

Título: Efecto de aerosoles marinos en las características físico-químicas de los materiales pétreos carbonatados del patrimonio arquitectónico de Granada

Effect of marine aerosols on the physical and chemical properties of calcareous stones used in the architectural heritage of Granada (South Spain)

Autor: Maja Urosevic

Directores: Eduardo M. Sebastián Pardo y Carolina Cardell Fernández

Centro: Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada

Fecha de lectura: 22 Septiembre 2008

Tribunal: Carlos Rodríguez Navarro (Presidente), Giuseppe Cultrone (Secretario), María Paz Sáez Pérez (Vocal)

Calificación: Sobresaliente.

Efecto de Aerosoles Marinos en las Características Físico-Químicas de los Materiales Pétreos Carbonatados del Patrimonio Arquitectónico de Granada

/ MAJA UROSEVIC *

(*) Departamento Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Avda Fuentenueva s/n. 18001, Granada (España)

INTRODUCCIÓN

A diferencia de otras regiones de España, donde la mayor parte del patrimonio monumental está constituido por rocas plutónicas, el contexto geológico de Andalucía ha propiciado el uso de rocas carbonatadas a lo largo de toda su historia arquitectónica. Dada su abundancia y amplia distribución, las rocas carbonatadas han sido desde antiguo las más utilizadas como piedra de edificación en gran parte del patrimonio monumental español y en especial en el andaluz.

Las rocas carbonatadas presentan una variación extensa de texturas y estructuras y un amplio espectro composicional químico-mineralógico. Este hecho dificulta la predicción de la velocidad, morfologías, formas y mecanismos de alteración. El efecto de sales está reconocido como uno de los mecanismos de deterioro más frecuentes y efectivos del patrimonio histórico arquitectónico (Charola, 2000). La alteración se produce por el movimiento y evaporación en el sistema poroso de la roca del agua en la que se disuelven las sales (Torfs & Van Grieken, 1997; Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999; Cardell et al., 2008). El origen último de las sales es múltiple y complejo, siendo uno de ellos el debido a aerosoles de origen marino.

La cercanía al mar de los monumentos calcáreos puede ser fundamental para su degradación, y su estudio experimental es el objeto del presente trabajo. Las variaciones en la humedad y temperatura alrede-

dor o en el interior de las construcciones juegan un papel importante en la cristalización-disolución de diferentes sales cuyas presiones de cristalización producen el deterioro del material carbonatado.

En esta Tesis de Máster se ha planteado alcanzar esencialmente los siguientes dos objetivos: 1) La caracterización de las propiedades físicas y aspectos químico-mineralógicos de los materiales carbonatados no alterados procedentes de canteras, 2) Establecer los efectos de los aerosoles marinos en las superficies rugosas y pulidas de dichos materiales carbonatados seleccionados sometidos a envejecimiento acelerado en la cámara de niebla salina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han seleccionado dos grupos de materiales pétreos carbonatados con distintas características texturales. Uno de ellos incluye rocas macroporosas y texturalmente muy heterogéneas como son la calcarenita de Santa Pudía (SP) y el travertino Olivillo de Alhama de Almería (AL). El otro grupo lo integran materiales microporosos con una distribución muy homogénea de los granos de calcita tales como la caliza de Sierra Elvira (SE) y el mármol blanco de Macael (MB).

Se ha realizado un estudio detallado de las características mineralógicas, texturales, petrofísicas y de color, aplicando un amplio abanico de técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), microscopía



fig 1. Disposición de las muestras en la cámara salina de envejecimiento acelerado. Las muestras fueron colgadas para permitir una alteración homogénea por todas las caras de las tabletas

óptica de polarización (MOP), ensayos hídricos, microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) y ambiental (ESEM), ultrasonidos, porosimetría de inyección de mercurio (PIM), adsorción de argón (BET) y colorimetría. Muestras rocosas pulidas y sin pulir fueron sometidas a un envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina (fig. 1) usando un aerosol marino (variación del ensayo normalizado ASTM-B-117).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características mineralógicas y petrofísicas de las rocas carbonatadas no alteradas.

Mediante difracción de rayos X se ha puesto de manifiesto que no existen diferencias mineralógicas importantes entre los dos grupos establecidos. El principal constituyente en todos los casos es la calcita, aunque la dolomita aparece en proporción significativa en el caso de la caliza de Sierra Elvira.

palabras clave: Patrimonio Arquitectónico, Rocas Carbonatadas, Aerosoles Marinos, Sistema Poroso, Color

key words: Architectural Heritage, Calcareous Rocks, Marine Aerosols, Porous System, Colour

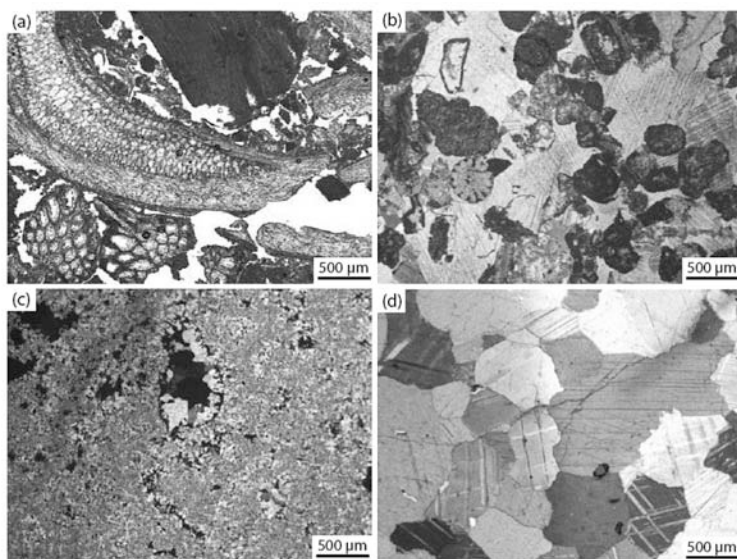


fig. 2. Microfotografías de láminas delgadas. (a) Calcarenita de Santa Pudría, nicoles paralelos (b) Caliza de Sierra Elvira, nicoles cruzados (c) Travertino Olivillo, nicoles cruzados (d) Mármol blanco de Macael, nicoles cruzados.

A pesar de escasas diferencias composicionales, existe variabilidad en los tamaños de poros y su distribución (fig. 2), y así también el comportamiento de los materiales frente al agua. Las diferencias petrofísicas y texturales son características cruciales que determinan la resistencia de los materiales frente a agentes medioambientales de alteración.

Modificación del sistema poroso de las rocas carbonatadas

El ensayo de envejecimiento por aerosol marino afecta a las rocas estudiadas sólo en su parte más superficial donde tiene lugar el depósito de sales, a diferencia de los ensayos de cristalización de sales por capilaridad, e.g. ensayos "efecto mecha" (Cardell et al., 2008). Abordar en profundidad el análisis del sistema poroso con las técnicas aquí utilizadas, PIM y BET, es complejo y los resultados están sujetos a ciertas incertidumbres relacionadas con limitaciones propias tanto de los instrumentos como del muestreo. Sin embargo, el estudio con BET se ha mostrado eficaz para rocas microporosas en los que la proporción de tamaños de poros pequeños (10-100 nm) es mayor, mientras que el PIM ha dado buenos resultados en las rocas macroporosas y con tamaño de poro mayor. En cualquier caso el estudio con el SEM del sistema poroso ha sido imprescindible para visualizar la localización de las sales en los poros/fisuras/superficie de las rocas.

La modificación de tamaños de poros debido al ataque por aerosoles marinos en las rocas estudiadas ha sido más acusada cuanto menor era la porosidad abierta, y menor el tamaño medio de los poros, como en la caliza SE y el mármol

MB. Son precisamente estas rocas las únicas que a escala microscópica presentan evidencias de alteración, ya que a nivel macroscópico ninguna de las cuatro rocas carbonatadas muestra signos importantes de deterioro.

El aerosol marino produce en las rocas macroporosas (calcarenita SP y travertino AL) un aumento de la rugosidad de la superficie del sistema poroso relacionado con el relleno incompleto de poros por las sales. Mientras que en las rocas microporosas se generan microfisuras debido a que los poros se rellenan completamente por sales y éstas ejercen una presión de cristalización lo suficientemente grande como para fisurarlas.

Efectos cromáticos de la alteración por aerosoles marinos

Las eflorescencias generadas en las superficies rocosas tienden a producir un aumento de la luminosidad (L^*) y una disminución de la cromaticidad (C^*). Este efecto es potenciado cuando las superficies consideradas son las pulidas (fig. 3). Así, las mayores variaciones cromáticas ocurren en las probetas del travertino AL y la caliza SE pulida. El raspado y retirada de las sales en seco de la superficie

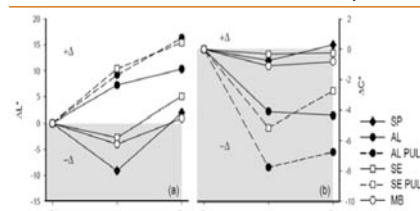


fig. 3. (a) Variación de la luminosidad (ΔL^*) con la alteración por aerosoles marinos y posterior raspado, (b) Variación de la cromaticidad (ΔC^*). Las regiones en gris representan variaciones negativas con respecto a la roca fresca de cantera. Ft=superficie fresca, Al=superficie alterada, Ra=superficie raspada.

rocosa causa un aumento de la luminosidad en todas las muestras estudiadas, y tiende a mantener constante la saturación cromática. Este hecho se debe a que el raspado potencia la superficie especular de las sales.

Agresividad del aerosol marino en las rocas carbonatadas

A pesar de que en el ataque por aerosol marino no se produce una infiltración importante de la solución salina en el interior del material poroso, todas las rocas estudiadas han estado de algún modo afectadas por dicha agresión. No obstante la respuesta de estas rocas al ensayo de envejecimiento acelerado por aerosoles marinos ha sido buena. En términos generales, las rocas más densas y cristalinas, con menor porosidad abierta y tamaño de poros más pequeños, son más susceptibles a la alteración mediante aerosol marino que las rocas macroporosas.

Por otra parte, en las rocas carbonatadas con contenido en cristales de dolomita, como es la caliza SE, se produce alteración únicamente de los cristales de la calcita, mientras que los de dolomita permanecen casi intactos, siendo el mecanismo de alteración principalmente químico (proceso de disolución).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación RNM179 de la Junta de Andalucía y el proyecto de investigación FQM-1633 de la Junta de Andalucía.

BIBLIOGRAFÍA

Cardell, C., Benavente, D. & Rodríguez Gordillo, J. (2008): Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Materials Characterization*, 59, 1371-1385.

Charola, A.E (2000): Salts in the deterioration of porous materials: An overview. *Journal of the American Institute for Conservation*, 39, 327-343.

Rodríguez-Navarro, C. & Doehne, D. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth and Surface Processes Landforms*, 24, 191-209.

Torfs, K. & Van Grieken, R. (1997): Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmospheric Environment*, 31 (15), 2179-2192.

Author's Instructions

1. Manuscript presentation

Please structure submission in the following way: cover page, title page, abstract, key-words, text, acknowledgements, references, titles of tables and captions (if necessary), tables, figure captions, figures and, where appropriate, an appendix.

Authors are requested to send an electronic version of their work. *Save the text both as a Microsoft® Word file and as an RTF (Rich Text Format). CLEARLY IDENTIFY THE FILE NAMES. Illustrations should be submitted in EPS format for vector graphics exported from a drawing program, or in TIFF for halftone illustrations (300 dpi, against 1200 dpi for line drawings and 800 dpi for combination art). EPS files must contain a preview in TIFF of the figure and include all the fonts used in the vector graphics. 'Helvetica' and 'Symbol' fonts are highly recommended; note that Symbol should not be used in italic or bold form; avoid Times Roman.*

2. Cover page

The cover page contains the title, the running title (less than 60 characters including spaces, to be printed at the top of each right-hand page), the plan of the article (i.e. hierarchy of headings and subheadings), the mailing address, e-mail address, phone and *fax numbers* of the corresponding author, *a statement on the type of computer, operating system and word-processor used* of the whole text. The corresponding author should notify the editorial office of any address change.

3. Title page

The title page contains:

- title (no full stop at the end).
- name of authors (with first name given in full for each author).
- mailing addresses of the relevant institutions (if different, the authors' mailing addresses should appear as footnote).
- electronic-mail address of the corresponding author.

4. Abstract

The abstract (with an English translation for papers in another language) should summarize the main results giving

quantitative data and be as concise and informative as possible. It is followed by up to five standard *key-words*, which characterize the subjects, the techniques and the results.

5. Text

The text should be clear and concise. Each page should be numbered and indicate the name of the first author. It is suggested to use up to four levels of headings in the papers; note the lower-case characters for all headings.

There must be consistency throughout the entire text between the preferred language (english/spanish) and the punctuation, diacritical marks, scripting, etc. used.

Indent all paragraphs. Avoid word-breaks; carry the whole word down to the next line. Indications should be given in the margin to avoid possible confusion, e.g. between letter O and zero, number 1 and letter l, letter x, chi and kappa, etc. For clarity, avoid long adjectival sentences; use hyphens to join words that make adjectives (e.g., high-temperature metamorphism, four-circle diffractometer), but do not join adverbs that end in -ly (e.g. rapidly cooled melt). For papers written in English, both British and American spellings are acceptable, but internal consistency is the rule.

- Use preferably Times (or Times New Roman) for the text font and Symbol for the Greek and special characters.
- Keep the lay-out as simple as possible, essentially identical to that of conventional manuscripts.
- Do not use a style sheet.
- Do not right-justify your text, flush it left only.
- Indent each paragraph by using the TAB key (not by using paragraph-formatting procedures).
- Leave only one space after each punctuation sign, including full stops.
- Never split words at the end of a line nor use the word-splitting option of the processor.
- Symbols and units: Cell parameters and letters in space-group notation should be in italic, vectors and axes in bold-face characters. A space must separate number and unit. The sole abbreviations for the units

micrometre(s), second(s), kelvin(s), kilovolt(s) and kilobar(s) are μm , s, K, kV and kbar, respectively. Use always the International System of Units (see <http://physics.nist.gov/cuu/Units/>) unless strictly necessary.

- Indicate the approximate position of figures and tables in the margin of the manuscript.
- References in the text should appear as follows: (Guinier, 1956; Halbach & Chatterjee, 1982) or according to Guinier (1956) and Halbach & Chatterjee (1982) or, if more than two authors are involved, (Conticelli et al., 1992). If there are several references to the same author(s) with the same publication year, they must be distinguished by a letter as follows: (Brindley & Robinson, 1947a and b). Note the lower-case characters for authors' names.
- Note that a section labelled "Conclusions" should not be a repetition of information already included in the abstract.

6. References

These should be presented as follows in the alphabetic list.

For journal articles:

- Brindley, G.W. & Robinson, K. (1947a) Note on the occurrence of anatase in some fire clays deposits. *Mineral. Mag.*, 28, 244-247.
- _ & _ (1947b) An X-ray study of some kaolinitic fire clays. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 46, 49-62.
- Conticelli, S., Manetti, P. & Menichetti, S. (1992) Mineralogy, geochemistry and Sr-isotopes in orendites from South Tuscany, Italy: constraints on their genesis and evolution. *Eur. J. Mineral.*, 4, 1359-1375.

For books:

- Guinier A. (1956) *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod éd., Paris, 736 p.
- For chapters in a book:
 - Halbach, H. & Chatterjee, N.D. (1982) The use of linear parametric programming for determining internally consistent thermodynamic data for minerals. in "High-pressure researches in geoscience", W. Schreyer, ed. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 475-491.

Note the lower-case characters for