

Alteración y conservación de materiales pétreos ornamentales: antecedentes y estado actual de conocimientos

E.M. SEBASTIÁN (*)
C.M. RODRÍGUEZ-NAVARRO (**)

RESUMEN Se efectúa una descripción pormenorizada de antecedentes en el tema de la Conservación del Patrimonio Arquitectónico y del análisis de los principales factores que inciden en su deterioro: alteraciones de origen químico, procesos de origen físico-químico, problemas estructurales y de incompatibilidades, biodeterioro, etc. Por último, se comenta la metodología más usual en la fase de conservación.

ALTERATION AND PRESERVATION ON ORNAMENTAL STONE MATERIALS: PAST EXPERIENCE AND CURRENT KNOWLEDGE

ABSTRACT A detailed description is given of past experiences on the subject of the Preservation of Architectural Heritage and of the analysis of the principal factors which contribute to its deterioration: alterations of chemical origin, processes of physicochemical origin, structural and incompatibility problems, biodeterioration, etc. Finally, observations are made on the methodology which include the term preservation.

Palabras clave: Alteración; Causas y mecanismos; Conservación; Piedras Ornamentales; Patrimonio Arquitectónico.

1. INTRODUCCION

El deterioro de los materiales pétreos utilizados en la construcción de edificios históricos no es un problema que haya surgido subitamente en nuestros días; de hecho autores de antiguos Tratados de Arquitectura y Escultura tenían siempre en consideración la "durabilidad de un material". Así, Vitruvio (siglo I d.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".

Los problemas de alteración de los materiales pétreos naturales 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 indicaban 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 algunas variaciones metodológicas en la actualidad.

En dicha época, se llevaron a cabo de forma más científica (en laboratorio) diversos estudios 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, se realizó de forma sistemática 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

(*) Doctor en Ciencias Geológicas. Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

(**) Doctor en Ciencias Geológicas. Mineralogía y Petrología IACT. Universidad de Granada - CSIC.

Rusell (1927), Schaffer (1932) y Honeyborne & Harrys (1958). 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, el patrimonio arquitectónico y escultórico, presenta actualmente, tanto en zonas urbanas (Winkler, 1975) 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, arquitectura, ingeniería, etc., ya que múltiples son las causas y mecanismos que provocan la alteración y deterioro de una material pétreo ornamental. Entre otras, cabría destacar la acción de los siguientes fenómenos:

- Procesos de disolución por acción del agua (Winkler, 1966) y comportamiento hídrico en general (Alonso et al., 1987).
- Fenómenos de hielo/deshielo (Fitzner, 1990).
- Contaminación atmosférica (Del Monte et al., 1984).
- Cristalización de sales (Evans, 1970).
- Estrés térmico/insolación (Veniale and Zezza, 1987).
- Biodeterioro (Sanz-Jiménez, 1989; Del Monte, 1991).
- Acción humana ("poco humana"): guerras, incendios, vandalismo, etc.
- Restauraciones poco adecuadas.

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.

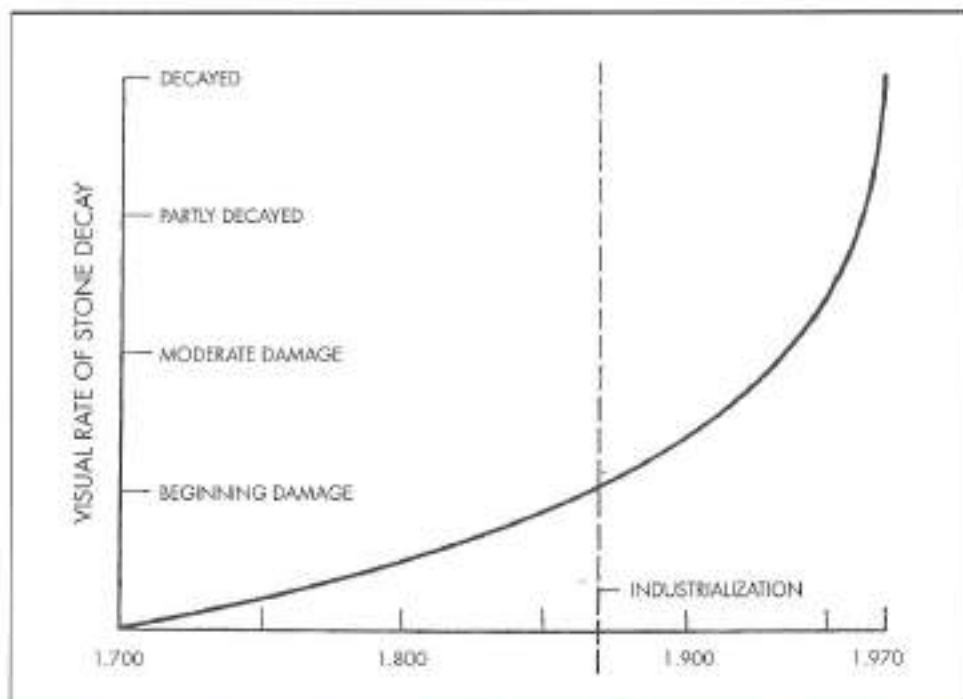
En el edificio se verán, por tanto, sometidos a uno o varios de los fenómenos de alteración antes enumerados. Parte de los mismos podrían haberlos afectado ya en cantera, pero su ubicación en un nuevo entorno, con una superficie expuesta a la alteración mucho mayor que la que presentaba en cantera, provoca que tales procesos y fenómenos de alteración actúen de forma más 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, 1993; Klein, 1984; Dragovich, 1991; Viles, 1990; Livingstone, 1986; Livingstone & Baer, 1990), sumándose al deterioro ya existente causado por fenómenos que podríamos denominar "naturales" (Winkler, 1987).

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 de la sociedad en que este 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, palién los daños que la gran mayoría de los complejos histórico-artísticos sufren actualmente.

A nivel europeo, muchos investigadores han encaminado sus esfuerzos a 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 (1912) en Alemania, Julien (1883) en Francia y Schaffer (1932) en Inglaterra, se trató de estudiar y evaluar de forma exhaustiva como eran éstos y en qué medida afectaban a los numerosos tipos de rocas ornamentales utilizados (mármoles, calizas, dolomías, areniscas, granitos, etc.). Esta preocupación ha

FIGURA 1. Gráfica de variación de la tasa de alteración de rocas ornamentales en los tres últimos siglos (tomado de Winkler, 1975). Nótese la espectacular aceleración del proceso a partir de la Era Industrial (comienzo de la emisión de contaminantes a gran escala).



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.

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 la relación existente entre éstos (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:

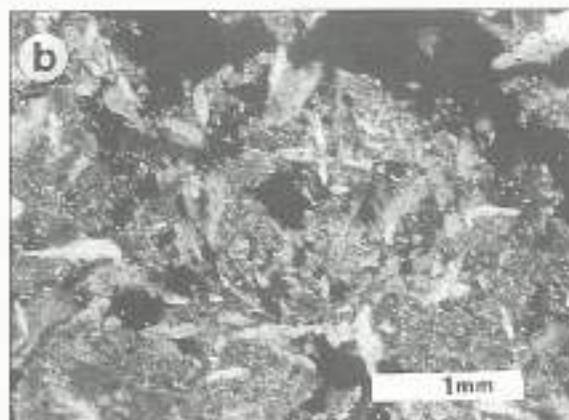
- Difracción de Rayos X (DRX).
- Microscopía óptica de luz polarizada.
- Microscopía electrónica (SEM y TEM).

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

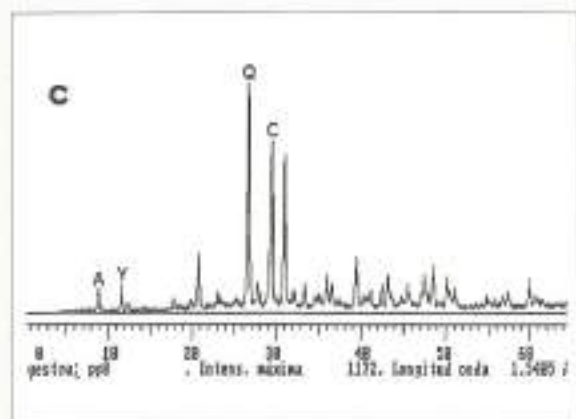
- Análisis por vía húmeda.
- Absorción atómica (AA).
- Fluorescencia de Rayos X (FRX).
- Espectrometría de emisión por plasma acoplado por inducción (ICP).
- Espectrometría de infrarrojos (IRS).
- Activación neutrónica (NA).
- Espectrometría de masas (MS).
- Cromatografía iónica (IC).
- Microsonda electrónica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



A. Aspecto macroscópico.



B. Microfotografía obtenida mediante microscopía de luz polarizada [se observan gran cantidad de cristales de yeso y calcita, nicols cruzados].



C. Difractograma de la misma muestra, obtenido por Difracción de rayos X [A = filossilicatos; Y = yeso; C = calcita; Q = cuarzo].



D. Microfotografía de SEM.

FIGURA 2. Muestra los resultados del análisis de una "costa negra" mediante el uso de algunos de las técnicas indicadas en el texto.

• 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 de fuerzas de unión entre componentes de un sólido poroso y todos aquellos parámetros relacionados con fenómenos de absorción de un fluido (agua). También se ha 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).
 - Absorción 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.

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 comúnmente empleados desde el comienzo de este siglo, son:

- Cristalización de sales.
- Hielo/deshielo.
- Atmosferas contaminadas (SO₂, NO_x, etc.).
- Térmicos.
- Humedad/sequedad.
- Exposición a radiación ultravioleta.

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 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 cohesión intergranular, anisotropía textural, dureza, etc.), de aquellos **factores extrínsecos** a éste (De Angelis, 1978), 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 per-

mite la formación de nuevos tipos 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 surgidos se aparten considerablemente de los habituales en su entorno geológico (Itigüez-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 (Torraca, 1986).

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 éstos que 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, 1975; Amoroso & Fassina, 1983, 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, 1983).

Un gran número de edificios históricos se componen mayoritariamente de materiales calcáreos (calizas y dolomías). Este tipo de rocas han sido usadas masivamente en la construcción de edificios 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. Han sido utilizados en la construcción, 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), hasta la gran mayoría de los edificios históricos de Italia (Zezza & Servetas, 1978; Rossi-Manaresi et al., 1979), Grecia (Skoulikidis & Charalambous, 1981), Inglaterra (Schäfer, 1932; Honeyborne & Harrys, 1956; Canner & Seley, 1979, 1981; Sperling & Cooke, 1985), Francia (Pellerin, 1980), Alemania (Mirwald et al., 1988; Fitzner and Lehnert, 1990) y países de centro Europa (Crnkovic, 1985; Karłowski et al., 1990).

En España, tal tipo de materiales han sido los más ampliamente utilizados en la construcción de distintos tipos de

edificios a lo largo de toda su historia (Iniguez-Herrero, 1961; Esbert & Marcos, 1984; Alonso, 1986; Esbert et al., 1988; Esbert et al., 1989; Galán, 1990; Sebastián et al., 1990, 1992a, 1992b; Marcos et al., 1993; Rodríguez-Navarro et al., 1994).

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 sufren 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 disolución, 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 (proceso de carstificación).

Aparte de este tipo de procesos "destructivos", los fenómenos de carstificación, llevan asociados una serie de transformaciones 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 numerosos. Fundamentalmente son controlados por:

- Variables medioambientales (temperatura, humedad relativa, presión de CO_2 , etc.).
- Aporte hídrico.
- CO_2 disuelto en agua.
- Concentración de CO_3^{2-} y HCO_3^- 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 uno 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 preciso conocer la química de los procesos de disolución/precipitación de los carbonatos. Básicamente la disolución de las calizas en presencia de agua y CO_2 es debida a la siguiente reacción:



Este tipo de reacción, se desarrolla según tres ataques diferentes a la superficie de la calcita:

- (1) $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- (2) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
- (3) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

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).

HCO_3^- (concentración de iones bicarbonato en solución).

CO_3^{2-} (concentración de iones carbonato en el medio).

H_2CO_3 (concentración de ácido carbónico en el medio).

Este tipo de factores están en gran medida relacionados con la cantidad de CO_2 existen 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 CO_2 en solución es un factor clave en el desplazamiento del equilibrio en un sentido u otro. A su vez, la $[\text{CO}_2]$ dependerá de la P_{CO_2} existen en la atmósfera.

En una atmósfera contaminada, la concentración de CO_2 suele ser más elevada que en un ambiente natural. Winkler (1966) señala que el valor medio de concentración de CO_2 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 CO_2 del 0.27 %. Además se ha comprobado que existe una clara tendencia a aumentar su concentración en zonas industrializadas, aumento que ha resultado espectacular en las últimas décadas (Hirschler, 1981).

El CO_2 puede ser atrapado en el agua de lluvia o en la de condensación, que alcanza la superficie pétrea de un determinado edificio y una vez disuelto en esta, provocaría una considerable disminución de su pH, debido a la siguiente reacción (Brownlow, 1989):



Se produciría, entonces, el ataque al carbonato; en el caso de la calcita, el CaCO_3 es una fase de muy baja solubilidad en agua destilada, pero en agua con CO_2 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):

- Solubilidad del CaCO_3 en agua destilada (a 25°C ; 1 Atm.) = 0.0015 gr/100 ml.
- Solubilidad del $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ en agua destilada (a 25°C ; 1 Atm.) = 0.032 gr/100 ml.

La cantidad de CaCO_3 o bien de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ que puede ser disuelta en agua dependerá, por tanto, de forma directa de la concentración de CO_2 disuelto que, como ya ha sido indicado, dependerá a su vez de la cantidad de CO_2 atmosférico (P_{CO_2}).

Dado que el CO_2 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 potenciada como consecuencia del aumento de las concentraciones de CO_2 existentes en una atmósfera contaminada, fruto de las emisiones que la actividad humana ocasiona (industrias, calefacciones, tráfico, etc.).

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 materia-

los calcáreos; tal es el caso de las emisiones de SO_2 , NO_x y de partículas de contaminación de diversa composición (metálicas y carbonáceas), producidas fundamentalmente por la combustión de derivados del petróleo y del carbón (Gauri & Holdren, 1981; Gauri & Gwinn, 1983; 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 aliados:

- 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 carbonáceas, 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 & Meechi, 1993).
- 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 (Amoroso & Fassina, 1983; Haber et al., 1988).

La alteración del soporte lapídeo debida a la formación de distinto tipo de sulfatos de Ca y Mg (yeso, hexaedrita 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., 1981; Camuffo et al., 1982; Del Monte et al., 1984; Chang et al., 1978; 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 perniciosos, 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 al poseer un cierto volumen de huecos, en muchos casos en proporción elevada, es permeable al agua, y por tanto, susceptible de sufrir diverso tipo de fenómenos de alteración física provocados por presiones considerables contra las paredes de sus poros y fisuras. Estos fenómenos al repetirse de forma continua pueden ocasionar desintegración y pérdidas de material.

La cristalización de sales y los fenómenos de congelación del agua son una de las causas principales de este tipo de solicitaciones mecánicas que sufre la estructura de una roca. Un factor adicional, 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 microfisuras y en su decohesión intergranular, 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 sucinta se describirá la acción de cada uno de estos fenómenos de alteración:

a) Acción del agua:

El agua, en sus diferentes estados (sólido, líquido y gaseoso) está asociada prácticamente a todos los procesos y tipos de alteración a los que se ve sometida una roca ornamental (Esbert et al., 1991). Su acción es múltiple; tanto como medio de transporte de distinto tipo de compuestos en solución; los efectos 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 fundamental las características de distribución, forma y volumen de su sistema poroso), puede provocar fenómenos de decohesión intergranular (Zezza et al., 1990; Sebastián et al., 1992a) 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 arañización 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.

Entre los restantes 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, si 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:

Cuando 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, 1983, 1984; Esbert et al., 1990; Rossi-Manaresi & Tucci, 1989, 1991). Tal proceso, desde tiempos inmemoriales ha sido considerado como uno de los que más 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).

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 (Fauri 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 otros factores como puede ser la dilatación térmica diferencial de este tipo de fases (Zehnder & Arnold, 1983).

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

- Presiones de cristalización (Winkler & Singer, 1972).
- Presiones de hidratación (Winkler & Wilhelm, 1970).
- Retención de agua higroscópicamente (Vos & Tammes, 1969).
- Expansión y contracción por cambios de temperatura y humedad relativa (Puehringer, 1983).

En numerosas ocasiones, la gran variabilidad de hábito y los diversos estados 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; Marschner, 1978; Sperling & Conke, 1985).

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 un material pétreo, se generarán presiones de cristalización muy variables, que en gran número de ocasiones han provocado daños espectaculares en múltiples edificios construidos en piedra (Winkler & Singer, 1972; Charola & Lewin, 1974; Arnold & Zehnder, 1985, 1989; Rossi-Manaresi & Tucci, 1989, 1991; Gauri, 1990). Por lo que respecta a las características del sistema poroso de el soporte lapideo 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 microporosidad. 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, 1961); 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, 1975).

Distintos estudios han demostrado (McGreevy, 1982; Fitzner & Kalde, 1991) que tal proceso de alteración es muy dependiente de la litología y, en especial, de las característi-

cas 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 de hielo como de distinto tipo de sales) son inversamente proporcionales al tamaño de poro/fisura (Schaffer, 1932; Everett, 1961; 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 & Tucci, 1990; Rossi-Manaresi & Tucci, 1989).

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 et al., 1975; Zezza et al., 1985), incluso en casos en que las variaciones de temperatura no sean extremadamente elevadas.

Existen numerosos antecedentes de este tipo de problemas: Schaffer (1932) presenta como ejemplo la degradación de un obelisco egipcio (Cleopatra's Needle) transportado en 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 descohesión 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 una forma original, ya que sufría una deformación de tipo plástico, persistente. Además, múltiples trabajos de geología señalan que cambios diarios de temperatura provocan la desintegración de la mayoría de los tipos de rocas, incluso a elevadas latitudes (Schaffer, 1932).

La diferencia de dilatación térmica entre distintas fases en una misma roca, puede provocar esfuerzos diferenciales en su seno, suficientes como para causar su descohesión y fisuración (Winkler, 1975; Peel, 1974; McGreevy, 1985).

En el caso de rocas calcáreas, y en especial en rocas con elevada isorientación de cristales de calcita (mármoles), la fuerte anisotropía de esta fase respecto a fenómenos de dilatación térmica (máxima según una dirección paralela al eje óptico, y negativa perpendicularmente a este, según Lewin, 1990; Galán, 1991), provoca que el efecto de dilatación térmica (debido 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 isorientación 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 & Sebastián, 1992).

En un clima como el existente en la gran mayoría de los países de la ribera del Mediterráneo, los efectos de este fenó-

meno, 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 esencial.

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

La acción de este tipo de minerales se debe a su capacidad de modificar el volumen que ocupan (expansión de la distancia interlaminar) por adsorción de H_2O . Ello provoca en 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 generan 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 goetita o lepidocrocita) el aumento de volumen puede llegar a ser de hasta 10 veces (Uhlir, 1964).

Un caso típico, y al tiempo espectacular, es debido a la presencia de pirita. Esta fase 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 dolomías y mármoles dolomíticos, donde este mismo proceso de ataque forma yeso y epsomita, siendo la presión de cristalización de la última, extramadamente 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 (Amoroso & Fassina, 1983).

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 importante grado de alterabilidad. Shaffer (1932) señala que la asociación

de calizas y areniscas frecuentemente 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.

Otro tipo de incompatibilidades surgen del uso como materiales de refuerzo y anclajes, de piezas 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 en distintos edificios históricos, han ocasionado múltiples daños al soporte lapídeo, ya que este tipo de aglomerante aporta destacados volúmenes de álcalis que cristalizan en el interior del material pétreo provocando una degradación.

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.

En conexión clara con este tipo de fenómenos se encuentran los efectos que distintos 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, vibraciones debidas al tráfico, obras, etc.

ALTERACIÓN BIOLÓGICA

Animales y plantas pueden ser causa de distintos fenómenos de degradación 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 otro tipo 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 progresará la alteración (Silverman & Muñoz, 1970; Del Monte, 1991).

Del mismo modo, algunas bacterias pueden corroer la superficie de la piedra, especialmente en el caso de aquellas del ciclo del S, que atacan el carbonato formado 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 todos estos 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 los antecedentes, metodología de análisis y causas que en mayor medida inciden en la degradación de los

materiales pétreos 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.

Innumerables han sido los métodos y propuestas que se han desarrollado para tratar de conservar un material pétreo alterado, debido a que múltiples son también 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 diferenciadas (Lazzarini & Tabasso, 1986): a) Métodos de limpieza; b) Métodos de protección y consolidación; c) Métodos de remplazamiento 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.

En general, este tipo de actuaciones eran llevadas a cabo por famosos artistas de la época (caso de Fidias, en el Partenón de Atenas). Dicha forma de intervención permaneció prácticamente inalterada 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 hidrófuga, 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.

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 arquitectos innovadores como Viollet-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 considera-

dos: Dichas ideas se plasmaron inicialmente en la llamada "*Carta de Atenas de 1931*".

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, NaSO_4 , etc.).

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 artículo a mencionar los distintos tipos de productos empleados como consolidante y/o protector, sin embargo, en este contexto merece la pena mencionarse los trabajos presentados y discutidos en el simposium "*The protection of Stone Materials. The State of the Art*" con ocasión de la celebración, en el año 1992, en Viterbo (Italia) del "3rd International Conference on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environment Evaluation for Study and Conservation of Work of Art".

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 la 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 tan intensamente 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.

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación PB/1090 y el grupo de Investigación n° 4065.

REFERENCIAS

- AJRES-BARROS, L.; GRACO, R.C. AND VELEZ, A. (1975) Dry and Wet Laboratory Tests and Thermal Fatigue of Rocks. *Engineering Geology*, 9, 249-265.
- ALBERTI, L.B. (Siglo XIV). De Re Aedificatoria.
- ALONSO, F.J. (1986) Caracterización petrofísica y alterabilidad de Calizas y Dolomías. *Tesis Doctoral. Dept. Petrología, Universidad de Oviedo*. 209 pp.
- ALONSO, F.J.; ESBERT, R.M. Y ORDAZ, J. (1987) Comportamiento hídrico de Calizas y Dolomías. *Bol. Geológico y Minero*. 98-4, 555-576.
- AMOROSO, G.G. AND FASSINA, V. (1983). Stone Decay and Conservation. *Material Science Monographs*, 11. Elsevier, Ed., Amsterdam. 453 p.
- ARNOLD, A. AND ZEHNDER, K. (1989) Salt weathering on Monuments. *Proc. 1st Int. Symp. The conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 31-63.
- Atti 3rd Intern. Conf. on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environm. Viterbo (1992). Giardini Eds. Pisa (Italia).

- BRAUNNER, J.C. (1897) Bacteria and the decomposition of rocks. *Am. Journal of Science*, 4, 438-442.
- BROWNLOW, A.H. (1989). *Geochemistry*. Prentice Hall, Inc., New Jersey. 498 pp.
- 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. (1992). Acid Rain and Deterioration of Monuments: How Old Is The Phenomena?. *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.
- 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.
- COOKE, R.U. AND SMALLEY, L.J. (1968) Salt Weathering in Deserts. *Nature*. 220, 1226-1227.
- 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.
- CRNKOVIC, B. (1985). Changes in porous and soft limestones under the influence of rain water. *Durability of Building Materials*. 2, 292-242.
- 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 Berkeley Laboratory, Berkeley CA, Report LBL-9637, 122-130.
- CHAROLA, E.E. AND LEWIN, S.Z. (1979). Example of stone decay due to salt efflorescence. *3rd Int. Congr. Deter. and Conserv. of Stone*, Venezia. 153-163.
- DE ANGELIS, G. (1978) Guide to the metodological study of monuments and causes of their deterioration. *ICCROM-Univ. Roma*, 46 p.
- DELGADO-RODRÍGUEZ, J. (1976). Estimation of the content of clay minerals and its significance in stone decay. *Memories du LNEC*. 478, 14 PP.
- 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 ZAPPALÀ, G. (1984) Crystal growth from carbonaceous particles. *The Science of the Total Environment*, 36, 247-254.
- DEL MONTE, M. (1991). Trajan's Column: Lichens don't live here any more. *Endeavour, New Series*. 15, 86-93.
- DRAGOVICH, D. (1991) Marble weathering in an industrial environment, Eastern Australia. *Envir. Geol. and Water Science*. 17, 127-132.
- EMERY, R.D. (1960) Weathering of the Great Pyramid. *Journal of Sedimentary Petrology*, 30, 140-143.
- ESBERT, R.M. & MARCOS, R.M. (1984) Incidencia de los factores ambientales en los mecanismos de alteración de las piedras de la Catedral de Oviedo. *I Congreso Español de Geología*, Tomo I, pp. 635-646.
- ESBERT, R.M., VÁZQUEZ, 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., MONTOTO, M., SUÁREZ DEL RÍO, 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/microseismic activity. *Material Research Soc., San Francisco, USA*. 12 pp.
- ESBERT, R.M., MONTOTO, M. Y ORDAZ, J. (1991). La piedra como material de construcción: Durabilidad, deterioro y conservación. *Materiales de Construcción*. 41, 61-73.
- EVANS, I.S. (1970) Salt crystallization and rock weathering: A review. *Revue de Geomorphologie Dynamique*. 19, 156-177.
- EVERETT, D.M. (1961). The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*. 57, 1541-1557.
- FITZNER, B. AND LEHNERS, L. (1990) Rhenish tuffs: A widespread, weathering-susceptible natural stone. *6th Int. IAEG Congress, Amsterdam*. 3181-3188.
- 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.
- 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.
- GALÁN, 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.
- GALÁN, E. (1991) The influence of temperature changes on stone decay. In: *Weathering and Air Pollution, CUM 1st Course, Portofino (Italy)*, 119-129.
- GAURI, K.L. AND HOLDREN G.C. (1981) Pollutant effects on stone monuments. *Environmental Science and Technology* 15, 386-390.
- GAURI, K.L. AND GWINN, J. (1983) Deterioration of marble in air containing 5-10 ppm SO₂ and NO₂. *Durability of Building Materials*. 1, 217-223.
- GAURI, K.L., KULSHERSHTHA N.P., PUNURU A.R. AND CHOWDHRY 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. (1990) Decay and preservation of stone in modern environment. *Env. Geol. and Water Science*. 15, 45-54.
- 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.
- 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.
- HABER, J., HABER, H., KOZŁOWKI, 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.
- HANEEF, S.J., JOHNSON, J.B., DICKINSON, C., THOMPSON, G.E. AND WOOD, G.C. (1992) Effect of dry deposition

- of NO_x and SO_2 gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones. *Atm. Envir.*, 26A, 2963-2974.
- 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. *Berntaeger*.
- 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.
- HOWE, J. (1910) The geology of building stones. *Edward Arnold Eds., London*.
- ÍNIGUEZ-HERRERO, J. (1961) Alteración de calizas y areniscas como materiales de construcción. *Ministerio de Educación Nacional-Dirección General de Bellas Artes*, 131.
- KATZ, A., SASS, E. & HOLLAND, H.D. (1972) Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40-88° C. *Geochemica 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*, n° 123.
- KLEIN, M. (1984) Weathering rates of limestones tombstones measured in Haifa, Israel. *Z. Geomorph. N.F.*, 28, 105-111.
- KOZŁOWSKI, R., MAGIERA, J., WEBER, J. AND HABER, J. (1990) Decay and conservation of Pinczow porous limestone. I lithology and weathering. *Studies in Conservation*, 35, 206-221.
- LAZZARINI, L. AND TABASSO, M. (1986) Il restauro della pietra. *CEDAM, Padova*, 317 p.
- LEWIN, S.Z. AND CHAROLA, A.E. (1981) Stone decay due to foreign incursions. *The Conservation of Stone, IIA*, 205-217.
- LEWIN, S.Z. (1981) The mechanism of masonry decay through crystallization. *Preprints Conf. Conservation of Historic Stone Building and Monuments, Washington D.C.*
- LEWIN, S.Z. (1989) The susceptibility of calcareous stones to salt decay. *1st Int. Symp. Cons. Mon. Mediterranean Basin, Bari*, 1, 59-63.
- 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.
- MARCOS, R.M., ESBERT, R.M., ALONSO, F.J. Y DÍAZ-PULCHE, F. (1993) Características 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, 16p.
- MARTÍN-PATINO, M.Y., 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.
- 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.
- MEIERDING, T.C. (1993) Inscription legibility method for estimating rock weathering rates. *Geomorphology*, 6, 273-286.
- MIRWALD, P.W., KRAUS, K. AND WOLFE, A. (1988) Stone deterioration on the Cathedral of Cologne. *Durab. Building Mat.*, 5, 549-570.
- MONTOTO, M., RODRÍGUEZ-REY, A., SUÁREZ DEL RÍO, L.M., CALLEJA, L. AND RUIZ DE ARGANDOÑA, V. (1987) Methodology for microscopic studies on alteration of building materials. *VIth Meeting of the European Clay Groups, Cádiz. Galán & Vázquez Eds.*, 42-45.
- MORGAN, M. (1914) Vitruvius: "The ten books on Architecture". *Dover Press, New York*.
- PAULY, J.P. (1976) Mardie alvéolaire: Conditions de formation et d'évolution. In: *The Conservation of Stone I, Bologna*, 55-80.
- 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.
- PLINIO (I d.c.) *Naturalis Historiae*.
- 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.
- PUNURU, A.R., CHOWDHURY, A.N., KULSHRESITHA, 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.
- REDDY, M. (1988) Acid rain damage to carbonate stone: A quantitative assessment based on the aqueous geochemistry of rainfall runoff from stone. *Earth Surf. Processes Landforms*, 13, 335-354.
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C. AND SEBASTIÁN E. (1992) Application of scanning electron microscopy in the porometric analysis of ornamental calcareous materials. *Electron Microscopy 92*, 799-800.
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIÁN, E. AND 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 Monuments in the Mediterranean Basin*, 1, 595-603.
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C. AND SEBASTIÁN, E. (1994) Pollution-derived heavy-metal enrichment of building stones. *Mineralogical Magazine*, 59A, 781-782.
- 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) Assessment 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. AND TUCCI, A. (1989) Pore structure and salt crystallization: "Salt decay" of Agriente biocalcarene and "case hardening" in sandstone. *Proc. 1st Int. Symp. "The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin"*, 97-100.
- 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.
- RUSSELL, S.A. (1927) Stone preservation committee report (Appendix D) H.M. Stationary Office, London.
- 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.
- SHAFER, R.J. (1932) The weathering of natural building stones. *DSIR, Building Research Special Report n° 18, Stationary Office, London*, 34 p.
- SEBASTIÁN, E.; RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; VELILLA, N.; RODRÍGUEZ-GORDILLO, J.; ZEZZA, U. AND SALME-

- RON, 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.
- SEBASTIÁN E.; ZEZZA U.; RODRÍGUEZ-NAVARRO C.; DE LA TORRE M.J. Y CARDELL C. (1992b) La "Piedra Franca", biocalcarenta, en la construcción de edificios históricos de Granada. *I Cong. Int. Rehabilitación del Patrimonio Histórico y Edificación* 1, 329-336.
- SEBASTIÁN E.; SORIANO J.; RODRÍGUEZ-NAVARRO C. Y ÁLVAREZ M. (1991) Formas causas y mecanismos de alteración de los materiales pétreos de la Torre de la Catedral de Granada. *Ingeniería Civil*, 77, 31-41.
- SILVERMAN, M.P. AND MUNOZ, 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. *Brythia Corrosion Journal* 16, 70-77.
- SPERLING, C.B. AND COOKE, R.V. (1985) Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surf. Processes and Landforms*, 10, 541-555.
- TORRACA, G. (1986) Momenti nella storia della conservazione del marmo. Metodi e attitudini in varie epoche. *OPD Restauro-Restaurazione del Marmo Opere e Problemi, Opus Libri Ed.*, Firenze, 32-45.
- UHLIG, M. (1964) Corrosion and corrosion control. *John Wiley and Sons Ed.*, New York, 245 p.
- VENIALE, F. AND ZEZZA, U. (1987) Nuove indagini sull'arenaria della Basilica di San Michele in Pavia. *Atti Ticinesi di Scienze della Terra*, 31, 253-268.
- VICENTE, M.A. AND FRUFAU, A. (1986) Weathering of the Villamayor arenaceous-sandstone use in buildings under a continental semi-arid climate. *Applied Clay Science*, 1, 265-272.
- VILES, H.A. (1990) The early stages of building stone decay in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 24A, 229-232.
- VITRUVIO (27-25 a.c.) *De Architectura* (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.
- WATSON, J. (1911) *Brithis and foreign building stones*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- 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.
- 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.
- WINKLER, E.M. (1987) Weathering and weathering rates of natural stone. *Envir. Geol. Water Sciences*, 9, 85-92.
- 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.
- ZHENDER, K. AND ARNOLD, A. (1983) Damages due to formate salts. *GP News Letter*, 4, 2-4.
- ZHENDER, K. AND ARNOLD, A. (1984) Stone damage due to formate salts. *Studies in Conservation*, 29, 32-34.
- ZEZZA, F. (1976) Caratteristiche litogenetiche e forme della degradazione delle pietre da costruzione calcaree di origine bioclimica o detritica. *Rassegna Tecnica Pugliese-Continuità*, 10, 3-28.
- ZEZZA, U. AND 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.
- ZEZZA, U.; MASSARA, P.; MASSA, V. AND VENCHIA-RUTTI, G. (1985) Effect of temperature on intergranular decohesion of the marbles. *Proc. Vth Int. Cong. Det. Cons. of Stone Lausanne*, 131-140.
- ZEZZA U.; VENIALE F. AND MOGGI G. (1990) Effetti della imbibizione sul decadimento meccanico della pietra lilecece. *Atti: 1° Simposio Internazionale "La conservazione di monumenti nel bacino del Mediterraneo"*, Bari, 263-269.
- ZEZZA, U. Y SEBASTIÁN, E. (1992) El mármol de Macael (Almería) en los monumentos históricos de Granada (España). *Proc. del I Cong. Int. Rehab. Patr. Arqu. y Edif.*, 1, 153-160.

Certificado AENOR para TUBERÍAS y PREFABRICADOS, S.A. (TyPSA)

La empresa TUBERÍAS Y PREFABRICADOS, S.A. (TyPSA), del Grupo CORSAN, una de las más importantes en España en la fabricación de traviesas, tuberías y prefabricados de hormigón, ha recibido, para su fábrica de LUCENI (Zaragoza), el Certificado de Registro de Empresa, de AENOR, número ER-191/2/94, con fecha 20/9/94, de acuerdo con la norma UNE 66 902.

Este hecho representa, en cierta manera, el reconocimiento para los productos fabricados por TUBERÍAS Y PREFABRICADOS, S.A. (TyPSA), así como del empeño de la empresa para conseguir cada vez mejores co-