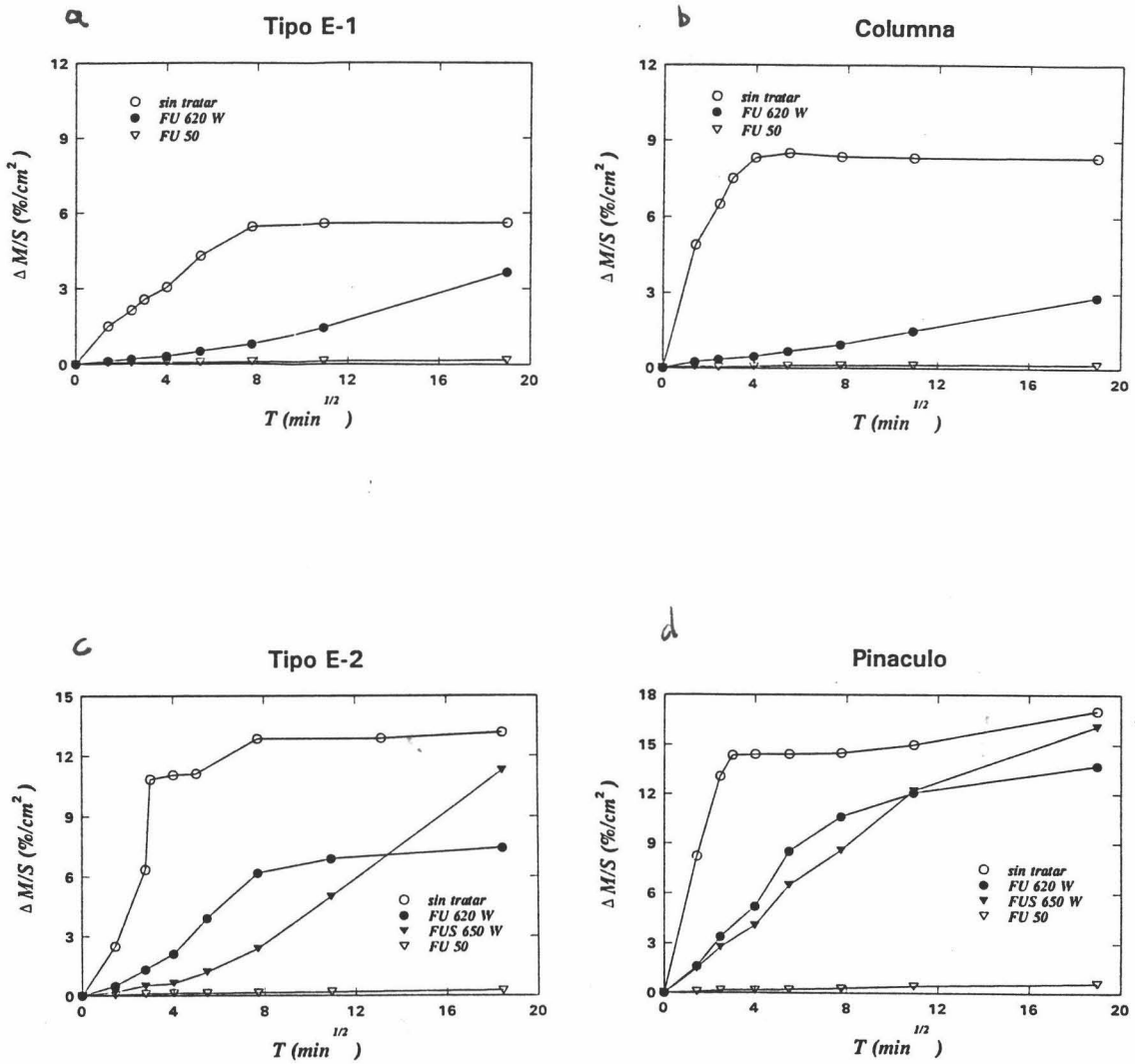


Fig X-1. Gráficos de Succion Capilar de materiales tratados con cada uno de los tratamientos ensajados; a) Calceante Variedad E-1 b) Columna de la Cat. de Gravel. (Variedad E-1), c) Variedad de Calceante E-2, d) Pinaculo de la Cat. Gravel (Variedad E-1).

Tratamientos

En los materiales de menor tamaño de poro, como los de Jaén, muestran un mejor comportamiento los polímeros fluorurados en dispersión acuosa (Fig. X-6 y X-7). Al igual que en los casos anteriores, el protectivo FU 50 arroja valores de eficacia protectora mas cercanos al 100 % (Tabla X-5).

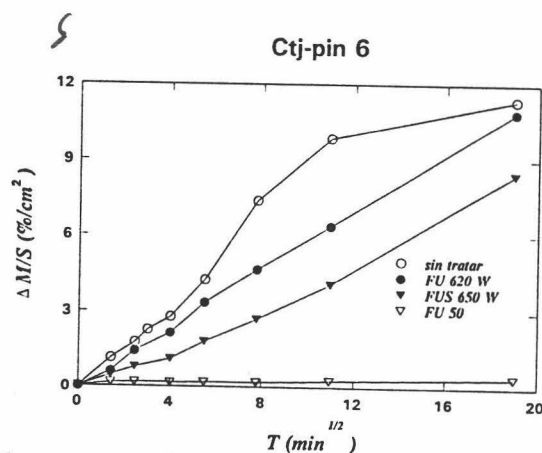
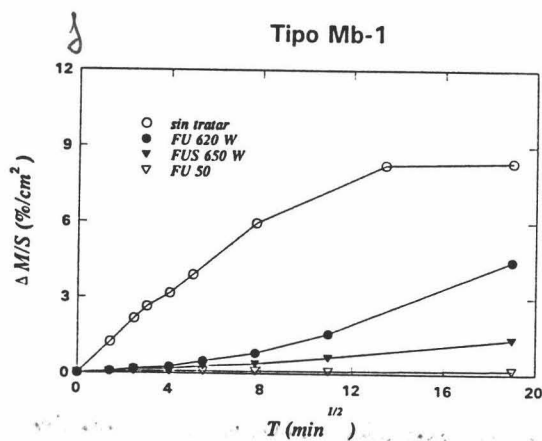
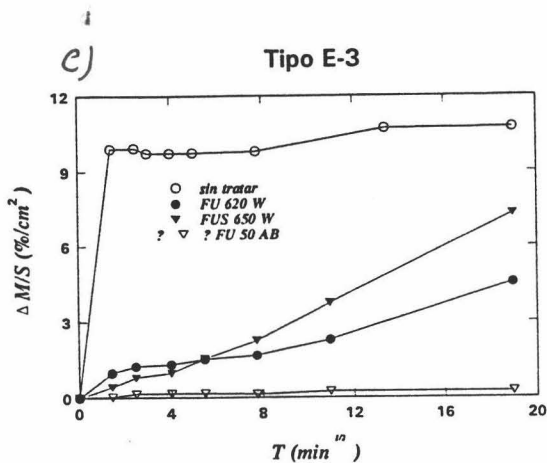


Fig. X-2. (Cont.) e) Calcaente variedad E-3; g) Calcares huachos (Variedad Povoza)
 h) Calcares huachos (Pimentero, de la Calt de Jaén, Variedad Povoza)

X.4.2. Angulo de contacto

La medida del ángulo de contacto de una gota de agua en la superficie de un material pétreo tratado con un producto hidrorrepelente, nos permite evaluar de forma sencilla y rápida su grado de hidrorrepelencia.

La medida del ángulo de contacto se lleva a cabo según el siguiente esquema (Fig. X-8):

Angulo de Contacto (θ)

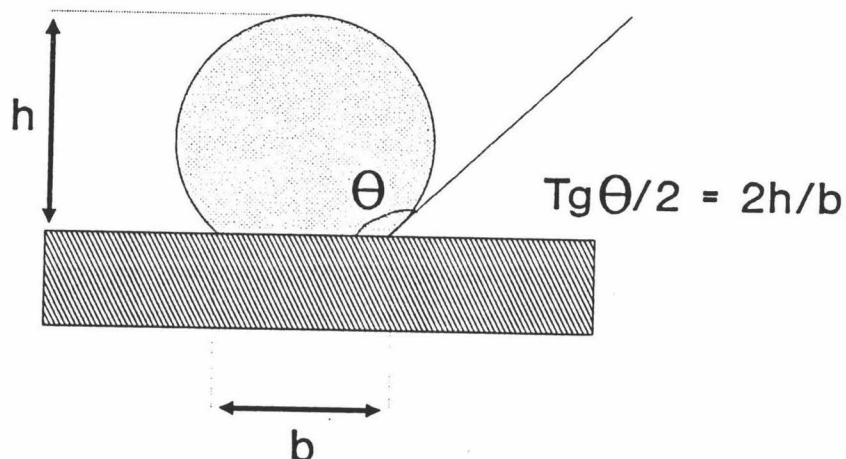


Fig. X-8. Esquema de la medida del ángulo de contacto formado por el menisco gota de agua-soporte pétreo - aire. Formula para el calculo del mismo.

Se mide tanto la altura (h) de la gota como la longitud de la base en contacto con la superficie tratada (b). Así se determina el ángulo Theta, según la formula de la Fig. X-8.

Es necesario, dada la heterogeneidad de la superficie de las probetas tratadas, realizar un mínimo de 5 medidas por probeta.

Los valores medios correspondientes a las probetas de cada subtipo litológico, así como para cada uno de los tres tratamientos, se reflejan en la Fig. X-9.

En general, los valores más bajos en todos los materiales se obtienen para el tratamiento con el polímero FU 620 W, aunque es preciso señalar que los valores mínimos superan los 110°.

Los mejores resultados, en todos los casos, los presentan las probetas tratadas con FU 50.

En las muestras tratadas con FUS 650 W, se obtienen valores muy variables: bajos en el caso de materiales de tamaño de poro y porosidad mas elevadas, y altos en el caso de materiales de tamaño de poro menor, como es el caso de los materiales de Jaén.

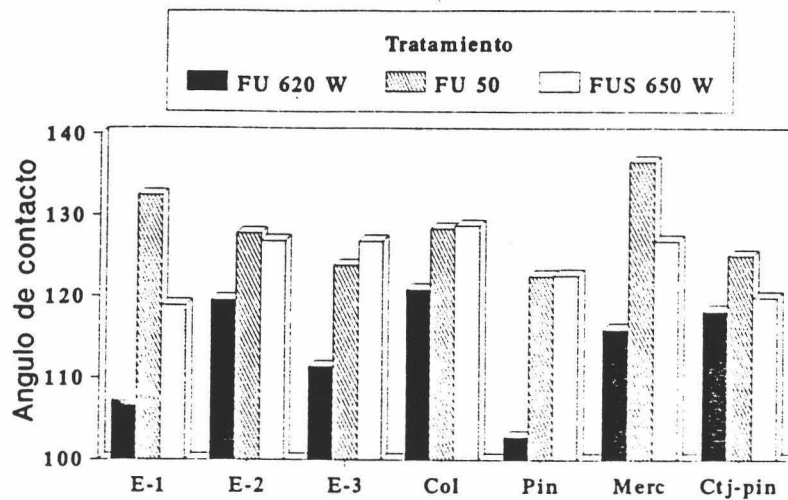


Fig. X-9. Histograma de los valores de ángulo de contacto de cada uno de los materiales pétreos tratados con FU 50, FU 620 W y FUS 650 W.

X.4.3. Cambio de color

Es necesario realizar una pequeña introducción a este apartado, ya que siendo la primera vez que en este estudio se trata este tema, creemos necesario puntualizar una serie de premisas que permitan comprender los datos que a continuación se exponen.

El color, subjetivamente, viene definido como la sensación recibida por el ojo humano, determinada por las características de la luz recibida a partir de un objeto iluminado. Esta, por tanto, es una de las primeras características que observaremos en un objeto artístico. Por tanto, en una obra de arte, el color es un propiedad de inestimable valor.

Objetivamente, el color es definido como el espectro de longitudes de onda visible (entre 400 y 700 nm), que no vienen absorbidas por un objeto. El ojo humano, por tanto,

percibe como color de un objeto el espectro de longitudes de onda que no son absorbidas por el objeto observado, y que conforman el llamado color complementario del color absorbido. Así por ejemplo, un plátano es amarillo debido a que absorbe el espectro de longitudes de onda del color azul. El color amarillo que el ojo humano detecta es el color complementario del azul (o color que sumado uno de los tres colores fundamentales nos permite obtener el color blanco). La absorción de una determinada longitud de onda que incide sobre un objeto, puede ser general (colores grises o negros) o bien específica. Esta última es la que determina su color. La luz, al ser una onda electromagnética, por el fenómeno de absorción en la materia sobre la que incide, transforma su energía en calor. Por ello el espectro reflejado o transmitido a través de ella, se ve selectivamente empobrecido en una determinada longitud o longitudes de onda. Fruto de ello observaremos el color del espectro no absorbido.

La luz es una radiación correspondiente a una pequeña ventana del espectro de radiaciones electromagnéticas, visible al ojo humano. Hay que señalar que la distribución de energía reflejada por un objeto iluminado por una luz policromática (sol, lámpara de luz blanca, etc.) en este campo de longitudes de onda, es el espectro de color de un objeto.

Un objeto que refleje uniformemente la energía luminosa en todas sus longitudes de onda es el que presentara el color blanco. Este color, esta compuesto por la suma de los espectros de tres colores llamados fundamentales, éstos son los representados en la Fig. X-10.

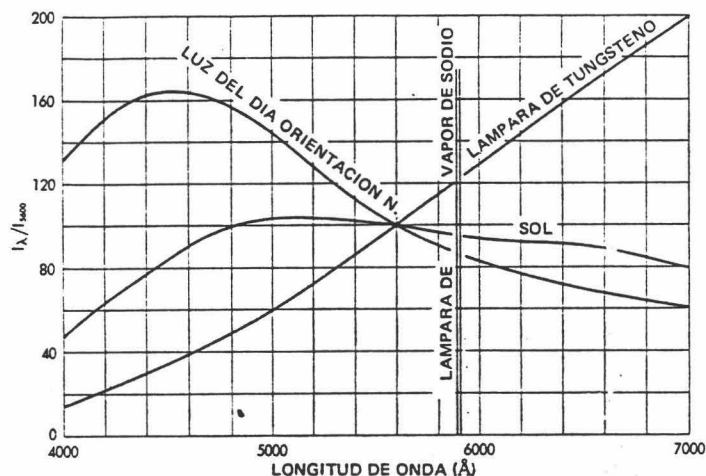


Fig. X-10. Espectros de longitud de onda de los tres colores fundamentales: azul, verde y rojo (magenta).

Los colores fundamentales: azul, verde y rojo, permiten obtener al mezclarse entre si el resto de la gama de colores existente.

El ojo humano puede detectar diferencias muy pequeñas de color entre dos objetos, pero no permite identificar el valor y la naturaleza de las mismas. Por esta razón han surgido multitud de métodos para evaluar de forma precisa estas variaciones de color. Uno de los primeros intentos fue llevado a cabo por Munsell en 1930, cuya escala de color permitía comparar y cuantificar colores de forma manual, pero con importantes errores. Posteriormente con la escala CIE (Comisión Internacional de la Iluminación), fue posible determinar el valor de un color expresado según la componente que este presentase de cada uno de los colores fundamentales, representándolo en un espacio ortogonal tridimensional donde: x =azul, y =verde y z =rojo. Esto significó un notable paso adelante al poder definir un color con un número y no solo con adjetivos. Posteriormente se introdujo un nuevo valor que permitía determinar más estrictamente un color, este índice fue llamado Y , o índice de claridad, expresando x e y , como valores de cromacidad. Esta escala adolecía del defecto de no ser muy uniforme respecto a las diferencias de color apreciables con el ojo humano (el cual permitía diferenciar mejor los colores verdes, que el resto). Por esta razón Richard Hunter, en 1948, definió un nuevo espacio, que posteriormente redefinido por la CIE en 1976, adquirió una notable aceptación. El espacio de color de Hunter venía definido por tres ejes ortogonales:

- L = índice de claridad o luminosidad (donde 0 = negro y 100 = blanco)
- a = variación entre verde y rojo (color fundamental y complementario)
- b = variación entre azul y amarillo (" " ")

Por último, se definió el espacio de color más utilizado en la actualidad denominado CIE $L^*a^*b^*$, donde se proponía una mejor definición de los valores de los colores oscuros (a y b). La Fig. X-11 muestra el espacio de color definido por esta última escala.

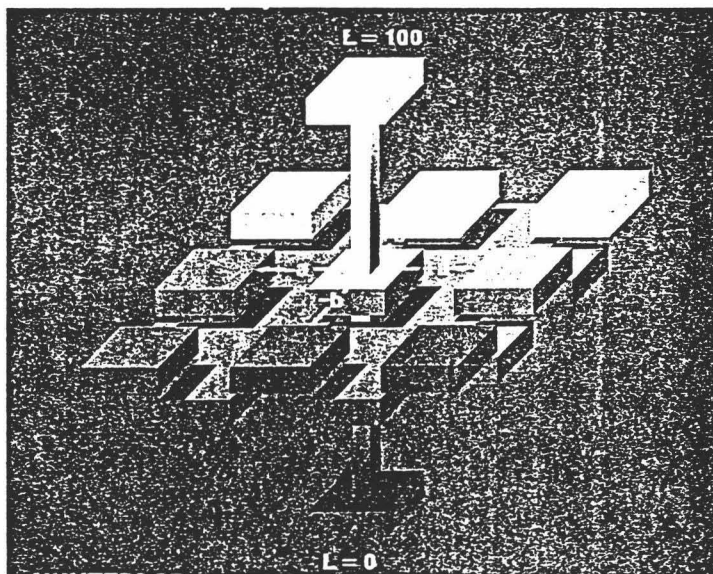


Fig. X-11. Espacio cromático CIE $L^*a^*b^*$.

Fig. X-11. Espacio cromático CIE $L^*a^*b^*$.

Fig. X-11. Espacio cromático CIE $L^*a^*b^*$.

Mediante un espectrofotómetro de color es posible medir, usando una lámpara determinada (lo mas parecida posible a la luz del sol o luz blanca), el color de un objeto, percibido por un observador situado a 10° de la superficie iluminada (donde no habría reflexión de la luz incidente sino solo dispersión de la misma). El valor de la señal recogida (color del objeto) puede ser descompuesto en tres valores de color (x, y, z) que integrados darán el color real del mismo. Para facilitar una lectura de estos resultados, se presentaran los valores obtenidos en el espacio CIEL*a*b*, anteriormente definido.

Las variaciones de color entre dos objetos, medidos con un espectrofotómetro de color entre dos objetos (ΔE) por tanto las podemos expresar en base a las variaciones de cada uno de los parámetros antes mencionados según la normativa ASTM D-2244. Normalmente estos valores se dan en función de las coordenadas X, Y, Z o "Tristimulus". En la escala CIELab también llamada CIE 1976. Pauli (1976) propuso la siguiente ecuación para definir el cambio de color:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

donde: $L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16$
 $a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$
 $b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$
siempre que $X/X_n, Y/Y_n, Z/Z_n > 0.01$

Los valores Tristimulus, X_n , Y_n , y Z_n , definen el color de un blanco patrón. Suele darse este según los valores X, Y, Z, de un estandar de blanco CIE, observado con una luz D65, solo por difusión. En estas condiciones Y_n es igual a 100.

Mediante esta metodología, de forma normalizada (ASTM: "Instrumental variation of color differences") podremos detectar variaciones tanto de luminosidad como de color (expresado en términos de variación en el grado de verde-rojo y azul-amarillo) de un objeto determinado).

Otro de los parámetros a controlar es el llamado índice de amarillo, o "Yellowness Index" (Y_i). Se usa generalmente para estudiar la degradación de un color claro (genéricamente, blanco), por el uso, alteración, fotodegradación, etc. La ecuación que nos define Y_i , relaciona las variaciones del valor Z (o valor + b^* en una escala CIELab) con el resto de los valores Tristimulus (X,Y,Z). El algoritmo matemático propuesto por la CIE 1976 es el siguiente:

$$Y_i = b_i = 7.0 (Y - Z_{(\%)})/Y^{1/2}$$

X.4.3.1. Procedimiento analítico

Se procedió a determinar el color de cada una de las muestras estudiadas antes y después de cada uno de los tratamientos aplicados. Se realizaron 5 medidas en la superficie

de cada una de las probetas con un espectrofotómetro de color modelo Miniescan Hunter Lab mod. Diffuse 8 M/S 40005 ("Geometry diffuse tristimulus and spectral") con luz blanca mod. D65, y condiciones de observación a 10°. Los parámetros medidos fueron L*, a*, b*, y Y_i. Este último parámetro, es el llamado "Yellow Index" (índice de amarillo). El por que de su control se debe a que la mayor parte de los materiales pétreos de uso ornamental presentan tonalidades amarillentas y a que gran número de los tratamientos orgánicos existentes suelen alterar drásticamente este tipo de color. Por ello es de importancia clave cuantificar su variación.

X.4.3.2. Resultados

La Tabla X-4 muestra los datos de color medios de cada uno de los litotipos utilizados, así como las variaciones sufridas por cada uno de estos después de aplicárseles los tres tratamientos anteriormente señalados:

Tabla X-4. Variación de color (en %)

		Granada					Jaén	
		E-1	Col	E-2	Pin	E-3	Merc	Ctj-Pin
FU 620 ¹	ΔE	2.24	4.98	1.28	1.30	1.78	0.95	3.06
	ΔY_i	1.98	3.16	1.55	-2.73	4.64	1.75	-3.85
FU 50 ²	ΔE	9.08	7.09	6.26	4.48	8.08	5.90	5.92
	ΔY_i	13.4	9.28	9.02	4.21	12.46	5.17	-8.36
FUS 650 ³	ΔE	3.32	1.76	3.29	1.55	4.02	1.24	2.74
	ΔY_i	5.53	2.84	5.21	3.85	7.00	2.09	-1.49

Valores medios: 1) $\Delta E = 1.79\%$; $\Delta Y_i = 0.92$
 2) $\Delta E = 6.74\%$; $\Delta Y_i = 6.46$
 3) $\Delta E = 2.63\%$; $\Delta Y_i = 4.36$

En general las variaciones de color de las muestras tratadas han sido en términos relativos muy bajas, en general no se superan valores de ΔE del 10 %. Los valores medios de ΔE del 3 %, indican que todos los productos utilizados cumplen adecuadamente los requisitos necesarios para la salvaguarda del color original de los materiales sobre los que se han aplicado.

La Fig. X-12 presenta la variación de ΔE respecto al índice de amarillo (Y_i) de la roca sin alterar. Podemos observar que los productos FU 620 y FUS 650 producen cambios de

Tratamientos

color prácticamente inapreciables. Sin embargo estos son mayores a medida que el tono original del material pétreo era mas amarillento (correlación lineal positiva entre E y Y_i , rectas a y b, de la figura).

Las variaciones de color son mayores en casi todos los casos en que se aplico el producto FU 50, independientemente del índice de amarillo (Y_i) original de la muestra (la recta de regresión -c- presenta una pendiente prácticamente nula).

Por ultimo, la Fig. X-12 muestra la relación existente entre ΔE e ΔY_i , debidos a los diferentes tratamientos.

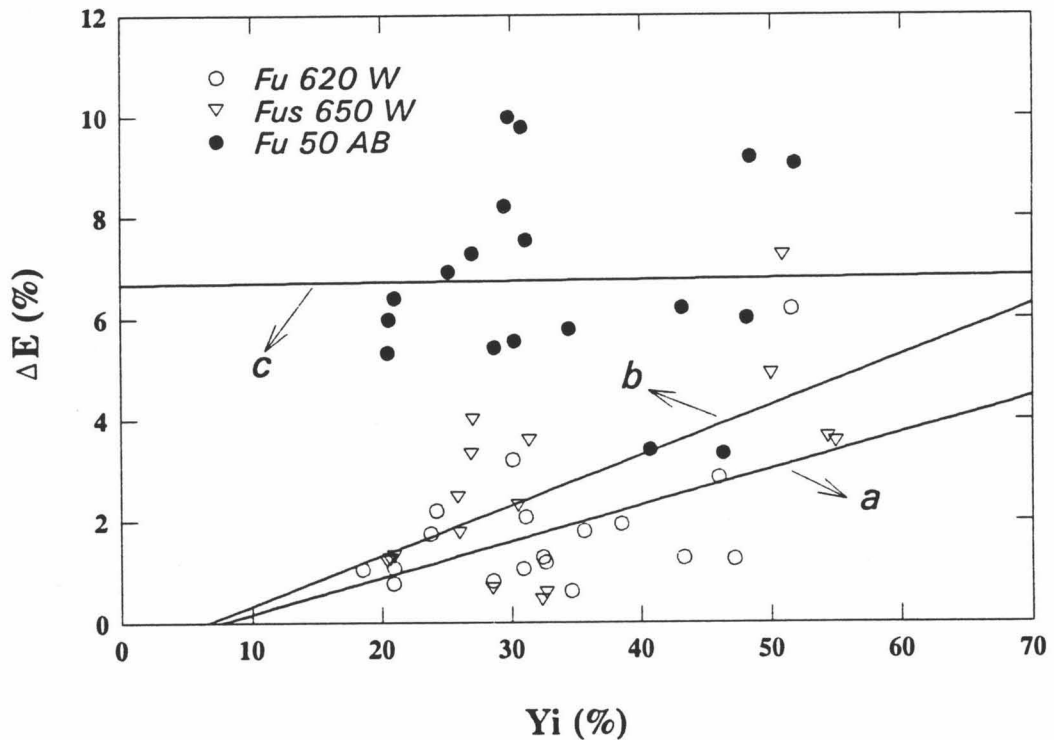


Fig. X-12. Variación de ΔE respecto al valor original de Y_i de cada uno de los tratamientos efectuados. Se muestran las rectas de regresión de los mismos: a) FU 50; b) FU 620 W; c) FUS 650 W.

X.4.4. Poder Reagregante

Se efectuó tanto en muestras sin tratar como tratadas con cada uno de los tres tratamientos descritos, un test de resistencia (perdida de peso) ante un proceso de desgaste por abrasión. El método seguido fue el propuesto por la Comisión NORMAL 88, denominado como "Test de la Carta Abrasiva". Este test consiste en aplicar un peso constante sobre una probeta situada sobre una cinta móvil de papel abrasivo. Se hace mover esta un número de metros determinado, y se pesa la masa perdida por la probeta ensayada. Los resultados del mismo permiten conocer el poder reagregante de un determinado tratamiento, comparando la perdida de peso producida antes y después de su aplicación.

La Tabla X-5, muestra los datos de "Poder Reagregante" de cada uno de los tratamientos aplicados a cada variedad litológica. Estos se expresan en %, y se obtienen según la siguiente formula:

$$P. R. = \frac{M_o - M_t}{M_o} 100$$

donde: M_o es la masa perdida antes del tratamiento
 M_t es la masa perdida después del tratamiento

Se comprueba que en todos los casos (tanto materiales calcarenfíticos de Granada, como calizo biomicrfíticos de Jaén), los mejores resultados se obtienen en las probetas tratadas con FU 50, siendo el grado de reagregación superior al 50 % en la mayoría de los casos.

Las probetas tratadas con FUS 650 W, muestran un comportamiento óptimo en los materiales calcarenfíticos, con valores de poder reagregante muy similares a los obtenidos en las muestras tratadas con FU 50 (cercaos al 50 %). Sin embargo, en los materiales calizo biomicrfíticos, los resultados han sido muy bajos, y en casos concretos no se obtuvo ningún grado de reagregación (la perdida de material antes y después del tratamiento fue idéntica).

El tratamiento con FU 620 W, resultó ser el de menor poder reagregante en materiales calcarenfíticos, con valores promedio del 30 %. En el caso de las calizas biomicrfíticas no se determino el poder reagregante de este tratamiento.

Tratamientos

Tabla X-5. Resultados de eficacia protectora, poder reagregante (P.R.) y medidas del ángulo de contacto después de efectuar el ensayo de desgaste por carta abrasiva, de cada uno de los tratamientos y litotipos ensayados.

Muestra Variedad Pétreo	Trata- miento	nº g/m ² Aplicados		Eficacia Protectora		P.R.	Ang. Cont.
		Teórico	Real	16'	30'		
E-1	FU 50	150	215.5	98.5	98.4	45.0	105
	FU 620	40	63.5	90.1	89.2	22.5	124
	FUS 650	70	46.4	91.8	89.7	0	118
E-2	FU 50	150	85.6	97.1	96.0	49.8	120
	FU 620	40	--	96.4	95.2	30.2	90
	FUS 650	70	45.6	95.5	92.8	44.8	103
E-3	FU 50	150	284.8	98.5	97.5	53.7	105
	FU 620	40	--	98.4	97.4	39.1	89
	FUS 650	70	29.4	96.1	94.3	35.9	91
Col	FU 50	150	183.6	98.8	98.8	52.1	126
	FU 620	40	53.8	95.0	92.3	35.8	97
	FUS 650	70	69.3	96.0	93.2	58.0	115
Pin	FU 50	150	243.6	99.6	99.5	58.0	111
	FU 620	40	---	93.3	89.5	39.9	60
	FUS 650	70	---	95.9	86.8	---	110
M-1	FU 50	100	179.8	93.5	92.5	39.6	107
	FU 620	30	126.1	46.4	42.8	---	---
	FUS 650	50	153.8	90.4	88.2	19.7	0
Mb-1	FU 50	100	84.8	97.6	97.7	41.3	109
	FU 620	30	60.6	40.3	35.1	---	---
	FUS 650	50	46.8	93.0	92.0	0	0
Ctj-Pin	FU 50	100	132.8	97.3	97.2	40.9	111
	FU 620	30	45.0	25.4	22.8	---	---
	FUS 650	50	45.2	84.4	81.8	0	0

X.4.5. Penetración (estudio mediante SEM)

Se analizaron muestras de calcarenitas (de Granada) y de calizas biomicríticas (de Jaén) sobre las que se aplicó cada uno de los tratamientos ya descritos.

Tratamientos

El análisis por SEM, se revela como una de las técnicas más eficaces y resolutivas al abordar el problema de la profundidad a la que penetra un tratamiento en el sistema poros de un material pétreo (Rossi-Manaresi et al., 1979; Rossi-Manaresi & Tucci, 1984; Rossi-Manaresi et al., 1984; Charola et al., 1984; Tucci et al., 1985; Rodríguez-Navarro & Sebastián, 1992). Si, además, es posible, dada la composición del tratamiento, realizar un seguimiento de la variación de concentración de un elemento de este (mediante EDX), los resultados son óptimos, pudiendo determinarse con gran exactitud la distribución del tratamiento dentro de los poros (si solo los tapiza o en cambio los ocluye) y a su vez medir el valor (en mm) de la profundidad a la que ha penetrado. No es necesario insistir en que el grado de eficacia de un consolidante o de un protectivo es directamente proporcional a su grado de penetración (Rossi-Manaresi, 1993).

Los tratamientos efectuados, debido a su composición muy rica en F, permitieron realizar un seguimiento de este elemento (mediante análisis por EDX, con registro sin ventana de Be) en perfiles cortados perpendicularmente a la superficie tratada. Esto permitió estimar la profundidad de penetración de los mismos, de forma muy precisa.

Los resultados de este tipo de análisis se exponen a continuación:

a) FU 50

Este tipo de tratamiento, en las calcarenitas de Granada, se pudo comprobar macroscópicamente que penetraba a más de 1 cm (mediante el ensayo de la gota de agua, se vio que en cortes perpendiculares a la superficie tratada, se mantenía un elevado grado de hidrofobicidad en todo el perfil.

Sin embargo no fue posible observar ningún resto de tratamiento ya que este no tapaba ningún poro, ni se observó un film que cubriera los granos minerales que componen este litotipo. Se supone que, debido a la extrema delgadez de la capa de tratamiento, fue imposible observarla mediante SEM.

Por el contrario, el análisis por EDX (Fig. X-13) muestra claramente la existencia de pequeñas concentraciones de F, incluso a más de 1 cm de profundidad (tamaño de la muestra).

Al ser el aspecto superficial de los poros y granos de calcita tratados exactamente igual que los de una calcarenita sin tratar, se deduce que no ha existido ningún tipo de modificación en el seno poroso del material, por lo que se garantiza una máxima permeabilidad al vapor de agua. Sin embargo los datos de eficacia protectora y poder reagregante demuestran que el tratamiento, aunque no sea visible, cumple con creces su cometido.

En el caso de los materiales calizo biocálcicos de Jaén, los resultados son prácticamente similares a los de Granada: no se llega a observar el tratamiento, por lo que tampoco se modifica el sistema poroso.

Macroscópicamente, se observa que en cortes perpendiculares a la superficie tratada, se mantiene la hidrorrepelencia a profundidades cercanas a 0.5 cm (el grado de penetración en estos materiales de menor tamaño de poro que las calcarenitas, es menor). La Lam. X-1, fotografía (a), muestra el aspecto de la superficie de una caliza biomicrítica tratada con FU 50 (aspecto idéntico al de una muestra sin tratar).

b) FU 620 W

Para este tipo de tratamiento, un control mediante SEM-EDX, resultó óptimo. Dado su elevado peso molecular, fue muy fácil detectar el F. Además, en todas las muestras tratadas se observó un film superficial de tratamiento que cubría y tapizaba las paredes de los poros y granos minerales en ambos litotipos tratados (calcarenitas y calizas biomicríticas).

Calcarenitas: Se detectó la presencia de F hasta profundidades cercanas a 1 mm. El film de tratamiento observado fue de escaso grosor, tal y como se aprecia en la Lam. X-1, fotografía (b).

En términos generales es posible indicar que este tratamiento presenta un escaso poder de penetración, aunque se limita a tapizar los poros sin ocluirlos (lo que garantiza que permitirá una adecuada permeabilidad al vapor de agua). Se escaso poder reagregante, se debería en gran medida a su bajo grado de penetración.

Calizas biomicríticas: El tratamiento no penetra más de 1 mm (según el análisis por EDX). Sin embargo el film superficial observado tan solo se limita a cubrir las paredes de los poros, sin llegar a ocluirlos (Lam. X-1, fotografía c).

Como aspecto negativo del mismo, se ha observado la formación de pequeñas fisuras en el film de polímero fluorurado (Lam. X-1, fotografía d). Aunque la incidencia de estas e la eficacia del producto no es conocida, si hacen suponer que este producto no es tan elástico como cabría suponer, por lo que se prevé que ante distinto tipo de esfuerzos actuaría fragilmente.

c) FUS 650 W

Este tratamiento fue posible observarlo de forma clara mediante SEM, además, dado su elevado peso molecular (con gran concentración de F) se pudo detectar fácilmente mediante EDX, en perfiles perpendiculares a la superficie tratada de las probetas.

Calcarenitas: Se detecta la presencia del producto mediante EDX (Fig. X-14) hasta una profundidad de 750 μm . Sin embargo, a diferencia con el tratamiento con FU 620W, no se aprecia claramente la formación de un film superficial sobre las paredes de poros y granos minerales. Puntualmente se llega a observar como el tratamiento se adhiere y envuelve cada grano mineral de un poro, sin llegar a provocar su oclusión (Lam. X-1, fotografía e).

En otros casos (pináculo muy alterado, con siglas PIN) se observó algo similar (Lam. X-1, fotografía f), pero puntualmente llega a formar una lámina que cubre completamente todos los poros sin permitir que puedan ser permeables (Lam. X-1, fotografías g-h).

Este efecto es similar al observado en distintos puntos de las catedrales de Granada (crestería y pináculos) y Jaén (portada principal, segundo cuerpo), donde se efectuó una intervención en la que se aplicaran resinas de tipo acrílico (Synocril). En la Lam. X-1, (fotografías i, j, k), se muestran ejemplos de los resultados de dicho tratamiento, que forma un film superficial que impide la transpiración de la roca, al tiempo que no penetra en profundidad (solo unas 20 μm).

Calizas biomicríticas: estos materiales, después del tratamiento con FUS 650 W, no muestran el problema anteriormente señalado. El polímero fluorurado penetra hasta una profundidad cercana a 500 μm , tapizando los poros sin llegar a ocluirlos (Lam. X-1, fotografía l).

X.4.6. Variación del sistema poroso (MIP)

Hay que destacar que solo se analizaron muestras tanto tratadas con los tres productos previamente descritos, como sin tratar, con características extremas tanto en el grado de penetración del producto, como en su sistema poroso.

a) En el caso de las calcarenitas de Granada, procedentes de cantera se analizaron los dos tipos extremos en cuanto a porosidad total (E-1 y E-2). Del monumento se analizó el subtipo de mayor grado de alteración, con porosidad muy alta y distribución de tamaño de poro bimodal (Pináculo, con siglas PIN)

b) Las *calizas biomicríticas* de Jaén, dado que mostraron un bajo grado de penetración de los tres productos empleados, no se consideró relevante el estudio por MIP. Por ello solo se estudió la variación del sistema poroso de los materiales tratados mas porosos (mb-1) procedentes de la cantera de El Mercadillo.

La Tabla X-6 muestra los valores de porosidad eficaz, densidad, porcentaje de macroporos, así como área superficial de las muestras, tanto sin tratar como tratadas con los diferentes polímeros fluorurados ensayados.

Como conclusiones generales de estos resultados, cabe destacar:

a) En los materiales más porosos, correspondientes a calcarenitas alteradas del monumento (pináculo) con tamaños de poro muy elevados, el producto aplicado penetra en todos los casos a gran profundidad. La resina tipo FU 50, es la que alcanza mayor grado de penetración (hasta 1 cm), lo que determina que la porosidad disminuya hasta un 16 % (aunque como se ha señalado en el análisis por SEM, el producto no llega a observarse). En el resto de los

Tratamientos

productos los cambios de porosidad total son bastante menores en base a el menor grado de penetración de estos.

b) Las calcarenitas de menor porosidad (Tipo E-1) experimentan pocas variaciones de porosidad, en parte debido a que el tratamiento penetra a una menor profundidad (4 a 5mm).

c) Los materiales calcareníticos de cantera de mayor porosidad (Tipo E-2), presentan variaciones intermedias entre las ocurridas en los casos anteriores: disminución de la porosidad total de un 3 a un 6 %.

d) Las calizas biomicríticas de Jaén, sufren mínimos cambios en su sistema poroso, debido en gran medida al pequeño tamaño de poro de estos materiales (muy microporosas, con un máximo en la DRAP a 1 μm). Se observa que la penetración del producto alcanza tan solo a los 500 μm superficiales.

Tabla X-6. Resultados del análisis por porosimetría de inyección de Hg

Localidad	Muestra	Trata.	Porosidad	Den. real	% Macr.	A. Sup
Granada	E-1	S.T.	16.3	2.69	44	1.2654
		FU 50	16.7	2.69	53	1.1873
	E-2	S.T.	23.4	2.60	74	0.9189
		FU 620	21.4	2.57	71	0.9360
		FU 50	22.8	2.58	75	0.8279
		FUS 650	22.3	2.69	66	1.0749
	Pin	S.T.	30.0	2.72	58	1.1158
		FU 620	27.2	2.73	60	0.9775
FU 50		25.8	2.67	61	0.8651	
Jaen	MB-1	S.T.	32.3	2.47	4	1.2684
		FU 620	31.4	2.06	4	1.6111
		FU 50	33.3	2.47	5	1.3948
		FUS 650	34.2	2.58	4	1.4755

Variaciones en la Distribución del Radio de acceso de poro (DRAP)

Aunque como ya se ha comentado, los cambios en la porosidad total son bastante pequeños, es interesante controlar en que rango de poros ocurren estas variaciones.

Las Fig. X-14 muestra las diferencias de distribución de radio de acceso de poro (DRAP), de cada uno de los tratamientos realizados en los materiales calcareníticos, respecto a los materiales sin tratar (no se han representado los histogramas de los materiales de Jaén, debido a que los cambios son prácticamente nulos).

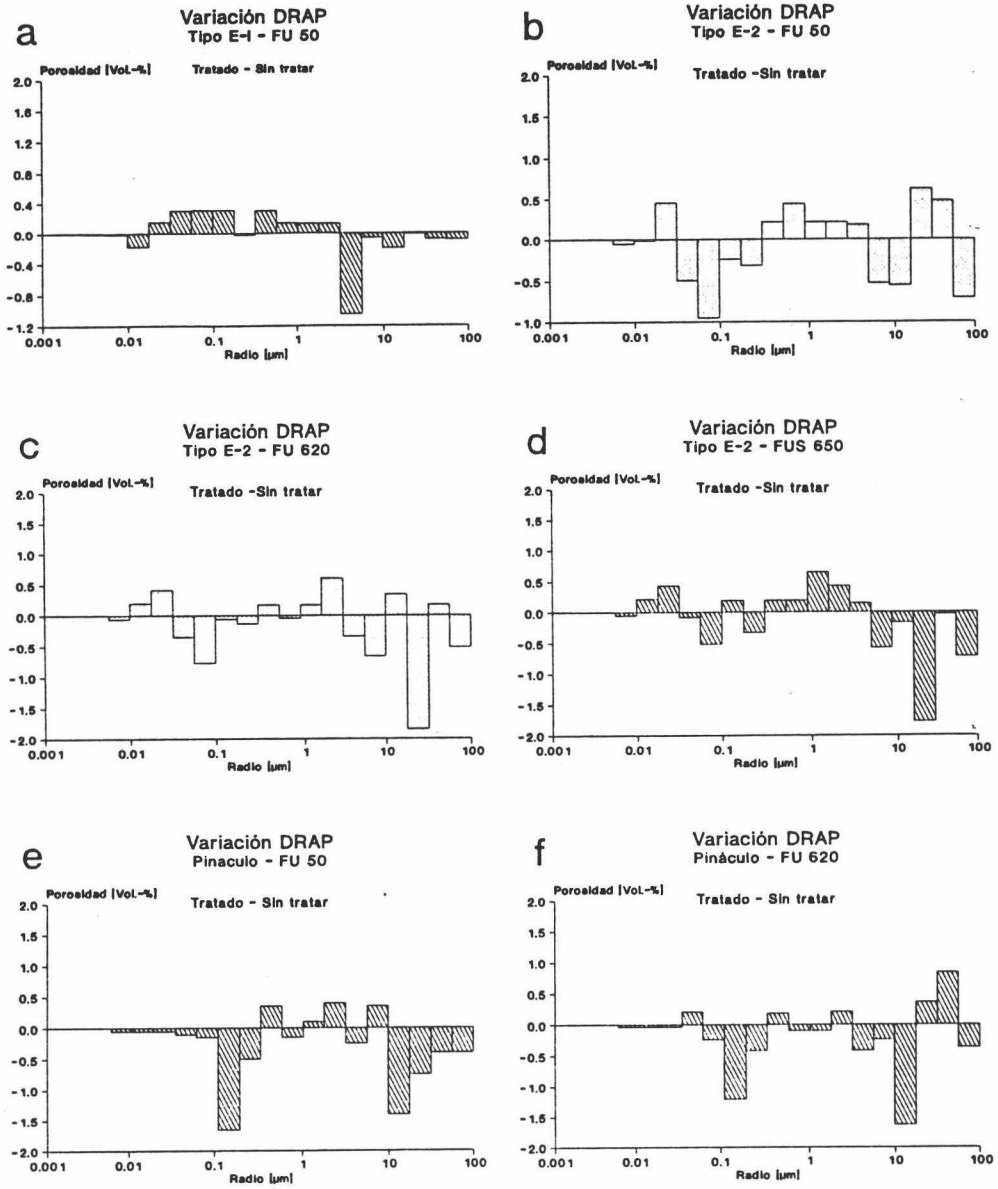


Fig. X-13. Histogramas de variación de la Distribución de Radio de Acceso de Poro (DRAP), de los tipos calcareníticos: muestra tratada - muestra sin tratar. a) E-1; b), c), d) E-2 y e), f), g) PIN.

Estos diagramas indican que:

- En materiales de elevado tamaño de poro, el polímero fluorurado FU 50 al ser el más penetrante, también es el que mas varia la distribución del tamaño de acceso de poros, rellenando generalmente los poros de mayor diámetro (15 a 20 μm), produciendo poro de tamaños algo menores (entre 0.5 y 5 μm), al mismo tiempo que en casos en que debido a una gran alteración se produjeron poros de radios comprendidos entre 0.05 y 0.2 μm , estos acaban siendo cerrados. Este incremento de microporos con la alteración, es extremadamente alarmante en el caso de la muestra tomada de un pináculo (de elevada porosidad y muy degradado), donde la distribución del tamaño de acceso de poro es claramente bimodal. En todos los tratamientos, se observa que la adecuada penetración del producto, llega a recubrir este tipo de poros. Los cambios no son excesivos, ya que nunca superan el 3 % de porosidad total, lo que explica por qué no llega a observarse el producto mediante SEM.
- En calcarenitas de porosidad menor (tipo E-1), las variaciones de DRAP son mínimas, produciendose un ligero aumento de la proporción de poros con radios comprendidos entre 0.2 y 3 μm ., disminuyendo al mismo tiempo los macroporos (radio de 7 μm). Hay que señalar que el valor absoluto de esta variación en ningún caso supera el 1 % de porosidad.

En base a todos los datos antes expuestos es posible obtener las siguientes conclusiones:

- * Este tipo de productos presentan una adecuada eficacia protectora, ante fenómenos de succión y saturación en agua. Además, los mayores índices de protección, independientemente del sustrato lapídeo sobre el que se apliquen, se obtienen invariablemente para el tratamiento con FU 50, seguidos por el tratamiento con FUS 650 W, y por ultimo, aunque también con elevados valores de eficacia protectora, el tratamiento con FU 620.
- * El grado de hidropelencia de los tres productos aplicados es óptimo, ya que se superan con creces valores de ángulo de contacto de 90 °, siendo estos superiores en muchos casos a 120 °. Los valores máximos siempre se presentan en los tratamientos con FU 50 y FUS 650 W.
- * Las variaciones de color de los tres tratamientos son muy bajas en valores absolutos. Según es espacio CIEL*a*b* 1976, son: los mayores ΔE , se obtienen con el tratamiento con FU 50, aunque los cambios son inferiores al 7 % (medios). Las variaciones de color menores se obtienen con los tratamiento con FU 620 ($\Delta E = 1.8$) y FUS 650 W ($\Delta E = 2,6$). En cualquier caso no se aprecia ninguna variación de tonalidad significativa.
- * Todos los tratamientos muestran propiedades reagregantes, siendo estas muy acusadas en el caso del producto FU 50 (se superan valores del 50 % de poder reagregante). El menor poder reagregante se obtiene con el tratamiento con FU 620. En todos los casos los mejores resultados se obtienen en los materiales de mayor tamaño de poro (calcarenitas), los cuales

suelen ser los que presentan mayores pérdidas por desagregación granular (arenización).

* La penetración de cada tratamiento es muy variable dependiendo de: el peso molecular del mismo (máxima penetración de los tratamientos de menor peso molecular, como es el caso del FU 50); características del sistema poros del sustrato lapídeo (máximos valores de penetración e el caso de los materiales calcareníticos, especialmente los alterados). El tratamiento con FU 50 en calcarenitas llega a penetrar mas de 1 cm. En los materiales de Jaén solo se llega a profundidades de 1 o 2 mm.

* En casi todos los casos se observa que los tratamientos recubren y tapizan las paredes de los poros, sin llegar a ocluirlos. Esto permite a la piedra tratada un alto grado de permeabilidad al vapor de agua.

* la aplicación de este tipo de tratamientos, no modifica en ningún caso de forma apreciable el sistema poroso de los materiales calcáreos tratados. Tan solo en el caso de materiales muy porosos estos cambios son detectables, tan solo en la fracción de poros $> 10 \mu\text{m}$, donde un cierto numero de estos, al ser recubiertos (en ningún caso ocluidos) por el tratamiento, pasan a tener radios de acceso de poros menores). Los microporos originados en casos extremos de alteración, pueden llegar a ocluirse en un pequeño porcentaje (1 al 2%)

En materiales muy poco porosos (Jaén), no existe prácticamente variación del sistema poroso ya que los tratamientos no penetran mas de 1 o 2 mm.

Eviva grande

XI. Resumen y Conclusiones Generales

XI. Resumen y Conclusiones Generales

En base a los resultados de los diferentes análisis y estudios realizados, presentados y discutidos en los Capítulos anteriores y, de acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo, es posible presentar las siguientes conclusiones generales sobre las causas, mecanismos y formas de alteración que afectan a los materiales pétreos calcáreos que conforman las Catedrales de Granada y Jaén.

Objetivo 1. Determinar que tipos de materiales pétreos se utilizaron en su construcción, así como cuales fueron sus áreas fuente (canteras históricas).

Los materiales empleados fueron:

a) Catedral de Granada:

Mayoritariamente se utilizaron calcarenitas bioclásticas de elevada porosidad, tamaño de grano muy variable, y extremadamente heterogéneas. Fueron extraídas en las canteras históricas del llamado Cortijo de Santa Pudía (término municipal de Escúzar, Granada), concretamente de las llamadas Cantera de La Escribana y Cantera de Las Parideras.

Como materiales de uso muy reducido, se emplearon calizas micríticas de las canteras de Sierra Elvira (Atarfe, Granada) y travertinos (en dobles muros e interiores) de las canteras de Alfacar (Granada).

b) Catedral de Jaén:

Se utilizaron los siguientes tipos litológicos, según orden de abundancia decreciente:

- * Calizas micríticas: explotadas en el Cerro de las Canteras, cantera de la Imora y cantera del Castillo (en los alrededores de Jaén).
- * Dolomías: explotadas en las canteras del Cerro de la Duquesa (al SE de Jaén).
- * Calizas biomicríticas: de las canteras de El Mercadillo (al SE de Jaén).

De forma muy minoritaria, en el antiguo Muro Gótico, se utilizó una variedad de caliza biomicrítica explotada en las canteras de Carchalejo (Jaén), así como un tipo de piedra artificial, tan solo empleada en sustituciones realizadas en la Torre Norte (Cuerpo superior).

Objetivo 2. Evaluar las características medioambientales del entorno urbano de cada edificio, así como el tipo de formas de alteración desarrolladas y su grado de conservación

a) Catedral de Granada: enclavada en una zona con clima Mediterráneo, pero con

características que lo asemejan a un clima de tipo continental semiárido. Esta ciudad presenta ciertas particularidades climatológicas (nº de heladas, nº de días de rocío, días de sol, etc.) que hacen que los fenómenos de alteración de tipo físico-químico sean muy acusados, siendo la media anual de lluvia inferior a los 450 mm. Tales características provocan la aparición de importantes fenómenos de arenización y alveolización en múltiples zonas del edificio (realizadas con calcarenitas).

Como fenómenos de alteración relacionados con los elevados niveles de contaminación existentes en el entorno catedralicio, se observó la formación de numerosas costras de yeso (Costras Negras). Tales formas de alteración se relacionan estrechamente con los distintos tipos de contaminantes (gases y partículas sólidas) originados por las emisiones de vehículos motorizados y sistemas de calefacción, que utilizan como combustible derivados del petróleo.

Como formas de alteración de extensión más reducida, se detectó la formación de eflorescencias salinas, desplazados y descamaciones, pátinas, picados y acumulos de polvo, entre otras.

b) Catedral de Jaén: se encuentra enclavada en un entorno que, en términos generales, es prácticamente similar al de la ciudad de Granada. Sin embargo, su clima presenta ciertas particularidades que permiten diferenciarlo. El volumen de precipitaciones es mucho más elevado (cercano a los 600 mm anuales), siendo sus temperaturas algo menos extremas; con menor número de días con heladas y/o nieve.

Los mayores niveles de humedad de este entorno provocan que los fenómenos de alteración química (disolución/precipitación, ataque ácido, sulfatación, etc.) se encuentren más acentuados que en Granada, a tenor también de las diferencias texturales y/o composicionales de los materiales pétreos existentes en la Catedral de Jaén.

Tipo I: las calizas micríticas se caracterizan por la formación de un importante set de fracturas según planos paralelos a la laminación original. Esto provoca fenómenos de disyunción laminar y desplazados, que pueden llegar a ocasionar importantes pérdidas de material. Este fenómeno, fundamentalmente de alteración física, suele acompañarse de fenómenos, también importantes, de alteración química que producen la aparición de multitud de costras negras.

Tipo II: las dolomías, fundamentalmente debido a su composición y textura sufrén manifiestamente una alteración de tipo químico, debida al ataque y disolución de dolomita, con posterior precipitación de calcita secundaria. Esto ocasiona la aparición de formas de alteración muy particulares: descamaciones, desplazados ("contour scaling"), etc. Si el ataque conlleva la acción de distinto tipo contaminantes se generan costras de yeso (costras negras, de distinta morfología y extensión (siempre en zonas protegidas).

Tipo III: las calizas biomicríticas, materiales muy porosos, parecidos a las calcarenitas de Granada, muestran unas pautas de alteración similares a las de estas: aparecen importantes fenómenos de arenización y disgregación granular. Además, como en los casos anteriores, son muy comunes las costras negras y desplazados.

Objetivos 3 y 4 Estos objetivos pretenden respectivamente: "*Caracterizar de forma exhaustiva la mineralogía, textura y composición química de cada litología inalterada (de cantera) y establecer los cambios sufridos a medida que progresan los diferentes fenómenos de alteración a que cada uno de ellos se ve expuesto en el monumento*" y "*Determinar los diferentes parámetros físico-mecánicos que controlan el tipo y grado de alteración de cada litotipo comparando materiales inalterados y alterados*"

Este tipo de análisis, permitió obtener las siguientes conclusiones:

a) Calacarenitas: compuestas mayoritariamente por calcita, con proporciones menores de cuarzo y minerales de la arcilla. Estos últimos se presentan en mayores proporciones en las variedades menos cementadas, con mayor porosidad interclástica, menor resistencia mecánica y menor velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos.

Se comprobó que existía una clara relación entre estas características y el grado o nivel de alteración alcanzado en el edificio (alterabilidad). Así, las variedades con menor proporción de minerales de la arcilla (especialmente esmectitas), con dos generaciones de cemento calcáreo, porosidad mas baja y mayor resistencia mecánica; variedad E-1, fueron las que menos se vieron afectadas por fenómenos de alteración en el edificio. Sin embargo la variedad de mayor porosidad, menos cementada, con valores de V_1 y resistencia mecánica (especialmente resistencia a tracción) mas bajos, son las que presentaron unos niveles de degradación mas elevados (mayor alterabilidad), debido a fenómenos de disolución de cemento calcáreo, rotura de cámaras de bioclastos y elevada disgregación granular. Tales hechos se manifestaban por una acusada disminución de la resistencia mecánica y de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos.

Por lo que respecta a su composición química, los procesos de disolución descritos de cemento y granos minerales ocurridos en el edificio ocasionaron el enriquecimiento o perdida selectiva de determinados elementos químicos. En tales procesos de ataque y disolución jugo un papel activo el comportamiento hídrico de dichos materiales, ya que estos mostraron una elevada velocidad de succión y absorción de agua, con lento secado: lo cual propiciaba que el agua accediera velozmente al seno poros del material, y permaneciera en este durante largos periodos de tiempo. Por esta razón, los fenómenos de disolución comentados ocurrieran con notable fuerza, ocasionando que, a medida que los niveles de alteración fueron más elevados, las variaciones composicionales fueran más acusadas (especialmente en elementos tales como Ba y Sr, debido a su enriquecimiento selectivo, respecto al Ca). Los elementos de la serie de transición, y en especial calcófilos, sufrieron importantes variaciones de concentración, debido al aporte de distinto tipo de emisiones contaminantes (por combustión de derivados del petróleo), muy ricas en Pb (emisiones de motores de gasolina) y Fe, Cu, Zn (emisiones de motores diesel). El análisis mediante SEM-EDX, confirmó que tales elementos componían diverso tipo de partículas sólidas de contaminación, encontradas tanto en las emisiones de motores de vehículos, como en costras negras desarrolladas en el edificio.

Resumen y Conclusiones Generales

b) **Calizas Micríticas:** compuestas mayoritariamente por calcita (micrita), con proporciones elevadas de minerales de la arcilla (superando valores del 10 % en peso), fundamentalmente de tipo esmectítico.

Su textura original, marcadamente laminada, controló y condicionó prácticamente todos los cambios que ocasionaron los distintos tipos y fenómenos de alteración existentes en el monumento.

De porosidad baja, (< del 10 %, como valor medio) y elevada anisotropía estructural (tanto elástica como mecánica), tales materiales presentan planos de debilidad según los que la alteración progresó en el edificio de forma muy acusada, provocando la aparición de un nuevo volumen poroso (de tipo fisural) según estos planos. Este hecho determinó que se produjeran importantes detrimentos en la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos (especialmente según direcciones perpendiculares a la laminación), lo que denotaba el enorme grado de degradación alcanzado. Este también se manifestó de forma macroscópica por la pérdida de laminas e incluso bloques completos de material, especialmente en sillares colocados a "contrahoja".

Su comportamiento hídrico, controlado por sus características texturales y sistema poroso, se caracteriza por una lenta absorción y secado. Sin embargo, según los planos de laminación las velocidades de succión y ascenso capilar resultaron ser muy elevadas. Por tal razón, estos planos actuaron como zonas preferentes de acceso del agua al sistema poros de la roca, y por tanto actuaron como vías principales de alteración.

Su elevada microporosidad, una vez alterada se vio modificada por la creación de un gran volumen de macroporos, que corresponden a las fisuras creadas según los planos de laminación.

En resumen, es posible señalar que, en líneas generales, la alteración de las calizas micríticas es de tipo físico-mecánico, aunque los procesos de ataque y disolución del CaCO_3 , no son despreciables, lo que se pone de manifiesto por la formación de costras blancas (de carbonato cálcico reprecipitado en superficie) y los fenómenos de ataque por sulfatación que producen multitud de costras negras. En estas últimas aparece junto al yeso, otro tipo de fases de neoformación, como calcita y dolomita, que confirman la existencia de fenómenos importantes de ataque y lixiviación del substrato calcáreo (tanto de calizas micríticas como de dolomías adyacentes). Los datos de variación de composición química entre materiales inalterados (de cantera) y degradados (del edificio) confirman este hecho. Además demuestran que al igual que en el caso de los materiales calcareníticos de granada, existe un aporte importante de elementos calcófilos y en general, metálicos, procedentes de distintos focos de contaminación urbana (motores de vehículos y calefacciones).

c) **Dolomías:** compuestas mayoritariamente por romboedros de dolomita, de tamaño muy variable. Son materiales de porosidad intermedia, de tipo intergranular (típica de dolomías secundarias). Presentan un comportamiento físico-mecánico en gran medida similar al de las calizas biomicríticas de Jaén. Sin embargo su sistema poroso se compone mayoritariamente

Resumen y Conclusiones Generales

de poros de tamaño inferior a 5 μm de diámetro, modificándose este de forma apreciable a medida que progresan los fenómenos de alteración, fundamentalmente de tipo químico, sufridos en el edificio. Prueba de ello es la variación composicional sufrida en los elementos dolomíticos alterados de la Catedral de Jaén, donde se producen fenómenos de desdolomitización, debido al ataque y disolución de dolomita, y posterior precipitación de calcita secundaria, en zonas superficiales (donde las soluciones que previamente han atacado la dolomita, se saturan respecto al CaCO_3 , debido a fenómenos de evaporación). Sin embargo el déficit de Mg^{2+} de las dolomías alteradas, es debido a que no se produce la reprecipitación de $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, ya que esta fase es muy difícil que precipite en condiciones de baja T y P, por lo que el Mg^{2+} es arrastrado, y acaba perdiéndose.

El fenómeno antes descrito se ve potenciado por las características del comportamiento de este tipo pétreo frente al agua, ya que presenta una elevada velocidad de absorción libre y succión capilar, con lento secado, factores que favorecen que el agua cargada de CO_2 acceda fácilmente al seno poros del material y ataque a la dolomita. Además el pequeño tamaño de poro de esta, propicia que la solubilidad de los granos de dolomita que lo rodean sea mas elevada, ya que según la ecuación de Kelvin, a medida que es menor el tamaño de poro (o de grano) la solubilidad se incrementa de forma exponencial (Hochella, 1990):

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left(\frac{2\gamma V}{RT r}\right)$$

donde: S es la solubilidad de un grano mineral que tapiza un poro de radio r
S₀ es la solubilidad del mineral (original)
 γ es la energía libre superficial
V es el volumen molar
R es la constante de los gases
T es la temperatura

A este fenómeno cabe sumar la formación de costras de yeso debidas a un ataque ácido por SO_2 de contaminación, al igual que en el resto de los materiales, propiciado y/o catalizado por la presencia de partículas de contaminación tanto de carbón como metálicas (de Pb, Fe, Cu-Zn, Ni, V, etc.).

Ambos fenómenos producen importantes variaciones tanto texturales como composicionales: así, se detectan concentraciones anómalas de metales pesados (Pb, Cu, Zn, etc.) e importantes fenómenos de disgregación granular y descamaciones, que producen cuantiosas pérdidas de material.

d) Calizas Biomicrocíticas: compuestas mayoritariamente por calcita con proporciones variables de cuarzo y minerales de la arcilla (fundamentalmente esmectitas) que en ningún caso

superan el 5 % en peso.

Texturalmente presenta una gran homogeneidad de tamaño de grano (bioclasto), pero estos aportan un considerable volumen de poros intraclásticos (especialmente en la variedad menos compacta).

En el monumento se detectan importantes cambios texturales, del sistema poroso (creación de un gran volumen de macroporos) debido a el ataque y disolución del cemento calcáreo y calcita de las cámaras de los bioclastos. Este hecho se ve potenciado por las características originales de su sistema poroso, que controlan en gran medida su comportamiento hídrico. De hecho presentan valores muy elevados de saturación, con velocidades de secado muy bajas. Sin embargo su coeficiente de succión capilar y absorción libre de agua es mas bien bajo. Esto ocasiona que el agua que accede a su seno poroso, permanece largo tiempo en este, propiciando que se desarrollen distinto tipo de fenómenos de ataque y disolución.

Al igual que en el resto de los materiales, a medida que progresa la alteración, se producen importantes cambios en su composición química. Se detecta un aumento generalizado de la concentración de distintos elementos de la serie de transición (Fe, Cu, Pb, Ni, V, entre otros), siendo estos espectaculares en zonas en que se desarrollan costras negras. El origen de tales enriquecimientos anómalos en dichos elementos sería el mismo que en los casos precedentes: contaminación atmosférica.

Los fenómenos de alteración descritos ocasionan variaciones importantes de las características mecánicas (resistencia a flexión, tracción y compresión) y elásticas (velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos), datos que comparados con los de los materiales inalterados, permiten realizar una adecuada evaluación del nivel de alteración alcanzado en el edificio, de forma rápida y tan solo mediante el uso de técnicas no destructivas (ultrasonidos). Dicho análisis ofrece resultados muy precisos tanto en este tipo de materiales como en los anteriores.

Objetivo 5: Evaluar la durabilidad de cada material pétreo frente a los mecanismos de alteración preponderantes, o más nocivos, de los existentes en ambos conjuntos Catedralicios

Los ensayos de alteración en laboratorio, permitieron obtener las siguientes conclusiones:

a) Calcarenitas: son los materiales de mayor alterabilidad de todos los estudiados, tanto frente a fenómenos de cristalización de sales, como ante ataque en atmósferas contaminadas. De hecho experimentan pérdidas de peso espectaculares debido a fenómenos de disgregación granular (arenización) al ser sometidos a test de cristalización de sales ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) por inmersión total, test cuyos resultados se consideran prácticamente similares a los que se obtendrían por ciclos de hielo/deshielo (Evans, 1970). Sin embargo, realizando el aporte de la solución salina por succión capilar, método que reproduce fielmente lo observado en el

Ojo

Resumen y Conclusiones Generales

edificio, la destrucción total, por pérdida de cohesión de la calcarenita, se obtiene prácticamente al inicio de la experiencia.

Los datos de porosimetría, indican que estos materiales son fundamentalmente macroporosos, hecho que según muchos trabajos les conferiría una elevada durabilidad frente a este fenómeno (Schaffer, 1832; Evans, 1970; Rossi-Manaresi, 1990; Kulrestha et al., 1990), sin embargo, su bajo nivel de cementación, la presencia de minerales de la arcilla hinchables (esmeclitas) que sumarían sus efectos disruptivos a los de las sales, explican su baja durabilidad.

El elevado grado de decohesión intergranular alcanzado provoca una considerable disminución de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, siendo esta más acusada en las variedades más alterables (E-2, E-1b y Par).

Frente al ataque por SO_2 , en presencia de partículas sólidas emitidas por motores de vehículos tanto de gasolina como diesel, son los materiales que presentan una mayor reactividad (Furlan, 1992; O'Connor and Girardet, 1992), ya que las tasas de formación de yeso son las más elevadas de todos los materiales ensayados. Además, aquellas variedades con mayor porosidad y heterometría de tamaño de grano (subtipos E-1b y E-2), debido a que presentan una mayor rugosidad superficial (o lo que es igual, una mayor área expuesta al ataque del SO_2), son las que en un corto espacio de tiempo producen una mayor cantidad de yeso (esto concuerda con los datos obtenidos en el análisis de costras negras en el edificio, donde los máximos desarrollos se encuentran sobre los materiales más porosos).

Como conclusión más relevante de este último ensayo, se ha comprobado que la presencia de partículas de contaminación, tanto de carbón como metálicas, juegan un papel activo en el ataque y sulfatación de una roca calcárea, sin ellas las tasas de formación de yeso son nulas o en tiempos prolongados de exposición al SO_2 , muy bajas. Además, la presencia de agua (humedad) es un factor clave para el desarrollo del mismo.

b) Calizas Micríticas: presentan una mayor durabilidad frente a estos fenómenos de alteración. Sin embargo, su elevada anisotropía textural debida a su marcada laminación provoca que se pierdan grandes volúmenes de material por fenómenos de exfoliación según estos planos. Estos materiales al contrario que las calcarenitas de Granada, son muy microporosos, fenómeno que hace que las presiones de cristalización de una sal en el seno poroso de este material, sean muy elevadas (Everet, 1967; Rossi-Manaresi, 1990; Punuru et al., 1990), por lo que en la variedad más porosa ocasiona la casi total destrucción a los pocos ciclos, tanto por cristalización de sales por inmersión total, como por inmersión parcial.

Tales fenómenos de alteración, llevan aparejado un considerable aumento de la porosidad (debido a la rotura de los microporos, y a la generación de nuevas clases de poros y/o fisuras (paralelamente a los planos de laminación). Esto produce una disminución de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, siendo esta más acusada en la variedad más laminada, y especialmente según secciones perpendiculares a los planos de laminación (se incrementa el valor de anisotropía elástica, que en origen ya era considerablemente elevado).

La elevada proporción de arcillas de tipo esmectítico en las variedades más laminadas, podría actuar conjuntamente con las sales, generando presiones de hidratación, que agraven el proceso antes descrito.

Hay que señalar que en la Catedral de Jaén, los únicos efectos de la cristalización de sales en el seno poroso de estos materiales se deben a la formación de yeso, en ocasiones en cantidades espectaculares, siempre en zonas próximas a (o bajo) costras negras.

La reactividad de estos materiales frente al SO_2 es la más baja de todos los materiales estudiados, dada su baja porosidad y la homogeneidad de su superficie.

c) **Dolomías:** frente a fenómenos de alteración físico-mecánica (cristalización de sales) son poco resistentes, aunque su pérdida de peso y disminución de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos es menor que en los materiales calcareníticos.

Muestran una considerable reactividad ante el ataque por SO_2 , ya que la dolomita, aunque es menos soluble frente a los ácidos que la calcita, debido a su pequeño tamaño de grano, y elevada porosidad intergranular, ofrece una gran superficie de ataque, por lo que se producen grandes cantidades de yeso.

d) **Calizas Biomicríticas:** son las que presentan un mejor comportamiento frente a fenómenos de cristalización de sales, debido a que su porosidad, siendo elevada, corresponde mayoritariamente a poros de tamaños superiores a $2.5 \mu\text{m}$ de radio (macroporos), según los datos obtenidos por análisis digital de imágenes de microscopía óptica, aunque por porosimetría de inyección de Hg se obtengan máximos de distribución de tamaño de acceso de poro para valores de $1 \mu\text{m}$ (valor incorrecto, ya que corresponde al tamaño de los poros que tapizan la gran mayoría de las cámaras de sus bioclastos). La existencia de un gran volumen de macroporos hace que este tipo de materiales, muy cementados, sean muy poco alterables ante fenómenos de cristalización de sales (y hielo/deshielo), según se señala en multitud de trabajos (Russell, 1927; Schaffer, 1932; Everet, 1967; Evans, 1970; Fitzner & Sneath, 1979; Rossi-Manaresi, 1990; Punuru et al., 1990).

Frente al ataque por SO_2 presentan una elevada reactividad, aunque esta es menor que la mostrada por los materiales calcareníticos de Granada.

Objetivo 6. Establecer un modelo o modelos adecuados que permitan explicar las causas y mecanismos que han provocado los diversos fenómenos de alteración presentes en cada uno de los edificios, y en particular sobre cada uno de los materiales pétreos mayoritarios.

Calcarenitas: la degradación de estos materiales, que produce fundamentalmente fenómenos de disgregación granular, los cuales ocasionan pérdidas muy cuantiosas de material por arenización y alveolización, así como por la formación de desplacados y costras negras, se debe fundamentalmente a:

* Procesos de disolución del cemento calcáreo y cámaras de los bioclastos que mayoritariamente componen este litotipo, debidos a el ataque de soluciones ricas en CO_2 (de contaminación) que acceden fácilmente al sistema poroso de tales materiales. A este fenómeno cabe sumar las modificaciones que la cristalización de calcita secundaria provoca en el seno poroso de zonas superficiales, lo cual ocasiona un endurecimiento de estas y la generación de un desplazado (al perderse cohesión con el resto de la roca, en una zona infraadyacente a la placa, de elevada porosidad)

* Fenómenos de cristalización de sales, ocasionados de forma cíclica (alternancia de períodos secos y húmedos, así como por cambios en la temperatura), sales, que son aportadas en la mayoría de los casos desde el subsuelo y que alcanzan el seno poroso de las calcarenitas por fenómenos de capilaridad.

* Los procesos de decohesión granular y formación de desplazados pueden tener también origen, o bien verse agravados, por fenómenos de estres térmico (cambios bruscos de temperatura ambiente, insolación, etc.).

* Problemas de tipo estructural (inestabilidad de cimientos, y terremotos) ocasionan ciertos daños, fundamentalmente debidos a la generación de distinto tipo de fracturas.

* El ataque por atmósferas contaminadas con SO_2 y distinto tipo de materia particulada (partículas de carbón y metálicas) es el responsable de la formación de las llamadas "Costras Negras", compuestas mayoritariamente por yeso. Las emisiones contaminantes sólidas (partículas), fruto de la combustión de derivados del petróleo y en tiempos pasados, del carbón, propician, una vez que se depositan sobre la calcarenita en zonas protegidas del impacto directo de la lluvia, la oxidación catalítica del SO_2 a SO_3 que en presencia de humedad, genera H_2SO_4 . Este ácido, atacando al CaCO_3 , acaba formando $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El yeso así formado, si existe un cierto aporte de agua, suele verse envuelto en procesos de disolución y reprecipitación en el seno poroso del soporte pétreo sobre el que se formó una costra negra. Esto ocasiona que los efectos de la contaminación no se limiten a un ataque superficial, sino que estos (disgregación granular debida a la presión de cristalización del yeso en un medio poroso) se manifiesten en zonas profundas de un elemento calcarenítico.

Calizas micríticas

* Como forma de alteración más común, en estos materiales aparecen fenómenos de exfoliación (o disyunción laminar). Esta se debe a la disolución y/o perdida del cemento micrítico según los planos de laminación original, o bien, la separación de estos por procesos físico-mecánicos (cristalización de yeso, estres térmico, hinchamiento de esmectitas una vez que accede el agua al interior de la piedra). Tales procesos ocasionan la formación de desplazados y perdida de bloques completos, fundamentalmente en sillares. La ubicación de estos, con los planos de laminación horizontales o verticales, conlleva que la degradación por los motivos descritos sea pequeña o por el contrario muy elevada, respectivamente. Tal fenómeno se ve potenciado por la concentración de minerales de la arcilla según los planos de laminación. Estos posibilitan que, al acceder el agua al interior de la roca y entrar

Resumen y Conclusiones Generales

en contacto con las arcillas, (de tipo esmectítico fundamentalmente) estas se hidraten y generen presiones que actúen directamente en la exfoliación de estos materiales, si este tipo de procesos se repite un número de veces lo suficientemente elevado, y conjuntamente a los procesos antes descritos.

* La formación de costras negras, bastante abundantes en la superficie de este tipo de materiales calcáreos, se deberían básicamente a los mismos procesos y factores ya descritos en el caso de las calcarenitas, salvo que al ser las calizas micríticas materiales de menor porosidad, es más difícil que el yeso llegue a acceder al interior de su sistema poroso. También su menor reactividad, conlleva unas menores tasas de formación de esta fase.

Dolomías

* El proceso de alteración más común en estas es el ataque ácido (por soluciones ricas en CO_2) y disolución de la dolomita en zonas tanto superficiales como profundas de los elementos realizados con este litotipo. Esto provoca la precipitación de calcita secundaria en zonas superficiales, ya que en estas se produce una elevada tasa de evaporación que permite que las soluciones que previamente han disuelto la dolomita, se sobresaturen con respecto al CaCO_3 . Tal fenómeno, produce la formación de una costra superficial poco porosa, separada del resto de la dolomía, por una zona de elevada porosidad (zona de máxima disolución). A medida que pasa el tiempo, esta placa superficial acaba desprendiéndose, permitiendo que el fenómeno descrito se repita indefinidamente.

* Las costras negras existentes sobre este litotipo se desarrollan según el mismo modelo ya descrito para las calcarenitas, con la particularidad de que el ataque del H_2SO_4 en la dolomita, produce la precipitación de yeso y epsomita ó hexaedrita (Gauri et al. 1987). Sin embargo, la elevada solubilidad del sulfato magnésico ocasiona su puesta en solución y arrastre al entrar en contacto con el agua (humedad, rocío, lluvia, etc.) por lo que no ha sido posible detectar su presencia.

Calizas biomicríticas

Los principales procesos de alteración existentes en la Catedral de Jaén que afectan a tales materiales son:

* Disolución de calcita (cemento y cámaras de bioclastos) por el acceso al interior de su sistema poroso de agua con CO_2 disuelto.

* Ataque por SO_2 de contaminación y formación de costras negras (según el proceso comentado para los materiales calcareníticos de Granada).

Objetivo 7. Proponer, ensayar y evaluar posibles soluciones a las causas y mecanismos de alteración existentes, así como plantear (mediante ensayos de laboratorio) posibles medidas

y tratamientos de conservación.

Además de las actuaciones "clásicas", a la hora de intervenir en la rehabilitación o conservación de ambos conjuntos catedralicios, se proponen las siguientes posibilidades:

a) Limpieza:

Dado que experimentalmente se ha comprobado que el polvo y suciedad acumulados en la superficie de distintos paramentos de ambos edificios (especialmente notable es su presencia en la Portada Norte de la Catedral de Granada) presentaba en su composición cantidades notables de sulfatos y partículas de contaminación (las cuales en presencia de SO₂ y humedad, contribuyen decisivamente en el ataque al substrato pétreo y posterior formación de yeso), es necesario realizar una limpieza, lo más precisa posible de las superficies en las que se presente este fenómeno.

Además, como se ha podido comprobar, las costras negras, aparte de los efectos antiestéticos que producen, son una forma de alteración que no solo se limita a afectar a la superficie del material sobre el que se desarrollan, sino que son una "fábrica" de yeso. Este, una vez puesto en disolución e introducido en el seno poros de una roca, provoca al cristalizar fenómenos de disgregación granular y pérdidas de material muy importantes. Por tanto es necesario proceder a su total eliminación.

Los métodos de limpieza recomendados serán aquellos que afecten lo menos posible al substrato pétreo. Por ello quedarán descartados aquellos que sean muy abrasivos o que requieran el empleo de agua. El método que se presupone más eficaz y de menor impacto sobre el soporte pétreo es la limpieza en seco con cepillo (manual). En el caso de las costras negras, una limpieza con laser si bien por el momento no ha sido suficientemente experimentada, promete ser bastante adecuada.

b) Sustituciones:

Elementos con grados extremos de alteración, en los cuales peligre su integridad (o la de los seres humanos que transiten por los alrededores del edificio), será necesario proceder a su retirada y sustitución por nuevos elementos realizados con material idéntico, de cantera, pero de las variedades más durables (por ejemplo: variedades E-1 y E-3, de calcarenita de la cantera de la Escribana; variedad Lc-1, de caliza micrítica de Las Canteras; o bien, variedad M-1, de las calizas biomicríticas de las canteras de la Escribana).

Este tipo de intervención, sin embargo, tan solo se recomienda para elementos muy concretos como es el caso de determinados pináculos y cornisas de la Catedral de Granada y algunos pináculos totalmente fracturados y decohesionados de la Catedral de Jaén.

c) Tratamientos:

Los resultados de los análisis efectuados para los distintos tratamientos de protección/reagregación ensayados (FU 50; FU 620 W; FUS 650 W), han permitido determinar que estos tratamientos presentan características muy adecuadas de hidrofugacidad, estabilidad química, poca variación de color del material tratado, no modifican su sistema poroso y a su vez impiden que el agua acceda a su interior. Por todo ello, se presentan como una de las posibilidades más adecuadas de tratamiento para los materiales del edificio que se vean directamente sometidos a la acción del agua, ya que esta es uno de los principales agentes de alteración existentes tanto en la Catedral de Granada como en la de Jaén.

De los tres productos anteriormente indicados, el perfluoro-poliuretano denominado FU 50, es el más adecuado ya que permite obtener los mayores índices de protección, al tiempo que no modifica en absoluto el sistema poros del material tratado. Del mismo modo, es el tratamiento que presentan mejores propiedades reagregantes.

Los antiguos tratamientos (muy concretos y de reducida extensión) realizados con resinas de tipo acrílico en calcarenitas de la Catedral de Granada y calizas biocálcicas de la Catedral de Jaén, demostraron ser los menos adecuados para la protección y/o consolidación de estos ya que: a) no penetraban en el sistema poros de estos materiales; b) producían películas superficiales que alteraban notablemente el color original del material; c) taponaban todos los poros de dichos materiales, no permitiendo su permeabilidad.

En este trabajo no han sido estudiados otro tipo de tratamientos, tales como la consolidación con silicato de etilo, con resinas de tipo organosilícico como hidrofugantes, aunque distintos trabajos han señalado que el comportamiento de estos suele ser bastante adecuado (Villegas et al., 1992; Esbert et al., 1992). Sin embargo, la filosofía de los tratamientos ensayados, es que fueran lo más protectores posible, aunque esto comportase un detrimento en sus características como consolidantes.

Por lo que respecta a otro tipo de actuaciones más concretas (mantenimiento, retirada de elementos metálicos y morteros de tipo Portland de antiguas reparaciones, limpieza de desagües, etc.), por apartarse notablemente de los objetivos de esta Tesis, no serán comentados, pero sí es necesario puntualizar que este tipo de labores "menores" en muchos casos evitarían el desarrollo de importantes fenómenos de alteración que actualmente se observan en los dos monumentos estudiados.

Por último y, para concluir, es necesario resaltar que el mejor método de intervención en un edificio, es evitar que actúen las causas que provocan su degradación, es decir, es necesario llevar a cabo una intervención preventiva. Como se ha comprobado, la contaminación ambiental existente en el entorno urbano de ambos edificios ha propiciado y en gran medida es responsable de buena parte de los daños existentes. Por tanto una adecuada intervención y control del entorno físico de ambos monumentos; actuación que conlleve una desviación del tráfico rodado existente en zonas próximas a estos; un adecuado control de las emisiones contaminantes existentes en ambos centros urbanos, etc., se revelaría como el método más eficaz en la lucha contra los daños que el tiempo y la acción del hombre han ocasionado.

Referencias



Referencias

Accardo, G.; Tabasso, M.; Massa, S. and Rossi-Doria, P. (1978) Measurements of porosity and of mechanical resistance in order to evaluate the state of deterioration of some Marbles. *Proc. of the Int. Symp. on deterioration and Protection of Monuments. Rilem, Paris. 2.1.* 22pp.

Accardo, G., Massa, S., Rossi-Doria, P., Sammuri, P. and Tabasso, M. (1981) Artificial weathering of Carrara Marble. Relationships between the induced variations of some physical properties. *Rossi-Manaressi (Ed.). The Conservation of Stone II, Bologna.* 243-273.

Alderman, A.R. and Von der Borch, C.C., 1963, A dolomite reaction series: *Nature*, v. 198, p. 465-646

Alessandrini, G. (1986) San Michele in Pavia: Prove di laboratorio per la valutazione dell'efficacia di interventi conservativi. *Atti del Convegno, la Pietra del san Michele: Restauro e Conservazione, Pavia.* 69-76.

Aires-Bauros, L.; Graco, R. C. and Velez, A. (1975) Dry and Wet Laboratory Tests and Thermal Fatigue of Rocks. *Engineering Geology.* 9, 249-265.

Aires-Bauros, L. (1977) Experiments on Thermal Fatigue of Non-igneous Rocks. *Engineering Geology,* 11, 227-238.

Alaimo, R. and Montana, G. (1993) Study of Calcium Oxalates Bearing patinas of Altered Calcareous Artifacts by BSEI Technique. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* 165, 143-153.

Alaimo, R.; Di Franco, L. and Montana, G. (1993) Calcium oxalate growth using values for experimental variable comparable to those observed in Urban Environment. *Sci. and Tech. for Cultural Heritage.* 2, 123-130.

Alberti, L.B. (Siglo XIV). De Re Aedificatoria.

Alcalde, M. y Martin, A. (1991) Morfología macroscópica de deterioración de la piedra de la Catedral de Almería. *Materiales de Construcción.* 41, 5-23.

Alonso, F.J. y Suarez del Rio, L.M. (1985) Velocidad de propagación de ondas en Rocas Carbonatadas. *Trabajos de Geología.* 15, 315-324.

Alonso, F.J. (1986) Caracterización petrofísica y alterabilidad de Calizas y Dolomias. *Tesis Doctoral. Dept. Petrología, Universidad de Oviedo.* 209 pp.

Alonso, F.J.; Esbert, R.M. y Ordaz, J. (1987) Comportamiento Hidrico de Calizas y Dolomias. *Boletín Geológico y Minero.* 98-4, 555-576.

Alonso, f.J.; Esbert, R.M. y Ordaz, J. (1987) Caracterización del Sistema Poroso de calizas y Dolomias. *Materiales de Construcción,* 2, 226-237.

Amoroso, G.G. and Fassina, V. (1983). Stone Decay and Conservation. *Material Science Monographs, 11. Elsevier, Ed., Amsterdam.* 453 p.

Anuario Estadístico de Andalucía. (1991). *Instituto de Estadística de Andalucía.* 822 p.

Antonelli, V. (1979). Il Restauro della Porta della Carta di Venezia. Deterioramento e Conservazione della Pietra. *Atti. 3º Cong. Int. Venezia.* 629-644.

Aranjo, I. (1976). La Forma en Arquitectura. *Eonsa Ed.* p. 16.

Arlotto, C. and Carniel. (1985). Tesis di Diploma del Corso Triennale di Restauro del'Opificio della Pietre Dure di Firenze.

Arnold, A. (1976) Soluble salts and stone weathering. *In: The Conservation of Stone I, Proc. Int. Symp. Bologna. Rossi-Manaresi ed.,* 133-135.

Arnold, A. and Koeng. (1985). Crystallitation and Habits of Salt Effluorescences on Walls I: Methods of Investigation and Habits. *Proc. of the V. Int. Cong. on Det. and Conserv. of Stone. Laussane.* 255-267.

Arnold, A. and Zehnder, K. (1989) Salt weathering on Monuments. *Proc. 1ª Int. Symp. The conservation of Monument in the Mediterranean Basin,* 31-63.

Ashurst, J. and Dimes, G. (1977) Stone in building. *The Architect. Press, London.*

ASTM. (1984) Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulphate or Magnesium Sulphate (c-88-83). *1984 Annual Book of ASTM Standarts Section Y - Concrete and Mineral Aggregates.* 04-02, 51-53.

ASTM. (1984) Absortion and bulk specific gravity of natural building stone (c-97-83). *1984 Annual Book of ASTM Standarts Section Y - Soil and Rock, Building Stone.* 04-02, 1-3.

Referencias

- ASTM. (1984) Compressive strenght of natural building stone (C-99-52). *1984 Annual Book of ASTM Standarts Section Y - Soil and Rock, Building Stone*. 04-08, 4-6.
- ASTM. (1984) Compressive strenght of natural building stone (C-170-50 y D3967-83). *1984 Annual Book of ASTM Standarts Section Y - Soil and Rock, Building Stone*. 17-19, 4-6.
- ASTM. (1972). D3152-72- Standard Method of Test for Capillary-Moysture. Relationships for Soils by Pressure Membrane Apparatus. *ASTM Standar Publication*.
- ASTM. Instrumental Evaluation of Color Diferences of Opaque Materials. *ASTM Annual Stds. D2244*.
- Attewell, P.B. and Taylor, D. (1990). Time-Dependent Atmospheric Degradation of Building Stone in Polluting Enviroment. *Envi. Geol. Water Sci.* 16, 43-55.
- Badiozamani, K. (1973) The dorag dolomitization model - application to the Middle Ordovician of Wisconsin. *Journal of Sedimentary Petrology*, v.43, p. 965-984.
- Baker, P.A. and Kastner, M. (1981) Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, v. 213, p. 214-216.
- Barbaray B., Contour J.P. and Mouvier G. (1977) Sulfur dioxide oxidation over atmospheric aerosol- X Ray photoelectron spectra of sulfur dioxide adsorbed on V_2O_5 and carbon. *Atmospheric Environment* 11, 351-356.
- Barrie L.A. and Georgii H.W. (1976) An experimental investigation of the absortion of sulphur dioxide by water drops containing heavy metal ions. *Atmospheric Environment* 10, 743-749.
- Beilke S., Lamb D. and Müller J. (1975) On the uncatalyzed oxidation of atmospheric SO_2 by oxigen in aqueous systems. *Atmospheric Environment* 9, 1083-1090.
- Beilke S. and Gravenhorst G. (1978) Heterogeneous SO_2 -Oxidation in the droplet phase. *Atmospheric Environment* 12, 231-239.
- Belikov, B.P.; Zaleskif, B.V.; Rozanov, Y.U.; Sanina, E.A. and Timechenko, I.P. (1967). Method of studying the physicomechanical properties of rocks. In: *Physical and Mechanical Propierties of Rocks. Zaleskii (ed), Moscú*. 1-58.
- Bell, F.G. and Coulthard, J.M. (1990). Stone Preservation with Illustrative Examples from the United Kingdom. *Envi. Geol. Water. Sci.* 18, 75-81.
- Bellanger, M.; Hofrand, F. and remy, J.M. (1993). Water Behaviour in Limenstones as a Funtion of Pores Structure: Application to Frost Resistance of Some Louraine Limestones. *Engineering Geology*. 36, 99-108.
- Berry, P. and Sciotti, M. (1974) I "peperini del Laccio". *Atti I Cong. Int. Coltivazione di Pietre e Minerali Litoidi, Torino*.
- Berry, P., Martinetti, S., Retacchi, F., Ribacchi, R. and Sciotti, M. (1978) Cataclasis and alteration of a granitic rock and their imnfluence on the geomechanical characteristics. *IIIrd Int. Cong. IAEG*, 1, 123-138.
- Bieniawski, Z.T. (1975) The point-load test in geotechnical practice. *Eng. Geol.* 9, 1-11.
- Bieniawski, Z.T. (1984) Rockmechanism design in minnig and tunneling. *Balkema Ed., Rotterdam*.
- Binda, L. and Bavonio, G. (1987). Mechanisms of Masoury Decay Due to Salt Crystallization. *Durability of Building Materials*. 4, 227-240.
- Biro, P. (1962) Contribution a l'etude de la désagrégation des roches. *Centre du Documentation Uneversitaire, Paris*.
- Biscontin, G.; Botteghi, C.; Dalla Vecchia; Driussi, G.; Moretti, G. and Valle, A. (1987). Stabily <study of Siliconic Resins Employed in the Stone Conservation. *ICOM Committee for Conservation: 8th Triennial Meeting, Sydney*. 785-790.
- Biscontin, G.; Driusi, G. and Valle, A. (1981). Color-Changes in Resin-Treated Stone Materials. *The Conservation of Stone II*. 100-103.
- Bloss, F.D. (1982) Introducción a los métodos de cristalografía óptica. *3^a Edición, Ediciones Omega, S.A., Barcelona*, 320 p.
- Boretti-Onyszkiewicz, W. (1966) Joints in the flysch sandstones on the ground of strenght examinations. *Proc. I Int. Cong. ISRM, Lisbon*.
- Borselli, G.; Camaiti, M.; Pasetti, A.; Maravelak, P. and Matteoli, U. (1990). Protettivi Impiegati nella

Referencias

- zione dei materiali lapidei: Storia, Impieghi e Sviuppi. *L'Edilizia*, 4, 49-60.
- Boucher, E.A. (1976). Porous materials: Structure Properties and Capillary Phenomena. *Journal of Materials Science*, 11, 1734-1750.
- Boulanger, C. et Urbain, G. (1912). Theorie de L'Effluorescence des Hydrates Salins. *Comptes Rendues de L'Academie des Scicences*, 155, 1246-1249.
- Bousquie, P.; Pellevin, F.M.; Struillon, E. and Arnould, M. (1980). Contribution de la porosimetrie au Mercure a L'Etude de quelques Propietes des Roches Carbonatees. *Bull. Int. Ass. of Engineering Geology*, 22, 225-232.
- Brace, W.F. (1965) Relation of elastic properties of rocks to fabric. *J. Geophys. Res.*, 70, 5657-5667.
- Bradley, G.W. and Grim, R.E. (1961) The x-ray identification of crystal structures of clay minerals. *Min. Soc., London*, 544 p.
- Braga, g.; Veniale, F. and Zezza, U. (19***). La Pietra del San Michele in Pavia. 83-94.
- Braga J.C., Martín J.M. & Alcalá B. (1990) Coral reefs in coarse-terrigenous sedimentary environments (Upper Tortonian, Granada Basin, Southern Spain). *Sediment. Geol.* 66, 135-150.
- Braun R.C. and Wilson M.J.G. (1970) The removal of atmospheric sulphur by building stones. *Atmospheric Environment* 4, 371-378.
- Braunner, J.C. (1897) Bacteria and the decomposition of rocks. *Am. Journal of Science*, 4, 438-442.
- Bricker O.P. and Rice K.C. (1993) Acid Rain. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences* 21, 151-174.
- Brimblecombe P. and Speeding D.J. (1974) The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide-I: Oxidation in dilute solutions containing Iron (III). *Atmospheric Environment* 8, 937-945.
- Brownlow, A. H. (1989). *Geochemistry*. Prentice Hall, Inc., New Jersey. 498pp.
- Buffalini M. (1971) Oxidation of sulfur dioxide in polluted atmospheres. *Current Research*, 5, 685-700.
- Burrows, H.W. (1893). Examination of Building Stones. *RIBA Journal*, 9, 284-300.
- Busnardo, R. (1960) Aperçu sur le Prébétique de la région de Jaén (Andalousie, Espagne). *Bull. Soc. Géol. France*, 7 (III), 324-329.
- Calleja, L., Ruiz de Argandoña V.G., Suarez del Rio, L.M. & Montoto, M. (1986) Resistencia a la tracción en rocas sométidas a ciclos termicos. *Bol. Geol. y Minero*, Vol. 97, 2, pp. 84-93.
- Camiami, M.; Borselli, G. and Matteoli, U. (1988). Prodotti Consolidanti Impregnati nelle Operazione di Restauro. *L'Edilizia*, 2, 37-47.
- Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C. and Vittori O. (1982) Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area. *Atmospheric Environment* 16, 2253-2259.
- Camuffo D., Del Monte M. and Sabbioni C. (1983) Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air and Soil Pollution* 19, 351-359.
- Camuffo, D., Del Monte, M. and Ongaro, A. (1984) The pH of atmospheric precipitation in Venice, related to both the dynamics of precipitation events and the weathering of monuments. *Science of the Total Environment*, v. 40, p. 125-139
- Camuffo D. (1984) The influence of run-off on weathering of monuments. *Atmospheric Environment* 18, 2273-2275.
- Camuffo, D. (1992). Acid Rain and Deterioration of Monuments: How Old Is The Fenomena?. *Atm. Envir.*, 20B, 241-247.
- Caner, E.N. and Seeley, N.J. (1978) The Clay Minerals and the decay of Limestone. *UNESCO/RILEM Int. Symp. Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris*, II, 5-3, 34pp.
- Caner, E.N. and Seeley, N.J. (1979) Dissolution and Precipitation of Limestones. *3rd Int. Cong. on Det. and Preservation of Stone, Venezia*. 107-114.
- Caner, E.N. and Seeley, N.J. (1981). Decay Zones of Limestones and Dolomite. *The Conservation of Stone II*, A, 37-46.

Referencias

- Carrol, D. (1970) Rock weathering. *Monograph in Geoscience, Plenum Press Ed, New York*. 203 p.
- Caye, R. Pierrot, R. and Ragot, J.P. (1970). Methodes de Visualisation des Milieux Poreux en Uve de leur Analyse Quantitative au Microscope. *Bulletin Soc. Francaise Mineralogie et Cristalografie*. 93, 571-578.
- Cichowsky, L. (1989). Changes of the Pore System and the Interstratification Mode of the I-M Layer Structure Weathered Marlstones (Historical Buildings in Prague). *Acta Universitatis Carolinae-Geologica, Fediure*. 2, 223-244.
- Cipriani, C. and Franchi, L. (1958). Sulla Presenza di Whevellite fra la Costre di Alterazione di Monumenti Romani. *Boll. Serv. Geol. It.*, 79, 555-556.
- Cobourn, W.G.; Gauri, K.L.; Tambe, S.; Li, g. and Saltik, E. (1993). Laboratory Measurements of Sulfur Dioxide Deposition Velocity on Marble and Dolomite Stone Surfaces. *Atm. Enviroment*. 27B, 193-201.
- Cooke, R.U. and Smalley, I.J. (1968) Salt Weathering in Deserts. *Nature*. 220, 1226-1227.
- Corrales, I., Rosell, J., Sanchez, L., Vera, J.A. y Vilas, L. (1977). Estratigrafia. *Ed. Rueda, Madrid*. 718 p.
- Correns, C.W. (1949) Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussion of the Faraday Society*, 5, 267-271.
- Couca, J.L. and Astor, A.M. (1987). Capillary moisture flow and the origin of cavernous weathering in dolerites of Bull Pass, Antarctica. *Geology*. 15, 151-154.
- Crabtree, S.J., Ehrlich, R. and Prince, C. (1988) Evaluation of strategies for segmentation of blue-dyed pores in thin section of reservoir rocks. *Computer vision, graphics and image processing*, 28, 1-18.
- Crnkovic, B. and Krtolica, B. (1975). On the investigation of stone quality for the reconstruction of the Sehitluci Monument near Banja Luka. *Int. Symp. on the Cons. of Stony Materials*, 185-192.
- Crnkovic, B. (1985). Changes in porous and soft limestones under the influence of rain water. *Durability of Building Materials*. 2, 229-242.
- Culliti, B.D. (1972) Elements of x-ray diffraction. *Addison-Wesley Publ. Comp. Inc*, 555 p.
- Curtis, R., Evans, G., Kinsman, D.J.J. and Shearman, D.J. (1963) Association of dolomite and anhydrite in the Recent sediment of the Persian Gulf. *Nature*, 197, 679-680.
- Cuttane, M.; Mastuorardi, P. and Rossi-Menaresi, R. (1981). Alveolar weathering of the "Tuff" of Mateva: mechanism of deterioration and effectiveness of preservation treatments. *The Conservation of Stone*. IIA, 355-377.
- Czekanowski, (1913) Zarvys kretod
- Chameides W.L. (1987) Acid dew and the role of chemistry in the dry deposition of reactive gases to wetted surfaces. *Journal of Geophysical Research* 92, 11895-11908.
- Chang, S.G., Brodzinsky, R., Toosi, R., Markowitz, S.S. and Novakov, T. (1978) Catalytic oxidation of SO₂ on carbon in aqueous suspensions. *Proc. Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Lawrence Berkely Laboratory, Berkeley CA, Report LBL-9037*, 122-130.
- Chang S.G., Toossi R. and Novakov T. (1981) The importance of soot particles and nitrous acid in oxidizing SO₂ in atmospheric aqueous droplets. *Atmospheric Environment* 15, 1287-1292.
- Charlson R.J., Covert D.S., Larson T.V. and Waggoner A.P. (1978) Chemical properties of tropospheric sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* 12, 39-53.
- Charola, E.E. and Lewin, S.Z. (1979). Examples of stone decay due to salt efflorescence. *3rd Int. Congr. Deter. and Conserv. of Stone, Venezia*. 153-163.
- Charola, A.E., Rossi-Manaressi, R., Koestler, R.J., Wheeler, G.F. and Tucci, A. (1984). SEM examination of limestones treated with silanes or prepolymerized silicone resin in solution. *Preprints of the ICC Congr., Paris. Adhesives and Consolidants*. 180-184.
- Charola, A.E.; Tabasso, M.L. and Santamaria, U. (1985). The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. *Vth Int. Congr. on Det. and Conser. of Stone, Lausanne*. 739-747.
- Cheng R.J., Hwu, J.R., Kim J.T. and Leu S. (1987) Deterioration of marble structures: the role of acid rain. *Analytical Chemistry* 59, 104A-106A.
- Chiavarini, M., Gaggini, F., Guidetti, V. and Massa, V. (1993) Stone protection: From perfluoropolyethers to

Referencias

- polyfluorourethanes in conservation of stone and other materials. *UNESCO/RILEM Int. Symp., Paris*, 725-732.
- Chiavarini, M., Guidetti, V., Bortolaso, G. and Zezza, U. (1994) Investigation of the protective effect of polyfluorourethanes applied on Lecce Stone. *Proc. IIIrd Int. Symp. The Conservation of Monument in the Mediterranean Basin, Venezia*, 1, 897-902.
- Choquette, P.W. and Pray, L.C. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 54, 207-250.
- Chowdhury, A.N., Punuru, A.R. and Gauri, K.L. (1990). Weathering of limestones beds at Great Sphinx. *Envir. Geol. Water Sciences*, 15, 217-223.
- Chueca-Goitia, F. (1971). Andres de Vandelvira, Arquitecto. *Instituto de Estudios Gienenses*, 179 p.
- Chueca-Goitia, F. (1985). Invariantes Castizas de la Arquitectura Española. *DOSSAT*.
- Dabrio, C.J., Fernandez, J., Peña, J.A., Ruiz-Bustos, A. & Sanz de Galdeano, C (1978) Rasgos sedimentarios de los conglomerados miocenos del Borde Noreste de la Depresión de Granada. *Estudios Geológicos*, 34, 53-55.
- Dabrio C.J., Martín J.M. & Megías A.G. (1982) Signification sedimentarie des évaporites de la depresion de Granada (Espagne). *Bull. Soc. Géol.*, 24, 705-710.
- Darcy, H. (1865) Determination des lois d'écoulement de l'eau a travers le sable. In: *Hubbert, M.K., 1969, The theory of ground water motion and related papers. Hafner Publ. Comp.*, 303-311.
- Dauville, R. (1906) Esquisse geologique des preAlpes Subbetiques (Partie Centrale). *Thèse Sc. Imp. H. Bonillam, Paris*, 222 p.
- Davies, P.J. and Ferguson, J. (1975) Dolomite and organic material. *Nature*, v. 255, p. 472-473.
- De Angelis, G. (1978) Guide to the metodological study of monuments and causes of their deterioration. *ICCROM-Univ. Roma*, 46 p.
- De Castro, E. (1974) Determination of the pore-size distribution in stones by means of the moisture suction. *Memory of the MES and Environment. Laboratorio Nacional de Ingenhiera Civil*, 441, 11pp.
- De Castro, E. (1977). Determination de la porometrie et de la surface specifique des pierres par des essais de succion. *Rel. Proc. LNEC. Lisboa*, 490, 16pp.
- De Castro, E. (1979). Les methods de succion dans l'etude de l'alteration des pierres. *Memories du LNEC*, 516, 29pp.
- De Castro, E. (1979). Evaluation de l'hygroscopicite des pierres. *3^{me} Congrès International sur la Deterioration et la Preservation de la Pierre, Venezia*, 183-194.
- Delgado-Rodriguez, J. (1976). Estimation of the content of clay minerals and its signficance in stone decay. *Memories du LNEC*, 478, 14pp.
- Delgado-Rodriguez, J. (1983). Laboratory study of thermally-fissoured rocks. *Memories du LNEC*, 583, 13pp.
- Delgado-Rodriguez, J. (1991). Proposal for a terminology of stone decay forms on monuments. *GP New Letter*, 4pp.
- Del Monte, M. and Sabbioni, C. (1980) Authigenic dolomite on marble surface. *Nature*, v. 288, p. 350-351.
- Del Monte M., Sabbioni C. and Vittori O. (1981) Airborne carbon particles and marble deterioration. *Atmospheric Environment* 15, 645-652.
- Del Monte M., Sabbioni C. and Vittori O. (1984) Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles. *The Science of the Total Environment* 36, 369-376.
- Del Monte, M., Sabbioni, C., Ventura, A. and Zappia, G. (1984) Crystal growth from carbonaceous particles. *The Science of the Total Environment*, 36, 247-254.
- Del Monte, M. and Sabbioni, C. (1987). A study of the patina called "Scialbatura" on Imperial Roman marbles. *Studies in Conservation*, 32, 114-121.
- Del Monte, M. (1991). Trajan's Column: Lichens don't live here any more. *Endeavour, New Series*, 15, 86-93.
- Deloupulou, P. and Sikioto, D. (1992) A comparison of the corrosive action of nitrates and sulphur dioxide. *Atm. Envir.* 26B, 183-188.
- Down, J.L. (1984) The yellowing of epoxy resin adhesives. *Report on Natural Darkaging*, 29, 63-76.

Referencias

- Down, J.L. (1986) The yellowing of epoxy resin adhesives. *Report on High-intensity Light Aging*. 31, 63-76.
- X Dragovich, D. (1986) Weathering rates of marble in urban environment. Eastern Australia. *Z. Geomorph.*, 30, 203-214.
- Dragovich, D. (1987) Measuring stone weathering in cities; Surface reduction on marble monuments. *Envir. Geol. and Water. Science*. 9, 139-141.
- Dragovich, D. (1991) Marble weathering in an industrial environment, Eastern Australia. *Envir. Geol. and Water. Science*. 17, 127-132.
- || Dullien, F.A.L. and Batua, U.K. (1970) *Ind. Eng. Chem.*, 62, 25 p.
- || Dullien, F.A.L. (1979) Porous media: Fluid transport and pore structure. *Academic Press*, 396 p.
- Duran-Suarez, J., García, A. y Rodríguez-Gordillo, J. (1994) Control colorimétrico de productos en restauración de material pétreo. *III Congreso Nacional de Color*, 5-6.
- Dunham, R.J. (1962) Classification of carbonates rocks according to depositional texture. *Classification of Carbonate Rocks. Symp. Am. Ass. Pet. Geol. W.F. Hau (Ed.)*, 1, 108-121.
- Duvall, W.I. (1965) The effect of anisotropy on the determination of dynamic elastic constants of rocks. *SME Trans.*, 235, 309-316.
- Efes, Y. and Luckat, S. (1977) Relations between corrosion of sandstones and uptake rates of air pollutants at the Cologne Cathedral. *2nd Int. Symp. Deterioration Building Stones, Athens*, 192-200.
- Efes, Y. (1979) Investigation on correlation between the porosity and the corrosion of natural stones. *3rd Int. Congr. on Det. and Cons. of Stone, Venezia*. 1, 231-243.
- || Ehrlich, R., Kennedy, S.K., Crabtree, S.B. and Cannon, R.L. (1984) Petrographic image analysis, I. Analysis of reservoir pore complex. *Jour. Sed. Petr.*, 54, 1365-1378.
- X Emery, R.D. (1960) Weathering of the Great Pyramid. *Journal of Sedimentary Petrology*. 30, 140-143.
- Erga, O. & Terjesen, S.G. (1956) Kinetics of the heterogeneous reaction of calcium bicarbonate formation, with special reference to copper ion inhibition. *Acta Chem. Scandinavica*. 10, 872-875.
- Esbert, R.M.^a & Marcos, R.M.^a. (1984) Incidencia de los factores ambientales en los mecanismos de lateración de las piedras de la Catedral de Oviedo. *I Congreso Español de Geología*, Tomo 1, pp. 635-646.
- X Esbert, R.M., Ordaz, J., Alonso, F.J. y Valdeon, L. (1984) Influencia de las características petrográficas en la durabilidad de areniscas utilizadas en monumentos. *I Congreso Español de Geología*. II, 921-931.
- 22 Esbert, R.M., Vazquez, M. y Alonso, F.J. (1988) Petrografía, formas y procesos de alteración en las piedras de algunos monumentos de Aviles, Asturias. *Boletín Geológico y Minero*. 99, 432-443.
- Esbert, R.M., Grossi, C.M., Ordaz, J., Alonso, F.J. and Marcos, R.M. (1989) Studies for the stone conservation at the Cathedral of Murcia (Spain). *In: The Conservation of Monument in the Mediterranean Basin, 1st Int. Symp.* 437-441
- Esbert, R.M., Marcos, R.M., Ordaz, J., Montoto, M., Suarez, L.M., Ruiz, V.G., Calleja, L., Alonso, F.J. y Rodríguez Rey A. (1989) Petrografía, propiedades físicas y durabilidad de algunas rocas utilizadas en el patrimonio monumental de Catalunya, España. *Materiales de Construcción*. 39, 37-47.
- Esbert, R.M., Montoto, M., Suarez del Rio, L.M., Ruiz de Argandoña, V.G. and Grossi, C.M. (1990) Mechanical stresses generated by crystallization of salts inside treated and non-treated monumental stones; Monitoring and interpretation by acoustic emission/microsonic activity. *Material Research Soc., San Francisco, USA*. 12pp.
- Esbert, R.M., Grossi, C., Valdeon, L., Ordaz, J., Alonso, F.J. y Marcos, R.M. (1990) Estudios de laboratorio sobre la conservación de la Piedra de la Catedral de Murcia. *Materiales de Construcción*. 40, 5-14.
- Esbert, R.M., Grossi, C., Ordaz, J. y Alonso, F.J. (1991) La conservación de la piedra de la Casa Milá ("La Pedrera" de Gaudí, Barcelona): Pruebas preliminares. *Boletín Geológico y Minero*. 102-3, 446-454.
- Esbert, R.M., Montoto, M. y Ordaz, J. (1991). La piedra como material de construcción: Durabilidad,

Referencias

- deterioro y conservación. *Materiales de Construcción*. 41, 61-73.
- Esbert, R.M. y Díaz-Pache, F. (1993) Influencia de las características petrofísicas en la penetración de consolidantes en rocas monumentales porosas. *Materiales de Construcción*. 43, 25-36.
- Etris, E.L., Brumfield, D.S., Ehrlich, R. and Crabtree, S.J. (1988) Relations between pores, throats and permeability. A petrographic/physical analysis of some carbonate grainstones and packstones. *Carbonates and Evaporites*, 3, 17-32.
- Evamy, B.P. (1967) Dedolomitization and the development of rhombohedral pores in limestones. *Jour. Sed. Petro.*, 37, 1204-1215.
- Evans, I.S. (1970) Salt crystallization and rock weathering: A review. *Revue de Geomorphologie Dynamique*. 19, 155-177.
- Everett, D.M. (1958) Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods. *The Structure and Properties of Porous Materials*. Everett and Stone Ed. 1, 95-120.
- Everett, D.M. (1961). The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*. 57, 1541-1557.
- Fassina V. (1978) A survey on air pollution and deterioration of stonework in Venice. *Atmospheric Environment* 12, 2205-2211.
- Fassina, V., Tabasso, M.L., Lazzarini, L. and Mecchi, A.M. (1987) Protective treatments for the reliefs of the arconi del San Marco in Venice. Laboratory Evaluation. *Durability of Building Materials*. 5, 167-181.
- Fassina V. (1988) Stone decay of Venetian monuments in relation to air pollution. *Engineering Geology of Ancient Monument and Historical Sites*. Marinos & Koukis eds., 787-796
- Fassina V. (1988) The stone of the main Portal of Saint Markus Basilica in relation to natural weathering agents and to air pollution. *Procc. VIth Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone (Torun)*, 276-286.
- Feedema J.J. and Meierding T.C. (1987) Marble weathering and air pollution in Philadelphia. *Atmospheric Environment* 21, 143-157.
- Fernández J. & Rodríguez-Fernández J. (1991) Facies evolution of nearshore clastic deposits during the Tortonian Transgression-Granada Basin, Betic Cordilleras, Spain. *Sediment. Geol.*, 71, 5-21.
- Ferroni, E. and Dini, D. (1981) Chemical structural conservation of sulfatized marbles. *The Conservation of Stone II, Bologna*. 559-566.
- Firestone, F.A. (1945) Supersonic reflectoscope, an instrument for inspecting the interior of solid parts by means of sound waves. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 17, 287-299.
- Fisher, G.L., Chang, D.P.Y. and Brummer, M. (1976) The ash collected from electrostatic precipitators: Microcrystalline structures and the mystery of the spheres. *Science*, 192, 553-555.
- Fitzner, B. and Snethlage, R. (1982). Über Zusammenhänge Zwischen Salzkristallisationsdruck und Porenradialverteilung. *GP News Letter*. 3, 13-24.
- Fitzner, B. (1987) Erfassung und Beurteilung von Verwitterungsschäden und Sandsteinen. *Sonderausgabe Bautenschutz-Bausauerung*. 4 pp.
- Fitzner, B. and Kownatzki, R. (1989) Studies on natural stone monuments-methodology and examples. *Proc. European Symp. on Science, Technology and European Cultural Heritage*. L, 930-934.
- Fitzner, B. and Heinrichs, K. (1989) Weathering forms and rock characterization of historical monuments carved from bedrocks in Petra/Jordan. *Proc. European Symp. on Science, Technology and European Cultural Heritage, Bologna*. 908-911.
- Fitzner, B. (1990) Mapping of natural stone monuments. Documentation of lithotypes and weathering forms. In: *Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones*, Pavia. 24pp.
- Fitzner, B. and Kownatzki, R. (1990) Bauwerkskartierung: Schadensaufnahme auf Naturwerksteinen. *Der Freiberger Restaurator*. 4, 25-40.
- Fitzner, B. (1990) Porosity analysis: A method for the characterisation of building stones in different weathering states. *Engineering Geology of Ancient Works Monuments and Historical Sites*. Marinos and Koukis Eds. 1, 2031-2037.

Referencias

4 Fitzner, B. and Lehnert, L. (1990) Rhenish tuffs: A widespread, weathering-susceptible natural stone. 6th Int. IAEG Congress, Amsterdam. 3181-3188.

|| Fitzner, B. and Kownatzki, R. (1991) Porositätseigenschaften und Verwitterungsverhalten von Sedimentären Naturwerksteinen. *Bauphysik*. 13, 111-119.

Fitzner, B. (1991) Mapping, measurements and microstructure analysis: Combined investigation for the characterization of deteriorated natural stone. *CUM University School Monument Conservation*. 1, 195-216.

4 Fitzner, B. and Kalde, M. (1991) Simulation of frost-thaw cycle and salt weathering adapted material tests. *Proc. Int. Symp. Deterioration des Matériaux de Construction, La Rochelle*. 103-114.

Fitzner, B., Heinrichs, K. and Kownatzki, R. (1992) Classification and mapping of weathering forms. *Proc. VIIth Int. Cong. of Stone, Lisbon*. 1, 957-968.

→ Flugel, H.W. & Wadepohl, K.H. (1967) Die Verteilung des Strontiums in ober-jurassischen Karbonatgesteinen des nordlichen Kalkalpen. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 14, 229-249. Flügel 1982

Folk, R.L. (1959) Practical petrographic classification of limestones. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. 43, 1-38.

Folk, R.L. (1962) Spectral subdivision of limestone types. *Classification of carbonate rocks. Symp. Am. Ass. Pet. Geol. W.H. Ham, Ed.* 1, 62-84.

Folk, R.L. and Land, L.S. (1972) Mg/Ca vs. salinity; a frame of reference for crystallization of calcite, aragonite and dolomite (abstract). *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v.4, n°7, p. 508.

Folk, R.L. and Land, L.S. (1975) Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, v. 59, p. 60-68

Fourmaintraux, D & Tourenq, C. (1970) Contribution de la pétrographie à l'étude des propriétés physiques et mécaniques des roches. *Proc. I Int. Cong. of the Int. Assoc. Eng. Geol.* 1, 234-245, Paris.

Fowler D. and Unsworth M.H. (1974) Dry deposition of sulphur dioxide on wheat. *Nature* 249, 389-390.

Frachi, R.; Galli, G. and Manganelli del Fa, C. (1978). Researches on the Deterioration of Stonework VI: the Donatello Pulpit. *Studies in Conservation*. 23, 23-37.

Franzini, M., Gratzin, C. and Wicks, E. (1984) Patine ad ossalato di calcio su monumenti marmorei. *Soc. It. Min. Petr.*, 39, 59-70.

Fratini, F., Manganelli del Fa, C., Pechiani, E., Quarta, G. and Scala, A. (1989) Pietra di Lecce: studio sull'applicazione di nuovi prodotti per la sua conservazione. In: *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 1st International Symposium*. pp. 496-499.

Frenzel V.G. and Mühe R. (1991) Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur Bausteinverwitterung des Zwingers und Hofkirche in Dresden (BRD). *Chem. Erde* 51, 1-12.

Furlan (1992)
Gabrielli, N. (1978) Traitement et restauration des calcaires et des pierres. *UNESCO-RILEM, Int. Symp., Paris*. 6.7, 20pp.

|| Gaida, K.M., Ruhl, W. und Zimmerle, W. (1973) Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen des Porenraumes von Sandsteinen. *Erdoel-Erdgas-Zeitschrift*. 89, 336-343.

Gaines, A.M. (1977) Protodolomite redefined. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 47, p. 543-546.

9 Galan, E. (1990) Carbonate rocks, alteration and control of stone quality: Some considerations. *Proc. 1st Int. Symp. The Conservation of Monument in the Mediterranean Basin, Bari*, 249-254. Falta otros!

4 Galan, E. (1991) The influence of temperature changes on stone decay. In: *Weathering and Air Pollution, CUM 1st Course, Portese (Italy)*, 119-129.

Galan, E., Fitzner, B., Carretero, M.T. y Mayoral, E. (1992) Modificaciones producidas en el sistema poroso de una calcarenita por alteración y tratamiento de conservación. *III Cong. Geológico en España*. 3, 116-118.

Galera Andrea. (1983). La Catedral de Jaen. *Everest, Ed.*

Gao, G., Hovorka, S.D. and Posey, H.H. (1990) Limpid dolomite in Permian San Andres halite rocks, Palo Duro basin, Texas Panhandle: characteristics, possible origin and implications for brine evolution. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 60, p. 118-124.

Referencias

- García-Hernandez, M., Lopez-Garrido A.L., Rivas, P., Sanz, C. and Vera, J.A. (1980). Mesozoic Paleogeographic evolution of the External Zones of the Betic Cordillera. *Geol. Minjub.*, 59, 155-168.
- García-Hernandez, M., Lopez-Garrido A.L., Martín Algarra, A., Molina, J.M., Ruiz Ortiz, P.A. y Vera, J.A. (1989) Las discontinuidades mayores del Jurásico de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. *Cuad. Geol. Ibérica*. 13, 35-52.
- Garland J.A. (1978) Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 349-362.
- Gnudi, C., Nonfarmale, R. and Rossi-Manaresi, R. (1976) Il restauro della facciata de San Petronio. *Atti del Convegno sul Restauro dello Opere D'Arte, Firenze*. 213-220.
- Gauri, K.L. (1970) Improved impregnation technique for the preservation of stone statuary. *Nature*. 228, 882.
- Gauri, K.L. (1974) The protection of stone. *Scientific American*. 78-85.
- Gauri, K.L. (1978) Conservation of stone: A literature review. *Geol. Soc. of America. Engineering Geology Histories*. 11, 101-104.
- Gauri K.L. and Holdren G.C. (1981) Pollutant effects on stone monuments. *Environmental Science and Technology* 15, 386-390.
- Gauri, K.L., Popli, R. and Sarma, A.C. (1983) 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.
- Gauri, K.L. and Gwinn, J. (1983) Deterioration of marble in air containing 5-10ppm SO₂ and NO₂. *Durability of Building Materials*. 1, 217-223.
- Gauri K.L., Kulshreshtha N.P., Punuru A.R. and Chowdhury A.N. (1989) Rate of decay of marble in laboratory and outdoor exposure. *Journal of Materials in Civil Engineering* 1, 73-85.
- Gauri, K.L., Chowdhury, A.N., Kulshreshtha, N.P. and Punuru, A.R. (1989) The sulphation of marble and the treatment of gypsum crusts. *Studies in Conservation*. 34, 201-206.
- Gauri, K.L. (1990) Decay and preservation of stone in modern environment. *Env. Geol. and Water Science*. 15, 45-54.
- Gauri, K.L., Chowdhury, A.W., Kulshreshtha, W.P. and Punuru, A.R. (1990) Geologic features and Durability of Limestones at the Sphinx. *Env. Geol. and Water Science*. 16, 57-62.
- Gauri K.L., Tambe S.S. and Caner-Saltik E.N. (1992) Weathering of dolomite in industrial environments. *Environmental Geology and Water Sciences* 19, 55-63.
- Garland J.A. (1978) Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 12, 349-362
- Gebelin, C.D. and Hoffman, P. (1973) Algal origin of dolomite laminations in stromatolitic limestone: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 43, p. 603-613.
- Gibbs, R.J. (1967) Quantitative x-ray diffraction analyses using clay minerals standards extracted from the samples to be analysed. *Clay Miner.*, 7, 79-90.
- Giusti, A.M. (1986) Schede di restauro. *OPD Restauro-Restauro del Marmol Opere e Problemi. OPUS Libri, Ed, Firenze*. 116-122.
- Given, R.K. and Wilkinson, B.H. (1987) Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic dolostone formation. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 57, p. 1068-1078.
- Goldsmith, J.R. and Graf, D.L. (1958) Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *The American Mineralogist*, v. 43, p. 84-101.
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L. and Heard, H.C. (1961) Lattice constants of the calcium magnesium carbonates. *The American Mineralogist*, v. 46, p. 453-457.
- Gomez-Moreno, M. (1892) Guía de Granada. *Imprenta Indalecio Ventura, Granada*. 530pp.
- Gomez-Moreno, M. (1988) Archivium-Universidad de Granada. *Servicio de Publicaciones UGR*.
- Gomez-Moreno Calera, J.M. (1992) El arquitecto granadino Ambrosio de Vico. *Monografica Arte y Arqueología, Universidad de Granada. Servicio de Publicaciones*. 247 p.

Referencias

- Gomez-Moreno Calera, J.M. (1989) La arquitectura religiosa Granadina en la Crisis del Renacimiento (1560-1650). *Monografica de Arte y Arqueologia Arte y Arqueologia. Universidad de Granada-Diputacion Provincial*. 486 p.
- Goli et al., (1968)
- Gonzalez-Donoso, J.M. (1978) Los materiales miocénicos de la Depresión de Granada. *Cuadernos de Geología. Universidad de Granada*, 8-9, 191-203.
- Goudie, A., Cooke, R.V. and Evans, I.S. (1970) Experimental investigation of rock weathering by salts. *Area*, 4, 42-49.
- Goudie, A.S. (1993) Salt weathering simulation using a single-immersion technique. *Earth Surf. Processes and Landforms*. 18, 369-376.
- Graf, D.L. and Goldsmith, J.R. (1956) Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. *Journal of Geology*, v. 64, p. 173-186.
- Griest W.H., Yeatts L.B. and Caton J.E. (1980) Recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on fly ash for quantitative determination. *Analytical Chemistry* 52, 199-201.
- Groot, K., de. (1967) Experimental dedolomitization. *J. Sed. Petro.*, 37, 1216-1220.
- Guidetti, U., Chiavarini, M. and Parolini, P. (1992) Polyfluorouretanos as stone protectives. *VIIth Int. Cong. Rest. and Cons. of Stone, Lisbon*. 3, 1279-1288.
- Guidobaldi, F., Tabasso, M.L. and Meucci, C. (1984) Monumenti in marmo dei epoca Imperiale a Roma: Indagine sui residui di trattamenti superficiale. *Bolletino D'Arte*. 121-134.
- Guidobaldi, F. and Mecchi, A.M. (1993) Corrosion of ancient marble monument by rain: Evaluation of preindustrial recession rates by laboratory simulation. *Atmos. Envir.*, 27B, 339-351.
- Gunatilaka, A., Saleh, A., Al-Temeemi, A. and Nassar, N. (1984) Occurrence of subtidal dolomite in a hypersaline lagoon, Kuwait. *Nature*, v. 311, p. 450-450.
- Haber, J., Haber, H., Kozlowki, R., Magiera, J. and Pluska, I. (1988) Air pollution and decay of architectural monument in the city of Cracow. *Durability of Building Materials*. 5, 499-547.
- Hainess, W.B. (1928) Capillary properties of moist granular media. *Nature*. 122, 607.
- Hales J.M. (1978) Wet removal of sulfur compounds from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 389-399.
- Hamrol, A. (1961) A quantitative classification of the weathering and weatherability of rocks. *Int. Cong. ISRM, Lisbon*, 771-774.
- Haneef, S.J., Johnson, J.B., Dickinson, C., Thompson, G.E. and Wood, G.C. (1992) Effect of dry deposition of NO_x and SO₂ gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones. *Atm. Envir.*, 26A, 2963-2974.
- Hardie, L.A. (1987) Dolomitization: a critical view of some current views. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 57, p. 166-183.
- Hardy, H.R. (1972) Application of acoustic emission techniques to rock mechanics research. *In: Acoustic Emission, ASTM, Sp. Tech. Publ.*, 505, 41-83.
- Harris, W.H. & Matthews, R.K. (1968) Subaerial diagenesis of carbonate sediments: Efficiency of the solution-precipitation process. *Science*, 160, 77-79.
- Haynes, J.M. (1964) Frost action as a capillary effect. *Transaction of the British Ceramic Society*, 63, 697-703.
- Haynie F.H. (1982) Deterioration of marble. *Durability of building materials* 1, 241-254.
- Haslehurst, T.H., Martin, H.C. and Brewer, I. (1936) The creeping of saturated salt solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 40, 439-452.
- Henderson et al., 1940
- Hennicke, H.W. and Sturhahn, C. (1969). Poren Größen Bestimmung mit dem Quecksilberporosimeter. *Keramische Zeitschrift*, 21, 92-94.
- Hirschler, M.M. (1981) Man's emission of carbon dioxide into the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 15, 719-727.
- Hirschwald, J. (1912) Handbuch der Bautechnischen Gesteinprüfung. *Berlin, Berntraeger*.
- Hoffmann, D. and Niesel, K. (1988) Quantifying capillary rise in columns of porous materials. *Am. Ceramic Soc. Bull.*, 67, 1918.

Referencias

- Hochella, M.F. (1990) Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces. *Rev. in Min. Miner. Soc. of America*, 23, 87-132.
- Holland, H.D. (1966) The coprecipitation of metallic ions with calcium carbonate: Final report. *Dept. Geology, Princetown University, New York*, 53 p.
- Holland H.D., Holland H.J. & Muñoz J.L. (1984) The coprecipitation of cations with CaCO₃ II. The coprecipitation of Sr²⁺ with calcite between 90 and 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1287-1301.
- Honeyborne, D.B. and Harris, P.B. (1958) The structure of porous building stones and its relation to weathering. *The Structure and Properties of Porous Materials. Everett and Stone, Eds. Colston Paper*, 10, 343-365.
- Honjo, S. and Fischer, A.G. (1965) Paleontological investigation of limestones by electron microscope. In: *Handbook of Paleontological Techniques. Freeman & Co. Eds., San Francisco*, 326-334.
- Horie, C.U. (1987) Materials for conservation: Organic consolidant, adhesives and coatings. *Butterworths and Co. (Publishers) Ltd., London*, 281 p.
- Howe, J. (1910) The geology of building stones. *Edward-Arnould Eds., London*.
- Huisman, H.F. (1983) Contact angle and Rootare-Preuzlow equation in Mercury Intrusion Porosimetry. *J. Colloid and Interfase Science*, 94, 25-36.
- Hunter, R.S. (1942) Photoelectric Tristimulus colorimetry with three filters. *J. Optical Soc. Am.*, 32, 509-2538.
- Hunter, R.S. (1948) Photoelectric color-difference meter. *J. Optical Soc. Am.*, 38, 661.
- Ichikuni, M. (1973) Partition of strontium between calcite and solution: efect of substitution by manganese. *Chem. Geol.*, 11, 315-319.
- Iliev, C. (1966) Methods of geological engineering. *Cfr. Goodman R.E., West Publishing Comp., St Paul*.
- Iñiguez-Herrero, J. (1961) Alteración de calizas y areniscas como materiales de construcción. *Ministerio de Educación Nacional-Dirección general de Bellas Artes*, 131 p.
- ISRM. (1979) Comision on Standarization of Laboratory and Field Test. *Int. J. Rock Mech. and Mining. Science Geomech. Abstracts. Pergamon Press*, 16 p.
- ISRM. (1981) Rock Characterization, Testing and Monitoring. *Int. Soc. Rock Mat. Suggested Methods. E.T. Brown, Ed.*, 211 p.
- Jacob D.J. and Hoffmann M.R. (1983) A dynamic model for the production of H⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in urban fog. *Journal of Geophysical Research* 88, 6611-6621.
- Jaynes S.M. and Cooke R.U. (1987) Stone weathering in Southeast England. *Atmospheric Environment* 21, 1601-1622.
- Johnson, J.B., Haneef, S.J., Hepburn, B.J., Hutchinson, A.J., Thompson, G.E. and Wood, G.C. (1990) Laboratory exposure systems to simulate atmospheric degradation of building stone under dry and wet deposition conditions. *Atmospheric Environment* 24A, 2585-2592.
- Kahle, C.P. (1965) Possible roles of clay minerals in the formation of dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 35, p. 448-453
- Kastner, M. (1984) Control of dolomite formation. *Nature*, v. 311, p. 410-411.
- Katz, A., Sass, E. & Holland, H.D. (1972) Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40-98° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 481-496.
- Kessler, B.W. (1919) Physical and chemical tests on the commercial marbles of the U.S. *USB Stand. Tech. Paper, Washington*, nº 123.
- Kinsman, D.J. (1969) Interpretation of Sr²⁺ concentrations in carbonate minerals and rocks. *Journal Sed. Petrol.*, 39, 486-508
- Kinsman, D.J. (1969) Early diagenesis of carbonate sediments in a supratidal evaporitic setting. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 53, p. 375.
- Kirkpatrick, S. (1973) Percolation and conduction. *Review of Modern Physics*, 45, 574-588.
- Klein, M. (1984) Weathering rates of limestones tombstones measured in Haifa, Israel. *Z. Geomorph. N.F.*, 28, 105-111.

Referencias

- Kloubeck, J. (1983) Volume and contact angle hysteresis in mercury porosimetry of ASC-Whetterite. *J. of Colloid and Interface Science*, 95, 135-141.
- Kopaska-Merkel, D.C. and Amthor, J.E. (1988) High pressure Mercury Porosimetry as a test in reservoir characterization. *Carbonates and Evaporites*, 3, 53-63.
- Kouzeli, R., Beloyianuis, N., Tolia, C. and Dogani, Y. (1988) Ancient and Bizantine conservational treatment on the Partenon. *VI Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone, Torun*, 687-694.
- Kowalski, W.C. (1966) The independence between the strength and voids ratio of limestones and marls in connection with their water saturating and anisotropy. *1st Int. Cong. Int. Soc. Rock Mechanics, Lisbon*, 1, 143-144.
- Kowalski, W.C. (1975) The influence of changes of water content on mechanical strenght and deformability of rocks in the weathering zone. *Bull. of the Int. Ass. of Engineering Geology*, 12, 37-43.
- Kozlowski, R., Magiera, J., Weber, J. and Haber, J. (1990) Decay and conservation of Pinczow porous limestone. I lithology and weathering. *Studies in Conservation*, 35, 205-221.
- Kozlowski, R., Hejda, A., Ceckiewicz, S. and Haber, J. (1992) Influence of water contained in porous limestone on corrosion. *Atm. Envir.*, 26A, 3241-3248.
- Krtolica, B. and Crnkovic, B. (1979) Ultrasonic testing of stone quality. *3rd Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stones, Venezia*. 219-225.
- Kulshreshtha N.P., Punuru A.R. and Gauri K.L. (1989) Kinetics of reaction of SO₂ with marble. *Journal of Materials in Civil Engineering* 1, 60-72.
- Küppen, W. and Geiger, R. (1954) Klima der Erde. *Justus Perthes, Darmstadt*.
- Laurie, A.P. (1976) The painter's method and materials. *Seeley Service & Co. Ltd, London*, 226 p.
- Lautridou, J.P. and Ozouf, J.C. (1978) Relations entre la gelivite et les propietes physiques (porosite, ascension capillaire) des roches calcaires. *Proc. Int. Symp. Deterioration and Protection of Stone, UNESCO/RILEM*, 3.3, 15 pp.
- Lazzarini, L. and Tabasso, M. (1986) Il restauro della pietra. *CEDAM, Padova*. 317 p.
- Leary, E. (1981) A preliminary assesment of capillarity tests as indicators of the durability of british limestones. *The Conservation of Stone, IIA*, 75-85.
- Leopold, L.B., Wolman, M.G. and Miller, J.P. (1964) Fluvial processes in geomorphology. *Freeman Eds., San Francisco*, 356 p.
- Lewin, S.Z. (1966) The preservation of natural stone. 1893-1965 "An annotated bibliography". *Art and Archeology Tech. Abs.*, 6, 185-272.
- Lewin, S.Z. and Baer, N.S. (1974) Rationale of the barium hydroxide-urea treatment of decayed stone. *Studies in Conservation*, 19, 24-25.
- Lewin, S.Z. and Charola, A.E. (1978) Scanning Electron Microscopy in the diagnosis of "diseased" stone. *Scan. Elect. Micr.*, 1, 695-702.
- Lewin, S.Z. and Charola, A.E. (1981) Stone decay due to foreing incusions. *The Conservation of Stone, IIA*, 205-217.
- Lewin, S.Z. (1981) The mechanism of masonry decay throught crystallisation. *Preprints Conf. Conservation of Historic Stone Building and Monuments, Washington D.C.*
- Lewin, S.Z. (1989) The suceptibility of calcareous stones to salt decay. *1st Int. Symp. Cons. Mon. Mediterranean Basin, Bari*, 1, 59-63.
- Leysen L., Roekens E., Komy Z. and Van Greikeen R. (1987) A study of the weathering of an historic building. *Analytica Chimica Acta* 195, 247-255.
- Liberti A., Brocco D. and Possanzini M. (1978) Adsorption and oxidation of sulfur dioxide on particles. *Atmospheric Environment* 12, 255-261.
- Lipfert F.W. (1989) Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings. *Atmospheric Environment* 23, 415-429.
- Lippman, F. (1973) Sedimentary carbonate minerals. *Berlin, Springer-Verlag*, 228 p.

Referencias

- Litvan, G.G. (1981) Frost action in porous systems. *Seminaire "Alteration et Durabilité des Betons et des Pierres"*, 1, 95-108.
- Livingstone, R.A. (1986) Architectural conservation and applied mineralogy. *Can. Mineralogist*, 24, 307-322.
- Livingstone, R.A. and Baer, N.S. (1990) Use of tombstone in investigation of deterioration of stone monuments. *Env. Geol. Wat. Sci.*, 16, 83-90.
- Lowell, S. and Shields, J.E. (1981) Influence of contact angle on hysteresis in mercury porosimetry. *Jour. Coll. Interface Sci.*, 80, 192-196.
- Llewellyn, H.M. and Butterworth, B. (1964) Laboratory tests and durability of bricks: III some conventional laboratory freezing tests. *Transactions of the British Ceramic Soc.*, 63, 629-637.
- Magaritz, M., Goldenberg, L., Kafri, U. and Arad, A. (1980) Dolomite formation in the seawater-freshwater interface. *Nature*, v. 287, p. 622-624.
- Mamillan, M. (1975) Methodes d'essais physiques pour evaluer l'alteration des pierres des monuments. *Proc. Int. Symp. on the Conservation of Stone*, 1, 595-634.
- Mamillan, M. (1981) Connaissances actuelles des problemes de remontees d'eau par capillarite dans les murs. *The Conservation of Stone, IIA*, 59-72.
- Manganelli, C., Matteoli, V., Fratini, F., Borselli, G. and Olmi, F. (1988) The protection of building materials: bricks. *Vth Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone, Torun*, 515-523.
- Marcos, R.M., Esbert, R.M., Alonso, F.J. y Diaz-Puche, F. (1993) Caracteristicas que condicionan el comportamiento de la caliza de Hontoria (Burgos) como piedra de edificación. *Bol. Geol. Min.*, 104-5, 587-597.
- Marschner, H. (1978) Application of salt crystallization test to impregnated stones. *UNESCO/RILEM Int. Sym. Paris*, 3.4, 16 p.
- Martín-Patino, M.T., Madruga, F. and Saavedra, J. (1993) The internal structure of Villamayor sandstone as it affects its use as a construction material. *Applied Clay Sci.*, 8, 61-77.
- Martín-Vivaldi, J.L. and Rodríguez-Gallego, M. (1961) Some problems in the identification in clay minerals in mixtures by x-ray diffraction. Part I: chlorite-kaolinite mixtures. *Clay Miner. Bull.*, 4, 228-232.
- Martín, J.M., Ortega-Huertas, M. & Torres-Ruiz, J. (1984) Genesis and evolution of strontium deposits of the Granada Basin (Southeastern Spain): evidence of diagenetic replacement of stromatolite belt. *Sedimentary Geology*, 39, 281-298.
- Martin, L.R. and Damschen, D.E. (1981) Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *Atmospheric Environment* 15, 1615-1621.
- Martinez, J. (1978) Retrato al natural de la ciudad y termino de Jaén, año 1794. *Albir ed.* 131 p.
- Massa, V., Venchiarutti, D., Zezza, U. and Massara, E. (1989) Measuring colour changes by means of digital tristimulus colorimeter. Candoglia marble and other stone with special regards to the Certosa di Pavia. *Proc. 1st Int. Symp. Conservation of Monument in the Med. Basin, Bari*, 319-324.
- Matteini, M. and Moles, A. (1986) Le patine di ossalato di calcio sui manufatti in marmo. *OPD Restauro-Restauro in Marmo, OPUS Libri Ed., Firenze*, 65-73.
- Mavrov, G. (1983) Aging of silicone resins. *Studies in Conservation*, 28, 171-178.
- McGee, E.S. and Mosotti, V.G. (1992) Gypsum accumulation on carbonate stone. *Atmospheric Environment* 26B, 259-253.
- McGreevy, J.P. (1982) "Frost and Salt" weathering: further experimental results. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 7, 475-488.
- McGreevy, J.P. (1985) Thermal properties as controls on rock surface temperature maxima and possible implication for rock weathering. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 10, 125-136.
- McGreevy, J.P. (1985) A preliminary scanning electron microscope study of honeycomb weathering of sandstone in a coastal environment. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 10, 509-518.
- McMahon, D.J., Sandberg, P., Foliard, K. and Mehta, H. (1992) Deterioration mechanisms of sodium sulfate. *Proc. 7th Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon*, 2, 705-714.

Referencias

- McKenzie, J.A., Hsu, K.J. and Schneide, J.F. (1980) Movement of subsurface waters under the sabkha, Abu Dhabi, UAE, and its relation to evaporative dolomite genesis. *In Concepts and Models of Dolomitization*, Zenger, D.H., Dunham, J.B. and Ethington, R.L. (eds), *SEPM Spec. Publ.*, v. 28, p. 11-30.
- McKenzie, J.A. (1991) The dolomite problem: an outstanding controversy. *In Controversies in modern geology*, Müller, D.W., McKenzie, J.A. and Weissert, H. (eds), p. 37-54.
- Meierding, T.C. (1993) Inscription legibility method for estimating rock weathering rates. *Geomorphology*, 6, 273-286.
- Melendez, B. (1982) Paleontología. *Ed. Paraninfo, Madrid (3ª edición)*. 722 p.
- Melgosa, M., Hita, E., Romero, J. and Jimenez, L. (1994) Color-discrimination thresholds translated from CIE (x,y,z) space to CIE 1976 (L*a*b*). *Color Res. Application*, 19, 10-18.
- Mirwald, P.W., Kraus, K. and Wolfe, A. (1988) Stone deterioration on the Cathedral of Cologne. *Durab. Building Mat.*, 5, 549-570.
- Montoto, M., Suarez del Rio, L.M., Khair, A.W. and Hardy, H.R. (1981) Acoustic emission behaviour of sound to weak granites: Petrographic interpretation. *Proc. Int. Symp. Weak Rocks, Tokyo*, 285-290.
- Montoto, M. (1983) Petrophysics: The petrographic interpretation of the physical properties of rocks. *Proc. 5th Cong. Int. Soc. Rock Mechanics*, 93-98.
- Moore, M. (1914) Vitruvius: "The ten books on Architecture". *Dover Press, New York*.
- Morse, J.W. (1983) The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. *Min. Soc. Am. Reviews in Mineralogy*, 11, 227-264.
- Moscou, L. and Lub, S. (1981) Practical use of mercury porosimetry in the study of porous media. *Powder Technology*, 29, 45-52.
- Mouza, J., Aissaoui, A. and Pavone, D. (1983) Etude de diverser roches au laboratoire par ondes ultrasonores. *Bull. Int. Assoc. Engin. Geol.*, 28, 133-139.
- Murray, R.C. (1960) Origin of porosity in carbonate rocks. *Jour. Sed. Petrology*, 30, 59-84.
- Mustoe, G.E. (1982) The origin of honeycomb weathering. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 93, 108-115.
- Newman, D.A. and Bennett, D.G. (1990) The effect of specimen size and stress rate for the Brazilian Test. A statistical analysis. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 23, 123-134.
- Niesel, K. (1981) Durability of porous building stones: Importance of judgement criteria related to its structure. *In: The Conservation of Stone IIA*, 47-57.
- NORMAL 7/81 (1981) Assorbimento d'acqua per immersione totale. Capacità d'imbibizione. *CNR-ICR, Roma*, 5 p.
- NORMAL 16/84 (1984) Caratterizzazione di materiali lapidei in opera e del loro stato di conservazione: sequenza analitica. *CNR-ICR, Roma*, 5 p.
- NORMAL 21/85 (1985) Permeabilità al vapor d'acqua. *CNR-ICR, Roma*, 5 p.
- NORMAL 28/88 (1988) Composizione chimica dei materiali lapidei. *CNR-ICR, Roma*, 7 p.
- Novakov T., Chang S.G. and Harker A.B. (1974) Sulfates as pollution particulates: catalytic formation on carbon (soot) particles. *Science* 186, 259-261.
- O'Connor and Gilvaret (1992)
- Olier, C. (1984) Weathering. *In: Geomorfology Texts*, Clayton R.M., Ed., Longman, London. 270 p.
- Ordaz y Ebert (1985) ?
- Ordaz, J. y Ebert, R.M. (1988) Glosario de terminos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de Construcción*, 38, 39-45.
- Ortega-Suca, A. (1990) La Catedral de Jaén: Unidad en el tiempo. *Tesis Doc., Ed. Colegio Oficial de Arquitectos de Andalucía Oriental*, 232 p.
- Papadopoulos, Z. and Marinos, P. (1992) On the anisotropy of the Athenian schist and its relation to weathering. *Bull. Int. Assoc. Engin. Geol.*, 45, 111-116.
- Pauli, H. (1976) Proposed extension of the CIE recommendation on uniform color spaces, color difference equations, and metric color terms. *J. Optical Soc. Am.*, 66, 866-867.
- Pauly, J.P. (1976) Maladie alvéolaire: Conditions de formation et d'évolution. *In: The Conservation of Stone I, Bologna*, 55-80.

Referencias

- Peel, R.F. (1974) Insolation weathering: some measurements of diurnal temperature changes in exposed rocks in the Tibesti region, Central Sahara. *Z. Geomorph.*, 21, 19-28.
- Pellerin, F.M. (1980) La petrophysique: une branche de la pétrographie directement applicable à l'altérologie des pierres en œuvre. *GP Newsletter*, 1, 3-9.
- Pellerin, F.M. (1980) La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches. *Bull. Liason Lab. Petro. Chem.*, 106, 105-116.
- Peltier, L. (1950) The geographic cycle in periglacial regions as related to climatic geomorphology. *Ann. Assoc. Am. Geol.*, 40, 214-236.
- Perusini, G. (1985) Introduzione al restauro: storia, teoria e tecniche. *Del Vienco, Ed., Udine*, 15-35 p.
- Piacenti, F., Manganelli del Fa, C. Tiano, P. & Frediani, P. (1984) Protection of stone by perfluoropolyethers. In: *The Conservation of Stone III*, 104-107.
- Pingitore, N.E. & Eastman, M. (1986) The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite at 25°C and 1 atm. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50, 2195-2203.
- Pita-Andrade, J.M. y Bermudez-Pareja, J.L. (1984) Cuadernos de Arte-XVI. *Univ. Granada-Secretariado Publ.*, 642 p.
- Pittman, E.D. and Duschatko, R.W. (1970) Use of pore casts and scanning electron microscope to study pore geometry. *Jour. Sed. Petrol.*, 40, 1153-1157.
- Plinio (I d.c.) *Naturalis Historiae*
- Prevosteau, J.M., Ragot, J.P. & Sima, A. (1970) Le spectre de porosité des roches: critère possible de leur degré d'altération et de leur altérabilité. *Procc. I Symp. Int. Assoc. Engin. Geol., Paris*, 1, 548-560.
- Price, C.A. (1978) The use of sodium sulphate crystallisation test for determining the weathering resistance of untreated stone. *UNESCO/RILEM Int. Symp., Paris*, 3.6, 23 pp.
- Puehringer, J. (1983) Salt desintegration, salt migration and degradation by salt - a hypothesis. *Swedish Council for Building Research D-15, Stockholm*, 159 p.
- Punuru, A.R., Chowdhury, A.N., Kulsheshta, N.P. and Gauri, K.L. (1990) Control of porosity on durability of limestones at the Great Sphinx, Egypt. *Envir. Geol. Water Science*, 15, 225-232.
- Pye K. and Schiavon N. (1989) Causes of sulphate attack on concrete, render and stone indicated by sulphur isotope ratios. *Nature* 342, 663-664.
- Quayle, N.J.T. (1992) Alveolar decay in stone - Its possible origins. *Procc. VII Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon*, 1, 109-118.
- Ramsden A.R. and Shibaoka M. (1982) Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal-fired power station by combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis. *Atmospheric Environment* 16, 2191-2206.
- Reiche, K. (1950) A survey of weathering processes and products. *Geology, New Mexico Univ. Publ.*, 3.
- Reddy, M. (1988) Acid rain damage to carbonate stone: A quantitative assesment baseb on the aqueous geochemistry of rainfall runoff from stone. *Earth Surf. Processes Landforms*, 13, 335-354.
- Riganti, V., Perotti, A., Fiumara, A., Veniale, F. & Zezza, U. (1981) Applicazione di tecniche strumentali al controllo del degrado delle pietre nei monumenti: il caso della Basilica de S. Michele in Pavia. *Atti Soc. Italiana Sci. Nat. Museo Civico Storia Naturale, Milano*, 122, 109-138.
- 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.
- Ritter, H.L. and Drake, L.C. (1945) Pore-size distribution in porous materials, pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 17, 782-786.
- Rodriguez-Fernandez, J. (1982) El miceno del sector central de las Cordilleras Béticas. *Tesis, Univ. Granada*, 224 p.
- Rodriguez-Gallego, M., Marín-Pozas, J.M. & Vivaldi, J.L. (1968) Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Influencia de las sustituciones isomorficas y cristalinidad. *Anu. Real Soc. Esp. Fis. Quim.*, 65, 25-29.

Rodriguez-Gallego, 1990

Referencias

- Rodríguez-Navarro C., Sebastián E., Zezza U, De la Torre M^o J. & Cardell C. (1991) Caracterización mineralógica y petrofísica de los materiales biocalcarenticos utilizados en la construcción de monumentos históricos de Granada. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14-1, 25-26
- Rodríguez-Navarro C. and Sebastian E. (1991) Procesos de alteración de los materiales calcareniticos utilizados en la construcción de la Catedral de Granada: variación en el contenido de elementos traza. *Procc. IV Congr. Geoquímica de España* 1, 312-323.
- || 2 Rodríguez-Navarro and Sebastian E. (1992) Application of scanning electron microscopy in the porometric analysis of ornamental calcareous materials. *Electron Microscopy 92* 2, 799-800.
- Rodríguez-Navarro, C., Sebastian, E. & Zezza, U. (1994) Petrophysical-mechanical parameters for decay evaluation of building stones. A case study: Jaén Cathedral (Andalusia, Spain). *Proc. III Int. Symp. on the Conservation of Monument in the Mediterranean Basin*, 1, 595-603.
- 4 Rodríguez-Navarro, C. and Sebastian, E. (1994) Pollution-derived heavy-metal enrichment on building stones. *Mineralogical Magazine*, 59A, 781-782.
- Rodríguez-Rienoso, F. (1990) Estudio de porosidad por dispersión a bajos angulos. *En curso "Superficie específica y porosida"*, Univ. Oviedo, 1 p.
- Rosenthal, E. (1990) La Catedral de Granada. *Monografía Arte y Arqueología, Univ. de Granada, Servicio de Publicaciones*, 328 p.
- Ross, M.; McGee, E. & Ross, D. (1989) Chemical and mineralogical effects of acid deposition on Shelburne Marble and Salem Limestone test samples placed at four NAPAP weather-monitoring sites. *American Mineralogist*, 74, 367-383.
- 83 Rosseti, V.A. & Tabasso, M. (1973) Distribuzione degli ossalati di calcio $\text{CaC}_2\text{C}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$ nelle alterazioni delle pietre di monumenti esposti all'aperto. *In: Problemi di Conservazione, Compositori Ed., Bologna*, 375-386.
- Rossi-Manaresi, R. (1970) Indagine sulla alterazione delle arenarie di alcuni monumenti Bolognesi. *Atti Acc. Fisiocritici Siena*, XIV-2, 285-305.
- Rossi-Manaresi, R. (1971) The treatment of stone. *In: The Conservation of Stone, Bologna*, 81-104.
- Rossi-Manaresi, R. (1975) Treatments for sandstone consolidation. *In: The Conservation of Stone I, Bologna*, 547-571.
- 4 Rossi-Manaresi, R. (1976) Conservazione della pietra nel passato e nei tempi attuali. Durata dei trattamenti. *Atti del Convegno sul Restauro delle Opere D'Arte, Firenze*, 2-15.
- Rossi-Manaresi, R.; Alessandrini, G.; Fuzzi, S. and Peruzzi, R. (1979) Assesment of the effectiveness of some preservatives for marble and limestones. *Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone (Venezia)*. pp. 357-376.
- Rossi-Manaresi, R. (1981) Effectiveness of conservation treatments. *In: The Conservation of Stone II*, 665-682.
- Rossi-Manaresi, R. and Tucci, A. (1983) Ultrasonic test for the evaluation of the effectiveness of sandstone consolidation. *1st Int. Conf. Non-destructive Testing in Conservation of Work of Art*, 3, 11.1-11.17.
- Rossi-Manaresi, R. and Tucci, A. (1984) The treatment of calcite-cemented sandstone with acrylic-siliconate mixture in limewater. *Adhesives and Consolidants. Preprints of the ICC Cong., Paris*, 163-166.
- Rossi-Manaresi, R., Charola, A.R., Tucci, A., Koestler, R.J. and Wheeler, G.E. (1984) Study of accelerated weathering of limestones treated with an acrylic-silicone mixture. *Preprints of the 7th Triennial Meeting ICON Committee for Conservation*. 80.10.1-80.10.4.
- Rossi-Manaresi, R. and Tucci, A. (1989) Pore structure and salt crystallization: "Salt decay" of Agriento biocalcarente and "case hardening" in sandstone. *Proc. 1st Int. Symp. "The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin"*, 97-100.
- M Rossi-Manaresi, R. and Tucci, A. (1991) Pore structure and disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. *Studies in Conservation*, 36, 53-58.
- Rossi-Manaresi, R. (1993) Stone protection from antiquity to the beginning of industrial revolution. *Science and Tech. Cultural Heritage*, 2, 149-159.
- || Russell, S.A. (1927) Stone preservation committee report (Appendix I). *H.M. Stationary Office, London*.

Referencias

- Sabbioni, C. and Zappia, J. (1991) Oxalate patinas on ancient monuments: the biological hypothesis. *Aerobiologia*, 7/1, 31-37.
- Sainz-Gimenez, C. (1989) Biogenic vs. anthropogenic oxalic acid in environment. In: *Proc. Int. Symp. "The Oxalate films: origin and significance in the conservation of work of art"*, Milano, 207-214.
- Salmerón, P. (1992) Conjunto Catedralicio de Jaén: 1ª Intervención ordinaria (comunicación personal).
- Sanz de Galdeano, C. (1973) Geología de la transversal Jaen-Frailes (Provincia de Jaén). (Tesis Doctoral). Serv. Public. Univ. de Granada, pp. 133-153.
- Schaffer, R.J. (1932) The weathering of natural building stones. *DSIR, Building Research Special Report n° 18, Stationary Office, London*, 34 p.
- Scheidegger, A.E. (1974) The physics of flow through porous media. 3rd Edition, *University of Toronto Press*, 353 p.
- Sebastián E., Rodríguez Gordillo J., Soriano J., Velilla N., Navarrete C. & Zezza U. (1990) Studio dei materiali, processi di degrado, proposta di restauro sul "Patio de la Capilla" (Hospital Real, Granada, Spagna). *Soc. Ital. Min. Petr., Plinius*, 2, 75-76.
- 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.
- Sebastian, E., Rodriguez-Navarro, C., Velilla, N., Rodriguez-Gordillo, J., Zezza, U. and Salmerón, P. (1992a) Petrographic study, evaluation of the state of decay and proposal for preservation of stony materials from Jaén Cathedral (Spain). *Proc. 7th Int. Cong. Cons. Pres. Stone, Lisbon*, 1, 29-38.
- Sebastian E., Zezza U., Rodriguez-Navarro C., De la Torre M.J. and Cardell C. (1992b) La "Piedra Franca", biocalcarenita, en la construcción de edificios históricos de Granada. *I Cong. Int. Rehabilitacion del Patrimonio Historico y Edificacion* 1, 329-336.
- Sebastian E., Soriano J., Rodriguez-Navarro C. and Alvarez M. (1991) Formas causas y mecanismos de alteración de los materiales petreos de la Torre de la Catedral de Granada. *Ingeniería Civil* 77, 31-41.
- Sciotti, M. (1980) Caratterizzazione petrografica e classifica delle roche a fini ingegneristici. *CNR-Quad. Ist. Geol. Applicata, Roma*, 14 p.
- Sciotti, M. (1993) Propietá meccaniche delle roche. *Atti del Convegno "The stone in ts physical environment"*, Ravello, 68 p.
- Sehmel G.A. (1980) Particle and gas dry deposition: a review. *Atmospheric Environment* 14, 983-1011.
- Sharon, C. and Howard, H. (1986) The use of wax and wax-resin preservatives on english mediaeval wall paintings: rationale and consequences. Case Studies in the Conservation of stone and wall paintings. *Preprints of the Bologna Congress*, 48-53.
- Shinn, E.A., Ginsburg, R.N. and Lloyd, R.M. (1965) Recent supratidal dolomite from Andros Island, Bahamas. *Society of Economic Paleontologists Mineralogists Special Publication*, No. 13, p. 112-123.
- Siegel, F.R. (1961) Factors influencing the precipitation of dolomitic carbonates. *State Geological Survey Kansas Bulletin*, 152, p. 129-158.
- Silverman, M.P. and Muñoz, E.F. (1970) Fungal attack on rock: solubilization and altered infrared spectra. *Science*, 169, 985-987.
- Skoulikidis T. and Charalambous D. (1981) Mechanism of sulphation by atmospheric SO₂ of the limestones and marbles of the ancient monuments and statues. II Hypothesis concerning the rate determining step in the process of sulphation, and its experimental confirmation. *Brythis Corrossion Journal* 16, 70-77.
- Skoulikidis, T.H., Charalambous, D., and Kalifatidou, E. (1988) New protective coatings for marble against pollution. *Vth Int. Cong. Det. and Cons. of Stone, Torum*, 534-544.
- Slaughter, M. and Hill, R.J. (1991) The influence of organic matter in organogenic dolomitization. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 61, p. 296-303.
- Speeding D.J. (1969) Sulphur dioxide uptake by limestones. *Atmospheric Environment* 3, 683-684.
- Sperling, C.B. and Cooke, R.V. (1985) Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration porocesses in hot, arid environments. *Earth Surf. Processes and Landforms*, 10, 541-555.

Referencias

- Suarez del Rio, L.M. & Scriu, J. (1984) Emisión acústica y fracturación inducida durante el ensayo de flexotracción en el neis de Avesta. *I Cong. Español de Geología*, III, 485-495.
- Suarez del Rio, L.M., Ordaz, J., Ruiz de Argandoña, V.G. & Calleja, L. (1984) Determinación del umbral de microfisuración en rocas sometidas a esfuerzos compresivos. *I Cong. Español de Geología, Granada*, III, 497-508.
- Tabasso, M.L. and Santamaria, V. (1985) Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone. *Vth Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne*, 25-27.
- Tartarelli R, Davini P, Morelli F. and Corsi P. (1978) Interaction between SO₂ and carbonaceous particulates. *Atmospheric Environment* 12, 289-293.
- Thill, R.E., Willard, R.J. and Bur, T.R. (1969) Correlation of longitudinal velocity variation with rock fabric. *Jour. Geophysical Research*, 74, 4897-4909.
- Thompson, B.R. & Thompson D.O. (1985) Ultrasonic in non-destructive evaluation. *Proc. IEEE*, 73, 1716-1755.
- Torraca, G. (1986) Momenti nella storia della conservazione del marmo. Metodi e attitudini in varie epoche. *OPD Restauro-Restauro del Marmo/Opere e Problemi, Opus Libri Ed., Firenze*, 32-45.
- Tourenq, C. (1970) La gelivité des roches. Applications aux granulats. *Rapport de Recherches L.C.P.*, n° 6.
- Tourenq, C. and Denis, A. (1970) The tensile strength of rocks. *Lab. de Ponts et Chaussées, Paros. Research Report*, n° 4.
- Tourenq, C. Fourmaintraux, D. & Denis, A. (1971) Propagation des ondes et discontinuités des roches". *Proc. Int. Soc. Rocks Mech.*, Cap. I-1, 15 pp., Nancy.
- Tucci, A., Koestler, R.J., Charola, A.E. and Rossi-Manaresi, R. (1985) The influence of acid rain and UV radiation on ageing of acrylic and silicone resins. *Procc. Vth Int. Cong. Det. Cons. Stone, Lausanne*, 2, 891-898.
- Tucker, M.E. and Wright, V.P. (1990) Carbonate sedimentology. *Blackwell Scientific Publication*, London, 482 p.
- Turekian, K.K. and Wedephl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 175-192.
- Uhlig, M. (1964) Corrosion and corrosion control. *John Wiley and Sons Ed., New York*, 245 p.
- UNE (1985) Catalogo de Normas UNE. *Instituto Español de Normalización (CSIC Eds.)*, 417 p.
- Urone P., Lutsep H., Noyes C.M. and Parcher J.F. (1968) Statistic studies of sulfur dioxide reactions in air. *Environmental Sciences and Technology* 2, 611-618.
- Valdivia-Poyato, J. (1975) Estudio geológico de la Sierra de Jaén. *Tesis de Licenciatura, Univ. de Granada*, 125 p.
- Van Brakel, J., Modry, S. and Svata, M. (1981) Mercury porosimetry: state of the art. *Powder Technology*, 29, 1-12.
- Van Keulen, V. (1983) Determination of maximum watercontent. In: *Proc. Symp. on Pore-structures, Budapest*.
- Veizer, J. (1983) Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. *Min. Soc. Am., Reviews in mineralogy*, 11, 265-299.
- Veniale, F. & Zezza, U. (1988) Nuove indagini sull'arenaria della Basilica di San Michele in Pavia. *Atti Ticinesi de Scienze della Terra*, 31, 253-268.
- Veniale, F. (1990) Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics. *Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones, Pavia. Veniale & Zezza Eds.*, 63 p.
- Vera, J.A., Lopez-Garrido, A.C. & Garcia, M. (1979) Las microfácies del Jurásico y Cretácico de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. *Univ. de Granada*, 84 p.
- Vera, J.A., García-Hernández, M., Lopez-Garrido, A.C., Comas, M.C., Ruiz, P.A. & Martín-Algarra, A. (1982) El Cretácico de las Cordilleras Béticas. En: *El Cretácico en España, Ed. Univ. Complutense de Madrid*, 515-630.
- Vera, J.A. (1983) Las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. *Libro Jubilar de J.M. Rios, Geología de España*, 218-251.

Referencias

- Vera, J.A. (1988) Evolución de los sistemas deposicionales en el Margen Iberico de la Cordillera Bética. *Rev. Soc. Geol. España*, 1, 373-391.
- Vicente, M.A. and Prufau, A. (1986) Weathering of the Villamayor arcose sandstone used in buildings under a continental semi-arid climate. *Applied Clay Science*, 1, 265-272.
- Viles, H.A., Inkpen, R.J. and Cooke, R.V. (1989) Measurement of weathering rates at St. Paul Cathedral in London (UK). *Earth Surf. Proc. Landforms*, 14, 175-196.
- Viles, H.A. (1990) The early stages of building stone decay in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 24A, 229-232.
- Villegas, R., Vale, J.F. & Alcalde, M. (1991) Evaluación de tratamientos de hidrofugación aplicados a las piedras calizas de Catedrales Andaluzas. *Materiales de Construcción*, 41, 19-27.
- Villegas, R. & Vale, J.F. (1993) Evaluación de los tratamientos de hidrofugación aplicados a piedras de Catedrales Andaluzas: II Ensayo de cristalización de sales. *Materiales de Construcción*, 43, 5-13.
- Vitruvio (27-25 a.c.) De Arquitectura (Los diez libros de Arquitectura)
- Vos, B.H. and Tammes, E. (1969) Moisture and moisture transfer in porous materials. *Int. TNO for Building Materials and Building Structures* N° B-1, 69-96.
- Vos, B.H. (1976) Waterabsorption and drying of materials. In: *The Conservation of Stone I* (Rossi-Manaresi Ed). *Proc. Int. Symp., Bologna*, 679-694.
- Vos, B.H. (1979) Hygric methods for the determination of the behaviour of stones. *UNESCO/RILEM Int. Symp., Paris*, 3.8, 19 p.
- Waldo, A.W. and Yuster, S.T. (1937) Method of impregnating porous materials to facilitate pore studies. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 27, 259-267.
- Wardlaw, N.C. (1976) Pore geometry of carbonate rocks as revealed by pore cast and capillary pressure. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 60, 245-257.
- Wardlaw, N.C. and McKellar, M. (1981) Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Technology*, 29, 127-143.
- Wardlaw, N.C., McKellar, M. and Li, Y. (1988) Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation. *Carbonates and Evaporites*, 3, 1-15.
- Washburn, E.W. (1921) Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proc. Natl. Acad. Science. US*, 7, 115-116.
- Washburn, E.R. (1927) The creeping of solutions. *Jour. Physic-Chemistry*, 31, 1246-1248.
- Watson, J. (1911) *Brithis and foreing building stones. Cambridge Univ. Press, Cambridge.*
- Weinbrandt, R.M. and Fatt, I. (1969) A scanning electron microscope study of the pore structure of sandstones. *J. Petroleum Tech.*, 21, 543-548.
- Wellman, H.W. and Wilson, A.T. (1965) Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature*, 205, 1097-1098.
- Wellman, H.W. and Wilson, A.T. (1968) Salt weathering or fretting. *Encyclopedia of Geomorphology, Fairbridge, F.W. Ed.*, III, 968-970.
- Wells, A.J. (1962) Recent dolomite in the Persian Gulf. *Nature*, v. 194, p. 274-275.
- Wenk, H.R., Meisheng, H. and Frisia, S. (1993) Partially disordered dolomite: Microstructural characterization of Abu-Dhabi sabkha carbonates. *American Mineralogist*, v. 78, p. 769-774
- Winkler, E.M. (1966) Important agents of weathering for building and monumental stone. *Engineering Geology*, 1, 381-400.
- Winkler, E.M. and Wilhelm, E.J. (1970) Saltburst by hydration pressures in architectural stone in urban atmospheres. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81, 567-572.
- Winkler, E.M. and Singer, P.C. (1972) Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83, 3509-3514.
- Winkler, E.M. (1975) Stone: properties, durability in man's environments. *New York, Springer-Verlag*, 230 p.

Referencias

Winkler, E.M. (1979) Effect of case hardening in stone. *Proc. 2nd Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Venice*, 1, 55-63.

Winkler, E.M. (1986) A durability index for stone. *Bull. Assoc. Engin. Geol.*, 23, 344-347.

Winkler, E.M. (1987) Weathering and weathering rates of natural stone. *Envir. Geol. Water Sciences*, 9, 85-92.

Whitaker, C.R. (1974) Split boulder. *Aust. Geographer*, 12, 562-563.

Wyllie, M.R.J., Gardner, G.H. and Gregory, A.R. (1962) Studies of elastic attenuation in porous media. *Geophysics*, 27, 569-589.

Yu M.L. and Hifes R.A. (1981) Identification of organic compounds on diesel engine soot. *Analytical Chemistry* 53, 951-954.

Zappia, G., Sabbioni, C. and Gobbi, G. (1993) Non-carbonate carbon content on black and white areas of damaged stone monuments. *Atmospheric Environment*, 27A, 1117-1121.

Zehnder, K. (1979) Weathering of molasse sandstones on monuments and natural outcrops. *Proc. 3rd Int. Cong. Det. Preservation of stone, Venezia*, 1, 91-105.

Zehnder, K. (1982) Verwitterung von Molassen-sandsteinen an Bauwerken in der Naturaufschlüssen. *Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. Serie*, 61, 130.

Zehnder, K. and Arnold, A. (1983) Damages due to formate salts. *GP News Letter*, 4, 2-4.

Zehnder, K. and Arnold, A. (1984) Stone damage due to formate salts. *Studies in Conservation*, 29, 32-34.

Zehnder, K. and Arnold, A. (1989) Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of Crystal Growth*, 97, 513-521.

Zenger, D.H. (1989) Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic dolostone formation - discussion. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 59, p. 162-164.

Zeza, F. (1976) Caratteristiche litogenetiche e forme della degradazione delle pietre da costruzione calcaree di origine biochimica e detritica. *Ressegna Tecnica Pugliese-Continuita*, 10, 3-28.

Zeza, U. & Servetas, P. (1978) Caratteristiche litologiche e tecniche del calcare di Giannina (Epiro, Grecia). *Atti Soc. Ital. Sci. Nat. Museo Civico Storia Naturale, Milano*, 119, 110-124.

Zeza, U., Massara, P., Massa, V. & Venchiarutti, G. (1985) Effect of temperature on intergranular decohesion of the marbles. *Proc. Vth Int. Cong. Det. Cons. of Stone, Laussane*, 131-140.

Zeza U. & Veniale F. (1988) Ultrasonic investigations on quarry and free-stones of historical monuments in Lombardy, Italy. *Proc. "Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone". Torun*, 303-312.

Zeza U., Veniale F. & Moggi G. (1990) Effetti della imbibizione sul decadimento meccanico della pietra calcarea. *Atti: 1^o Simposio Internazionale "La conservazione di monumenti nel bacino del Mediterraneo"*, Bari, 263-269.

Zeza, U. (1990) Physical-mechanical properties of quarry and building stones. In: *Analytical Methodologies for the investigation of damaged stones*, (Veniale and Zeza, Eds.) Pavia, 21 p.

Zeza, U. and Sebastian Pardo, E. (1992) El mármol de Macael (Almería) en los monumentos históricos de Granada (España). *Procc. del I Cong. Int. Rehab. Patr. Arqui. y Edif*, 1, 153-160.

Zeza, U. (1992) Decay evolution depending on the textural anisotropy of marbles in monuments. *Proc. Ist Int. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Geneva*, 1, 273-286.

Zeza, U. (1993) Influence of mechanical anisotropic behaviour to tensile strength on decay evaluation of marbles in monuments. *Conservation of Stone and other materials. RILEM-UNESCO, Paris*, 1, pp. 220-227.