

MINISTERIO DE EDUCACIÓN NACIONAL
DIRECCIÓN GENERAL DE BELLAS ARTES



Jaime Iñiguez Herrero

**ALTERACIÓN DE CALIZAS Y
ARENISCAS COMO MATERIALES
DE CONSTRUCCIÓN**

CONSERVATION

X

6

CENTRE FOR

XIX

INTERNATIONAL

D

6

CONSERVATION

LIBRARY

Calizas y Areniscas
9/6

ALTERACIÓN DE CALIZAS Y ARENISCAS
COMO MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

XIX D 6

Jaime Iñiguez Herrero

ALTERACIÓN DE CALIZAS Y
ARENISCAS COMO MATERIALES
DE CONSTRUCCIÓN



Publicaciones
del
Ministerio de Educación Nacional
Dirección General de Bellas Artes
MADRID
1961

00342

Depósito Legal: V. 2.913 - 1961

Núm. Registro: V. 211 - 61

Tipografía Moderna - Olivereta, 30 - Teléfono 25 07 52 - Valencia - 1961

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas, calificada con sobresaliente (1).

por

JAIME IÑIGUEZ HERRERO

(1) Este trabajo ha sido realizado en Madrid, en los laboratorios del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, mediante una beca del "Patronato Juan de la Cierva".

Agradecemos al Prof. Dr. D. José María Albareda Herrera, Director del Instituto y padrino de esta tesis su dirección en el proyecto y realización del trabajo. Igualmente manifestamos nuestro agradecimiento al Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Colaborador del Instituto, por sus sugerencias en el transcurso del trabajo, y a todos los compañeros de laboratorio.

Uno de los problemas que más seriamente preocupan en todos los países a cuantos tienen la responsabilidad de velar por la conservación de los Monumentos es el que se refiere a la manera de atacar al que se viene llamando "mal de la piedra", que en los últimos decenios y en los lugares más distintos ha hecho su aparición con inusitado vigor, hasta el extremo de que amenaza con destruir importantes vestigios del pasado.

Esta realidad con la que nos enfrentamos ha acuciado a los investigadores de diferentes países a aplicarse al estudio de las causas que originan tantos daños irreparables y motiva el que sea tema obligado en cuantas reuniones y congresos se dan cita Conservadores de Museos y Arquitectos restauradores de Monumentos.

En España el "mal de la piedra" se ha patentizado por desgracia en algunos de nuestros monumentos más representativos: Puerta de las Platerías de la Catedral de Santiago, portada de Santa María de Ripoll, laudas sepulcrales de Poblet, portadas de la catedral de Burgos, Capilla de los Vélez de la Catedral de Murcia, claustro de Santo Domingo de Silos, Catedrales de Lérida y Valencia, Palacio de Augusto en Tarragona, y en muchos más que prolongarían demasiado la referencia, pero que, lo mismo que los citados, constituyen una seria preocupación para cuantos tenemos a nuestro cuidado la conservación del Patrimonio Artístico Nacional, preocupación que se acrece al vernos obligados a contemplar, impotentes para poner remedio, la desintegración de obras de arte de significado universal.

En otros países se han venido realizando importantes trabajos de laboratorio y ensayos prácticos en persecución de la fórmula que permita atajar definitivamente o retardar la acción de los agentes destructores de determinadas calizas y areniscas utilizadas en la construcción o en la decoración de importantes monumentos, y si no se ha llegado todavía a fórmulas definitivas, al menos se ha conseguido mitigar el desarrollo del mal.

En España, hasta la fecha, sólo se han hecho ensayos empíricos, que si bien es verdad que nos han llevado a la consolidación de la fachada de las Platerías de la Catedral de Santiago y a realizar ensayos en la portada de Santa María de Ripoll, no es menos cierto que los resultados obtenidos, en cuanto se refiere al aspecto de los

monumentos, una vez que han sido tratados mediante la aplicación de cera líquida, nos han llenado de preocupación hasta el punto que hemos considerado prudente aplazar la aplicación del sistema en Ripoll en espera de constatar las opiniones de los técnicos del mundo reunidos en Barcelona con ocasión de asistir a la reunión del ICOM, y en la falta de estudios técnicos, a emplear sobre este acuciante problema, radica una de las razones que han motivado el que la Dirección General de Bellas Artes haya acometido la publicación de la tesis electoral que bajo la dirección del Prof. Albareda y sobre el tema "Alteraciones de calizas y areniscas como materiales de construcción" ha redactado el Dr. D. Jaime Iñiguez Herrero.

En ella ha estudiado detenidamente materiales procedentes de veinte monumentos, y de los análisis que ha realizado ha podido llegar a una serie de importantes conclusiones que permiten formarse idea del comportamiento de las diferentes calizas y areniscas utilizadas en algunos de nuestros monumentos más representativos.

Es cierto que no se ha llegado a formular resultados en cuanto al tratamiento adecuado que evite la descomposición de estos materiales; no era esto el tema propuesto para desarrollar en la tesis; por ello no debe extrañar que no le haya abordado el Dr. Iñiguez Herrero, pero a pesar de que por la razón anotada no se aborde aspecto tan importante, sin embargo este estudio constituye una aportación fundamental que ha de contribuir positivamente en alcanzar resultados positivos.

El Dr. Iñiguez Herrero, después de un detallado análisis de cada una de las muestras que ha recogido, ha llegado en su tesis a una serie de interesantes conclusiones que permiten formarse idea de las causas a las que se deben los procesos de erosión en las calizas y areniscas, y si conocemos éstos podemos abrigar la esperanza de que no estará lejos el día en que se pueda llegar científicamente a establecer los mejores remedios en cada caso.

Sobre ser una aportación de gran interés el trabajo del Dr. Iñiguez Herrero tiene el mérito de ser el primero en una dirección de la investigación que una vez iniciada esperamos ha de atraer a otros investigadores y ello nos permite abrigar la esperanza de que no tardando mucho tendremos la solución científica a un problema que tanto preocupa hoy.

GRATINIANO NIETO GALLO
Director General de Bellas Artes.

INTRODUCCIÓN

Los sillares utilizados en la construcción de edificios están sujetos a los procesos de erosión que afectan a las rocas en la naturaleza libre. Pero dadas las condiciones morfológicas extremas, debidas a su posición y labra, los efectos se apartan considerablemente de los habituales.

Pronto llamó la atención de los investigadores la intensidad con que se erosionan los materiales de construcción, bien por su interés teórico, bien por su importancia práctica, ya que la reparación de los daños precisa unos gastos siempre crecientes.

El problema es complicado por el gran número de factores que intervienen en cada proceso individual, que hace muy difícil precisar qué efectos corresponden a una determinada causa.

Los estudios hechos hasta la fecha son insuficientes para trazar un esquema general de los procesos.

La mayoría de ellos se limitan a un aspecto determinado de un caso concreto, sin intentar relacionarlo con otros semejantes. Se refieren en general a zonas húmedas del norte de Europa, o bien a fenómenos de tipo desértico, en ambos casos climas distintos de los españoles.

El estado avanzado de descomposición que presentan numerosos monumentos españoles llama la atención del observador menos perspicaz. El problema fue propuesto hace tiempo al Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal por el Servicio de Reconstrucción de Monumentos de la Dirección General de Bellas Artes, con tanto más interés cuanto que en España no se había realizado ningún trabajo sobre este tema.

Del conjunto de piedras de construcción utilizadas comúnmente, nos limitamos aquí a las calizas y areniscas, eliminando todas las rocas eruptivas, ya que, dada su composición radicalmente distinta, era de suponer una gran diferencia en los procesos.

Concretado así el material, nos pareció conveniente elegir una serie de muestras de zonas muy diversas, mejor que muchas de un mismo origen, para averiguar si existía una constancia en los procesos, con independencia de las condiciones climáticas. Se tomaron pues una serie de muestras de las zonas más características, buscando aquellos casos en que la cantera de origen era conocida para poder hacer un estudio comparativo del material fresco y alterado. Dada la limitación a calizas y areniscas, prácticamente todas las muestras pertenecen a zonas secundarias o terciarias.

De las posibles direcciones de trabajo que podían seguirse, escogimos el estudio en lámina delgada, la determinación de porosidades, análisis químicos totales y principalmente de sales solubles, que, como veremos, tienen una importancia fundamental.

REVISION BIBLIOGRAFICA

Dada la intensidad y la frecuencia con que se presentan los fenómenos de alteración, es lógico que pronto llamasen la atención de los investigadores. Los primeros trabajos aparecen en el siglo pasado, pocos en su primera mitad.

A partir de 1860 son más frecuentes. Se publican los trabajos de Suess en 1863 (1) y 1867 (2), que sólo hemos logrado conocer por citas de investigadores más recientes.

Desde 1920 son muy abundantes, pero sólo de investigadores alemanes, austriacos, ingleses y pocos franceses. En España no se publica trabajo alguno sobre este tema, ni tampoco son frecuentes en aquellos países que tienen un clima semejante al nuestro, como es Italia, y que pudieran servir de comparación.

1. 1. FENÓMENOS TÍPICOS EXTREMOS

De las alteraciones causadas por la intemperie condicionadas por las propiedades del material, vamos a tratar de caracterizar lo más brevemente posible los fenómenos más típicos.

En primer lugar, tanto por su frecuencia e importancia como por la abundancia de trabajos que sobre él existen, aparece el fenómeno de la formación de costras. Se presentan varios tipos, con características muy marcadas. Unas veces la capa externa de la roca se separa del resto, como una piel, siguiendo todos los detalles que pueda tener la superficie, y acaba por desprenderse en láminas más

o menos grandes. En otras ocasiones se desprenden trozos planos, de cantos agudos, que no siguen la superficie con tanta fidelidad, en general con fractura concoidea y más gruesos en el interior que en los bordes. Reciben ambos tipos el nombre de costras internas o costras auténticas (Innen Krusten y Echte Krusten en la bibliografía alemana).

Existen también costras externas, formadas sobre la superficie primitiva de la piedra, fuertemente adheridas a ella, con frecuencia de color obscuro en las grandes ciudades, debido a las substancias carbonosas que contienen, depositadas del aire. Son muy difíciles de separar, tanto por métodos mecánicos como químicos, ya que éstos disuelven la costra al mismo tiempo que la piedra que la sostiene.

Después de la formación de costras, el fenómeno más importante y característico es la conversión en arena. La zona superficial, en una profundidad de varios centímetros, se convierte en una masa arenosa sin consistencia, que se desprende con facilidad. Las zonas así alteradas suelen repartirse irregularmente, con frecuencia forman surcos paralelos a la dirección del lecho. La profundidad de estos surcos es variable, dejando la superficie modelada por una serie de relieves fuertes. Muchas veces quedan en forma de red o reja, que pueden ser extraordinariamente regulares, debidas al entrecruzamiento de surcos.

En un sillar la parte central suele estar más profundamente corroída que los bordes en contacto con el mortero, formándose una especie de artesa.

Según Schmölzer únicamente aparece este tipo de alteración en areniscas y calizas orgánicas detríticas. Como causas se han señalado la acción del viento (Kieslinger) y de las sales solubles (Blanck). Según este último, las sales menos solubles se concentran en la zona que va a quedar sobresaliente, endureciéndola, antes todavía de que la erosión externa aparezca. Las sales más solubles se sitúan en la zona que luego formará surcos. Por entrecruzamiento de éstos se forman las redes. Blanck sostiene que éstas se pueden observar en el interior de la roca antes de que la erosión se aprecie exteriormente.

1. 2. FORMACIÓN DE COSTRAS

El único factor que permanece constante, desde los trópicos, con sus formas típicas de erosión, las costras desérticas (Wüstenrinden), hasta las tierras polares con su corrosión producida por el hielo, es la circulación de la humedad. Aparece ésta responsable de todos los procesos químicos y de la mayoría de los físicos, si exceptuamos la influencia que puedan tener la insolación y el viento. Pues aun cuando las piedras secas puedan absorber gases, como lo demuestra Kaiser (3), se precisa la humedad para que las reacciones que conducen a la destrucción de la piedra tengan lugar.

No nos interesa la forma de entrar el agua en el edificio (humedad ascendente, viento húmedo, lluvia, absorción o condensación, humedad descendente, etc.), sino la forma de circular en cada piedra. Aquí tienen más importancia las fuerzas moleculares de atracción que la gravedad.

El agua que circula por un sillar disuelve diversos materiales, y éstos pueden emigrar por difusión y capilaridad. En el segundo caso emigra todo el medio líquido, en el primero solamente las sales disueltas.

La lluvia normal penetra en los muros de piedra o revocados solamente algunos milímetros, en raros casos centímetros. La primera agua de lluvia moja la superficie y después la entrada del agua está dificultada por la capilaridad. Si la lluvia continúa, el agua avanza más, y cuando deja de llover empieza a ir hacia fuera. Si el aire llega a estar saturado de humedad, el agua no se evapora, no existe circulación hacia la superficie, y avanza hacia dentro. También actúan así las nieblas, aparte de que condensan agua sobre la superficie.

La entrada del agua depende del viento, aunque sólo se aprecie su efecto en los casos de viento dominante muy claro y en edificios aislados, donde pueda correr libremente. El agua que entra en un sillar depende más de la superficie que de la estructura interna. Según Kaiser (3) el agua de lluvia que entra en un sillar permanece en él hasta que se seca, prescindiendo de los casos de una gran humedad debida a causas anormales.

Si la piedra es de grano grueso entra más rápidamente, pero también se seca con más facilidad; en rocas macizas o de grano muy fino el agua puede permanecer mucho tiempo.

Se presenta una impregnación de agua muy distinta en las rocas aisladas que en las que están unidas entre sí.

El factor que condiciona de una manera más clara la profundidad que alcanza el agua de lluvia es la porosidad. Pero es más importante el tamaño de los poros que el volumen total de éstos. La capacidad de tomar agua y la porosidad de una roca son dos propiedades distintas, que pueden tener valores muy diferentes. Según Hirschwald (5), el agua que toma una piedra en la pared de un edificio es unas treinta veces menor que la que toma sumergida en las pruebas de laboratorio. La cantidad de agua absorbida depende más de la superficie de los poros que de su volumen.

Un origen de humedad muy frecuente es el agua que sube desde los cimientos. Todo muro de piedra o de ladrillo tiene una cierta porosidad, una mayor o menor superficie interna que condiciona los fenómenos capilares. La consecuencia es la subida del agua hasta una altura determinada, tanto mayor cuanto el nivel del agua subterránea esté más próximo a la superficie. La altura que alcanza el agua en los muros depende pues de la humedad del suelo, de la porosidad y de la evaporación. Los casos en que llega a alturas superiores a los dos metros son extraordinarios. Las variaciones anuales son muy pequeñas en climas húmedos. Esto significa que la zona de humedad apenas se ve influenciada por las variaciones de la humedad del aire, y para muros de sección grande permanece prácticamente constante. La altura depende de la relación entre el agua que llega al muro y la que se evapora, esto es, hasta que se alcanza un equilibrio entre los dos procesos (6). Knapen (7) sostenía que a partir de una cierta altura la atracción de las moléculas de agua entre sí era mayor que la ejercida por los capilares sobre el líquido. Es fácil ver que la relación entre estas fuerzas es independiente de la altura. Tampoco puede compararse con la subida de agua en capilares, cuya altura podría considerarse como altura máxima teórica, porque aquí interviene la evaporación. En los capilares sube el agua hasta una altura máxima, y se queda quieta; en los muros se establece por la evaporación un ciclo continuo.

Parece lo más probable (8) considerar que aquí no hay una columna de agua ininterrumpida, sino que existen zonas líquidas unidas por zonas gaseosas.

Según la comprobación de Kettenacker (6), el aire en la superficie de la piedra está siempre totalmente saturado, aunque el aire externo tenga una pequeña humedad relativa, así que la evaporación no depende del contenido en agua del muro, sino del tamaño de la superficie húmeda. Esto aclara en cierto modo el fenómeno, comprobado experimentalmente (9), de que la evaporación es independiente de la naturaleza del muro, e igual al de una superficie líquida de la misma superficie. Al cabo de algún tiempo, cuando el agua no puede cubrir las pérdidas por evaporación en toda la superficie, empiezan las distintas propiedades capilares de los tipos de piedra a influir en la marcha de la evaporación.

En todos estos fenómenos que acabamos de ver aparece siempre una emigración de agua hacia la superficie. En el caso del agua de lluvia, aunque primero circule hacia el interior, al secarse lo hace en sentido contrario. Además, la piedra empieza a secarse en el interior y no en la superficie, es decir, se seca de dentro a fuera (10). La consecuencia es un enriquecimiento de las sales solubles de la piedra en la superficie exterior. En ésto toman parte tanto la capilaridad como la difusión. Un cuerpo poroso, empapado en una disolución salina, al secarse lo hace de dentro a fuera. La solución emigra a la superficie y las sales aparecen allí como eflorescencias (10). Así puede haber un cambio de materias: sales del suelo a los muros, del mortero a los sillares, de los muros al aire. También puede existir un movimiento contrario, por entrada de gases del aire circundante.

Las sales al difundirse tienden a extenderse sobre toda la zona húmeda. Emigrarán con el agua todas las sales solubles, aunque se disuelvan difícilmente, en cantidades proporcionales a su solubilidad y a la cantidad en que existan. Según Kaiser se puede comprobar analíticamente una emigración diaria de las sales más solubles hacia la superficie, incluso en piedras internas. Aparecerán por lo tanto en la zona externa, en el caso extremo como eflorescencias, las sales de los metales alcalinos, los sulfatos de magnesio y calcio, los cloruros y nitratos de los alcalinotérreos, etc.

1. 2. 1. COSTRAS INTERNAS

La consecuencia de ésto es una diferenciación de la capa externa. Esta diferencia se acentúa más todavía por el cambio repetido del estado húmedo al seco que tiene lugar en la superficie, y que fue denominado por Schadler con el nombre de "ritmo de humedad", con el que aparece en la literatura alemana. La piedra se satura hasta una cierta profundidad con agua. Entonces empieza la evaporación en la superficie, secándose la parte interna, y efectuándose una concentración de sales en la zona externa. Esta llega a diferenciarse del resto de la piedra de tal manera que aparece distinta, llegando a formar una costra que puede incluso separarse. Los poros finos se han cerrado, los grandes están parcialmente obstruidos por las sales cristalizadas en sus paredes (3), en general podemos decir que se ha hecho más maciza. Si las sales disueltas han llegado a salir fuera se puede haber formado una costra externa con las sales menos solubles, carbonatos de calcio y magnesio, y sulfato cálcico que no marchan fácilmente por lavado del agua de lluvia. La zona inmediata ha perdido en cambio las sales, y como consecuencia se ha aflojado, y por el paso en uno y otro sentido de las soluciones la estabilidad de los agregados minerales está cada vez más modificada (3). Se ha formado pues una segunda capa con propiedades inversas a la anterior, arenosa, sin coherencia, con frecuencia saturada, también, de sales solubles.

Según la descripción de Blanck y Rieser (12) aparecen las siguientes zonas:

- 1.º Una costra externa, muy obscurecida, muy fina.
- 2.º Una capa muy dura, inmediata a la zona oscura, de color que varía del blanco al gris.
- 3.º Una zona blanda, amarillenta, bajo la capa dura, fácilmente desmenuzable, de consistencia arenosa.
- 4.º La piedra inalterada.

La misma distribución da Kieslinger (4) e incluye esquemas y fotografías de preparaciones microscópicas. El grosor de esta costra interna depende de la magnitud del grano y de la porosidad. En las calizas de grano grueso es de dos a cuatro centímetros, en las areniscas detriticas de cemento calizo es de uno a dos milímetros. La capa arenosa intermedia tiene una gran importancia, porque

hace desprenderse a la costra como una cáscara. "Una costra de forma de cápsula extraordinariamente intacta se apoya sobre una capa blanca, y ésta a su vez sobre la piedra dura. Varias de tales costras están a menudo una sobre otra, separadas por capas más o menos intensas de eflorescencias blancas. La cantidad de material blanco es mayor bajo la costra superior. Mientras la piedra fresca y la costra tienen un color que varía desde amarillo claro hasta blanco, la superficie externa está obscurcida por el hollín" (12).

El desprendimiento puede tener lugar de diversas formas límites, entre las que se dan todos los tipos intermedios. Hay desprendimiento en grandes cáscaras curvadas, sobre superficies amplias, o bien en áreas aisladas, en forma de ampollas.

Se hace responsable de este desprendimiento a varios factores, dependientes de la naturaleza de la piedra y de las condiciones externas. Podemos resumirlos así (4):

1.º *Efecto del frío.* Puede influir en el levantamiento mismo de la costra, pero no en la formación de ésta. En países calientes (Egipto) los fenómenos son idénticos.

2.º *Insolación.* Los cambios de temperatura pueden producir una capa superficial distinta, pero en los casos en que los daños se pueden achacar a variaciones térmicas de una manera clara, no aparece la capa arenosa intermedia.

3.º *Presión osmótica.* Algunas alteraciones en los ladrillos las explica Reese por acción de la presión osmótica. Ha sido muy poco estudiada en las rocas.

4.º *Presión de las sales al cristalizar.* Desde luego existen capas de cristales dentro de la piedra, en su mayoría parecen de CO_3Ca y su influjo es dudoso. La posibilidad de que un cristal crezca en un poro capilar venciendo una presión externa grande es muy discutida. Se ha llegado a afirmar que incluso protegen la piedra y la hacen más fuerte (3).

5.º *Variación de volumen por la formación de nuevos cuerpos.* Veremos luego que las variaciones de volúmenes pueden ser muy grandes. Kieslinger (4) dice que su acción no puede ser importante en una capa tan poco coherente como es la capa arenosa. Parece la conclusión inmediata suponer que esta capa se ha formado precisamente por esta causa.

6.º *Acción de la gravedad.* Sólo puede tener importancia cuando la zona está ya corroída y la costra formada. La parte arenosa se desintegra, la arena cae como en una bolsa, y la costra se abomba.

Aparecen como factores más probables el 4.º y 5.º, y por sí solos bastan, como veremos más adelante, para explicar la formación de costras internas.

1. 2. 2. COSTRAS EXTERNAS

La formación de estas costras es mucho más clara. Si existe una constancia en la dirección de la emigración del agua hacia la superficie, las substancias disueltas en el interior de la piedra se depositan fuera. Según sean las sales que el agua lleva disueltas, y la cantidad de agua de lluvia que caiga sobre la superficie se depositarán en forma de eflorescencias, de costras, o serán totalmente lavadas de la superficie. Para que se forme una costra resistente las sales que emigran tienen que ser poco solubles, en general yeso y carbonatos cálcico y magnésico. Las costras así formadas contienen las substancias disueltas de la piedra madre, más aquéllas otras que se depositan del aire. En el campo y ciudades pequeñas la costra es blanca o parda, en ciudades grandes o en zonas industriales está teñida de negro por el hollín del aire. Se componen entonces de una masa no cristalina, ligera, formada de hollín, que es en parte carbón, en parte materias carbonosas amorfas, cementadas por yeso y carbonatos. También se encuentran materias de origen vegetal, pero no plantas crecidas en el sitio. En las rocas pobres en cal falta el medio de unión; entonces la costra es casi exclusivamente carbonosa y muy ligera. También el agua de lluvia que baja de las partes superiores del edificio, donde ha disuelto sales, se evapora, separando las sales disueltas como costra caliza, formada por carbonato y bicarbonato (3).

Su forma depende de la naturaleza de la piedra, sobre todo, de la porosidad. Poros grandes, que ofrecen un paso fácil al agua de lluvia dan lugar a costras concreccionadas verrugosas. Si los poros son pequeños y uniformemente distribuidos son más lisas.

En el mármol y la caliza compacta se forman en pocos años. Están fuertemente adheridas a la piedra y se desprenden con dificultad por medios mecánicos o químicos.

La costra externa no se forma generalmente en toda la superficie de un sillar, sino en aquellas partes en que los poros son mayores. En algunos casos en áreas muy limitadas crecen extraordinariamente, si el agua puede circular con facilidad, como capas arcillosas de la piedra, o también juntas en las que ha desaparecido el mortero.

1. 2. 3. CONDICIONES PRECISAS PARA LA FORMACIÓN DE COSTRAS

Para las costras internas, parece ser la variación en el sentido del movimiento del agua que impregna la piedra. Es difícil saber qué papel tiene la capilaridad y cuál la difusión.

Cuando la circulación del agua lleva un sentido único, aparece la costra externa, pero no la interna. Esta se forma si la evaporación es mayor que la aportación de agua desde cimientos. Los estados alternos de humedad y sequedad tienen una importancia fundamental. Laurie y Milne realizaron los experimentos siguientes: saturaron un trozo de arenisca con una solución salina, y taparon todas las caras menos una, con parafina. Al secarla en un desecador aparece la sal sólo en la superficie sin cubrir. Si se deja en un desecador saturado con vapor de agua, la disolución salina se queda en el interior. Colocaron una papilla de yeso entre un porta y un cubre, y lo saturaron con una sal coloreada, dicromato potásico. Al secar, aparece una aureola amarilla en los bordes. Colocándola en aire húmedo, desaparece la aureola, que se reparte de una manera homogénea por el yeso (13).

Esto parece significar que la causa de la formación de las costras es la humedad temporal, y por tanto las costras externas serán típicas de regiones secas o desérticas, como en la realidad ocurre. Sin embargo, existen también en climas húmedos europeos (14 y 15).

La formación de costras de difusión será particularmente importante cuando existan minerales fácilmente atacables, calizas, mármoles, areniscas con cemento calizo, sobre todo. Pero también se encuentran en rocas silíceas, como los granitos.

La formación de costras es pues posible en todas partes, pero aparece dependiente de las condiciones de humedad y yacimiento,

más que de la propia composición. Una misma piedra puede alterarse rápidamente en un sitio y conservarse bien en otro.

A menudo se combinan dos tipos de corrosión; cuando la costra cae, el interior queda expuesto a una rápida conversión en arena, a veces de una manera tan rápida, que no da tiempo a la formación de una nueva costra. Como sólo vemos la superficie de la piedra, ésta puede aparecer con señales de una buena conservación, a pesar de que el interior esté en un avanzado estado de descomposición. Así habla Hirschwald (5) de una alteración "previa" sin síntomas aparentes en la superficie, pero con un cambio fuerte en el interior, en contraposición a una alteración "potencial", exteriormente muy marcada.

1. 3. CONVERSIÓN EN ARENA

Si las condiciones aquí expuestas faltan, es decir, si las sales tienen tendencia a situarse en zonas amplias con independencia del perfil, aparece la conversión en arena. Las áreas en que la acumulación de sales sea muy intensa puede ser inmediata a otras con poca capacidad de retención, quedando las dos con un estado de alteración muy diferente. Como es lo normal que las sales se depositen según su solubilidad en partes distintas, aquéllas en que se depositen las menos solubles quedarán endurecidas, formando luego los nudos salientes, mientras las de sales más solubles quedarían como surcos (11).

1. 4. CAUSAS DE ESTAS ALTERACIONES

Las primeras investigaciones sobre estos fenómenos se basaban siempre en las causas clásicas de la erosión, tales como acción mecánica del agua, disolución, cambios de temperatura, insolación y, sobre todo, efectos producidos por el hielo.

Hirschwald (5) estudió la manera de actuar y las consecuencias del calor en las rocas. Los procesos se pueden dividir en dos grupos, según tengan lugar cambios bruscos de temperatura, o lo que ocurre más a menudo, cambios lentos muy repetidos.

En el primer caso actúa fundamentalmente la dilatación de los distintos minerales en contacto. Los efectos dependen entonces de las dimensiones de los cristales, de la velocidad y el número de las variaciones de temperatura, de los coeficientes de dilatación, de la capacidad calorífica y la conductividad de los materiales. A estas causas parece que obedecen muchos fenómenos de la alteración desértica y, sobre todo, de alteración por incendios.

En el segundo, además de los factores anteriores, y con preponderancia sobre ellos, la acción del hielo. Esta es con mucho la más importante de todas las causas de alteración térmica. Su acción es tanto más intensa cuanto más frecuentes son los cambios de temperatura alrededor de los 0°C ., es decir, cuanto más frecuentes sean las heladas. Solamente interesa el comienzo de la helada; veremos que el mismo efecto producen muchos días bajo cero, que una helada muy corta. El número de días con temperaturas bajo cero que intervienen es así mucho menor que el que aparece en las tablas meteorológicas, por lo menos para países de Europa central (Kieslinger), porque la temperatura puede mantenerse de una manera constante bajo cero durante varios días. Además, las tablas no permiten conocer las heladas que tuvieron lugar en tiempo seco y cuáles no, y la helada sólo actúa si la piedra está húmeda. Son por otra parte medidas del aire hechas con cuidadosa exclusión de todas las formas de calor radiante. Pero éste juega en la realidad un gran papel. La radiación acentúa las temperaturas extremas, máximas o mínimas, y aumenta el número de las heladas extraordinariamente. Habría que hacer medidas de temperaturas en superficies, que hasta el presente, dada su dificultad, no se han hecho. En la mayoría de los días fríos, la temperatura sube al mediodía alrededor de 0°C ., lo que hace pensar que en determinadas condiciones se puede duplicar el número de heladas. Naturalmente, el influjo depende en primer lugar de la humedad, como veremos luego.

1. 4. 1. FUNDAMENTOS DE LA ACCIÓN DEL HIELO

De las distintas formas alotrópicas del hielo solo nos interesa aquí el hielo I, que se transforma en las otras variedades de hielo a -22°C . (16). Tiene una densidad a 0°C . de 0,9176 y un volumen específico de 1,0898. Al enfriarse se contrae, lo que hace que quede

sin justificación aparente la presión que actúa sobre las piedras que se hielan.

Los efectos son tanto mayores cuanto más rápido es el enfriamiento. El descenso de temperatura en un clima húmedo es de unos $0,5^{\circ}\text{C}$. a la hora. Como en las pruebas de resistencia al frío la temperatura desciende en cuatro horas de $+15^{\circ}\text{C}$. a -10 ó -15°C . existe una velocidad doce veces mayor. Las pruebas artificiales son por lo tanto demasiado violentas.

Otra fuente de presiones deriva del hecho de que no solamente varía el volumen del agua al helarse, sino también el de la piedra, aunque esto sólo puede tener importancia en poros muy pequeños o totalmente cerrados. El coeficiente de dilatación de la piedra a 0° es más pequeño que el del hielo (mármol de Carrara $1,8 \cdot 10^{-5}$, hielo $5,3 \cdot 10^{-5}$) (4).

En el aumento de volumen de aproximadamente 0,1 ha basado Hirschwald (17) su teoría de que el hielo sólo actúa cuando los poros están llenos por lo menos en sus 9/10 partes. Por esto tiene una gran importancia el llamado coeficiente de saturación S, la relación entre poros vacíos y llenos, que nos indica, en unas determinadas condiciones de absorción de agua, qué volumen relativo de poros está lleno. El valor teórico para el cual saltaría la piedra es 0,9. Pero en la práctica se toma un valor más bajo, 0,8 (18). Otros (19) dan las piedras con un valor S superior a 0,9 como heladizas, de 0,8 a 0,9 inseguras y las que tienen un S inferior a 0,8 como seguras, según comprobó experimentalmente Bergmann (20).

Para obtener el valor S (Normas DIN 52103 y 105) se sumergen las muestras, secas y pesadas, hasta un cuarto de su altura en agua, después de una hora hasta la mitad, a las dos horas hasta los tres cuartos, a las 22 se sumergen totalmente, y cuando han pasado 24 se sacan y pesan de nuevo. Para la determinación de la capacidad total, la muestra seca, en un desecador en el que se ha hecho el vacío, y en el que se deja entrar agua, debe permanecer durante 24 horas sumergida, aplicando una sobrepresión de 150 atmósferas. Según Dietzel (18) y Breyer (19), este método no es práctico, por necesitarse material poco frecuente. Además, asegura Maack (21), que una sobrepresión tan fuerte hace variar el valor S, al romper la estructura interna.

Como acabamos de ver, para que una piedra salte por el frío es preciso que esté casi saturada de agua, ya que ésta ha de helarse en

un recinto cerrado o lleno en sus 9/10 partes para que sus efectos sean perjudiciales. Así una piedra con una porosidad grande puede ser menos heladiza que otra más compacta (22), porque lo que interesa es la facilidad con que se alcanza este valor, y en las piedras con una gran porosidad, p. ej. conglomerados gruesos, los poros son muy grandes, y es muy difícil que se llenen totalmente.

El agua absorbida en un edificio es extraordinariamente pequeña, según vimos. Esto sitúa la acción del frío en la parte superficial de la piedra. Como excepción pueden citarse los zócalos y demás partes bajas, que pueden saturarse por la humedad ascendente. La acción del hielo aparece siempre en forma de trozos superficiales, esquirlas que saltan. Una rotura de toda la piedra sólo ocurre en las pruebas de laboratorio y en las piedras con humedad de cantera, es decir, piedras aproximadamente saturadas. En edificios, cuando hay zonas que permiten la entrada del agua con extraordinaria facilidad (capas arcillosas, grietas del tallado, etc.). En las capas arcillosas, al humedecerse se llenan los poros totalmente con agua, de tal manera que el frío puede actuar profundamente. En estos casos se puede presentar un desprendimiento continuo de esquirlas, prácticamente hasta la destrucción total.

En general el hielo no actúa a no ser aprovechando fallos existentes en la piedra. Aparte de los anteriores, influyen también los restos fósiles que la piedra puede contener, porque en muchos casos facilitan la entrada del agua. La acción del frío está, pues, en conexión con otros factores.

La acción exclusivamente debida al frío se conoce por la forma característica de las esquirlas, con cantos muy agudos y que ocupan a veces piedras distintas y el mortero que las une. La superficie de rotura es limpia, sin zonas pulverulentas, como en los ejemplos de erosión que vimos anteriormente, y la piedra no presenta ninguna coloración distinta o pérdida de su resistencia. La superficie de rotura no depende para nada de la superficie externa.

1. 4. 2. ACCIÓN DE DIFERENCIAS DE TEMPERATURAS MODERADAS

Con pocas excepciones, las piedras naturales son muy estables frente a las variaciones de temperatura lentas. Sus coeficientes de dilatación son muy pequeños, muy semejantes, y la conductividad

calorífica grande. Sin embargo se presentan algunos fenómenos claros. Así los mármoles cristalinos tienen la propiedad de dilatarse al calentarse, pero al enfriar la dilatación permanece en parte, y las láminas se curvan (23).

Un fenómeno que es frecuente en los climas desérticos aunque de ninguna manera se limita a ellos, es la insolación con desprendimiento de placas paralelas a la superficie, sobre todo en las piedras, que, como los gneis pizarrosos, tienen capas muy marcadas. En estos casos se produce la escamación sólo si la superficie externa es paralela a las capas pizarrosas y tampoco aquí existe zona intermedia arenosa.

1. 4. 3. PROCESOS MECÁNICOS Y DISOLUCIÓN POR EL AGUA

En un principio se buscaron causas puramente mecánicas para explicar todos los fenómenos de erosión. Así Sauer (24) dice: "El primer punto de ataque... son los fallos de la estructura, en los que gotea el agua, que hiela la piedra y con ésto la afloja. Entonces, por estas grietas ya formadas continúa la vegetación". También Hettner (25) considera que la corrosión "es sobre todo un proceso mecánico", y que no puede tenerse en cuenta "ningún proceso químico". Incluso las eflorescencias las explica diciendo que "son el resultado de la entrada de pequeñas partículas orgánicas entre los granos de arena sueltos". Lo mismo se explican los fenómenos de erosión grandes que los pequeños (costras, panales, etc.). Todo es causado por el trabajo mecánico del agua (26).

Que el agua que circula por la piedra disuelve los distintos materiales de que está compuesta según su solubilidad es evidente. Las sales fácilmente solubles, como pueden ser las de los metales alcalinos, los cloruros y los sulfatos de magnesio y calcio, lógicamente habían de desaparecer totalmente en poco tiempo, al contrario de lo que ocurre normalmente. Además, el porcentaje que alcanzan estas sales en las calizas y areniscas de construcción es muy pequeño. De ninguna manera su pérdida significa una alteración tan profunda como la que aparece en una piedra erosionada.

Queda en las calizas, y areniscas con cemento calizo, la posibilidad de la disolución de los carbonatos de calcio y magnesio. Su solubilidad es pequeña ciertamente, pero puede aumentarse por la

presencia de otros cuerpos, como CO_2 . El U. S. Bureau of Standars (27) determinó la solubilidad de caliza en agua de lluvia. Encontró que una caliza oolítica perdería un milímetro en cien años. En una caliza cristalina perdería solamente 0,3 milímetros. En una ciudad industrial las pérdidas serían mayores. Pfaff encontró que en una caliza de Solnhofen con un área de $2,520 \text{ mm}^2$. perdió 0,548 g. en tres años (22). Pero es posible que la pérdida de carbonato cálcico fuese mayor, ya que pudo ganar en peso por formarse combinaciones de azufre debidas al SO_2 del aire.

Blanck y Rieser (34) mantuvieron fragmentos de rodeneo, caliza y basalto a la intemperie durante cuatro años, para determinar las pérdidas que hubiesen sufrido. Presentaban una gran superficie porque los fragmentos estaban en trozos de 7,5 a 10 mm. Analizando el agua que goteó por ellos durante los cuatro años, la pérdida mayor la había experimentado la caliza, siguienlo el basalto y finalmente el rodeneo. El mismo experimento lo repitieron en dos puntos distintos, con distinto clima, para determinar las posibles diferencias que hubieran podido tener lugar en relación con la cantidad de agua caída. Los resultados fueron semejantes, sin que se pudiera observar ninguna diferencia significativa. Para la caliza había un pequeño aumento del residuo insoluble en ácidos y una ligera disminución de carbonato cálcico. En el rodeneo desaparecen el sulfato y calcio, sin que en los demás componentes exista diferencia apreciable.

Blanck y Thernlitz continuaron durante doce años con la misma prueba. En la caliza han disminuido hierro y magnesio, mientras calcio permanece invariable. Se observa, en coincidencia con otras experiencias anteriores, que la existencia de pequeñas cantidades de carbonato magnésico al lado de gran cantidad de carbonato cálcico hace que se disuelva antes el carbonato magnésico, sin relación con los valores teóricos de la solubilidad de ambos.

Si la disolución por el agua fuera el factor predominante de la alteración, las zonas bien lavadas por el agua de lluvia serían las más alteradas. Y ocurre lo contrario, con la excepción de las piedras con un contenido grande de arcilla, que es arrastrada en suspensión por el agua.

1. 4. 4. SALES FÁCILMENTE SOLUBLES

Ya hemos hablado anteriormente de la posibilidad que tienen las sales solubles de emigrar en las soluciones acuosas que impregnan la piedra, bien por difusión, bien por capilaridad, y de su posible acumulación en la capa externa.

En los análisis de zonas alteradas, tanto en edificios como en la naturaleza, aparece siempre un enriquecimiento de tales sales, a veces muy notable.

El primer investigador que relaciona la presencia de sales con la alteración, y supone para ésta una causa fisicoquímica, en oposición a los investigadores anteriores, que consideraban solo causas mecánicas y de disolución, es Blanck (28). Con más claridad Beyer (29): "Según mis observaciones es seguro que el agua (que cae sobre la roca) está totalmente libre de alumbre, cuyo contenido se deriva del tránsito por la roca, y que de la evaporación de este agua, que la atraviesa, aparecen las eflorescencias. En estas soluciones concentradas, y en su separación por evaporación están las causas de una progresiva destrucción de la masa de rocas." También Häberle hace suyas con pocas variaciones las palabras de Beyer y concluye: "el agua de base atraviesa desde abajo, la piedra ejecuta diversos trabajos químico-mineralógicos... las sales se separan por cristalización en puntos y en diversas capas horizontales, causa la separación de sales de diferentes maneras. La capa vegetal se satura del agua de lluvia y con los productos que disuelve se filtra en el fondo. Bajo la cubierta de plantas está la piedra siempre húmeda, el agua no corre ya superficialmente, sino que se filtra totalmente en la roca. El agua filtrante... al evaporarse en la superficie separa en las proximidades de los puntos de salida el material transportado."

Klander (31), trabajando sobre muestras de arenisca de Pfaff, en Sajonia, encuentra un enriquecimiento notable de sales solubles según avanza la erosión. Para el material bien conservado existen cantidades de 0,029 % que aumenta hasta llegar a 0,671 % para las zonas más alteradas. El principal aumento lo experimentan sulfatos y calcio.

Blanck y Zapff (32) en un perfil natural de Rheinhard que ofrece zonas con distintas intensidades de alteración encontró concentraciones de sales solubles que llegaban a 0,6832 % en las zonas

más destruidas. La concentración es idéntica a la de los suelos de la región. Las cantidades mayores de sales corresponden a sulfatos, cloruros y sodio.

Blanck y Rieser (33) estudiaron la caliza eocena de Heluan en Egipto, hallando que existe un enriquecimiento en las costras superficiales, principalmente de sulfatos, cloruros, calcio y sodio.

Linck (36) compara las eflorescencias y costras externas que se presentan en las zonas muy frías, los ventisqueros (Gletscherrinden), con los fenómenos que tienen lugar en climas desérticos. Encuentra que las primeras están compuestas fundamentalmente de hidróxido de hierro, que ha debido emigrar como coloide, y como sales, carbonato cálcico y cloruro sódico.

Un estudio sobre el enriquecimiento de sales solubles en relación con la alteración progresiva en edificios fue hecho por Blanck y Rieser (12). En primer lugar estudian las areniscas del castillo de Heidelberg y de la Catedral de Colonia. En el primero hay un enriquecimiento notable en el contenido de alcalinos, calcio y sulfato. El sulfato del material de cantera y de la arenisca colocada en 1916 es inapreciable. El material de 1460 contiene 0,053 % y el de 1294, 0,193 %. El óxido de calcio varía desde 0,635 % hasta 1,307 %, y los alcalinos de 1,935 % a 2,672 %.

En la Catedral de Colonia se compara un material colocado cuarenta años antes con material de cantera. El sulfato varía desde indicios para el material fresco hasta 4,5 % para la capa intermedia arenosa correspondiente a una costra, óxido de magnesio de 0,1 a 1,6 % y óxido de calcio desde 0,1 a 0,6 %.

Los análisis hechos en el Rathaus de Brema comparan la composición de las distintas zonas de una costra con material bien conservado del interior. El sulfato varía desde indicios para el material bien conservado hasta 7,83 % para la zona exterior, óxido de calcio desde 0,37 a 7,09, óxido de potasio de 0,45 a 1,22 % y óxido de magnesio de 0,04 a 0,16 %.

En los tres casos hay un aumento significativo de los constituyentes que dan lugar a sales solubles, según avanza el ataque de la piedra.

Kaiser (3) divide un sillar de la catedral de Regensburg en láminas paralelas a la superficie y determina las sales solubles existentes en cada lámina. De los resultados se deduce un enriquecimiento relativo grande en sulfatos y alúmina en la superficie, que

alcanzan 42,19 y 9,88 % del total de material soluble en la zona externa, y 11,82 e indicios en el interior. La cantidad total de sales solubles varía desde 2,5 a 2 %.

En el mismo trabajo se habla del enriquecimiento en cloruros, muy grande, que tiene lugar en las zonas alteradas de edificios de Lindau, Münster, Udelfangen y Xanten, sin dar resultados de los análisis.

Blanck (37) estudia las eflorescencias coloreadas e incrustaciones en la arenisca de Leipe (Elbsandstein). Es una arenisca de grano fino, con incrustaciones de sales de uno a tres milímetros. Las zonas incrustadas llegan a tener un 32 % de sales solubles. La riqueza mayor corresponde a sulfatos (40,28 % con relación al total de sales solubles), potasio (20%), calcio (12 %) y nitratos (5,05 %). La mayor parte del material soluble está formado evidentemente por sulfato potásico.

Schmölzer (38) realizó una serie de trabajos sobre alteración en edificios de Viena. Estudió la composición de las zonas alteradas, costras y arenas de corrosión correspondientes a una caliza miocénica (Leitha). El extracto acuoso dió cantidades de sales solubles que varían desde 3,92 a 8,05 %, según las muestras. Los componentes más importantes son sulfatos, calcio y magnesio y debe existir yeso y sulfatos de magnesio y sodio, y posiblemente la sal doble astracanita.

Los análisis correspondientes a una arenisca glauconítica muy alterada, a pesar del relativamente corto tiempo que llevaba colocada (unos cien años) dan también una riqueza considerable de sales solubles. La materia soluble en agua varía desde 2,43 a 6,89 % según las muestras, sobre todo sulfato, sodio, magnesio y calcio con proporciones muy semejantes a las del caso anterior, a pesar de la composición radicalmente distinta de la piedra. Para la misma piedra en otro edificio distinto aparecen concentraciones de sales solubles en las zonas alteradas que varían de 1,66 a 2,94 % con una composición muy semejante.

Storz señala como causa de la erosión marina en las rocas de la costa dálmata la presencia de cloruro sódico y yeso, sin dar los valores que alcanzan estas sales en las zonas alteradas (39).

Seifert (40) y Kuhn (41) estudian las sales solubles en ladrillos y las hacen responsables de las alteraciones sufridas por éstos.

1. 4. 5. ACCIÓN DE LAS SALES FÁCILMENTE SOLUBLES

Si exceptuamos los trabajos más antiguos que señalan las sales solubles solamente como resultado del fenómeno de erosión, todos los demás autores a partir de Beyer (29) están conformes en atribuirles una importancia decisiva. Basta citar algunos ejemplos.

Klander (31) hablando de la arenisca de Sajonia dice: "todas las formas de corrosión son atribuidas por los investigadores a las soluciones que circulan por la piedra".

Lo mismo Blanck (32), (12), (42) que señala el ión sulfato como el principal agente de corrosión.

Kaiser (3), indica que la acción perjudicial de las sales formadas "aparece como desprendimiento de costras, escamación, formación de capas, de orificios (dejando redes y panales de piedra), de surcos, alteración de las zonas labradas, de la masa del edificio incluso". "Por la emigración e inmigración de las sales de corrosión la estabilidad de los agregados minerales está cada vez más modificada." Estudia la acción del cloruro y del sulfato como factores de corrosión, asignando a cada uno un tipo de acción específica.

Schmölzer (38) hace un estudio de los diversos factores que pueden conducir a la corrosión y concluye: "las grandes cantidades de sales fácilmente solubles prueban la parte importante que toman en la corrosión de la piedra". Realiza una serie de experiencias saturando muestras de piedras con soluciones salinas y secándolas después, produciéndose fenómenos de alteración muy semejantes a los naturales.

Storz (39) achaca la alteración de los acantilados dálmatas a la presencia de cloruros y yeso.

Después de esto parece lógico buscar un razonamiento a esta destrucción, es decir, aclarar por qué la presencia de sales solubles produce un cambio tan radical en la estructura de la piedra. Es conveniente determinar su posible comportamiento, tanto en el aspecto químico como fisicoquímico. En muchos trabajos se da importancia a la acción del ácido sulfúrico libre. Su origen y su existencia en las soluciones que impregnan la roca aparece claro, como veremos más adelante, en la naturaleza libre, cuando la roca está sometida a la acción del agua que ha atravesado zonas ricas en humus. Para los edificios su presencia es fácilmente explicable en

aquellas ciudades con grandes cantidades de humos, ciudades industriales principalmente, como veremos al hablar del origen de las sales en las soluciones que circulan por la roca. Es mucho menor la posibilidad de que se encuentre en ciudades pequeñas y edificios aislados donde el aire no contiene cantidades apreciables de SO_3 ó SO_2 . Sin embargo, los fenómenos son muy semejantes, por no decir idénticos, en todos los casos citados. La acción del sulfúrico libre sería muy clara para las rocas carbonatadas, la destrucción del carbonato y formación de yeso o sulfato magnésico sería inmediata, con el consiguiente cambio en la estructura de la piedra. Así se podrían explicar los fenómenos de disolución e incluso por ésta, de la formación de costras.

Pero las alteraciones son independientes casi totalmente de la naturaleza del material. Fenómenos idénticos se presentan para las rocas eruptivas, por ejemplo granitos, y también para las areniscas aun cuando no tengan carbonatos. El hecho de que una roca formada en su casi totalidad de carbonato cálcico sufra alteraciones iguales a las de una arenisca con cemento arcilloso o silíceo, con cantidades de carbonato prácticamente nulas, parece indicar que la causa no es una disolución química debida al ataque de los materiales solubles en medio ácido. En el caso de las areniscas de cemento no calizo, en que el grano está constituido casi exclusivamente por cuarzo, y el cemento por cuarzo y arcilla, no hay posibilidad de un ataque químico intenso por el ácido sulfúrico. Otro tanto se podría decir de los materiales artificiales, como ladrillos, que se alteran de manera muy semejante a pesar de su resistencia al ataque químico.

La solubilidad de los carbonatos en agua es pequeña aun cuando exista CO_2 disuelto en ésta, como vimos antes. La presencia de otras sales en el agua aumenta la solubilidad. Así se han intentado explicar diversas alteraciones en la caliza. Storz (39) da una gran importancia a la presencia de cloruros y sulfatos. Las formas características de la alteración de la zona que estudia (caliza del Flysch, Dalmacia) son orificios en la roca, en forma de cubetas o platos, de hasta un metro de diámetro y estructuras finas en forma de redes y panales en los que solamente han quedado las partes más resistentes. Para él, la causa de la alteración son las sales solubles del agua del mar. Mide el pH del agua que llena las cubetas, teniendo cuidado de hacerlo en aquéllas que son inaccesibles

al trabajo mecánico de las olas y sólo pueden llenarse por salpicaduras. Encuentra valores que varían de 8 a 9 en abierto contraste con el pH del mar libre, que varía de 7,9 a 8. Este cambio de pH sufrido por el agua del mar al entrar en las cubetas le hace suponer que existe una disolución de carbonato cálcico que de alguna manera reacciona con las sales del agua del mar.

Según Gmelin Krautt, la solubilidad del carbonato cálcico es mayor en una solución de cloruro amónico que en agua destilada y lo mismo puede suponerse para el cloruro potásico, y según Watenberg la solubilidad es doble en soluciones al 2 % de cloruro sódico.

Para determinar este proceso hace unas experiencias de laboratorio preparando aguas de mar artificiales y midiendo el pH de ellas antes y después de la adición de carbonato cálcico puro pulverizado. Las soluciones preparadas contenían cloruro sódico, magnésico, potásico y sulfato magnésico, y una de ellas yeso.

Obtuvo que la adición de carbonato cálcico aumenta el pH más en el caso de la solución con yeso que sin él, y en todas las soluciones más que en el agua destilada. El agua de mar sin SO_4Ca y la destilada quedaron ligeramente ácidas (pH 6,2 y 6,6) aún después de añadir carbonato cálcico.

En cambio la solución que contiene yeso alcanza un pH de 8,8 después de adicionar carbonato, sea cual fuere la concentración de agua de mar. La solubilidad del carbonato es pues mucho mayor para el agua de mar que para la destilada. Se ha tenido que realizar una reacción del tipo



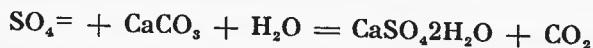
El carbonato sódico formado da entonces iones OH^- , lo que a pesar de producir un pH igual al de una disolución de carbonato sódico 1/100,000 N es bastante significativo.

Los valores encontrados para el pH experimental (8,8) están en concordancia con los observados en las zonas corroídas (8,8 — 9,0). Esto permitiría aclarar algunos tipos de alteraciones, pero no puede ser el factor más importante. La presencia de cloruros no es muy frecuente fuera de las zonas costeras, en las que es acarreado por el aire en cantidades grandes (hasta 350 — 500 mg. de cloruro sódico en un litro de agua de lluvia en Holanda, medido por

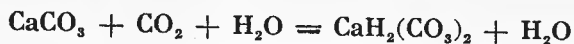
Passarge, 1929). Y como dijimos en el caso anterior no tiene acción posible en las rocas que no contengan carbonatos.

Scott Russel sugiere la siguiente posibilidad (4):

El ión sulfato da yeso, que emigra, según



y se produce CO_2 . El CO_2 no puede desprenderse fácilmente dentro de los poros, y disuelve más carbonato



Lentamente se desprende CO_2 y se produce entonces la reacción inversa. La reacción total dentro de los poros sería:



El mismo Scott Russel añade que estas reacciones son en parte contrarias, pero que bajo determinadas condiciones pueden tener lugar, y pueden explicar el fenómeno.

De la comparación de los análisis totales de las zonas alteradas no puede deducirse de ninguna manera que el cemento que une los granos haya desaparecido (38). El cemento calizo de las areniscas aparece siempre con los mismos valores para las zonas frescas y alteradas, solamente disminuido por la presencia de sales solubles, que hacen decrecer a veces algo su tanto por ciento absoluto.

De todo esto se puede concluir que ya que no existe ningún proceso químico que explique suficientemente los hechos, deben ser las fuerzas mecánicas producidas por las sales solubles en el interior de los poros y capilares las que logran el trabajo de relajamiento de la estructura.

Como causa de la destrucción profunda de la piedra se toman frecuentemente las fuerzas de crecimiento de los cristales en las soluciones saturadas, un concepto que se apoya fundamentalmente en la observación de que los cristales que crecen pueden vencer las oposiciones que encuentran (Becker y Day, Taher, Himmel). Así Colb supuso que el cristal que crece es capaz, para lograr la continuidad de su forma cristalina, de efectuar un trabajo sobre las fuerzas externas. Sucede que si un material encierra un cristal que

crece, éste puede ejercer una fuerza destructiva cuando se sobrepasa la elasticidad del primero. Los conceptos de Brahams, Mecklemburg y principalmente de Correns aclaran el crecimiento de un cristal con eliminación de obstáculos que ejercen fuerzas sobre la superficie límite (en las formas líquido-gas o líquido-sólido). Solamente en ciertos casos puede absorberse una solución saturada en los intersticios entre un cristal que crece y los cuerpos que lo rodean. Se precisa para el crecimiento de un cristal un trabajo no de las fuerzas de cristalización, sino de las tensiones superficiales.

Parece lo más probable suponer, que por crecimiento de cristales en tales situaciones, las fuerzas de cristalización o no actúan o lo hacen de una manera insignificante.

Por el contrario, fuerzas que dependen del proceso de cristalización, cuando ésta tiene lugar en un recinto cerrado, pueden tomar parte en la alteración de la estructura.

Una gran importancia en la desintegración de las piedras tienen aquellos procesos, en los que reaccionan químicamente, en el interior de los poros, cuerpos sólidos ya existentes con agua capilar o soluciones acuosas que emigran. Ejerce entonces el cristal a su alrededor una presión por la reacción local a través de capilares que son intransitables para los cuerpos sólidos. En estos casos, la energía liberada se gasta en el vencimiento de la presión externa.

A este tipo de fenómenos pertenece el caso de la conversión de carbonato cálcico en yeso por la acción del ácido sulfúrico, con notable aumento de volumen.

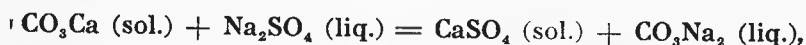
Si hallamos los volúmenes molares, dividiendo el peso molecular por el peso específico, del carbonato y yeso que corresponden a la misma cantidad de CaO, tenemos un aumento de volumen para la conversión de uno en otro.

	Peso molecular	Peso específico	Volumen molar
CaCO ₃	100	2,7	37
CaSO ₄ ·2H ₂ O	172	2,3	74,7

Este aumento de volumen no es muy importante, ya que para que se forme el yeso la absorción de agua se tiene que verificar en solución, lo que disminuye la posibilidad de que se produzca una

fuerza de ruptura, que sólo ocurrirá en un volumen cerrado. Por este proceso se podría explicar tal vez la formación de costras por influjo de los gases de combustión y las precipitaciones atmosféricas sobre la superficie de la piedra. Este proceso, que tiene lugar con un gran cambio de volumen favorece el desprendimiento de la zona superficial. No parece ser el proceso muy importante, porque el sulfato cálcico está en menor proporción que otros sulfatos, y los análisis no dan ninguna disminución del contenido en carbonato cálcico de la piedra. Además, aunque Blanck y sus colaboradores (42) señalan la formación en rocas areniscas de yeso por emigración del ácido sulfúrico que ha quedado libre en el suelo por la acción del humus, en edificios no se ha podido hasta ahora comprobar la existencia de sulfúrico libre. Queda la reacción posible con SO_3 del aire, o con SO_2 y posterior oxidación, como después veremos.

Como ya dijimos, para la reacción



existe la relación de equilibrio $(\text{CO}_3=)/(\text{SO}_4=) = 1,56 \cdot 10^{-4}$, la reacción se desplaza en el sentido del carbonato cálcico sólido, por lo que la formación de yeso por emigración de soluciones de sulfato sódico, teniendo en cuenta la lenta circulación de los productos de reacción, solamente puede tener lugar en pequeña cantidad.

Para la corrosión de las piedras de construcción tienen entonces una importancia fundamental aquellas sales que existen de ordinario en las soluciones que impregnan la piedra, y que por variación de la temperatura y humedad del aire de los poros o por modificación de la temperatura y de la concentración de las soluciones pueden cambiar su contenido de agua de hidratación o formar sales dobles. El sulfato sódico y el sulfato magnésico son los que tienen más posibilidades de llevar a cabo una labor destructiva, por la numerosa serie de estados de hidratación y la facilidad de formar sales dobles. Además, muchos de los pasos de un estado de hidratación a otro pueden tener lugar en estado sólido, con absorción del agua en estado gaseoso, lo que aumenta el efecto de sus cambios de volumen. Esto coincide con los datos experimentales en los que siempre aparece la formación de agujeros, de surcos, la conversión en arena y el desprendimiento de capas, todas estas cosas ligadas a

la presencia de SO_4Mg o SO_4Na_2 . Los volúmenes molares que usaremos a continuación no pueden considerarse más que como aproximaciones, dada la variación grande de los valores del peso específico, necesarios para calcularlos, que aparecen en la bibliografía. Así para el yeso, el valor del peso específico varía desde 1,89 (Kieslinger) a 2,31 (Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing).

El sulfato cálcico cristaliza normalmente en forma de yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pero en presencia de grandes cantidades de sales de magnesio puede separarse en forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ e incluso de anhidrita (38). La variación de volúmenes molares es la siguiente:

	Peso molecular	Peso específico	Volumen molar
CaSO_4	136	2,90	46,8
$2\text{H}_2\text{O}$	36	1	36
			82,8
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172	2,30	74,7

Del estudio de las curvas de solubilidad de anhidrita y yeso se deduce que la transformación de una variedad en otra tiene lugar a los 42°C. Si se mantiene anhidrita bajo agua, los cristales de yeso se dejan reconocer al poco tiempo en el diagrama roentgenográfico de polvo. En pocos días se observan cristales tan grandes que se pueden reconocer al microscopio. No muestran ninguna relación con respecto a los granos de anhidrita de la que se formaron. De esto se deduce que la conversión de anhidrita en yeso no es una reacción topoquímica por absorción de agua. La anhidrita se disuelve y de la solución cristaliza el yeso (45). Esto tiene importancia, porque al no poder haber reacciones en estado sólido, para que ejerza una fuerza destructiva, es preciso que el cambio se verifique en espacios cerrados, lo cual dificulta mucho su acción. La velocidad de la conversión está influenciada por las sales disueltas. Así el cloruro sódico acelera extraordinariamente la cristalización del yeso. En cambio el cloruro magnésico lo retarda. Como son precisas concentraciones de sales de magnesio grandes para que la tempe-

ratura de conversión descienda a las habituales, en esas condiciones tardará más en formarse yeso, y la acción destructiva tendrá menos probabilidad de existir.

En la variación del contenido en agua de hidratación del sulfato sódico en el aire y su influencia en la destrucción trabajó Dawihl (43), y su participación en los procesos de alteración parece segura.

El sulfato sódico cristaliza de soluciones acuosas entre $-1,47^{\circ}\text{C}$ y $32,4^{\circ}\text{C}$, como $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, en condiciones normales. En ciertas circunstancias puede cristalizar por debajo de los $24,4^{\circ}\text{C}$, como $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sobre los $32,4^{\circ}\text{C}$ cristaliza la thenardita, SO_4Na_2 . La presencia de otras sales en la solución reduce la temperatura de formación de thenardita. Así la presencia de sulfato magnésico puede bajar la temperatura de cristalización de la thenardita a 27°C , y con la misma cantidad de cloruro puede empezar a formarse desde los 15°C . Por encima de estas temperaturas el $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en equilibrio con soluciones saturadas es estable solamente en determinado ámbito de concentraciones. Fuera de éstas debe haber paso de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a Na_2SO_4 . Por todo ésto resulta difícil conocer en qué sentido se desplaza el equilibrio, pero a causa de las sales que acompañan al sulfato sódico en la solución, muy abundantes, es de suponer la existencia de thenardita al lado del decahidrato, lo que coincide con las observaciones experimentales.

La thenardita, por debajo de $32,4^{\circ}\text{C}$ toma agua en estado de líquido o de vapor y forma decahidrato. Para la destrucción de la piedra, es muy importante esta posibilidad de cambios en el agua de hidratación en estado sólido, por variación de la temperatura y de la tensión de vapor del aire o por entrada de agua o soluciones acuosas. Existe la posibilidad de que haya poros llenos de thenardita, que por absorción de agua aumentaría mucho su volumen, con la consiguiente relajación de la estructura.

White, Baxter y Cooper hicieron determinaciones de la tensión de vapor del $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A continuación daremos los datos para la tensión de vapor en el equilibrio de la reacción:



hallados por estos autores. Los valores vienen expresados en mm. de mercurio y los tantos por ciento de humedad relativa correspondiente.

TEMPERATURA	PRESION (MM. DE Hg.)		HUMEDAD REL. CORR.	
	Baxter y Cooper	White	Baxter y C. White	
0	2,80	61,1	61,1	61,0
9		5,24	5,24	
20	13,26	12,50	7,58	71,5
21,6	14,1			72,6
23,0	15,7			74,4
24,1	17,0			75,6
25,0	18,1			76,0
27,0	21,0			78,6
31,0	27,9			82,8
32,4	30,8 ¹			

¹ Corresponde al punto cuádruple del sistema.

Según la tabla, se verifica la conversión de thenardita en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ por captación de vapor de agua del aire, o también el proceso inverso, en el intervalo de temperaturas desde 0°C a 30°C para una humedad relativa del aire de 61 a 82 %. Son de esperar pues variaciones del agua de hidratación durante los cambios diarios y anuales de temperatura y humedad. Entonces pueden tener lugar efectos tales como el levantamiento. Y esto está en coincidencia con la observación experimental de una mayor actividad de la fuerza expansiva durante los meses de otoño.

Considerando el volumen molar de las dos substancias y del agua necesaria, que supondremos ahora líquida,

	Peso molecular	Peso específico	Volumen molar
Na_2SO_4	142,07	2,655 (Johnsen)	53,5
$10\text{H}_2\text{O}$	18	1	180
			233,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,23	1,46 (Johnsen)	220,5

hay por lo tanto una pérdida de volumen si consideramos el agua líquida, y un aumento grande si suponemos la absorción en estado de vapor.

Un proceso semejante tiene lugar en el caso del sulfato magnésico. De la solución acuosa cristaliza entre -3°C y 1°C el $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, entre $+1^{\circ}\text{C}$ y 48°C la reichardita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), entre 48 y 68°C el exahidrato y por encima de 68°C kieserita, $\text{MgSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Con toda probabilidad pueden cristalizar, bajo condiciones especiales los tetra- penta- y bi- hidratos. Otras sales presentes junto al sulfato magnésico en la solución disminuyen la temperatura de formación de los hidratos a partir de sus soluciones acuosas. La fuerte solubilidad del sulfato sódico influye en los hidratos del sulfato magnésico. Cristaliza entonces reichardita desde -1°C , exahidrato desde 46°C y kieserita desde $35,5^{\circ}\text{C}$. Sobre la disminución de la solucibilidad por el nitrato no hay datos. Pero por su gran solubilidad actúan probablemente como el cloruro.

El descenso de la temperatura debido a la presencia de otras sales en la disolución tiene una gran importancia. Las temperaturas de formación de los hidratos inferiores, muy elevadas, disminuyen así notablemente, y todos los cambios pueden tener lugar entonces en un intervalo de temperaturas que coincide con las variaciones habituales.

Durante las variaciones anuales se forma predominantemente reichardita a partir de las soluciones de sulfato magnésico que circulan por la piedra. Por variación de las sales coexistentes en la solución puede separarse también exahidrato y los hidratos inferiores. Las tensiones de vapor de los hidratos para los intervalos de temperatura en que cada hidrato es estable fueron investigados por Frohwein, Carpenter y Jett, Foote, Scholes y Bolte. De las tablas, semejantes a las del sulfato sódico, se deduce que son de esperar variaciones del contenido de agua de hidratación durante los cambios de temperatura diarios y también anuales. Para el paso de exahidrato a reichardita tendremos, hallando los volúmenes molares como en el caso anterior:

	Peso específico	Peso molecular	Volumen molar
MgSO ₄ .6H ₂ O	1,734	228,402	131,9
H ₂ O	1	18	18
			<hr/>
			149,9
MgSO ₄ .7H ₂ O	1,691	246,50	145,9

Para el paso de kieserita a exahidrato hay una diferencia de 8 en los volúmenes molares respectivos, y de kieserita a reichardita de 16. No está estudiado si todos estos procesos requieren la absorción de agua en estado líquido. En el caso contrario, los cambios de volumen serían extraordinariamente grandes.

La posibilidad de formación de sales dobles presenta también variaciones de volumen.

De las soluciones que contienen sulfato sódico y magnésico se puede separar, sobre los 20,5°C la sal doble MgSO₄.Na₂SO₄.4H₂O. Por presencia del ión cloruro puede separarse la astracanita desde los 5°C. De igual manera actuará el nitrato cuando exista junto a las otras sales en la solución. Sobre la descomposición de la astracanita en el aire no existe ningún dato. Por acción del agua líquida se rompe con formación de reichardita y sal de Glauber.

	Peso específico	Peso molecular	Volumen molar
Astracanita	2,232	334,46	150,0
13H ₂ O	1	234	234
			<hr/>
			384
Sal de Glauber	1,462	322,23	220,5
Reichardita	1,691	246,50	145,9
			<hr/>
			366,4

Si la astracanita puede absorber agua en estado gaseoso el volumen se hace dos veces y media mayor.

La sal doble carnalita, $\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, que podría formarse a partir de $\text{Cl}_2\text{Mg.6H}_2\text{O}$ y ClK , presentes en las soluciones salinas, en su destrucción puede ser causa de la siguiente variación de volumen:

	Peso molecular	Peso específico	Volumen molar
ClK	74,55	1,98	37,6
$\text{Cl}_2\text{Mg.6H}_2\text{O}$	203,33	1,56	130,3
			167,9
Carnalita	277,88	1,60	173,6

Hay que partir siempre de $\text{Cl}_2\text{Mg.6H}_2\text{O}$ porque la sal anhidra no tiene probabilidad de existir, es fuertemente higroscópica, absorbe agua formando el exahidrato.

De una manera semejante, para la sal doble $\text{MgSO}_4.\text{KCl.3H}_2\text{O}$.

	Peso molecular	Peso específico	Volumen molar
ClK	74,55	1,98	37,6
$\text{SO}_4\text{Mg.1H}_2\text{O}$	138,40	2,57	53,9
$2\text{H}_2\text{O}$	36	1	36
			127,5
$\text{MgSO}_4.\text{KCl.3H}_2\text{O}$	248,95	2,18	113,7

Sobre la manera en que puede tener lugar la formación y descomposición de la sal doble no hay ningún dato.

Lo mismo que sucede para estas sales puede tener lugar para la hanskita ($9\text{Na}_2\text{SO}_4.2\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{KCl}$), schönita ($\text{K}_2\text{SO}_4.\text{MgSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$), glaserita ($(\text{K.Na})\text{SO}_4$), glauberita ($\text{Na}_2\text{SO}_4.\text{CaSO}_4$) y polihalita ($\text{K}_2\text{SO}_4.\text{MgSO}_4.2\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), sobre las que no hay datos concretos

que expliquen qué fenómenos pueden tener lugar y en qué condiciones. Es de esperar que algunas de ellas sufran transformaciones semejantes.

Otros fenómenos que también pueden producir variaciones de volumen significativas son aquellos en que tiene lugar un cambio de valencia. Es el caso del hierro, presente originariamente en la roca en forma ferrosa y que por oxidación pasa a férrica. Además, el óxido férrico tiene posibles estados de hidratación, con cambio de volumen.

	Peso molecular	Peso específico	Volumen molar
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	168	4	42
$2\text{H}_2\text{O}$	36	1	36
			—
			78
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	186	3	62

Si el agua puede ser absorbida en forma de vapor el efecto es también notable (4).

Es interesante hacer una comprobación experimental de estos procesos, para ver si efectivamente la sola presencia de estas sales es capaz de producir fenómenos de alteración en los materiales frecuentes de construcción. En este sentido existen las experiencias hechas por Schmölzer (38) en series de calizas de construcción austriacas.

Muestras de calizas porosas, con condiciones semejantes a las que en los edificios sufren con más intensidad fenómenos de erosión se saturaron durante cuatro o diez días con soluciones diluidas y se secaron después a 110°C. Se utilizaron calizas detriticas, con porosidades que varían de 5,6 a 35 %. Como soluciones de sales se emplearon disoluciones de sulfato sódico (13 %), sulfato magnésico (22 %), cloruro sódico (23 %), nitrato sódico (35 %), sulfato de aluminio y potasio (7,5 %) y sulfato cálcico (0,2 %).

Las muestras saturadas con sulfato sódico o magnésico muestran ya en el segundo período de prueba una destrucción intensa de las aristas, que aumenta por repetición de las pruebas. La des-

trucción tiene lugar únicamente poco después de colocar las muestras en las soluciones. Si se utilizan, en piedras idénticas, soluciones de sulfato sódico al 5 %, después de 6 periodos apenas aparece ninguna alteración, posiblemente porque no se alcanza la concentración de sales necesaria. En algunas ocasiones las muestras se destruyen totalmente al sumergirlas en las soluciones, probablemente por la rápida absorción de agua por los cristales de thenardita y kieserita, con el aumento de volumen correspondiente al proceso de cristalización de los productos resultantes.

Tests de este tipo los utilizan, con el nombre de test de cristalización el Building Research Station del Institut für Mineralogie und Baustoffkunde de la Tesnischen Hochschule de Viena.

De los resultados se deduce que el efecto más importante lo producen los sulfatos sódico y magnésico y el nitrato sódico. El aluminio potásico y el yeso no dan después de doce periodos ningún efecto, posiblemente por las concentraciones menores de estas sales.

En otra serie se utilizaron calizas semejantes, saturadas con las sales, dejándolas alternativamente en el laboratorio y en un recinto cerrado, sobre agua con temperaturas de 12 a 20°C.

Las muestras saturadas con sulfato sódico y después secas se convierten en arena ya la primera vez que se colocan en la caja húmeda. Los desprendimientos tienen siempre lugar en el recinto húmedo, mientras apenas hay cambio cuando se seca. Las muestras saturadas con sulfato magnésico fueron las más alteradas, ya en el primer período, y mostraron en las aristas y vértices formación de costra.

Para investigar la posible formación de astracanita las muestras se saturaron con cantidades equivalentes de sulfato sódico y potásico, y se secaron a 40-45°C. Después de seis periodos de prueba las muestras estaban prácticamente intactas, lo que demuestra que la formación de astracanita es poco probable.

Otra serie de muestras se saturaron con sulfato sódico, haciendo que la solución escurriera por ellas, dejándolas después a 19°C y metiéndolas después parcialmente en agua. La primera vez que se absorbe el agua se desprende una capa de unos 0,5 mm., se corroen las aristas y se forman surcos en la zona de los niveles máximos alcanzados por el agua a través de los capilares.

Haciendo lo mismo con sulfato magnésico, se forman costras de 0,5 mm., fuertes, abombadas, muy semejantes a las costras de difusión que se forman en los edificios.

Estas experiencias confirman los datos teóricos, indicando que el sulfato sódico y el sulfato magnésico tienen un papel muy importante en la corrosión superficial de las piedras, y las otras sales tienen una acción menor pero no despreciable.

1. 5. ORIGEN DE LAS SALES SOLUBLES

La procedencia de estas sales es un problema que se han planteado numerosos investigadores. El sulfato por ser el anion más frecuente, así como uno de los más activos, ha sido el más estudiado, estableciéndose diversas teorías para explicar su presencia en las rocas erosionadas.

Tres orígenes se presentan como más probables para explicar la procedencia del sulfato: la misma roca, el suelo o el aire. Cada uno de ellos tiene diferente importancia según se trate de rocas en la naturaleza libre o de edificios, y dentro de éstos, ya se trate de grandes ciudades o ciudades industriales, ya de edificios en ciudades pequeñas o en el campo.

En el caso de rocas en la naturaleza la presencia de $\text{SO}_4=$ es fácil de aclarar, como veremos a continuación y, fuera de los primeros trabajos, hay unanimidad de criterios sobre su origen.

Los primeros investigadores (30) dan como origen el sulfato que ya existía en la piedra y que por lavado emigra a la superficie. Según Beyer (29) el contenido en sales "se deriva del tránsito del agua por la roca, y de la evaporación de ésta aparecen las eflorescencias". Como la cantidad de sulfato que contiene la roca fresca es muy escaso, y a veces falta por completo, busca el origen en la oxidación de la pirita y marcasita que existen en la roca. Pero en rocas que tienen una gran cantidad de sulfuros concentrados en un punto, debía causar una corrosión externa muy profunda en esa zona, lo que no se ha comprobado en ningún caso. Las piedras ricas en pirita debían mostrar una corrosión muy intensa ya en las canteras y después en los edificios, y esto apenas se ha señalado en algún sitio aislado. Entonces es preciso buscar otro origen a los sulfatos.

Para Blanck, en cambio, la cantidad de azufre original de la roca, sea en forma de sulfato o de piritita y marcasita es demasiado pequeña, y supone que el $\text{SO}_4=$ entra de fuera. A veces, la cantidad de sulfato es tan grande que en rocas silíceas neutraliza totalmente la cal y el hierro existente, y como el ataque de las otras bases (Al_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O) es muy lento, por estar en forma de silicatos, queda el ión sulfato en forma de ácido libre.

Como fuente para el $\text{SO}_4=$ en la naturaleza aparece entonces la cubierta vegetal y la zona de humus. Así Klander (31), de una serie de análisis en rodano concluye que el $\text{SO}_4=$ proviene de la vegetación, es independiente del tipo de piedra, pero no de la potencia de los estratos, lo que parece significar una cierta participación de la roca.

Blanck y Zapff (32) dan como origen del $\text{SO}_4=$ la cubierta de humus. En éste se encuentra con toda probabilidad el $\text{SO}_4=$ en forma de ácido libre, debido a la acción del oxígeno del aire sobre otras formas de azufre preexistentes fácilmente oxidables, con la cooperación de bacterias oxidantes del azufre. En un trabajo sobre la alteración de granito en zonas pantanosas (44) llega a la conclusión de que "el SO_4H_2 libre en las tierras pantanosas no solamente existe, sino que toma parte en la alteración de la roca". En el rodano "el contenido en $\text{SO}_4=$ procede de la materia orgánica que rodea y recubre las rocas". Tanto influye el contenido de la capa de förna como los sulfatos fácilmente lavables de las hojas y agujas.

Blanck, Seifert y Giesecke (37), en un estudio en arenisca de Sajonia llegan a la misma conclusión: "Creemos que las soluciones de sulfato son fundamentales y que su azufre procede de plantas, como también el amoníaco, nitrato, fosfato, proceden en gran parte del mismo origen." En ensayos en una cuarcita corroída de Spitzberg encontraron Al , NH_4 , Mg , Fe , SO_4 , Na y K , cuya presencia no se puede explicar si no se supone que procede de la capa vegetal, porque están en una cantidad muy pequeña en los productos de destrucción de la piedra, pero son muy abundantes en las plantas. Claro que entonces se presenta el problema, difícil de resolver, de explicar de dónde las han tomando las plantas y el suelo.

Blanck y Evlia (42) parten de la base de que el humus ha de ser rico en azufre, y cita a Rippel, que ha encontrado 1,06 % de azufre en la parte soluble en álcalis de un humus, y a Maiwald, que ha hecho notar que el contenido en azufre es responsable de la acidez del

humus y de la corrosión de la piedra. El azufre que está como albúmina parece fácilmente convertible en sulfúrico y la cistina y cisteína dan por la actividad microbiana ácido sulfúrico.

Según Drewes en un suelo de pantano fuertemente ácido (pH 3,5) no se encuentra otro bacilo que el *Thiobacillus thiooxidans*. Esto es muy importante para explicar la gran importancia corrosiva del SO_4H_2 en areniscas, porque significa que la formación de este ácido prosigue cuando la formación de nitratos o nitritos está impedida por el pH. Puede aclararse así la preponderancia del sulfato en esas soluciones.

Es interesante conocer cómo está el azufre en el humus y en las hojas secas. Parece que en las hojas está unido químicamente al carbono en las sustancias abuminoideas, existiendo sólo una pequeña cantidad en forma de sulfato, a veces en forma de cristales de yeso. Según Rippel (46) la formación del sulfato a partir del azufre orgánico necesita pasar por el estado intermedio de sulfuro, y esta transformación es muy lenta.

En los edificios de ciudades grandes o industriales el origen del sulfato se supone generalmente que es el SO_2 o SO_3 del aire, procedente de las combustiones. De los gases de combustión el más abundante es el CO_2 , pero el papel más importante lo juega el SO_2 , que por oxidación se transforma rápidamente en SO_3 . Está difundida la opinión general de que el sulfuroso es el que efectúa el ataque. La circunstancia de que en las costras de corrosión se encuentre siempre sulfato cálcico y nunca sulfito, hace entrar la duda de si esta opinión es cierta. Parece que el SO_2 de los gases de combustión se oxida muy rápidamente bajo el influjo de la luz del sol y de los catalizadores presentes en el aire. En ciertas condiciones, por la presencia de grandes cantidades de SO_2 , se deben formar costras de sulfito, pero éste se debe oxidar rápidamente a sulfato. El SO_3Ca es ciertamente poco soluble, pero químicamente es muy poco resistente, principalmente cuando está disperso, como en los procesos de corrosión. Es posible que en estado seco se forme sulfito, transformándose en sulfato a la entrada del agua.

En el aire se encuentran además otras materias perjudiciales, que siguen a las anteriores en importancia: ácido nitroso y nítrico, fosfórico y combinaciones de amoniaco. Una parte de esas sustancias puede estar en forma líquida, como pequeñas gotas. Es difícil determinar en qué estado se encuentra el ácido sulfúrico en el aire,

si como ácido libre o en combinaciones, por ejemplo sulfato amónico.

Las cantidades de SO_2 que existen en una ciudad grande son considerables. Para Viena se han calculado cantidades del orden de los 10.000 vagones de sulfúrico concentrado anuales, haciendo el cálculo a partir de las cantidades de carbón quemado y su contenido en azufre (4).

Los primeros intentos para explicar la erosión de la piedra a partir de los gases de combustión son muy antiguos. Ya en 1683 se publicó que los daños en la Abadía de Westminster se debían a los gases de combustión del carbón de piedra (47). Desde entonces la cuestión aparece una y otra vez. Nadie niega en la actualidad la posibilidad de su influjo, pero se discute su importancia frente a otros factores.

Blanck y Rieser, de una serie de análisis en el Rathaus de Bremen (12), llegan a la conclusión de que todas las alteraciones proceden allí de los gases de combustión, y que el sulfúrico ha entrado de fuera a dentro. Pero explican los fenómenos solamente por la descomposición química del cemento. Kaiser (3) hace un estudio crítico de las publicaciones anteriores, concluyendo que la acción más importante es la de los gases de combustión. Según él la corrosión se ha acelerado en los últimos años, al quemarse cada día mayor cantidad de carbón. Pero al lado del influjo perjudicial supone también un efecto protector, debido al efecto de una capa superficial insoluble, opinión que no comparte ningún otro investigador. Para él todas las sales solubles proceden del exterior, y entran en el sillar según su solubilidad, en total oposición a los conceptos normales sobre emigración de agua en las piedras.

Para demostrar que se puede tomar SO_2 del aire hizo una serie de experiencias consistentes en colocar muestras de calizas en recintos con un aire enriquecido en SO_2 . Al principio el aire estaba saturado con vapor de agua, y contenía CO_2 y SO_2 . El segundo se absorbía en proporción mucho mayor que el primero. Cuando se coloca una mezcla a partes iguales de los dos desaparecía mucho antes el SO_2 , tanto en piedras porosas como macizas. El SO_2 se absorbe en cantidades extraordinarias. De un gas que contiene el 1 % queda al cabo de dos o tres horas solamente 0,2 %. Una hora después no existe nada de SO_2 . Se repitieron las mismas experien-

cias en seco, viendo que la absorción era menor, pero también grande. La acción de la luz facilita la absorción de SO_2 .

Schmölzer (38) da tanta importancia a la acción de los gases de combustión como a las sales transportadas por la humedad ascendente.

North (22) atribuye a la acción del SO_3 procedente de gases de combustión, absorbido en la piedra, el efecto más perjudicial, y seguido por el ión cloruro, transportado por el aire y procedente del mar, ya que él hace casi todas las observaciones en Londres, donde la cantidad de cloruros en el aire es bastante grande.

Todos estos investigadores se limitan, por lo general al ión sulfato, que si bien es el más importante no es el único factor de descomposición. Cuando éste no se presenta más que en pequeñas cantidades la alteración es fuerte si existen otros iones, como cloruros o nitratos, en cantidades grandes, aunque las características sean distintas. Estudian el origen del sulfato en rocas del suelo, sometidas a los efectos de las soluciones de éste, procedentes de la vegetación, o en edificios que sufren los efectos de una atmósfera muy rica en gases de combustión. Pero no hacen ninguna referencia a edificios, que, por estar situados en pequeñas ciudades o en el campo, no pueden deberse sus alteraciones a los influjos arriba dichos.

En estos casos hay dos orígenes posibles. En las partes bajas, se puede deber a la humedad ascendente desde el suelo, que transporta las sales solubles de éste. En el resto del edificio, donde la humedad ascendente no puede llegar de ninguna manera, es interesante comprobar si las sales pueden proceder de las existentes en el material fresco, por un enriquecimiento en las zonas superficiales. Ciertamente están en muy pequeña proporción tanto las sales solubles como aquellos minerales que pueden producirlas por descomposición. Pero dados los grandes volúmenes de piedra de que están formados los edificios antiguos, es posible la formación de depósitos superficiales por acumulación.

El hecho de que en numerosos casos la cantidad de bases, en forma de sales, que existen en una zona determinada, sobrepase con mucho la cantidad originaria, hace pensar en una inmigración más que en una reacción topoquímica con agentes procedentes del exterior.

Los materiales cerámicos, ladrillos y tejas, sufren una alteración muy semejante, en la mayoría de los casos idéntica a la de las

pedras naturales. En éstos, las eflorescencias y alteraciones tienen como origen siempre las sales presentes en el ladrillo después de cocerlo (41). Estas sales se deben principalmente a la acción de los gases de combustión, a altas temperaturas, mientras dura la cocción (49). Durante la cocción, la mayoría de las sales solubles se descomponen, quedando únicamente como sales solubles los sulfatos, que resisten la temperatura y además pueden formarse por acción de los gases de combustión sobre las bases presentes en el ladrillo, en forma de carbonatos. Entonces, las sales que aparecen en la alteración serán sulfatos, con excepción de todas las demás. Y así ocurre en la realidad (40), comprobándose así la hipótesis de que las sales de corrosión no vienen de fuera.

En la mayoría de los casos, lo más probable es que procedan de los tres orígenes conjuntamente, con preponderancia de alguno de ellos sobre los demás, y únicamente en los casos límites, por circunstancias especiales, se pueda hablar de alteración debida a una causa única y determinada.

2. MÉTODOS DE LOS ANÁLISIS

Los análisis de las sales solubles se dan en tantos por ciento referidos a la muestra total. Se hicieron tomando 10 g. de muestra, hirviendo durante dos horas en 500 cc. de agua destilada.

Carbonatos, calcio y magnesio se determinaron en 250 cc., concentrando hasta 50 cc. en bañomaría, carbonatos por volumetría, y el óxido de calcio y de magnesio por precipitación con oxalato y fosfato respectivamente.

En el resto se determinaron por procedimientos colorimétricos SiO_2 , SO_3 , Cl y N_2O_5 . Para el análisis de SiO_2 se utilizó la reducción a azul de molibdeno, con sulfato ferroso amónico, del complejo silicomolibdico formado, siguiendo el método propuesto por De Sesa (51), con lo que aumenta la sensibilidad, ya que las cantidades de sílice soluble presentes en los extractos acuosos son muy pequeñas.

El SO_3 se determinó por nefelometría, siguiendo el método descrito por Toenmies (52).

Para la determinación de cloruros se utilizó la colorimetría propuesta por Zall (48), basada en la reacción de desplazamiento con sulfocianuro mercuríco e iones férricos.

Los nitratos se determinaron según el método de Charlot (53) por colorimetría con el ácido fenildisulfónico.

Sodio y potasio se determinaron por espectrofotometría de llama con un espectrofotómetro Beckmann.

La posible presencia de hierro, fosfato y aluminio se investigó colorimétricamente, utilizando respectivamente alfa-alfadipiridilo, reducción a azul de molibdeno del complejo fosfomolibdico y aluminio. Las cantidades encontradas variaron de cero a indicios, por lo cual se prescindió de estos datos en las tablas de los análisis.

Los análisis químicos totales se hicieron según el método recomendado por Jacob.

Para las preparaciones petrográficas de materiales alterados, en los que no se podía utilizar los métodos normales se siguió el procedimiento que utiliza para los suelos el Dr. W. Kubiëna, impregnando las muestras con kolloidita.

Se dan primero los datos pertenecientes a las rocas calizas y después las areniscas. Dentro de cada grupo se estudian en primer lugar las series correspondientes a un mismo origen.

3. DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

A continuación se dan las descripciones de las muestras ordenadas de la manera siguiente:

Los materiales procedentes de un mismo origen, tanto frescos como alterados, se han agrupado en series. Estas están ordenadas siguiendo perfiles. El término perfil se toma aquí en el sentido de una serie de productos de alteración, ordenados según la intensidad de ésta (50).

Cuando ha sido posible conocer el origen del material alterado, se ha buscado el material fresco correspondiente. En los edificios en que el origen de la piedra es desconocido se ha tomado como material fresco uno de características semejantes, siempre de la misma región, y lo más próximo que se ha podido al lugar donde está el edificio.

Serie 1. Catedral de Burgos

Está construida de material de tres orígenes distintos, Hontoria, Briviesca y Carcedo. El más importante de los tres es Hontoria, del que está edificada en su mayor parte.

Se presentan dos tipos de alteración: formación de costras oscuras en zócalos y partes bajas, y conversión en arena de zonas aisladas. Las costras aparecen en aquellas partes bajas que alternan estados húmedos con períodos de sequedad. (Puertas de la Coronaría, del Sarmental.)

Aquellas zonas siempre húmedas, próximas al desmonte sobre el que se apoya la Catedral en su zona norte, que normalmente están impregnadas de agua, se conservan bien.

Muestras procedentes de Hontoria

I. Material de cantera. Es una caliza blanda, fácil de trabajar, miocénica, que tiene una gran importancia en la región como material de construcción. Está formada por restos orgánicos, difíciles de caracterizar por lo destrozados. Los restos han sido cementados por cristales grandes de carbonato cálcico, que deja intersticios entre ellos abundantes, irregulares, hasta de medio milímetro de espesor. Los cristales del cemento calizo son pequeños en las inmediaciones de los restos orgánicos, y mayores en el centro de las zonas de cemento. Existen inclusiones rojas de óxido de hierro, de forma irregular, muchas veces rodeando los poros. La distribución del hierro es muy desigual, faltando en algunas partes de la cantera casi en absoluto. Al óxido de hierro se debe el color rosado de algunas piedras, que varía hasta el blanco cuando la cantidad de hierro disminuye.

II. Procedente de un pináculo de la Catedral. Por su posición estaba sometida totalmente a la intemperie, muy lavada por el agua de lluvia, muy dura, con la superficie inferior de color gris debido al polvo depositado, y la superior cubierta en gran parte de líquenes, muy irregular.

En lámina delgada no acusa ninguna variación con respecto al material fresco de cantera, únicamente la parte superficial tiene

una acumulación de óxido de hierro que falta en el interior completamente (fig. 1). Posiblemente haya emigrado en forma coloidal hacia la superficie.

III. Procede de la zona interna de un capitel muy alterado. Ha perdido consistencia, apareciendo formado de granos gruesos que se desmenuzan con facilidad. La superficie externa del capitel está oscurecida, teniendo un color gris claro. La observación en lámina delgada deja ver que la piedra está surcada de grietas finas que siguen la línea de pequeños cristales de carbonato cálcico que sueldan los restos orgánicos.

Las grietas contienen residuos cristalinos pequeños; lo que se puede determinar es carbonato cálcico; el resto no se puede caracterizar al microscopio dado su tamaño.

IV. Costras pertenecientes a los zócalos de las puertas de la Coronería y Sarmental. Son costras internas o de difusión, desde medio a un centímetro de espesor. Siguen con toda fidelidad los relieves del tallado y se desprenden en láminas grandes, hasta de treinta centímetros de longitud. La zona externa está oscurecida, variando el color desde el gris claro hasta el oscuro casi negro, debido al polvo y hollín depositado.

Esta superficie exterior está llena de pequeños surcos y relieves que siguen los contornos de los restos orgánicos. Se distinguen a simple vista los cristales del cemento sobresaliendo. El resto de la piedra está muy bien conservado, muy duro y totalmente blanco. La superficie interna está recubierta de una capa de polvo fino, blanco, formado por sulfatos alcalinos y cálcico, junto con fragmentos muy pequeños de carbonato cálcico (fig. 2).

Las preparaciones en lámina delgada muestran una estructura idéntica al material de cantera. Como en el caso anterior ha desaparecido casi totalmente el hierro, pero aquí se ha acumulado en algunas zonas muy concretas y escasas. También existen algunas grietas, pero muy pocas. La superficie interna sigue en su mayor parte la zona límite de los restos fósiles, habiéndose producido la separación de la costra por el cemento que une los restos orgánicos, sin que casi nunca exista una rotura a través de éstos (fig. 3).

V. Raspado superficial del mismo capitel del que se tomó la muestra III. La superficie, oscurecida, está formada por una capa arenosa que se desprende con facilidad. Tiene un espesor de dos a

tres milímetros y debajo queda una zona más resistente, aunque también de estructura arenosa.

VI. Fragmento de un brazo perteneciente a una figura de la decoración de la fachada de la Puerta del Sarmental. Tiene de cinco a seis centímetros de diámetro. La zona externa está muy oscurecida, y constituida por una costra interna de cuatro a cinco milímetros, a la que siguen otras semejantes, más finas. El núcleo interno está formado por un cilindro de unos tres centímetros de diámetro, duro y perfectamente conservado.

El examen en lámina delgada deja ver que toda la zona de costras está surcada de grietas finas, que siguen los límites de los restos orgánicos, formando líneas paralelas a la superficie externa, quedando las distintas costras divididas por otras grietas perpendiculares (fig. 4). La zona externa, como en los casos anteriores, está oscurecida por polvo y hollín.

Se hizo análisis total del material fresco de cantera y de una zona de costras con los resultados siguientes, expresados en tantos por ciento de material seco.

	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Cantera	43,66	0,44	0,19	0,21	55,87	ind.
Costras	44,94	0,67	ind.	0,52	54,72	ind.

Aparece únicamente una pérdida de aluminio en la zona alterada, debida al lavado, y un enriquecimiento en hierro. Las demás variaciones son muy pequeñas para que puedan tener algún significado.

En las seis muestras se hizo análisis de las sales solubles en agua; los resultados se dan en tantos por ciento en peso referidos a muestra seca y como miliequivalentes en cien gramos de muestras, dividiendo los datos anteriores por el peso molecular y multiplicándolos por mil.

Porcentajes

	I	II	III	IV	V	VI
CO ₂	0,011	0,026	0,024	—	0,017	0,022
SiO ₂	0,038	0,020	0,021	0,040	0,040	0,017
Cl	0,021	0,025	0,159	0,004	0,560	0,550
SO ₃	0,117	0,208	0,300	2,706	3,000	4,200
N ₂ O ₅	0,016	0,017	0,195	0,003	0,600	0,020
CaO	0,071	0,168	0,262	1,628	1,733	2,237
MgO	0,015	—	0,010	—	—	—
Na ₂ O	0,096	0,102	0,192	0,275	0,845	0,819
K ₂ O	0,003	0,009	0,100	0,021	0,301	0,631
	0,388	0,575	1,241	4,677	7,096	8,496

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	III	IV	V	VI
Acidos						
CO ₂	0,25	0,60	0,50	—	0,30	0,50
SiO ₂	0,63	0,33	0,30	0,60	0,60	0,70
Cl ₂	0,29	0,35	2,20	0,05	7,70	7,70
SO ₃	1,45	2,60	3,70	33,80	37,50	52,40
N ₂ O ₅	0,15	0,15	1,80	0,03	5,50	0,20
Bases						
CaO	1,25	3,00	4,60	29,00	30,90	39,90
MgO	0,03	—	0,20	—	—	—
Na ₂ O	1,50	1,60	3,00	4,30	13,20	12,80
K ₂ O	0,03	0,10	1,00	0,20	4,70	6,70

Se observa un aumento grande de las sales solubles según avanza la alteración. El material de cantera ofrece como único componente importante el sulfato, que aumenta extraordinariamente en las demás muestras. La piedra bien conservada (II) experimenta un ligero aumento principalmente en sulfatos y cal. En la serie de ro-

cas alteradas, este aumento es mucho mayor. En la muestra III, perteneciente a la zona interna, el aumento es menor pero importante en sulfatos, cloruros, nitratos, calcio y sodio. En las muestras IV, V y VI pertenecientes a zonas alteradas externas es mucho mayor. El contenido bajo de la muestra IV en cloruros, nitratos y potasio se debe posiblemente a un lavado intenso, en el que ha desaparecido también parte del sodio.

De las seis muestras se deduce un aumento en sulfatos, calcio, sodio y potasio, cloruros y nitratos según avanza la erosión. El magnesio desaparece de las zonas externas totalmente, quedando en pequeña cantidad en el interior.

Los equivalentes de reacción muestran que el anión sulfato está siempre en proporción mucho mayor que los demás aniones. En los cationes destaca la importancia del calcio, seguido por el sodio. El potasio aparece en proporción mucho menor, y el magnesio, en cantidad pequeña ya en la muestra de cantera, disminuye hasta desaparecer en las zonas superficiales.

Serie 2

Es interesante comprobar el comportamiento de la piedra de Hontoria en la Catedral de Burgos con el que tiene en otro lugar distinto. Para esto se tomó una muestra en Covarrubias, a cuarenta Km. de Burgos. Falta la pátina gris, y aparece la piedra dorada. Está muy bien conservada, sin que aparezcan costras ni conversión en arena. El clima es muy semejante al de Burgos, y los dos edificios tienen aproximadamente la misma edad. El análisis de sales solubles (muestra I) es muy semejante al del material de cantera de Hontoria. Solamente llama la atención el contenido en sulfatos extraordinariamente pequeño. Podría haber un efecto de los gases de combustión en Burgos, aunque la ciudad no tiene una atmósfera que se parezca a la de una gran ciudad o ciudad industrial.

Los otros dos materiales de que está edificada la Catedral, Carcedo y Briviesca, no presentan fenómenos de alteración semejantes a los de la piedra de Hontoria. Las dos saltan en esquirlas, que parecen las típicas producidas por el hielo.

El material de Briviesca lo veremos en la serie siguiente, que está formada por piedras del Monasterio de Oña.

La caliza de Carcedo, al contrario de la de Hontoria, es una caliza maciza, de color blanco hasta crema. Tiene una porosidad menor que la de Hontoria, 16 %. Al microscopio es una caliza de grano muy fino, con poros pequeños. Contiene granos de cuarzo, irregularmente distribuidos. Aunque su fractura se debe probablemente al hielo, se ha hecho análisis de sales solubles. La cantidad total de sales solubles y su composición es semejante al material fresco de Hontoria. Esto apoya la suposición de que las roturas se deben al hielo.

En la tabla es la muestra II.

S A L E S S O L U B L E S

Porcentajes			Miliequivalentes/100 g.		
	I	II	Ácidos	I	II
CO ₂	0,018	0,022	CO ₂	0,41	0,50
SiO ₂	0,026	0,026	SiO ₂	0,43	0,43
Cl	0,025	0,008	Cl ₂	0,35	0,11
SO ₃	0,012	0,177	SO ₃	0,14	0,21
N ₂ O ₅	0,040	0,004	N ₂ O ₅	0,37	0,03
CaO	0,080	0,126	Bases		
MgO	—	—	CaO	1,42	2,24
Na ₂ O	0,030	0,020	MgO	—	—
K ₂ O	—	0,021	Na ₂ O	0,46	0,33
	—	—	K ₂ O	—	0,22
	0,231	0,404			

Serie 3. Monasterio de Oña

El Monasterio de Oña está situado sobre el río Oca, próximo a su desembocadura en el Ebro. Se edificó de piedra de Briviesca, en el corazón de la Bureba, en el centro de una cuenca sedimentaria terciaria.

Es una caliza magnesiana de apariencia maciza, con un contenido de óxido de magnesio que alcanza el 20 %. Está formada de

pequeños cristales, sin señales de restos orgánicos, y con pocos granos de cuarzo. El color varía desde el blanco puro al terroso, las variedades blancas son de grano más fino. La porosidad varía mucho, llegando al 28 %.

También existe en Oña una arenisca, con muy poco contenido en carbonatos, con acumulaciones de óxido de hierro muy localizadas. Tiene mucha menos importancia que la caliza, apenas aparece.

La forma típica de erosión es un desmoronamiento de las zonas lavadas, que varía extraordinariamente de una piedra a otra, y probablemente se debe al diverso contenido en arcilla. Porque las zonas alteradas parece que han sido arrastradas por el agua.

Se tomaron tres muestras con alteración creciente. Las tres pertenecen al claustro.

I. Trozo de un capitel muy bien conservado, de piedra blanca de grano muy fino. El capitel estuvo pintado de color ocre, en parte desaparecido, y posiblemente encalado, aunque la capa de cal se ha desprendido por completo, quedando unos restos insignificantes.

La observación en lámina delgada deja ver una roca maciza de grano fino, con poros muy pequeños, poco cuarzo y de color blanco. En la parte superficial aparece una zona de unos dos o tres milímetros en la que existen numerosos orificios, mucho mayores que los poros normales formando panales que dan lugar a finas estructuras de piedra. Esta zona acaba bruscamente, empezando la estructura normal, maciza, sin zonas de transición en el resto (fig. 5).

II. Trozo de un capitel, bien conservado, pero la superficie ha perdido la finura original, ofreciendo la superficie rugosa con una costra dura fuertemente adherida. El color es mucho más oscuro que la muestra I, con tonos de corteza de pan. En examen microscópico se observa que los granos de carbonato son aquí mayores que en el caso anterior, el cuarzo es más abundante y también sus granos alcanzan mayor tamaño que en la muestra I. Los orificios que allí aparecían solamente en la zona superficial aparecen aquí en toda la masa de la roca. Su forma y distribución es aquí más irregular, y con frecuencia mayores. Los cristales de carbonato están oscurecidos con frecuencia por arcilla. En general toda la estructura es comparable a la de la muestra I en su zona externa, pero más tosca (fig. 6).

III. Fragmento de un pináculo muy alterado. La superficie está llena de orificios, ha perdido totalmente la forma primitiva. En algunas zonas está convertida en arena, y presenta zonas arcillosas. El color varía desde el blanco sucio al amarillo pardo. Ha perdido dureza y toda la superficie en una profundidad de dos centímetros tiene poca coherencia.

En lámina delgada, la zona interna mejor conservada aparece como un agregado de cristales de carbonato, en contacto unos con otros, dejando poros grandes irregulares formados por cristales bien delimitados y unidos entre sí. Existen pocos cristales de cuarzo, del mismo tamaño que los de carbonato. En la zona externa los cristales se presentan formando grupos desunidos entre sí. Han perdido en muchos casos su forma cristalina, presentándose como una masa en la que es difícil precisar los límites de cada uno. Hay acumulaciones de óxido de hierro. Los poros, mayores y más irregulares que en la muestra II, no están delimitados por cristales precisos, sino a menudo por una masa pulverulenta y por cristales sueltos. Las abundantes grietas que dejan entre sí los agregados de cristales están llenos de fragmentos pequeños, en parte de carbonato, posiblemente de otras sales como sulfatos, difíciles de caracterizar microscópicamente por su pequeñez. Los cristales aparecen turbios, recubiertos probablemente por arcilla. En algunos casos la piedra es irreconocible, habiendo perdido totalmente su estructura anterior.

La figura 7 corresponde a la zona externa.

SALES SOLUBLES

De la muestra I se hizo un análisis correspondiente a la zona superficial. De la II, uno del interior (IIa) y otro a la superficie (IIb). De la III se hicieron dos, superficial (IIIb) e interno (IIIa).

Porcentajes

	I	IIa	IIb	IIIa	IIIb
CO ₂	0,042	0,011	0,048	0,013	0,006
SiO ₂	0,035	0,060	0,168	0,067	0,041
Cl	0,026	0,067	0,054	0,304	0,300
SO ₃	0,328	0,045	2,946	0,250	0,512
N ₂ O ₅	0,116	0,145	0,054	0,118	0,002
CaO	0,240	0,095	2,664	0,134	0,280
MgO	0,048	0,061	0,005	0,047	—
Na ₂ O	0,059	0,151	0,278	0,340	0,211
K ₂ O	0,069	0,081	0,044	0,281	0,246
	0,963	0,716	6,261	1,554	1,598

Miliequivalentes/100 g.

	I	IIa	IIb	IIIa	IIIb
Ácidos					
CO ₂	0,90	0,30	1,00	0,30	0,10
SiO ₂	0,60	1,00	2,80	1,10	0,70
Cl ₂	0,30	0,90	0,70	4,20	4,20
SO ₃	4,10	0,70	36,86	3,10	6,40
N ₂ O ₅	1,00	1,30	0,50	1,00	0,01
Bases					
CaO	4,30	1,50	47,50	2,40	5,00
MgO	1,20	1,50	0,10	1,10	—
Na ₂ O	0,90	1,70	4,20	5,30	3,30
K ₂ O	0,70	0,20	0,40	2,40	2,40

De la comparación de los análisis resalta especialmente el aumento extraordinario de sales solubles de la muestra II de la zona interna a la externa, cuyo contenido se multiplica por diez. El contenido notablemente bajo de sulfatos del interior crece extraordinariamente en superficie, lo que explica la presencia de la costra. El

calcio tiene un comportamiento paralelo. Los óxidos que dan lugar a las sales más solubles sufren una disminución o al menos no aumentan en superficie. Así el magnesio llega a desaparecer y los nitratos pasan de ser el anión más abundante en la muestra II al de contenido menor en la IIB. De todo esto parece deducirse que la alteración se debe a un lavado muy intenso.

Serie 4. Universidad de Valladolid. Palacio de Santa Cruz

Está edificado de piedra de Campaspero o Montemayor. El color gris de la piedra en cantera apenas varía con el tiempo. Hay dos tipos de alteración. Formación de costras internas, duras y compactas, que al principio siguen con gran exactitud los detalles de la labra. Caída la primera costra, la segunda, generalmente ya empezada a formar, es mucho más irregular. También existen costras externas, muy oscuras, fuertemente adheridas, compuestas en su mayoría de hollín y carbonato cálcico. Hay sillares que se descomponen totalmente, convirtiéndose en una masa arenosa sin coherencia, blanca.

Aparte de esto, existen zonas alteradas por la helada, con las esquirlas de cantos agudos típicas.

Se tomaron muestras de distintas zonas, así como de las dos canteras que pudieron intervenir en su construcción.

I. Material de la cantera de Montemayor. Junto con la siguiente son las dos más utilizadas en la región. Es de tonos claros, blanco grisáceo, de porosidad 18 %, con poros grandes, recubiertos en sus paredes de óxido de hierro, y poros finos, en forma de canales. Tiene restos fósiles semejantes a los de las siguientes. Al microscopio no se ve más que con el ojo desnudo. Cristales muy pequeños de carbonato cálcico forman la piedra, a excepción de algunos poros parcialmente cementados con cristales mayores.

II. Material de la cantera de Campaspero. Es una caliza gris, compacta y homogénea, de porosidad 11%, con poros pequeños, en forma de canales muy largos y finos. Existen también orificios grandes correspondientes a fósiles. A veces, existen también éstos, límneas, pero son muy escasos.

En lámina delgada aparece como una masa compacta, con poros numerosos e irregulares. Hay escasos cristales de cuarzo, pequeños.

La masa compacta está surcada de vetas más claras, de cristales de carbonato cálcico limpios y bien desarrollados.

III. Fragmento de una piedra bien conservada. El aspecto es idéntico al material de cantera. También la observación en lámina delgada deja ver lo mismo. Los cristales de carbonato son aquí mayores. Los poros son más escasos, y parece que se han cementado con cristales bien formados de carbonato cálcico, estando casi macizos.

IV. Fragmento de una zona muy alterada, perteneciente a la fachada. La piedra se desprende en trozos grandes, formando costras en algunos casos muy resistentes. Los huecos entre costras están llenos de polvo cristalino en las zonas protegidas de la lluvia, limpias en las zonas lavadas. En general, las costras no siguen aquí una dirección paralela a la superficie.

V. Procede de la decoración de la fachada. Es una bola de unos diez centímetros de diámetro. Tiene una serie de costras superpuestas. La superior, muy homogénea, de color gris, muy resistente, cubre toda la superficie. Tiene unos tres milímetros de espesor. Está cortada por grietas, que no profundizan más allá de la costra superior, están cementadas por costras externas, en forma de costurones finos.

Bajo esta capa superior hay dos o tres más, según las zonas, más irregulares, menos resistentes, blancas, también cortadas por grietas perpendiculares.

Al microscopio se ve la piedra inalterada, con bastante abundancia de cuarzo, partida bruscamente por las grietas que separan las costras (fig. 8).

Las grietas perpendiculares que parten las costras producen la impresión de que la capa superior hubiese encogido.

Es posible que lo que ocurra en realidad sea que la zona interna haya experimentado un aumento de volumen.

Las costras externas que forman costurones sobre la superficie aparecen homogéneas con el resto de la piedra.

VI. Trozo de un sillar alterado. La piedra, de tonos más claros que lo normal, aparece saltada por numerosas grietas, que siguen una dirección paralela a la superficie. La piedra ha perdido consistencia, convirtiéndose en arena en algunos puntos.

VII. Procede de un sillar muy alterado, situado en el segundo piso del claustro. La colocación del sillar es tal, que toda el agua

de lluvia que se recoje en el tejado pasa sobre él. La piedra ha quedado reducida a un agregado arenoso sin coherencia, que se desmenuza con facilidad.

Al microscopio aparece como un conjunto de cristales de carbonato irregulares, aislados entre si, dejando amplias lagunas vacías. En conjunto se puede decir que ha perdido totalmente su estructura primitiva (fig. 9).

VIII y IX. Pertenecen a piedra que ha conservado su dureza, pero que se encuentra recubierta de costras oscuras formadas de hollín, carbonato cálcico y sulfato.

Se ha tomado como muestra la costra externa, firmemente adherida a la superficie, y de un grosor muy variable.

Microscópicamente aparece como un agregado de residuos carbonosos y cristales de carbonato cálcico (fig. 10).

Se hizo análisis total de dos muestras que presentan dos tipos de alteración radicalmente distintos, la IV y la VII. Los resultados los damos a continuación.

	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
IV	41,81	4,27	0,61	0,51	52,29	0,95
VII	46,62	0,79	0,55	0,25	31,47	20,53

La roca que tiene un contenido mayor en carbonato magnésico es la que presenta la conversión en arena intensa. Esto queda entonces aclarado por la mayor solubilidad del carbonato magnésico frente al cálcico. La roca se disuelve en este caso, mientras que en los otros, con una erosión distinta, lo que existe es una acción de las sales solubles.

SALES SOLUBLES

Porcentajes

	I	II	III	IV	V
CO ₂	0,026	0,022	0,017	0,015	0,013
SiO ₂	0,004	0,041	0,048	0,047	0,029
Cl	0,004	0,001	—	0,067	0,004
SO ₃	—	—	—	1,389	0,347
N ₂ O ₅	0,002	—	0,001	0,018	0,003
CaO	0,014	0,068	0,050	0,944	0,299
MgO	0,007	ind.	0,018	0,096	0,021
Na ₂ O	0,011	0,016	0,013	0,062	0,006
K ₂ O	0,024	0,006	0,018	0,030	—
	<hr/> 0,113	<hr/> 0,154	<hr/> 0,165	<hr/> 2,668	<hr/> 0,722

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	III	IV	V
Ácidos					
CO ₂	0,59	0,49	0,38	0,32	0,29
SiO ₂	0,41	0,68	0,80	0,78	0,48
Cl ₂	0,05	0,01	—	0,94	0,05
SO ₃	—	—	—	17,36	4,33
N ₂ O ₅	0,02	—	—	0,16	0,02
Bases					
CaO	0,24	1,21	0,89	16,83	5,34
MgO	0,17	—	0,44	2,38	0,52
Na ₂ O	0,26	0,24	0,20	0,96	0,09
K ₂ O	0,25	0,06	0,19	0,31	—

Porcentajes

	VI	VII	VIII	IX
CO ₂	0,017	0,030	0,004	—
SiO ₂	0,037	0,046	0,015	0,026
Cl	0,550	0,002	0,226	0,275
SO ₃	0,335	—	1,150	5,087
N ₂ O ₅	0,023	0,005	0,046	0,172
CaO	0,660	0,042	0,786	3,094
MgO	0,017	0,021	0,033	—
Na ₂ O	0,071	0,018	0,209	0,402
K ₂ O	0,049	0,002	0,105	0,120
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1,759	0,166	2,574	9,176

Miliequivalentes/100 g.

	VI	VII	VIII	IX
Ácidos				
CO ₂	0,38	0,68	0,09	—
SiO ₂	0,61	0,76	0,25	0,43
Cl ₂	7,74	0,03	3,18	3,87
SO ₃	4,18	—	14,36	63,54
N ₂ O ₅	0,21	0,04	0,42	1,59
Bases				
CaO	11,76	0,74	14,01	55,10
MgO	0,44	0,52	0,81	—
Na ₂ O	1,12	0,28	3,26	6,27
K ₂ O	0,52	0,02	1,11	1,27

De los análisis de sales solubles se deduce que el material de las dos canteras es muy semejante.

Destaca el aumento extraordinario de los sulfatos en las zonas de costras, tanto externas como internas, en su mayoría como sulfato cálcico, aunque también aumentan sodio y potasio. El aumento grande de nitratos en la muestra IX se debe posiblemente a la

cantidad grande de restos orgánicos que existen en ella. Es notable que la solución de las sales solubles de esta costra crecida sobre caliza tenga reacción ácida al rojo de metilo y esté libre de carbonatos. Hace pensar en una independencia grande entre las costras externas y el sustrato que las mantiene. También en la VIII es muy escaso el contenido en carbonatos. Los restantes valores de sílice y carbonato permanecen siempre dentro de los límites normales. Los cloruros también tienen un crecimiento significativo, en las muestras con costras internas tienen un valor menor que en los otros tipos de alteración.

Los análisis del material de cantera y del bien conservado son casi idénticos, solamente hay una diferencia en el óxido de magnesio.

La muestra VII, con diferencia la más alterada de todas, tiene también un contenido en sales solubles muy semejante al material fresco. Se puede explicar por la posición de la muestra, sometida a un lavado muy intenso por el agua de lluvia, y a la distinta composición, ya que es mucho más rica en magnesio que las demás.

Serie 5. Catedral de Tarragona

Está edificada de una caliza de la región, cercana a Medol, de la que también están hechas las murallas y muchos otros edificios de la ciudad.

La alteración es muy desigual. No se presenta formación de costras intensa. Los sillares se llenan de orificios y surcos profundos, que siguen la dirección del lecho. En algunos casos es muy profunda, llegando a la desaparición total del sillar (fig. 11).

En muchos casos las zonas límites, en contacto con el mortero de untón, sobresalen sin alterar, quedando el sillar ahondado en el centro, y con los bordes formando una caja.

Se tomaron cuatro muestras, cuya descripción se da a continuación.

I y II. Proceden de la cantera de Medol y de otra inmediata, actualmente en explotación, que se utiliza en las reparaciones que se están llevando a cabo en la Catedral.

Es una caliza de color ocre claro, de porosidad 15 % formada por restos orgánicos cementados. A simple vista se ven conchas y caracoles grandes.

Al microscopio aparece como un agregado de restos orgánicos, unos triturados y otros enteros (limneas, planorbis, equinodermos), cementados por una masa gris clara de cristales pequeños de carbonato cálcico. Los restos orgánicos aparecen con frecuencia llenos de óxido de hierro, posiblemente impregnando zonas arcillosas. Otras veces están macizados por carbonato cálcico en cristales limpios y bien formados. Dejan entre sí espacios muy irregulares que pueden formar poros rodeados de cristales grandes de carbonato o estar totalmente llenos.

Hay poco cuarzo, cristales angulosos de aristas rectas, pequeños.

La intensidad de la cementación por la masa gris de carbonato cálcico varía de una cantera a otra; en Medol es mucho menor, la mayoría de los cristales del cemento de unión son grandes y aún en las zonas del cemento gris éste es de grano más grueso e irregular.

III. Procede de un sillar del claustro de la Catedral muy bien conservado, duro, de color ocre oscuro. La superficie estuvo posiblemente encalada y presenta síntomas de alteración.

Al microscopio parece idéntico al material de cantera actual, pero el hierro se presenta en zonas concretas muy oscuras mientras el resto de la roca ha perdido color presentando un tono blanco sucio. La muestra IIIa pertenece a la zona interior y la IIIb a la externa, que posiblemente estuvo encalada.

IV. Piedra muy próxima a la anterior, alterada. La superficie, manchada por el polvo, presenta orificios de hasta medio centímetro de profundidad. La masa de la piedra ha perdido color y resistencia. De la superficie primitiva no queda más que algún pequeño resto, que parece mostrar como el anterior señales de cal. En los orificios quedan los restos orgánicos sobresaliendo del resto.

Comparando en lámina delgada la zona interna y la externa se nota una disminución grande en la última de hierro, quedando limitado a zonas pequeñas y concretas, en las que aparece con gran intensidad (fig. 12).

La estructura general es más semejante a Medol que a la otra cantera. Los poros son más abundantes en la zona externa, y parecen haberse formado por desaparición de cristales grandes de carbonato. El cemento de unión fino permanece idéntico.

SALES SOLUBLES

Porcentajes

	I	II	IIIa	IIIb	IV
CO ₂	0,030	0,017	0,028	0,028	0,041
SiO ₂	0,030	0,031	0,016	0,044	0,025
Cl	0,002	0,014	0,003	0,007	0,040
SO ₃	0,006	0,030	0,040	0,183	0,040
N ₂ O ₅	0,012	—	0,003	—	ind.
CaO	0,078	0,036	0,056	0,154	0,094
MgO	—	—	0,030	—	—
Na ₂ O	0,032	0,022	0,005	0,014	0,056
K ₂ O	—	0,009	—	0,006	0,018
	0,190	0,159	0,181	0,436	0,314

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	IIIa	IIIb	IV
Ácidos					
CO ₂	0,68	0,38	0,63	0,63	0,93
SiO ₂	0,49	0,51	0,26	0,73	0,41
Cl ₂	0,03	0,19	0,04	0,09	0,56
SO ₃	0,07	0,37	0,49	2,29	0,49
N ₂ O ₅	0,11	—	0,03	—	—
Bases					
CaO	1,39	0,64	1,00	2,64	1,67
MgO	—	—	0,76	—	—
Na ₂ O	0,17	0,34	0,07	0,21	0,87
K ₂ O	—	0,09	—	0,06	0,19

Las dos muestras de cantera son semejantes, las únicas diferencias importantes están en el contenido en sulfatos y calcio. En las muestras III hay una diferencia notable entre la zona interna, bien conservada, y la superficial, encalada y con síntomas de alteración. Hay un aumento de sulfato cálcico grande en la zona externa y en general de todas las sales solubles. La única que es más abundante en el interior que en la superficie es el magnesio, debido a que en la zona superficial el lavado es más intenso y más fácil, y por su gran facilidad de emigración desaparece.

La muestra alterada ocupa una posición intermedia entre las dos zonas de la III, con más contenido en sodio, potasio, cloruros y carbonatos que la II. Sulfatos, calcio y sílice, relativamente elevados, son superiores a los del interior, bien conservado, e inferiores a las de la zona externa, con síntomas de alteración. El contenido en cloruros no es nunca muy elevado, a pesar de la proximidad al mar, que había de influir notablemente si las sales tuvieran un origen externo.

Serie 6. Albarracín

De las dos rocas que se emplean como materiales de construcción en Albarracín, rodado y caliza, el primero se utiliza principalmente para pavimentos y edificios pequeños.

Se altera con facilidad, desprendiéndose capas paralelas al lecho. Prácticamente todos los edificios están contruidos de la caliza sobre la que está edificada la población. Es una caliza compacta y dura. De ella está edificada la Catedral y las casas próximas. Se tomaron las siguientes muestras:

I. Muestra de la cantera sobre la que está edificado Albarracín. Es una caliza gris, compacta, maciza, porosidad 3 %, de fractura concoidea, muy dura. Microscópicamente se presenta como una masa gris, homogénea, con restos orgánicos, foraminíferos, en los que el carbonato cálcico está cristalizado radialmente, no muy frecuentes. Está surcada por vetas muy finas de carbonato transparente bien cristalizado, y existen poros grandes llenos de cristales de tamaño menor y bien formados, que presentan en algunos casos

maclas polisintéticas. Hay acumulaciones de óxido de hierro irregulares, a veces como impregnaciones de los restos orgánicos.

II. Procede de una zona muy alterada de la Catedral, en el zócalo. La alteración de ésta y de los demás edificios cercanos consiste en el desprendimiento de costras duras, de forma de esquirlas, que siguen en general la superficie. Hay numerosas costras superpuestas, alternando con capas blancas de sales. Las zonas de piedra están bien conservadas y delimitadas separándose unas de otras por las capas blancas con una gran facilidad. Son de tamaños muy diferentes, algunas muy finas, de cerca de un milímetro de espesor, y otras de más de un centímetro.

La muestra se compone de estas costras, de distintos tipos, desde los más finos hasta otros de más de un centímetro de espesor. Microscópicamente las zonas de piedra bien conservada aparecen cortadas por capas de sales, según el análisis químico formadas de yeso (fig. 13). Estas capas parece que siguen las vetas de carbonato cálcico transparente. Este ha desaparecido, al menos en parte, también de los poros con cristales grandes y bien formados. Los antiguos cristales que cubrían toda la superficie, han sido sustituidos por una masa cristalina, de cristales pequeños de sulfato cálcico, quedando los cristales de carbonato, rotos, sólo en los bordes.

III. Procede de una casa próxima a la Catedral. Es un trozo de un sillar erosionado, pero en el que no aparece la formación de costras, sino la superficie presenta formas arriñonadas, nódulos que se desprenden con facilidad. En lámina delgada es idéntica al material de cantera, únicamente se presenta en la superficie límite y grietas, el polvo blanco formado por sales solubles.

IV. Una piedra bien conservada, de un sillar inmediato al anterior. Se conserva bien, solamente la superficie presenta unas señales pequeñas de erosión.

En lámina delgada es idéntico al material fresco, con gran cantidad de poros rodeados de cristales bien formados de carbonato cálcico, pero sin vetas claras.

Conserva toda su dureza y la fractura concoidea del material de cantera.

De todas las muestras se hizo análisis de sales solubles, con los resultados que se dan a continuación.

S A L E S S O L U B L E S

Porcentajes

	I	II	III	IV
CO ₂	0,031	0,004	0,013	0,015
SiO ₂	0,040	0,049	0,042	0,023
Cl	0,008	0,162	0,274	0,242
SO ₃	0,037	4,981	1,020	0,250
N ₂ O ₅	0,002	0,181	0,430	0,187
CaO	0,077	3,160	0,944	0,329
MgO	—	—	—	—
Na ₂ O	0,016	0,258	0,184	0,134
K ₂ O	0,018	0,112	0,204	0,075
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,299	8,817	3,111	1,255

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	III	IV
Ácidos				
CO ₂	0,70	0,09	0,29	0,34
SiO ₂	0,66	0,81	0,69	0,38
Cl ₂	0,12	2,28	3,85	3,40
SO ₃	0,46	61,10	12,73	3,12
N ₂ O ₅	0,18	1,67	3,97	1,72
Bases				
CaO	1,35	56,46	16,83	5,88
MgO	—	—	—	—
Na ₂ O	0,24	4,02	2,87	2,09
K ₂ O	0,19	1,18	2,16	0,79

Hay un aumento grande de todos los óxidos a excepción de carbonatos, sílice y magnesio.

Los carbonatos disminuyen de una manera apreciable, y esta disminución es paralela al aumento de sulfatos y calcio. Así la muestra II, que tiene el mayor contenido en calcio, contiene carbonatos en cantidad extraordinariamente pequeña. Al disminuir calcio en las III y IV, el contenido de carbonatos aumenta, aunque sin llegar más que hasta la mitad del contenido de la muestra de cantera. El contenido en sílice no guarda ninguna relación con las variaciones de los demás óxidos, ni con el perfil. El óxido de magnesio no aparece en ninguna de las muestras con valor apreciable.

La muestra II, correspondiente a la zona de costras, es la que tiene un mayor contenido en sales solubles, y el yeso llega a alcanzar el 90 % del total de ellas. Después siguen en importancia cloruros, nitratos y sodio con el 6,3 %.

En la III, con alteración también notable, pero sin formación de costras, el yeso llega al 63 % del total, mientras cloruros, nitratos y sodio alcanzan el 28 %.

En la IV, bien conservada, sulfatos y calcio pierden importancia ante los demás óxidos, no llegando al 50 %.

De la comparación entre la III y la IV, inmediatas y con distinto estado de alteración, se deduce que la mayor diferencia está en el contenido de sulfatos, calcio, nitratos y potasio, teniendo los demás óxidos valores muy semejantes.

Solamente el anhídrido silícico experimenta un aumento significativo en la roca erosionada.

Entre las dos muestras erosionadas II y III, con distinto tipo de alteración destaca un aumento de sulfatos, calcio y sodio para la roca con costras. Junto a esto existe una menor cantidad de cloruros, nitratos y potasio.

Serie 7. Catedral de León

Está edificada de una caliza que procede de Boñar, a sesenta km. de León. Es de color ocre claro, con un contenido en arcilla elevado. Se presentan dos tipos de alteración; formación de costras, muy duras y finas, que se levantan como ampollas en las piedras de grano fino, como esculturas (fig. 14), y la más frecuente, conversión en arena de zonas extensas, que abarcan varios sillares.

Este segundo proceso es muy rápido e intenso, presentándose de una manera apreciable en piedras puestas el siglo pasado.

Se tomaron tres muestras, cuya descripción se da a continuación:

I. Material de cantera, de Boñar, que se emplea en la restauración actual. Tiene un color gris, que en zonas concretas pasa al ocre, debido sin duda al óxido de hierro. De porosidad relativamente elevada, 18 %, es dura, tiene un contenido en arcilla y hierro que varía bastante de unas zonas a otras. Microscópicamente está formada de cristales de carbonato, bien formados y muy transparentes cementados entre sí por carbonato o por arcilla.

Esta existe con frecuencia en los bordes de contacto entre dos cristales, pocas veces en formas de inclusiones dentro de éstos. Los poros son muy irregulares, tanto en su forma como en su distribución, y siguen muchas veces intersticios entre cristales.

II. Muestra formada por la piedra colocada en el siglo pasado en la Catedral. En su aspecto es muy semejante al material de cantera. El color gris ha pasado a ocre, las zonas con impregnaciones de óxido de hierro están oscurecidas. Fuera de la capa arenosa externa, está bien conservada, mantiene una resistencia idéntica al material fresco de cantera.

III. Piedra primitiva de la Catedral (fig. 15), de la misma procedencia que las anteriores. Es más oscura, totalmente de color ocre, ha desaparecido del todo el color gris. Ha perdido consistencia, desmenuzándose con facilidad entre los dedos, que tizna de arcilla. El residuo insoluble en ácido de esta muestra es muy superior al de las anteriores, quedando una masa arcillosa, de color oscuro, muy abundante. Presenta costras muy irregulares en su superficie, de algunos milímetros de espesor, sin capas arenosas intermedias. Contiene cristales grandes de carbonato cálcico, bien formados y claros, recubriendo el interior de los orificios. Esto la diferencia de las anteriores, y nos lleva a pensar que es distinta. Microscópicamente es de grano menor, las zonas de arcilla entre cristales son más frecuentes, y tienen el color oscuro del óxido de hierro.

S A L E S S O L U B L E S

P o r c e n t a j e s

	I	II	III
CO ₂	0,022	0,004	0,013
SiO ₂	0,045	0,059	0,030
Cl	0,016	0,012	0,028
SO ₃	—	0,425	0,135
N ₂ O ₅	0,003	0,001	0,010
CaO	0,040	0,250	0,058
MgO	0,030	0,062	—
Na ₂ O	0,024	0,020	0,080
K ₂ O	0,014	0,028	0,077
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,194	0,861	0,421

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	III
Ácidos			
CO ₂	0,49	0,09	0,29
SiO ₂	0,74	0,98	0,49
Cl ₂	0,22	0,16	0,39
SO ₃	—	5,30	1,68
N ₂ O ₅	0,02	0,01	0,09
Bases			
CaO	0,71	4,45	1,03
MgO	0,74	1,53	—
Na ₂ O	0,37	0,31	1,24
K ₂ O	0,14	0,28	0,77

Llama la atención el que la muestra III, correspondiente a una roca más vieja y con señales de una alteración más intensa, tenga un contenido en sales solubles menor que una posterior y mejor

conservada, como es la II. La única explicación posible es suponer un lavado de más duración, o tener en cuenta el hecho de que la muestra III sea distinta de las demás ya de origen.

Destaca en las dos muestras el contenido relativamente alto de sulfatos, que pasa de cantidades inapreciables en la muestra I a ser el ión más abundante.

Semejante es el cambio para el calcio, aunque no sea tan marcado.

El magnesio aumenta el doble para la muestra II, para desaparecer totalmente en la III. La facilidad con que éste pasa a estados solubles y desaparece se deduce de casi todas las muestras. Aquí el contenido primitivo aumenta en la muestra que lleva un siglo a la intemperie, pero en la más vieja, que ha sufrido durante más tiempo los efectos atmosféricos ha desaparecido ya totalmente.

Los carbonatos disminuyen proporcionalmente al aumento experimentado por sulfatos y calcio.

El contenido en cloruros y nitratos es siempre muy escaso, incluso inferior al de la muestra de cantera en la muestra I.

Serie 8. Ministerio de Educación Nacional

La fachada está recubierta de una caliza de color claro que se oscurece rápidamente. A pesar del poco tiempo que lleva construida, la alteración había hecho progresos tan grandes que hubo necesidad de cambiar la piedra casi totalmente.

No se pudo conseguir material de cantera, solamente muestras de la fachada en diversos estados de alteración.

Esta consiste fundamentalmente en la conversión en arena, aparte del oscurecimiento notable de las zonas externas debido al depósito de polvo y carbón. La formación de costras se presenta como excepción en zonas aisladas que ocupan una superficie muy pequeña.

Es una caliza formada por foraminíferos, cementados por carbonato cálcico, dejando poros abundantes e irregulares. De porosidad grande (31 %), los poros aparecen en la zona externa llenos de cristales muy pequeños de sales solubles, yeso principalmente.

Se hizo análisis de sales solubles en la zona interna (I) y externa (II), con los siguientes resultados:

SALES SOLUBLES

Porcentajes			Miliequivalentes/100 g.		
	I	II	Ácidos	I	II
CO ₂	0,039	0,015	CO ₂	0,88	0,34
SiO ₂	0,057	0,33	SiO ₂	0,94	0,54
Cl	0,25	0,039	Cl ₂	0,35	0,54
SO ₃	0,062	4,980	SO ₃	0,78	62,20
N ₂ O ₅	0,002	0,005	N ₂ O ₅	0,02	0,04
CaO	0,084	3,473	Bases		
MgO	0,023	0,022	CaO	1,50	61,92
Na ₂ O	0,048	0,032	MgO	0,57	0,54
K ₂ O	—	—	Na ₂ O	0,74	0,49
			K ₂ O	—	—
	<hr/>	<hr/>			
	0,340	8,599			

El contenido en sales solubles aumenta veinticinco veces de la zona interna a la externa.

El aumento lo experimentan únicamente sulfatos y calcio, lo que hace este aumento más importante. La suma de los dos alcanza el 98 % de las sales solubles en la zona externa, frente a un 41 % solamente en la interna.

Junto a este aumento extraordinario hay una disminución de todas las demás sales solubles, a excepción de nitratos y cloruros. La pérdida más notable la experimentan los carbonatos, el magnesio permanece constante y potasio falta de las dos.

Serie 9. Lérida (Caliza)

Se trata de una caliza blanca, compacta y resistente, utilizada como material de construcción en la actualidad en numerosos edificios, entre otros la Universidad Laboral de Tarragona.

Se tomaron estas muestras porque es una caliza que en poco tiempo se oscurece notablemente, a pesar de lo cual se conserva bien, si exceptuamos una fina capa superficial que presenta síntomas de alteración.

Se tomaron dos muestras, cuya descripción se da a continuación.

I. *Muestra de cantera.* Es una caliza blanca, relativamente porosa (19 %), que se labra con facilidad.

Microscópicamente está compuesta de restos orgánicos muy alterados, cementados por una masa de cristales grandes, bien formados, de carbonato cálcico. En los espacios grandes, la zona central está ocupada por cristales mayores, que en los bordes se hacen más pequeños. Los poros, grandes e irregulares, están rodeados de cristales de carbonato.

II. Procede de un edificio que lleva unos seis años construido. La piedra está bien conservada, a no ser la superficie, oscurecida, y que ha perdido parcialmente su forma lisa. Microscópicamente es idéntica.

S A L E S S O L U B L E S

	Porcentajes		Ácidos	Miliequivalentes/100 g.	
	I	II		I	II
CO ₂	0,035	0,017	CO ₂	0,79	0,38
SiO ₂	0,051	0,042	SiO ₂	0,84	0,69
Cl	0,033	0,019	Cl ₂	0,36	0,26
SO ₃	0,022	0,420	SO ₃	0,27	5,24
N ₂ O ₅	0,011	0,001	N ₂ O ₅	0,10	0,01
CaO	0,061	0,074	Bases		
MgO	0,038	0,028	CaO	1,10	1,31
Na ₂ O	0,040	0,202	MgO	0,94	0,69
K ₂ O	0,028	0,175	Na ₂ O	0,62	3,17
			K ₂ O	0,28	1,75
	<hr/>	<hr/>			
	0,319	0,978			

Hay disminución de todos los aniones, a excepción del sulfato, que aumenta muchísimo, pasando del 8 % del total de miliequivalentes ácidos en la muestra I, al 79 % en la II. La pérdida de carbonatos que acompaña siempre al aumento en sulfatos y calcio, y que aquí es una reducción a la mitad, parece indicar, dado el pe-

queño aumento experimentado por calcio, que está ligada más que a éste a la variación de sulfatos. En los alcalinos, en vez de la acostumbrada disminución en la superficie, es de notar su fuerte aumento. Posiblemente este es el primer estadio de la acumulación de sales en la superficie, dado el poco tiempo que la muestra lleva colocada en el edificio. Después, el contenido en sodio y potasio disminuirá, dando lugar al fuerte incremento que aparece en otras muestras de calcio sobre los alcalinos.

Serie 10. Coliseo de Nimes

Se incluye esta muestra porque es un buen ejemplo de costra externa. Es una caliza de tono claro, con un contenido en arcilla bastante alto. Se cubre de una costra externa fina, dura, fuertemente adherida, de color negro intenso. En las grietas de la piedra, muy frecuentes en la zona externa, se acumulan las sales solubles.

Microscópicamente es una caliza orgánica, los restos fósiles rellenos de carbonato cálcico claro, y difíciles de caracterizar. Parece haber globigerinas y fragmentos de equinodermos. En las preparaciones correspondientes a la zona de costras aparecen una serie de bandas paralelas distintas (fig. 16).

La primera, todavía dentro de la piedra, aparece decolorada con respecto a las zonas internas de ésta, y de un cuarto a medio milímetro de espesor. Existe otra inmediata ya externa, oscura y fina, que sigue fielmente la superficie límite de los cristales que forman la última capa de la piedra, y es por lo tanto irregular. La capa siguiente, muy regular a lo largo de toda la superficie, de una anchura de un cuarto de milímetro, es de color ocre claro, con manchas negras, pequeñas y frecuentes de carbón. Con luz polarizada se resuelve en un conjunto de cristales muy pequeños, junto con sustancias amorfas. Está compuesta de carbonato cálcico, arcilla y cristales de cuarzo, estos dos últimos depositados posiblemente del aire. Dada la composición química de las sales solubles de la costra es segura la presencia de yeso o anhidrita, aunque no se puede demostrar microscópicamente. Capas como ésta se presentan después una sobre otra, alternando más claras con más oscuras. Hay grietas que siguen direcciones paralelas a la superficie externa de la piedra. En la figura, a la izquierda piedra, a la derecha costra.

S A L E S S O L U B L E S

	Porcentajes		Miliequivalentes/100 g.	
	I	II	Ácidos	II
CO ₂	0,030	ind.	CO ₂	0,68
SiO ₂	0,022	0,061	SiO ₂	0,36
Cl	0,162	0,211	Cl ₂	2,28
SO ₃	0,022	4,830	SO ₃	0,27
N ₂ O ₅	0,500	0,234	N ₂ O ₅	4,62
CaO	0,186	3,095	Bases	
MgO	—	0,009	CaO	3,32
Na ₂ O	0,280	0,392	MgO	—
K ₂ O	0,113	0,217	Na ₂ O	4,46
			K ₂ O	1,20
	<hr/>	<hr/>		
	1,315	8,838		

Destaca en primer lugar la diferencia grande de sulfatos desde el interior a la superficie, pasando de ser el ión más escaso al más abundante. En la muestra I, sulfato es solamente el 1,7 % del total de sales solubles, mientras que en la II llega al 50 %. Un comportamiento semejante sigue el óxido de calcio entre las bases.

Dadas las cantidades de los otros ácidos y bases que existen, es evidente que en la muestra II una gran parte del sulfato está en forma de yeso o anhídrita.

Únicamente dos óxidos disminuyen de la muestra I a la II, carbónico y nítrico. Los carbonatos desaparecen prácticamente, y el extracto acuoso de la muestra II llega a ser casi neutro. Nitratos, el anión más abundante en la I disminuye notablemente en la II, tanto en valor relativo como absoluto. Todos los demás óxidos aumentan en valor absoluto, aunque disminuyen en relativo. El aumento más notable es el de la sílice, que llega a ser mayor que los valores normales.

La composición de las sales en las dos muestras es totalmente distinta. En la I, interior, destacan los cloruros y nitratos de sodio y calcio, seguidos de potasio. En la II, por el contrario, domina el sulfato cálcico y en cantidades muy inferiores aparecen los cloruros y nitratos de sodio y potasio.

Serie 11. Calatorao

Es un caso de erosión en la naturaleza que ha llegado a un estado avanzado.

I. La caliza negra típica de Calatorao, que se conoce como "mármol de Calatorao", se presenta en dos formas totalmente distintas. En primer lugar la caliza dura, compacta y homogénea que se utiliza como material de construcción. Es muy rica en hidrocarburos, que le dan su color oscuro, y al romperse da fuerte olor a sulfhídrico. Tiene porosidad muy pequeña, 3 %. Está surcada de vetas blancas, escasas y finas.

Al microscopio aparece formada de restos orgánicos muy alterados y por tanto difíciles de reconocer. Se han transformado en una masa de cristales de carbonato, de tamaño pequeño. Existen algunos alargados, finos, que muestran extinción simultánea en toda su longitud. Las vetas blancas aparecen formadas por cristales muy limpios, mayores que el resto. Hay cristales de cuarzo muy abundantes, pequeños y angulosos, e impregnaciones de hierro muy abundantes.

II. En las zonas en que se presenta alterada, las características son muy diferentes. El color ha pasado a gris algo rojizo, se ha abierto en lajas, que recuerdan las fracturas de la pizarra y que se separan con facilidad. En los espacios entre las capas de piedra hay acumulación de sales. Esto también ocurre en zonas superficiales, donde aparecen costras externas duras, resistentes, bien adheridas, de tonos claros, en general perpendiculares a la dirección del lecho de la piedra. Al microscopio aparece idéntica al anterior, pero surcada por las líneas de las grietas. La zona de costras externas aparece formada de cristales grandes de carbonato, de formas poliédricas, en unas zonas, y en otras, bien delimitadas, de arcilla y cuarzo, en cristales muy pequeños.

Tiene grietas muy abundantes, en general siguen las líneas de separación entre las zonas de carbonato y las de arcilla y cuarzo (fig. 17).

S A L E S S O L U B L E S

	Porcentajes		Ácidos	Miliequivalentes/100 g.	
	I	II		I	II
CO ₂	0,017	0,035	CO ₂	0,38	0,79
SiO ₂	0,029	0,039	SiO ₂	0,48	0,64
Cl	0,003	0,270	Cl ₂	0,04	3,80
SO ₃	0,012	0,375	SO ₃	0,14	5,72
N ₂ O ₅	0,003	0,037	N ₂ O ₅	0,03	0,34
CaO	0,047	0,311	Bases		
MgO	0,006	—	CaO	0,84	5,56
Na ₂ O	0,006	0,266	MgO	0,15	—
K ₂ O	0,005	0,080	Na ₂ O	0,09	4,15
			K ₂ O	0,05	0,80
	<hr/>	<hr/>			
	0,128	1,413			

De los resultados se deduce un aumento fuerte de todos los óxidos, a excepción del magnesio, que como hemos visto varias veces llega a desaparecer.

Las diferencias más significativas son las de sulfatos y cloruros entre los ácidos, y calcio y sodio entre las bases. La variación que experimentan carbonatos y sílice es demasiado pequeña para ser significativa; en el caso de la sílice puede obedecer a su mayor abundancia en la zona de costras, y en los dos casos a que por estar la estructura de la roca mucho más abierta pueden llegar a disolverse con más facilidad.

En los equivalentes, cloruros solo representa el 2 % en el primer caso, mientras en el segundo llega a 18 %, sulfato pasa de 6 % a 26 %, calcio experimenta un descenso, de 40 % a 25 % en valor relativo, aunque en valores absolutos sucede lo contrario.

Finalmente sodio, cambia desde 4 a 19 %. Los aumentos experimentados por nitratos y potasio, pequeños en valor absoluto, son todavía menores en valores relativos.

Como siempre ocurre, pasa a ser el anión más importante el sulfato, y el catión más abundante el calcio, en este caso seguidos de cerca por cloruros y sodio.

Serie 12. Catedral de Murcia

Está edificada de una arenisca caliza de Torre de Guil con un contenido en cuarzo no muy grande, con estratificación muy clara. La alteración se presenta con gran intensidad, el fenómeno más claro es la conversión en arena. Esto puede suceder en toda la masa del sillar, o lo que es más frecuente, en la superficie, quedando totalmente irreconocible, con formación de ahondamientos circulares de dos a cuatro centímetros de diámetro, recubiertos de una capa de arena suelta ligeramente ennegrecida, que contrasta con el resto de la piedra, muy blanca.

La descripción de las muestras se da a continuación.

I. Material fresco de la cantera de Torre de Guil. Está señalada en la hoja 933 del Mapa geológico de España como burdigaliense. Es una roca caliza con un gran contenido en cuarzo, de porosidad muy elevada (37 %), de color blanco sucio, de estratificación manifiesta. Microscópicamente aparece como una masa compuesta de granos de cuarzo separados entre sí, cementados por una masa de cristales muy irregulares de carbonato cálcico. Los cristales están formados por restos orgánicos con globigerinas como único fósil reconocible, porque en general están muy destrozados, y cristales bien formados, pequeños. Está surcada de poros muy abundantes, irregulares, recubiertos de cristales muy pequeños de carbonato.

El tamaño de los granos de cuarzo, de los cristales de carbonato y de los poros, varía mucho de una zona a otra de la cantera.

II. Esta muestra es un fragmento de un sillar de la base de la torre de la Catedral, tomado a diez o quince centímetros de la superficie. Aunque la zona externa está alterada, la zona profunda se conserva bien. Ha perdido un poco de consistencia, los granos de cuarzo se desprenden con facilidad. La porosidad es algo menor, 26 %. En lámina delgada es idéntica a la muestra I.

III. Procede del interior de la Catedral, de la Capilla de los Vélez. Ha perdido totalmente su coherencia, presentándose como un conglomerado arenoso, de color amarillento que se desmenuza con facilidad grande. Microscópicamente se aprecia que los cristales de carbonato del cemento están destrozados, con grietas que siguen las líneas de exfoliación mientras los restos orgánicos y el cuarzo no han experimentado cambio apreciable (fig. 18).

IV. Un pináculo de unos cincuenta centímetros de longitud, muy alterado, ha perdido totalmente la forma primitiva. Presenta ahondamientos semicirculares, profundos, de tres a cinco centímetros de diámetro, muy próximos entre sí (fig. 19). Están recubiertos de una capa de un milímetro de arena, de color gris, que se desprende con facilidad, dejando la piedra blanca debajo. La zona interna está bien conservada, conserva su dureza, y en lámina delgada es idéntica al material de cantera. Los poros están parcialmente llenos de polvo blanco. La zona superficial muestra en lámina delgada una estructura en general idéntica, pero la superficie ha experimentado un cambio notable. Se han desprendido trozos pequeños de la superficie, en toda la zona limite está llena de polvo cristalino, demasiado pequeño para caracterizarlo al microscopio. Todos los poros están llenos de una masa igual, probablemente es carbonato cálcico y sulfato sódico y cálcico. Se hizo extracción de sales solubles de la zona interna (IVa) a cinco centímetros de la superficie, de la zona superficial (IVb) a un centímetro de la superficie, y de la zona arenosa que recubre los orficios (IVc).

S A L E S S O L U B L E S

Porcentajes

	I	II	III	IVa	IVb	IVc
CO ₂	0,011	0,013	0,020	0,020	0,022	0,020
SiO ₂	0,017	0,041	0,048	0,044	0,062	0,056
Cl	0,013	0,267	0,400	0,358	0,340	0,525
SO ₃	—	—	0,197	0,040	0,040	0,990
N ₂ O ₅	0,003	0,187	0,312	0,235	0,122	0,140
CaO	0,004	0,183	0,356	0,207	0,218	0,938
MgO	—	0,009	0,013	0,029	0,029	0,022
Na ₂ O	—	0,126	0,445	0,307	0,299	0,598
K ₂ O	0,003	0,125	0,066	0,042	0,046	0,047
	<hr/> 0,091	<hr/> 0,951	<hr/> 1,857	<hr/> 1,282	<hr/> 1,778	<hr/> 3,336

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	III	IVa	IVb	IVc
Ácidos						
CO ₂	0,24	0,29	0,45	0,45	0,49	0,45
SiO ₂	0,28	0,68	0,79	0,73	1,03	0,93
Cl ₂	0,18	3,75	5,63	5,04	4,78	7,39
SO ₃	—	—	2,40	0,49	0,49	13,93
N ₂ O ₅	0,03	1,72	2,88	2,17	1,12	1,29
Bases						
CaO	0,80	3,27	6,34	3,70	3,88	16,72
MgO	—	0,22	0,32	0,71	0,71	0,54
Na ₂ O	—	2,09	6,95	4,79	4,67	9,34
K ₂ O	0,03	1,33	0,71	0,45	0,49	0,50

Hay un aumento grande de todas las sales solubles, desde la muestra de cantera a las distintas zonas alteradas. Para el carbonato es idéntico el aumento en todas las muestras, y semejante en el caso de sodio y potasio, salvo la II. Es interesante el comportamiento de la sílice soluble. De ordinario los valores no guardan ninguna relación con el perfil. Pero aquí hay un aumento notable, desde el material de cantera a las zonas alteradas, y en éstas con la proximidad a la superficie.

Experimenta la ganancia mayor el sulfato sódico, que parte de cero en cantera para llegar a ser el óxido más importante en las zonas alteradas. Esto hace suponer una entrada del exterior no muy fácil de explicar, o una facilidad para emigrar y acumularse en la superficie extraordinaria.

Destaca la homogeneidad del reparto de sulfatos en el interior de la muestra IV, en contraste con la gran concentración superficial y su ausencia en la muestra II a quince centímetros de la superficie.

El comportamiento de los nitratos es muy semejante al de los cloruros. Parten de contenidos altos en la zona interna, disminuyen en la zona inmediata a la superficie, y vuelven a crecer en ésta. La existencia de concentraciones tan altas de cloruros y nitratos hace pensar en la presencia de procesos biológicos.

El óxido de calcio sigue en sus variaciones las normas generales de distribución en el perfil, con aumento progresivo según nos acercamos a la superficie. El óxido de magnesio es, como ocurre con mucha frecuencia, más escaso en la zona superficial que en las interiores. Es difícil determinar qué óxidos están unidos entre sí para formar sales. Lo único que se puede decir con seguridad es que el carbónico y sílice están unidos a los alcalinos, porque si no, no serían solubles, y se puede suponer la existencia de yeso, sulfato sódico, y los cloruros y nitratos sódico y cálcico.

El comportamiento del sodio, nitratos y cloruros hace pensar en la existencia de una zona de lavado próxima a la superficie y otra de acumulación en ésta.

ANÁLISIS TOTALES

	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
I	40,12	7,90	0,74	0,31	51,31	0,63
III	41,74	6,97	0,85	0,10	51,27	ind.

Lo más notable es la desaparición del óxido de magnesio, que hemos visto es habitual.

También ha disminuido notablemente el óxido de hierro, las demás diferencias son demasiado pequeñas para que sean significativas.

Serie 13. Granada

La Catedral de Granada y un conjunto amplio de edificaciones de la ciudad están construidos de una caliza rica en cuarzo, de la zona de Baeza, de la Sierra Mágina. Según las canteras la piedra varía desde una caliza rica en cuarzo hasta una arenisca.

I. Se tomó como material fresco una de la cantera de Aznaitín, muy empleado en la actualidad. Es una caliza con un gran contenido en cuarzo, en forma de granos angulosos, cementados por cristales de carbonato cálcico, con gran abundancia de restos fósiles.

les, globigerinas y fragmentos de algas. De porosidad grande, 31 %, los poros son pequeños y muy irregulares. Hay inclusiones abundantes de óxido de hierro, sobre todo en los restos orgánicos.

II. Fragmento desprendido sólo de la Catedral de Granada. La alteración más frecuente es la formación de surcos en capas paralelas al lecho, cuando los sillares están colocados con éste horizontal, y profundos ahondamientos y orificios, cuando el lecho está colocado verticalmente. En muchas piedras, la superficie primitiva ha desaparecido totalmente. Las dos fotos corresponden a la Catedral (20) y a la Iglesia de S. Jerónimo (21). Pertenecen las dos a la zona situada a menos de tres metros del suelo, que es la zona alterada. En la foto de la Catedral, la piedra inferior ha sido cambiada. En los dos sitios, las piedras que están situadas donde la humedad del suelo no puede llegar presentan un buen estado de conservación, con excepción de los sitios en que hay humedad de otro origen, como bajadas de agua, etc.

Hay también formación de costras irregulares, que dividen la piedra en varias hojas superpuestas. La piedra se abre en lajas y se desprenden trozos grandes.

Microscópicamente parece idéntica al material de cantera, aunque de grano más grueso, salvo las grietas que siguen direcciones paralelas a la superficie en los sitios en que la piedra ha saltado en lajas (fig. 22). Las grietas están llenas en parte de cristales de sales solubles. Esto aparece más claro en el Seminario de Baeza, donde los poros parecen mucho más llenos que en la muestra de Granada (fig. 23). De Baeza no se dispuso de la cantidad suficiente para hacer extracto acuoso.

III. Puerta Elvira. La parte inferior de los muros muestra alteraciones muy profundas, irregulares, con zonas llenas de arena. La piedra ha perdido consistencia, rompiéndose con facilidad. Es algo distinta de las muestras anteriores, microscópicamente es una caliza con una estructura muy porosa, de toba, formada por pequeñas estalactitas de carbonato cálcico, rotas bruscamente por algunas partes. La zona externa está muy oscurecida, y ha perdido la forma primitiva, ofreciendo una superficie muy irregular.

S A L E S S O L U B L E S

Porcentajes

	I	II	III
CO ₂	0,028	0,024	0,060
SiO ₂	0,041	0,023	0,048
Cl	0,012	0,011	1,050
SO ₃	—	0,040	0,625
N ₂ O ₅	0,032	0,035	1,120
CaO	0,046	0,102	1,178
MgO	0,011	—	—
Na ₂ O	0,018	0,006	0,552
K ₂ O	0,009	0,007	0,491
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,197	0,248	5,124

Miliequivalentes/100 g.

	I	II	III
Ácidos			
CO ₂	0,63	0,54	1,36
SiO ₂	0,68	0,38	0,79
Cl ₂	0,16	0,15	14,78
SO ₃	—	0,49	7,80
N ₂ O ₅	0,29	0,32	10,36
Bases			
CaO	0,82	1,81	21,00
MgO	0,27	—	—
Na ₂ O	0,28	0,10	8,63
K ₂ O	0,09	0,07	5,22

Lo más notable es el aumento en sulfatos, que pasa desde indicios a ser uno de los componentes más importantes, junto con el calcio.

Al lado de esto los demás ácidos permanecen prácticamente constantes, a excepción de la sílice que disminuye casi a la mitad, posiblemente a causa del aumento de calcio.

Los alcalinos disminuyen, principalmente el sodio, y el magnesio desaparece, como hemos visto sucede casi siempre.

Las cantidades totales de sales solubles son de todas formas muy pequeñas, en esta muestra, para achacarles un efecto importante. Es posible que en otra muestra, tomada en la zona correspondiente a los surcos y orificios, fuesen más abundantes, como ocurre en la muestra II, tomada en la zona de erosión fuerte.

La poca importancia de las sales en la muestra II, a pesar de ser una zona que presenta costras, hace pensar en la posibilidad de la coexistencia de otros factores, probablemente heladas.

Serie 14. Poblet

El Monasterio de Poblet está edificado con una arenisca caliza de grano fino, de contenido en cuarzo variable, hasta llegar en algunos casos a una caliza con granos de cuarzo dispersos.

El tipo de alteración normal es la formación de costras finas, que siguen con gran precisión todos los detalles de la labra, desprendiéndose con facilidad.

Se tomaron dos muestras, cuya descripción se da a continuación.

I. Material de cantera, que se está utilizando en la actualidad en las reparaciones que se llevan a cabo, y que es muy parecido al material primitivo, sino es el mismo. Es una arenisca de grano muy fino, de color ocre claro que pasa a gris más o menos oscuro con el tiempo. Es muy poco porosa, 7 %.

Microscópicamente aparece como una masa de cristales de cuarzo y carbonato, grandes y bien formados éstos últimos, redondeados los primeros, cementados por cristales menores, dejando pocos poros irregulares y pequeños. Hay impregnaciones de óxido de hierro fuertes en zonas concretas y pequeñas.

II. Una costra convexa, dura, formada por tres capas superpuestas, en total de cerca de un centimetro de espesor.

Las capas se separan entre sí con facilidad, entre ellas existen zonas blancas muy intensas, principalmente en la interna. Las costras son muy homogéneas.

Microscópicamente es idéntica al material de cantera, pero las zonas de costras aparecen con grietas bruscas separadas por cristales de sales solubles. Los bordes de estas grietas coinciden perfectamente unos con otros. No parece que se haya disuelto nada, solamente se han apartado bruscamente los cristales, no rompiéndose, sino separándose por los bordes de los cristales grandes, con fracturas del cemento de carbonato cálcico de unión (fig. 24).

III. Eflorescencias blancas, que proceden de la zona de juntas entre las piedras. Es posible que no todos los materiales que las componen procedan de las piedras, sino que algunas sean del mortero. Por su posición no pueden haber sido lavadas por el agua de lluvia.

S A L E S S O L U B L E S

	Porcentajes			Miliequivalentes/100 g.			
	I	II	III	I	II	III	
				Ácidos			
CO ₂	0,022	0,011	0,140	CO ₂	0,49	0,24	3,18
SiO ₂	0,034	0,042	0,215	SiO ₂	0,56	0,69	3,58
Cl	0,008	0,038	0,625	Cl ₂	0,11	0,53	8,80
SO ₃	ind.	0,569	13,418	SO ₃	—	7,11	167,60
N ₂ O ₅	0,001	0,038	0,560	N ₂ O ₅	0,01	0,35	5,18
CaO	0,049	0,388	1,675	Bases			
MgO	—	0,007	4,785	CaO	0,87	6,92	29,86
Na ₂ O	0,015	0,050	1,012	MgO	—	0,17	118,66
K ₂ O	0,006	0,027	2,120	Na ₂ O	0,23	0,78	15,77
				K ₂ O	0,06	0,28	22,49
	0,135	1,170	24,548				

La cantidad de sales solubles se hace diez veces mayor en la zona de costras que en el material de cantera. Como siempre, el aumento más notable lo experimentan sulfatos y calcio. Aparece la disminución de carbonatos que acompaña siempre al crecimiento en yeso. Sulfatos varían desde indicios hasta llegar a formar el 81 % de los equivalentes ácidos. En cambio el óxido del calcio está con respecto a los óxidos básicos siempre en la misma relación, aproximadamente el 80 %.

Como el magnesio aumenta, esto significa que el óxido de sodio y de potasio disminuyen con respecto al total de óxidos, aunque experimenten una ganancia en valor absoluto.

Es importante la ganancia en magnesio, porque es lo contrario de lo que suele ocurrir normalmente. Puede deberse a que las costras son muy macizas, a causa de la poca porosidad de la piedra y de la falta de roturas y discontinuidades en ellas, lo que hace que las sales estén totalmente encerradas sin contacto con el exterior ni posibilidad de que exista lavado.

De todas formas, la facilidad con que el magnesio desaparece por lavado viene confirmada por la muestra III, eflorescencias. En ésta, lógicamente las sales más solubles, las que antes emigran de la roca, son las que han de aparecer en mayor proporción, tanto más cuanto en estas muestras no hay lavado posterior por agua de lluvia. Y aparece con una gran importancia magnesio, que es con mucho la más abundante, con más de 60 % de todas las bases.

En los aniones, los sulfatos llegan al 80 % del total, lo que supone que el 60 % de todas las sales es sulfato magnésico. El origen de esta cantidad de sulfato tan grande no parece fácil de justificar, dadas las pequeñas cantidades que existen en el material fresco y la situación de Poblet, aislada en medio del campo y con una atmósfera libre de gases de combustión. Un origen posible desde luego es el mortero, ya que las cales y cementos suelen ser ricas en sulfatos.

Sea cual fuere el origen de estas sales, lo que sí se demuestra es la facilidad extraordinaria con que el sulfato magnésico emigra en las soluciones que impregnan la roca.

Serie 15. Alcañiz

Es una arenisca oligocénica, muy semejante a la anterior, con un contenido en cuarzo mayor y de grano más grueso. Está muy extendida en la región y se utiliza muy frecuentemente como material de construcción. De ella está edificado el Castillo de Alcañiz. La alteración es muy irregular. Generalmente no se corroe todo un sillar, sino zonas muy concretas de él, siguiendo estratos (figura 25).

No se presenta apenas formación de costras, lo normal es una conversión en arena de la superficie, que va así retrocediendo muy irregularmente formando orificios y surcos que siguen la dirección del lecho. Los sillares colocados con este vertical se alteran con una rapidez grande, cayéndose en capas paralelas al lecho.

Se tomaron las siguientes muestras, las tres en el Castillo.

I. Material de cantera, que se utiliza en las reparaciones actuales, de una cantera próxima al pueblo. De porosidad grande (20 %), dura y resistente, tiene pizarrosidad manifiesta. Microscópicamente los cristales de cuarzo, redondeados, están unidos por cristales grandes de carbonato cálcico. Existen también granos de carbonato de forma y tamaño semejante al del cuarzo, algunos de ellos son restos orgánicos difíciles de caracterizar, impregnaciones fuertes de óxido de hierro, y láminas de mica blanca muy escasas. Los cristales dejan entre sí poros grandes muy irregulares y angulosos.

II. De una piedra que tiene una parte bien conservada y otra alterada, se tomó un trozo de la mejor conservada.

La superficie está de todas formas convertida en arena, ha desaparecido el cemento, quedando solamente los granos de cuarzo. La porosidad es muy semejante al material fresco, 19 %. Tiene un color más oscuro que el material de cantera. Microscópicamente se aprecia que el cemento calizo ha desaparecido en gran parte, los cristales de cuarzo y de carbonato cálcico están a veces totalmente sueltos. El hierro está ahora en las paredes de los poros, en concrecciones nudosas. Para el análisis de sales solubles se tomó la arena superficial.

III. De la misma piedra, la parte más alterada. Se convierte en arena con facilidad, el color es oscuro, y en algunas zonas existen

costras, pequeñas e irregulares. La superficie es una capa arenosa. Microscópicamente es semejante a la anterior, el cemento falta más todavía, y el hierro es más abundante. La porosidad es prácticamente igual, 18 % a pesar de que en la preparación los poros parecen mayores.

S A L E S S O L U B L E S

	Porcentajes				Miliequivalentes/100 g.		
	I	II	III		I	II	III
				Ácidos			
CO ₂	0,022	0,011	0,015	CO ₂	0,49	0,24	0,34
SiO ₂	0,055	0,045	0,060	SiO ₂	0,91	0,74	0,99
Cl	0,007	0,150	0,299	Cl ₂	0,09	2,11	4,20
SO ₃	0,017	0,380	0,554	SO ₃	0,21	4,74	6,93
N ₂ O ₅	0,002	0,033	0,009	N ₂ O ₅	0,02	0,30	0,09
CaO	0,056	0,349	0,420	Bases			
MgO	—	—	0,021	CaO	0,99	6,22	7,48
Na ₂ O	0,028	0,105	0,226	MgO	—	—	0,52
K ₂ O	0,014	0,091	0,161	Na ₂ O	0,43	1,42	3,53
				K ₂ O	0,14	0,91	1,74
	<hr/>	<hr/>	<hr/>				
	0,201	1,164	1,765				

Hay un aumento progresivo de sulfatos, cloruros, calcio y alcalinos según avanza la alteración. Los carbonatos disminuyen en la II, como siempre que aumentan sulfatos y calcio, pero en la muestra III vuelven a crecer, lo mismo que le ocurre al silicato.

Los nitratos son muy abundantes en la muestra II, y disminuyen en la III.

Como siempre, el yeso es el que experimenta un aumento mayor, seguido en este caso por sodio, potasio y cloruros. Posiblemente el clima seco de la región facilita la acumulación de estas sales más solubles junto al yeso.

El comportamiento del magnesio, idéntico al caso de Poblet, se separa de lo acostumbrado. Falta en las dos primeras muestras para llegar a tener una importancia relativa en la más erosionada.

Las cantidades totales de las sales solubles crecen según el orden del perfil, y si esto tiene lugar se debe a sulfatos y calcio, que

en las dos muestras alteradas representan más del 50 %, mientras que en el material de cantera sólo alcanzan el 35 %.

Serie 16. Catedral Vieja de Lérida

La arenisca de que está edificada, posiblemente de orígenes distintos, se altera profundamente. La forma más corriente es la conversión en arena de zonas concretas de los sillares, siguiendo fajas paralelas al lecho. La alteración penetra varios centímetros, dejando el sillar erosionado en bandas de muy distinta intensidad. El mortero suele quedar sobresaliendo, y las capas inmediatas a él suelen estar bien conservadas. La intensidad de la erosión, de un sillar a otro, es muy diferente. Es de notar que las zonas de esculturas, capiteles, etc., de otra piedra distinta, están bien conservadas, como se puede observar en la fotografía (fig. 26).

Esta conversión en arena ocurre tanto en el interior como en el exterior del edificio, con características idénticas. Esto es tanto más llamativo cuanto que en el interior hubo durante varios siglos un cuartel, y se hicieron varios pisos en las naves, que han servido de habitación, con unas condiciones climáticas, por consiguiente, radicalmente distintas a las del exterior.

No se limita la alteración a las zonas bajas, sino que cubre los muros por igual hasta su parte superior.

En el exterior, aparte de la conversión en arena, hay formación de costras, en zonas concretas pero amplias, principalmente en la torre. Son costras gruesas, irregulares, de varios centímetros de espesor, superpuestas unas a otras en número de tres o cuatro. Entre ellas no hay capa de sales apreciables a simple vista. No siguen con exactitud los relieves de la labra.

En cuanto al origen de la piedra hay dos más probables. El primero, que puede tener importancia, dada su proximidad, es la cantera que está situada en el monte en que fue edificada la Catedral. Es una arenisca de tonos grises de porosidad grande, 18 %, muy deleznable, de lecho claro. La cantera, que lleva mucho tiempo sin ser explotada, ofrece una roca tan erosionada como la de la Catedral.

Microscópicamente aparece como un agregado de componentes muy diversos. Existe cuarzo en forma de granos angulosos,

grandes, y también pequeños, con extinción ondulante. Hay algunos muy destrozados, en forma de cristales pequeños unidos, con extinción independiente. Aparecen también cristales de biotita alterada, con paso a clorita. Ésta aparece en muy pequeña cantidad.

Hay plagioclasa, pocos cristales grandes bien formados pero muchos agregados de pequeños, que frecuentemente hacen de cemento de unión entre los otros componentes.

El cemento es en parte calizo, el carbonato cálcico es el 37 % de la muestra, con pocos cristales grandes, y en parte silíceo. Existe poco hierro, en general como inclusiones de óxido férrico dentro de los cristales. Hay mica negra, muy alterada, y clorita, láminas desfleadas muy irregulares. Los poros son pequeños, de muy diversa forma.

De este material se tomó la muestra I.

El segundo origen posible es Verdú, localidad próxima a Tárrega, cuya cantera se explota todavía, y de la que se saca la piedra para las reparaciones actuales. Fresca, tiene un aspecto totalmente distinto de la anterior. Es de color ocre claro, de grano más fino, mucho más dura y compacta y de porosidad muy semejante. La estratificación paralela al lecho es muy difícil de descubrir a simple vista.

Con toda seguridad, se utilizó en la construcción de la Catedral, pero no se sabe en qué partes.

Microscópicamente es muy distinta de la anterior. La biotita es mucho más abundante y sigue la dirección del lecho de una manera clara. La clorita es mucho más escasa y existen también láminas de mica blanca en pequeña cantidad. El cuarzo y la plagioclasa son semejantes, el carbonato cálcico está en mucha menor proporción y parte del cemento es arcilla. La porosidad es igual, 17 %, y los poros irregulares y grandes. De ésta se tomó la muestra II.

Las tres restantes se tomaron en la Catedral.

III. Se tomó de la fachada sur del crucero, en una zona muy alterada, de tono ocre, dura, oscura, la superficie se convierte en arena con relativa facilidad. La porosidad continúa siendo la misma aproximadamente que la de las muestras de cantera, 17 %.

En lámina delgada es semejante a la I, pero falta la clorita. El cuarzo está menos alterado, y también la plagioclasa, presentán-

dose en cristales grandes aunque también en pequeño número. La biotita es mucho más escasa y lo mismo la mica blanca. El contenido en carbonato cálcico es 33 %. Hay más óxido de hierro que en las muestras ya descritas.

IV. Se tomó en el ábside central, en el interior. Es de grano más grueso que las anteriores. La mica falta casi por completo, y toda la estructura está más relajada.

El color de esta muestra es rojizo, la arena superficial se suelta con facilidad, la muestra está agrietada en capas que siguen groseramente la superficie.

V. Procede de la torre. Está oscurecida, salta en costras gruesas, paralelas a la superficie, no al lecho, a pesar de la gran cantidad de mica paralela a éste. Microscópicamente (fig. 27) es muy semejante a la II. Las grietas marcan siempre los límites de cristales. Hay impregnaciones de óxido de hierro muy frecuentes.

S A L E S S O L U B L E S

Porcentajes

	I	II	III	IV	V
CO ₂	0,022	0,028	0,016	0,015	0,015
SiO ₂	0,050	0,053	0,041	0,046	0,032
Cl	0,003	0,003	0,385	0,035	0,019
SO ₃	0,242	0,060	0,027	0,027	0,242
N ₂ O ₅	0,002	ind.	0,016	0,092	0,001
CaO	0,194	0,108	0,126	0,120	0,221
MgO	ind.	—	0,013	0,018	—
Na ₂ O	0,039	0,020	0,224	0,019	0,012
K ₂ O	0,037	0,009	0,066	0,009	0,015
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,589	0,281	0,915	0,381	0,557

	Miliequivalentes/100 g.				
	I	II	III	IV	V
Ácidos					
CO ₂	0,50	0,63	0,36	0,34	0,34
SiO ₂	0,83	0,88	0,68	0,76	0,53
Cl ₂	0,04	0,04	5,42	0,49	0,26
SO ₃	3,02	0,74	0,33	0,33	3,02
N ₂ O ₅	0,02	—	0,14	0,85	0,01
Bases					
CaO	3,40	1,92	2,24	2,13	3,95
MgO	—	—	0,32	0,44	—
Na ₂ O	0,60	0,31	3,50	0,30	0,17
K ₂ O	0,40	0,09	0,70	0,09	0,16

De la comparación entre la muestra III y la IV, muy semejantes, pero una del exterior y otra del interior del edificio, se aprecia un contenido notablemente mayor en casi todas las sales solubles para la piedra situada a la intemperie. Los únicos óxidos que no cumplen esto son el nítrico, silícico y magnésico. Los sulfatos, que están en una proporción muy pequeña, a pesar del estado avanzado de descomposición, tienen una participación igual en las dos muestras.

En general, es notable el escaso contenido en sulfatos de todas las muestras, si exceptuamos la V, que pertenece a la zona de costras, y la I, muestra superficial de una cantera que lleva mucho tiempo sin explotar, y en la que los fenómenos de alteración están muy marcados. Incluso en éstas los contenidos son menores que lo corriente, y contrastan con el contenido relativamente alto de la roca fresca. La cantidad de calcio soluble parece que está en relación con el contenido en carbonato cálcico de la muestra. Así, la muestra I tiene 37,4 % de carbonato, la III el 33 % y la IV 29,4 %, y el calcio soluble disminuye en el mismo sentido. La muestra V, de costras, tiene contenido en yeso alto, los demás componentes aparecen incluso en cantidades menores que en la muestra de cantera. El que la muestra III, con más sales solubles que I y V no presente costras, apoya la suposición de que éstas van ligadas a la presencia de sulfatos, que en la III son muy escasos.

Serie 17. Salamanca

En este grupo están incluidos los edificios de la zona, construidos de la arenisca de la región, en especial de la cantera de Villamayor.

Es una arenisca que experimenta un cambio notable desde que se extrae en cantera a después de seca en los edificios. En cantera, con una humedad fuerte, embebida en el agua del nivel freático del río Tormes, en cuyas terrazas de inundación está; es blanda, de color claro y fácilmente trabajable. Seca, se vuelve dura y resistente, el color cambia hasta el ocre oscuro o rojo intenso en las zonas superficiales, el interior queda frecuentemente de color claro.

Se tomaron las siguientes muestras.

I. Bloque procedente de la cantera de Villamayor. Es una arenisca fina, poco consolidada, que se corta con facilidad, saturada de agua al tomarla. Cuando se secó en el laboratorio, la superficie se tiñó de color ocre, irregularmente, presentando unas zonas muy oscuras.

Tiene una porosidad muy grande, 43 %, con un gran número de poros cerrados, 9 %.

Microscópicamente, es una arenisca compuesta en su mayoría de cuarzo, granos angulosos muy desiguales. Existe también plagioclasa, en pequeña cantidad, a veces muy alterada, mica blanda y granos bastante frecuentes de granate e ilmenita, muchas veces alterada. El cemento es en parte arcilloso, también en parte los granos de cuarzo están en contacto. Hay impregnaciones de óxido de hierro en los intersticios entre los cristales de cuarzo, y también en éstos. Los poros son muy irregulares y angulosos.

II. Procedente de una casa de Villamayor. Es la misma arenisca endurecida. La zona externa, en la profundidad de un centímetro está oscurecida, presenta un color ocre. La porosidad ha disminuido algo, 34 %. El porcentaje de poros cerrados es muy semejante, 10 %.

En lámina delgada la parte interna es idéntica al material de cantera (fig. 28), las inclusiones de hierro algo más frecuentes, que aumentan en intensidad según nos acercamos a la superficie (fig. 29). El análisis IIa es de interior, el IIb rascado superficial.

III. Muestra procedente de S. Esteban y una casa de la calle

Pan y Carbón. Son areniscas de grano más grueso que las anteriores, de tonos ocre-amarillo claros. La arcilla que sirve de cemento ha desaparecido totalmente, los cristales están en contacto directo. Hay acumulaciones de óxido de hierro en las grietas y fisuras de los cristales, y también, más escaso, formando nódulos en los poros.

IV. Procede de la Catedral Nueva. Son trozos de arenisca endurecida, rota en pequeños pedazos sin formar costra, sino de forma poliédrica. Tienen diferencias de color muy notables. Mientras la masa de la arenisca permanece del color normal, claro, hay superficies de color rojo vivo, en capas de muy pequeño espesor. Otras, de más de un centímetro, teñidas de rojo intenso, junto a capas semejantes de color blanco limpio.

Microscópicamente aparecen las zonas de arenisca típica cortadas por otra de arcilla, en vetas, impregnadas o no con óxido de hierro. No hay estados de impregnación intermedios, la arcilla se presenta o totalmente blanca o fuertemente coloreada del rojo pardo del hierro (fig. 30).

Se presentan grietas finas abundantes con cristales pequeños de sales solubles probablemente, que por su tamaño no se pueden caracterizar.

S A L E S S O L U B L E S

Porcentajes

	I	IIa	IIb	IV
CO ₂	—	—	ind.	0,004
SiO ₂	0,042	0,027	0,020	0,289
Cl	0,003	0,093	0,358	0,298
SO ₃	0,087	0,150	0,175	0,040
N ₂ O ₅	0,010	0,195	0,390	0,277
CaO	0,025	0,117	0,126	0,280
MgO	ind.	0,030	0,042	0,094
Na ₂ O	0,098	0,161	0,466	0,208
K ₂ O	—	0,053	0,084	0,179
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,287	0,825	1,787	1,669

	Miliequivalentes/100 g.			
	I	IIa	IIb	IV
Ácidos				
CO ₂	—	—	—	0,09
SiO ₂	0,95	0,45	0,45	4,81
Cl ₂	0,05	1,30	5,05	4,19
SO ₃	1,09	1,87	2,18	0,49
N ₂ O ₅	0,09	1,80	3,60	2,56
Bases				
CaO	0,44	2,09	2,24	4,99
MgO	—	0,74	1,04	2,34
Na ₂ O	1,53	2,52	7,28	3,26
K ₂ O	—	0,56	0,89	1,90

Los dos primeros extractos acuosos tienen reacción marcadamente ácida, y el único que tiene una cantidad apreciable de carbonatos es el IV.

Los extractos IIa y IIb presentan un color amarillo intenso, que no se debe a las sales solubles, sino a materia orgánica. En peso, ésta llega al 45 % del material soluble. Esta abundancia de materia orgánica, así como el contenido alto en nitratos hace suponer la influencia de procesos biológicos. La observación de la solución al microscopio electrónico acusa la presencia de una cantidad grande de bacterias.

Llama la atención el contenido pequeño en sulfatos, especialmente en la muestra IV, menor que en el material de cantera. Hay que tener en cuenta, que aparte de la coloración intensa de algunas muestras endurecidas, en general están bien conservadas.

Los aniones experimentan un aumento mayor en cloruros y nitratos, que están en cantidades extraordinariamente pequeñas en el material de cantera. La presencia de ambos puede justificarse por la existencia de procesos biológicos.

Es extraordinario el comportamiento de la sílice soluble. En cantera tiene un valor algo superior a lo normal, que en la muestra II, con reacción neutra o débilmente ácida disminuye, ajustándose a los valores habituales.

Esto se debe posiblemente al estado de humedad de la muestra I, totalmente embebida en agua durante mucho tiempo, que motiva el paso a estados solubles de la sílice. En cambio en la muestra II, seca durante mucho tiempo, en medio ligeramente ácido, se insolubiliza. La cantidad de sílice de la muestra IV es extraordinariamente alta, diez veces superior a los valores encontrados hasta ahora, y está relacionado con el pH básico, y con la existencia de feldespatos alterados en la roca.

El calcio crece en las muestras de I a IV, siguiendo el orden de envejecimiento creciente, como es frecuente. En I y II puede estar en forma de yeso, por lo menos en una gran parte. En cambio en la IV, dada la pequeña cantidad de sulfatos disponible, debe estar formando cloruros y nitratos.

Magnesio, con un comportamiento semejante, se aparta de lo que es habitual. Tienen los valores más altos las muestras alteradas.

Los alcalinos aumentan de una manera paralela al calcio, partiendo de valores muy pequeños en cantera.

Serie 18. Cardona

I. El castillo de Cardona, edificado con una arenisca de color rojo violeta, muestra señales intensas de alteración. La piedra se decolora y salta en capas gruesas, irregulares, que siguen de una manera aproximada la superficie. Estas costras tienen grosor muy variable, desde uno o dos milímetros a varios centímetros. Son duras y resistentes, se separan con facilidad, entre ellas no hay zonas de sales solubles. Es una arenisca muy semejante en su aspecto externo al rodano. Microscópicamente se diferencia más de éste. Tiene un contenido relativamente alto en biotita, bastante alterada, y muy escaso de moscovita. El cuarzo, con cristales muy angulosos, aparece cementado por carbonato cálcico y arcilla. Hay cristales muy escasos de plagioclasa, y también algunos granos de ilmenita, e impregnaciones de óxido de hierro.

Las preparaciones muestran las fracturas debidas a la costra, siempre a través del cemento (fig. 31).

Por su posición intermedia entre la arenisca de Poblet o Alcañiz (II en la tabla) y el rodano (III), debido a la cantidad de carbonato

que contiene, se efectuó un estudio de éste último para comparar los resultados.

III. El rodano de Albarracín tiene lecho claro, en las piedras la alteración sigue esa dirección. En lámina delgada aparece como un agregado de cristales de cuarzo redondeados, cementados únicamente por cuarzo. Existen muy pocos minerales aparte de éste, mica blanca e ilmenita muy escasas. Hay poros llenos de arcilla. El hierro es muy abundante, tanto en los poros como en fisuras de cristales.

S A L E S S O L U B L E S

	Porcentajes			Miliequivalentes/100 g.			
	I	II	III	I	II	III	
				Ácidos			
CO ₂	0,026	0,022	0,009	CO ₂	0,59	0,49	0,20
SiO ₂	0,037	0,055	0,026	SiO ₂	0,61	0,91	0,43
Cl	0,019	0,007	0,005	Cl ₂	0,26	0,09	0,07
SO ₃	0,460	0,017	—	SO ₃	5,75	0,21	—
N ₂ O ₅	0,005	0,002	0,003	N ₂ O ₅	0,04	0,02	0,02
CaO	0,112	0,056	0,050	Bases			
MgO	—	—	ind.	CaO	1,19	0,99	0,89
Na ₂ O	0,298	0,028	0,006	MgO	—	—	—
K ₂ O	0,149	0,014	0,005	Na ₂ O	4,67	0,43	0,09
				K ₂ O	1,59	0,14	0,05
	<hr/>	<hr/>	<hr/>				
	1,106	0,201	0,104				

De los resultados se deduce un aumento fuerte de todos los óxidos, a excepción del magnesio, que como hemos visto varias veces llega a desaparecer. Las diferencias más significativas son las de los sulfatos y cloruros entre los aniones, y calcio y sodio entre los cationes.

La variación que experimentan los carbonatos y la sílice es demasiado pequeña para ser significativa. En el caso de la sílice puede deberse a la mayor abundancia en la zona de costras, y en los dos casos a que por estar la estructura de la roca mucho más abierta pueden llegar a disolverse con más facilidad. Los cloruros sólo

representan el 2 % en el primer caso, mientras que en el segundo llega al 18 %, los sulfatos pasan de 6 a 26 % y el calcio experimenta un descenso, de 40 a 25 % en valor relativo, aunque en valores absolutos suceda lo contrario. Finalmente, sodio aumenta hasta el 19 %. Los aumentos experimentados por nitratos y potasio, pequeños en valor absoluto, son todavía menores en valor relativo.

Como siempre ocurre, pasa a ser el ión más importante el sulfato, acompañado de calcio como catión, en este caso seguidos de cerca por cloruros y sodio.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4. 1. RELACIÓN ENTRE POROSIDAD Y ALTERACIÓN

Dada la alteración intensa de las rocas con cambios notables en sus propiedades, entre ellas la estructura, se podía suponer una variación grande en la porosidad. En este cambio podrían intervenir dos factores. En primer lugar el aflojamiento de toda la estructura con formación de grietas abundantes y posibles desapariciones del cemento, que causarían un aumento notable en la porosidad. En segundo lugar la cristalización de sales transportadas en los poros produciría el efecto contrario.

Para determinar qué efecto causa la alteración sobre la porosidad se llevaron a un cuadro aquellas rocas de las que se tenía muestra de cantera y erosionada, en los casos en que con toda seguridad se podría conocer el origen de la piedra. En él, la porosidad está expresada en tantos por ciento del volumen total. Hay que tener presente que el método del picnómetro por el que se determinaron las densidades real y aparente, y a partir de estos datos la porosidad, al precisar la roca en fragmentos pequeños no aprecia los poros grandes, y que algunos datos correspondientes a rocas muy erosionadas, que se desmenuzan con extraordinaria facilidad son sólo aproximados.

En pocos casos hay diferencias grandes y en éstos con aumento unas veces de la porosidad de la roca alterada y en otros con disminución. En la primera muestra de la serie hay una diferencia muy notable, en el caso de Calatorao, con una alteración en la naturaleza muy intensa y de duración muy larga.

Los valores medios, tanto teniendo éste primero en cuenta como prescindiendo de él, son muy semejantes para material fresco y alterado, lo que demuestra que no hay cambios intensos regulares en la porosidad al aumentar el grado de alteración.

VARIACIÓN DE LA POROSIDAD

	Nueva	Alterada
Calatorao	3	32
Campaspero	11	18
Tarragona	15	15
Montemayor	18	18
Covarrubias	20	18
Boñar	18	28
Lérida (arenisca)	18	18
Lérida (caliza)	19	19
Alcañiz	20	18
Hontoria	21	20
Baeza	31	31
Torre de Guil	37	26
Villamayor	43	34
Media	21,07	22,69

Sin tener en cuenta el primer valor, tenemos para la piedra nueva 22,58 y para la alterada 21,91.

4. 2. POROSIDAD Y SALES SOLUBLES

Tanto si las sales solubles proceden de la roca misma, como si son producto de gases que vienen del exterior y actúan sobre sus componentes, parece lógico suponer que la porosidad ha de tener una influencia grande. La entrada de los agentes exteriores y la circulación de las soluciones en la piedra se llevará a cabo con más facilidad cuando exista un sistema de poros grande y bien desarrollado.

Para comprobar los dos extremos se estudió la relación entre la porosidad del material de cantera y la cantidad total de sales solubles de ese mismo material, fresco y alterado. En los datos de material alterado se tomaron los valores máximos encontrados en cada caso.

Las rocas se dividieron en tres grupos, de porosidad cero a 15 %, desde 15 a 30 % y de este valor en adelante.

RELACION ENTRE POROSIDAD Y CANTIDAD DE SALES SOLUBLES

	Porosidad	Sales solubles en %	
		Nueva	Alterada
Calatorao	3	0,128	1,413
Albarracín	3	0,299	8,817
Poblet	6	0,135	1,170
Cardona	8		1,106
Campaspero	11	0,154	9,176
Nimes	15		8,838
Tarragona	15	0,159	0,436
Carcedo	16		0,404
Verdú	17	0,281	0,547
Albarracín (rodeno)	17	0,104	
Montemayor	18	0,113	9,176
Covarrubias	18	0,388	0,231
Boñar	18	0,194	0,861
Lérida (arenisca)	18	0,281	0,915
Lérida (caliza)	19	0,319	0,978
Alcañiz	20	0,201	1,765
Hontoria	21	0,388	8,496
Briviesca	28		6,261
Medol	31	0,190	0,436
Ministerio E. N.	31		8,619
Baeza	31	0,197	0,248
Torre de Guil	37	0,091	3,336
Villamayor	43	0,265	1,669
		<hr/>	<hr/>
	Medias totales	0,215	3,404

Las cantidades de sales solubles correspondientes al material fresco no guardan relación con la porosidad. Son superiores en las rocas del segundo grupo a los otros dos, que tienen valores muy semejantes.

En el material fresco la cantidad total de sales disminuye al aumentar la porosidad. El primer grupo, con porosidad de cero a 15 % tiene concentraciones superiores a los otros dos, con 4,42 de valor medio, mientras los otros dos tienen valores inferiores, 2,96 y 2,86 %. Esta disminución al aumentar la porosidad, contraria a lo que habíamos supuesto, puede explicarse por la facilidad que ofrece una porosidad mayor para un lavado más intenso, que arrastre las sales más fácilmente solubles y haga disminuir las cantidades totales. Los valores medios correspondientes a los tres grupos antes indicados se dan en la siguiente tabla.

Porosidad	Nueva	Alterada
0 — 15 %	0,175	4,422
15 — 30 %	0,252	2,964
más de 30 %	0,185	2,861

Si dividimos las rocas en calizas y areniscas tenemos los valores medios siguientes:

	Porosidad	Sales solubles %	
		Nueva	Alterada
Arenisca	21,8	0,194	1,407
Caliza	17,6	0,233	4,581

Tampoco aquí un valor mayor de la porosidad coincide con una mayor cantidad de sales solubles.

4. 3. RELACIÓN ENTRE SALES ORIGINALES Y FINALES

Si las sales solubles existentes en la roca alterada proceden de las que existen ya en cantera, parece que han de ser más abun-

dantes en aquellas rocas que tienen un contenido mayor cuando frescas. Para comprobar esto se han ordenado en una tabla las rocas por cantidades crecientes de sales solubles en el material original, comparando estos valores con los contenidos máximos encontrados en la roca alterada y los valores medios de los diversos análisis efectuados en cada serie de muestras.

Se han hecho dos grupos, el primero con contenidos en cantera inferiores a 0,200 % y el segundo, superiores a este valor.

	Nueva	Alterada	
		Valores medios	Valores máximos
Torre de Guill	0,091	1,720	3,336
Cardona	0,114	1,106	1,106
Montemayor	0,113	3,604	9,176
Calatorao	0,104	1,413	1,176
Poblet	0,135	1,170	1,170
Campaspero	0,154	3,604	9,176
Tarragona	0,159	0,310	0,436
Medol	0,190	0,310	0,436
Boñar	0,194	0,641	0,861
Baeza	0,197	1,856	5,124
Medios	0,144	1,573	3,223
Alcañiz	0,201	1,464	1,765
Villamayor	0,265	1,427	1,669
Lérida (arenisca)	0,281	0,617	0,915
Albarracín	0,299	4,394	8,817
Lérida (caliza)	0,319	0,978	0,978
Covarrubias	0,388	0,231	0,231
Hontoria	0,388	4,417	8,496
Medios	0,305	1,932	3,267

En las rocas alteradas hay un aumento en los valores del segundo grupo, pequeño comparado con el de material nuevo, con el que no guarda relación. El valor medio de los contenidos máximos pertenecientes al primer grupo es prácticamente idéntico al del segundo. En el valor medio de los contenidos medios de los perfiles el aumento es bastante mayor, pero de todas formas no guarda relación con el aumento correspondiente del material nuevo.

De aquí parece deducirse que si bien es posible que la cantidad inicial de sales solubles condicione las cantidades que aparecen en el segundo caso, no puede ser éste el único factor que interviene. Para una diferencia considerable de sales solubles en origen, ya que pasan de 0,114 % a 0,305 %, es decir, un aumento mayor del 100 %, corresponde en los valores medios de la alterada un aumento de 22 %. Por consiguiente han de tenerse en cuenta otros factores, además de éste, que condicionen las cantidades de sales solubles.

4. 4. EL CONTENIDO EN SALES SOLUBLES Y EL PERFIL

Ante todo hemos de decir que aquí entendemos como perfil, de acuerdo con Schadler, una sucesión de muestras con un origen común y ordenadas según un orden creciente de alteración. Según esto, un perfil puede estar formado de un número muy variable de muestras, o quedar reducido a un par de muestras, por ejemplo una del material en cantera y otra con una alteración intensa. O por el contrario, comprender un número de muestras grande con una alteración progresiva más o menos continua.

Para estudiar el contenido de sales en las diversas zonas del perfil hemos dividido las muestras en tres grupos, el último de los cuales se subdivide a su vez.

En el primero (I) incluimos los materiales de cantera, frescos, sin ningún envejecimiento.

En el segundo (II) aquellas muestras de áreas o piedras bien conservadas, que conservan sus propiedades primitivas sin ninguna modificación importante. Éstas no son muy frecuentes, ya que normalmente todas las piedras han experimentado un envejecimiento,

con señales más o menos intensas de alteración, aunque ésta se reduzca a la zona superficial.

El tercer grupo comprende piedras erosionadas, con una intensidad variable, según las dos formas más corrientes de erosión, conversión en arena (III, IV) y formación de costras (V, VI). Cada una de estas se subdivide a su vez en dos, según correspondan las muestras a la zona interior o exterior, ésta última siempre más fuertemente alterada.

En la siguiente tabla damos el contenido en sales solubles expresado en tantos por ciento en peso de cada muestra, ordenándolas según el perfil. Las primeras muestras corresponden a calizas, las siete últimas a areniscas con contenido en carbonato variable.

De la comparación de los valores medios se deduce un aumento progresivo de las sales solubles en el perfil. Para el material en origen hay un contenido pequeño, 0,212 % que se hace mayor en las rocas bien conservadas, 0,617 % y aumenta más bruscamente en la roca alterada. Las sales solubles son tres veces más abundantes en la piedra bien conservada que en la cantera, y mucho mayores en las zonas alteradas. En éstas, los dos tipos de alteración presentan concentraciones muy distintas. En la conversión en arena el valor medio de la zona interna es 0,912 % y pasa a 3,61 en la superficie; es decir, hay una acumulación grande en las zonas externas, normalmente más alteradas. En las costras los valores medios son superiores a todos los anteriores, 2,16 % para el interior y 7,069 % para la superficie.

Los contenidos individuales son muy heterogéneos, incluso entre dos muestras de un mismo origen con idéntico tipo de alteración, según las intensidades sean distintas.

VARIACION DEL CONTENIDO EN SALES DEL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,388	0,575	1,241	7,096	4,677	8,496
Covarrubias	0,388	0,231				
Carcedo		0,404				
Oña		0,963	1,554	1,598	0,716	6,261
Montemayor	0,154		0,166		2,668	2,574
		0,165				
Campaspero	0,113		1,759		0,722	9,176
Medol	0,190					
		0,181	0,314	0,436		
Tarragona	0,159					
Albarracín	0,299	1,255			8,817	
					3,111	
Boñar	0,194		0,861			
			0,421			
Ministerio E. N.			0,340	8,599		
Lérida (caliza)	0,319			0,978		
Nimes					1,315	8,838
Calatorao	0,128				1,413	
Torre de Guil	0,091	0,951	1,857	3,336		
			1,282			
			1,178			
Baeza	0,197		0,248	5,124		
Poblet	0,135				1,170	
Alcañiz	0,204		1,164		1,765	
Lérida	0,281		0,915		0,557	
			0,381		0,589	
Salamanca	0,287	0,825		1,787	1,669	
Cardona	0,201					
	0,104				1,106	
Valor medio	0,212	0,617	0,912	3,619	2,163	7,069

	Nueva	Alterada
Caliza	0,233	2,664
Arenisca	0,187	1,393

Los contenidos son distintos según se trate de calizas o areniscas. En el primer caso los materiales frescos tienen un contenido medio en sales solubles de 0,233 % que pasa a 2,66 % en el material envejecido, es decir, se hace unas diez veces mayor. Para las areniscas es de 0,187 % en cantera y 1,39 % en la piedra envejecida, es decir, no sólo las cantidades son menores en las areniscas, sino que también el aumento relativo es más pequeño.

De todo lo anterior se deduce un aumento progresivo de sales solubles a lo largo del perfil, con el contenido mayor en las zonas de alteración más intensas, y una diferencia de comportamiento notable entre calizas y areniscas, con concentraciones mayores en las primeras.

4. 5. COMPORTAMIENTO DE LOS DIVERSOS ÓXIDOS EN EL PERFIL

Vista la relación del contenido total de sales solubles a lo largo del perfil, estudiaremos a continuación cada uno de los óxidos por separado. La finalidad de este estudio es tratar de conocer en qué zona del perfil se concentra cada uno de ellos y si los dos tipos de alteración presentan distintas sales solubles o solamente se diferencian en la cantidad de éstas.

4. 5. 1. COMPORTAMIENTO DE CO₂

La distribución de CO₂ en las diversas zonas del perfil tiene una irregularidad grande, pero siempre con valores pequeños, del mismo orden. En un solo caso sobrepasa 1 milliequivalente/100 g. de muestra, y casi todos los valores aparecen próximos a 0,40, entre 0,30 y 0,60 miliequivalentes.

Dada la semejanza de los contenidos no es posible sacar conclusiones sobre la ganancia o pérdida de CO₂ soluble en las zonas

alteradas, ya que las diferencias son muy pequeñas y poco significativas. De los resultados se deduce únicamente una disminución del contenido medio en CO_2 soluble en las zonas alteradas, para las calizas y constancia para areniscas. Esto puede deberse al hecho de que en las calizas hay siempre un contenido en carbonatos grande, del que una pequeña parte es soluble y marcha por lavado, mientras en areniscas, por ser los carbonatos escasos, el CO_2 soluble se debe más bien al que toman del aire y se combina con las bases de la piedra, y por lo tanto aumenta su valor en las zonas alteradas.

El comportamiento de CO_2 no es en modo alguno homogéneo, no parece estar ligado al tipo ni intensidad de alteración y en algunos casos es independiente de la naturaleza de la piedra, ya que hay calizas con contenido nulo en CO_2 soluble, si bien pertenecen a costras, donde la influencia de los factores externos es más intensa y la cantidad total de carbonatos puede ser muy pequeña.

Los valores medios de CO_2 inferiores en las zonas internas no tiene mucha significación, dadas las variaciones grandes que tienen lugar, con muestras de contenido nulo y otras con el contenido más alto en CO_2 .

Las muestras de cantera nuevas, tienen valores más homogéneos, sin diferencias tan marcadas. Únicamente la arenisca de Salamanca, con un contenido total de carbonatos prácticamente nulo, no tiene CO_2 soluble.

Se deduce de todo lo anterior que el carbonato soluble apenas interviene en los procesos de alteración de la roca. Si pasa por estados solubles éstos duran poco tiempo, rápidamente se insolubiliza. Comparando con el contenido de otros óxidos esta intervención limitada aparece patente.

COMPORTAMIENTO DEL CO₂ SOLUBLE EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,25	0,06	0,05	0,03	—	0,05
Covarrubias	0,25	0,41				
Carcedo		0,50				
Oña		0,90	0,30	0,01	0,30	1,00
Montemayor	0,49		0,68		0,32	0,09
		0,38				
Campaspero	0,59		0,38		0,29	—
Medol	0,68					
		0,63	0,63	0,93		
Tarragona	0,38					
Albarracín	0,70	0,34			0,09	
					0,29	
Boñar	0,49		0,09			
			0,29			
Ministerio E. N.			0,88	0,34		
Lérida	0,79			0,38		
Nimes					0,68	—
Calatorao	0,38				0,79	
Torre de Guil	0,24	0,29	0,45	0,45		
			0,45			
			0,49			
Baeza	0,63		0,53	1,36		
Poblet	0,49				0,24	
Alcañiz	0,49		0,24		0,34	
Lérida	0,63		0,36		0,34	
			0,34		0,50	
Salamanca	—	—		—	0,09	
Cardona	0,49				0,59	
	0,20					
Valores medios	0,45	0,45	0,44	0,43	0,34	0,31

La columna I contiene los datos de la piedra nueva, la II del material bien conservado, las III y IV las muestras convertidas en

arenas internas y superficiales. La V las costras internas y la VI las superficiales.

	Nueva	Alterada
Calizas	0,50	0,41
Areniscas	0,39	0,41

Todos los valores de estas tablas están dados en miliequivalentes/100 g.

4. 5. 2. COMPORTAMIENTO DE SiO_2 SOLUBLE EN EL PERFIL

También aquí los valores aparecen agrupados alrededor del valor 0,70 miliequivalentes/100 g., oscilando entre límites estrechos si exceptuamos los casos extremos, no frecuentes, en los que desciende por debajo de 0,40 o pasa de 1,00. El contenido en SiO_2 de una roca alterada no está en relación con el de la roca fresca, y de un mismo origen hay muestras con valores totalmente distintos. Los contenidos medios acusan una disminución de SiO_2 soluble en las rocas bien conservadas, y un aumento en las alteradas. Si separamos las areniscas de las calizas, en las primeras aparece un aumento en las alteradas, mientras en las segundas los valores son prácticamente iguales.

Es notable que calizas con un contenido medio en SiO_2 que no llega al 1 % tengan tanto SiO_2 soluble, y a veces más que areniscas con más del 50 % de cuarzo, lo que significa que la sílice soluble no está en relación con el contenido total de la muestra.

En el cuadro siguiente las columnas tienen el mismo significado que en el caso del carbonato soluble.

COMPORTAMIENTO DE LA SILICE SOLUBLE EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,63	0,33	0,30	0,60	0,60	0,07
Covarrubias	0,63	0,41				
Carcedo		0,43				
Oña		0,60	1,10	0,70	1,00	2,80
Montemayor	0,68		0,76		0,78	0,25
		0,80				
Campaspero	0,41		0,61		0,48	0,43
Medol	0,49					
		0,26	0,73	0,41		
Tarragona	0,51					
Albarracín	0,66	0,38			0,81	
					0,69	
Boñar	0,74		0,98			
			0,49			
Ministerio E. N.			0,94	0,54		
Lérida	0,84			0,69		
Nimes					0,36	1,01
Calatorao	0,48				0,64	
Torre de Guil	0,28	0,68	0,79	0,93		
			0,73			
			1,03			
Baeza	0,68		0,38	0,79		
Poblet	0,56				0,69	
Alcañiz	0,91		0,74		0,99	
Lérida	0,88		0,68		0,53	
			0,76		0,83	
Salamanca	0,95	0,45		0,45	4,81	
Cardona	0,91				0,61	
	0,43					
Valores medios	0,64	0,48	0,70	0,63	0,98	0,91

	Nueva	Alterada
Caliza	0,60	0,66
Arenisca	0,70	0,93

La diferencia de valores más notable aparece como en el caso anterior en las muestras correspondientes a costras de superficie. En ellas se da el valor más bajo encontrado 0,07 miliequivalentes/100 g. y uno de los más altos, 1,01 miliequivalentes/100 g.

El valor máximo 4,81 corresponde a la arenisca de Salamanca, en el único caso que existe un contenido en carbonato soluble apreciable en muestras de este origen. Por lo tanto, tiene una basicidad mayor, lo que facilita el paso de sílice a estados solubles.

Lo mismo que el carbonato, tampoco la sílice soluble tiene una participación grande en los procesos de erosión, ya que las rocas frescas y alteradas presentan contenidos pequeños y muy semejantes.

La poca cantidad de sílice y carbonato solubles es fácil de explicar, si se tiene en cuenta que existe normalmente un contenido alto de calcio, que ha de inmovilizarlos totalmente.

4. 5. 3. COMPORTAMIENTO DE LOS CLORUROS EN EL PERFIL

La distribución del ión cloruro es muy diferente de la de la sílice y carbonato. Nos encontramos con un contenido mucho más pequeño en cantera, con valores heterogéneos que varían desde 0,01 a 0,50 miliequivalentes/100 g. (Calculados como Cl_2 para poderlos comparar con los demás óxidos, todos ellos divalentes). Junto a esto, en la zona alterada crecen extraordinariamente en algunos casos, mientras en la roca envejecida, pero bien conservada, disminuyen e incluso llegan a desaparecer.

En la zona alterada varían dentro de límites más amplios: los contenidos medios son superiores a los del material de cantera y bien conservado, pero se presentan valores muy dispares, e incluso en piedras del mismo origen, con tipos de alteración semejantes.

Las muestras que presentan conversión en arena tienen cantidades de sales solubles superiores a las zonas con costras, tanto en el interior como en superficie. Los dos tipos acumulan cloruros en la superficie, donde existen valores mayores que en el interior.

El comportamiento es algo diferente en las calizas y areniscas. En el material fresco los cloruros son más abundantes en las areniscas, mientras en el alterado los contenidos mayores corresponden a las calizas.

COMPORTAMIENTO DE LOS CLORUROS EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,29	0,35	2,20	7,70	0,05	7,70
Covarrubias	0,29	0,35				
Carcedo		0,11				
Oña		0,30	4,20	0,01	0,90	0,70
Montemayor	0,01	—	0,03		0,94	3,18
Campaspero	0,05		7,74		0,05	3,87
Medol	0,03					
		0,04	0,56	0,09		
Tarragona	0,19					
Albarracín	0,12	3,40			2,28	
					3,85	
Boñar	0,22		0,16			
			0,39			
			0,35	0,54		
Ministerio E. N.				0,26		
Lérida	0,46					
Nimes					2,28	2,97
Calatorao	0,04				3,80	
Torre de Guil	0,18	3,75	5,63	7,39		
			5,04			
			4,78			
Baeza	0,16		0,15	14,78		
Poblet	0,11				0,53	
Alcañiz	0,09		2,11		4,20	
Lérida	0,04		5,42		0,26	
			0,49		0,04	
Salamanca	0,05	1,30		5,05	4,19	
Cardona	0,09					
	0,07				0,26	
Valor medio	0,14	1,06	2,61	4,95	1,68	3,68

	Nueva	Alterada
Caliza	0,09	2,10
Arenisca	0,17	1,80

4. 5. 4. COMPORTAMIENTO DE LOS SULFATOS SOLUBLES EN EL PERFIL

El material de cantera tiene un contenido en sulfatos pequeño, inferior en general al de carbonatos y sílice, y en bastantes casos faltan por completo.

Únicamente en la caliza de Hontoria es grande, y tal vez por ello presente una alteración tan intensa. El material bien conservado tiene contenidos desiguales, siendo nulo en algunos casos correspondientes a muestras de canteras libres de él. La media 1,61 miliequivalentes/100 g. es superior al de la piedra nueva. El sulfato se acumula en las zonas alteradas y con mayor intensidad en el exterior. La diferencia entre las capas internas y las superficiales es grande, el sulfato tiene una tendencia fuerte a acumularse en las zonas externas.

La alteración con formación de costras está unida a una abundancia de sulfatos extraordinaria, que supera con mucho la de los demás aniones, dándose el valor extremo, 63,54 miliequivalentes/100 g., con un valor medio de 45,51 en la zona externa.

Los valores pertenecientes a calizas son superiores a los de areniscas; en las envejecidas la diferencia es notable, así al máximo contenido para una zona de costras es 6,93 miliequivalentes, unas diez veces menor que en calizas. Los contenidos medios alcanzan el valor 3,40 miliequivalentes para areniscas envejecidas, frente a 15,42 para las calizas, una diferencia mayor que la presentada por los demás óxidos ya vistos.

COMPORTAMIENTO DE LOS SULFATOS EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	1,45	2,60	3,70	37,50	33,80	52,40
Covarrubias	1,45	0,14				
Carcedo		2,21				
Oña		4,10	3,10	6,40	0,70	36,80
Montemayor	—	—	—		17,36	14,36
Campaspero	—		4,18		4,33	63,54
Medol	0,07					
		0,49	0,49	2,29		
Tarragona	0,37					
Albarracín	0,46	3,12			61,10	
					12,73	
Boñar	—		5,30			
			1,68			
Ministerio E. N.			0,78	62,20		
Lérida	0,27			5,24		
Nimes					0,27	60,45
Calatorao	0,14				5,72	
Torre de Guil	—	—	2,40	13,93		
			0,49			
			0,49			
Baeza	—		0,49	7,80		
Poblet	—				7,11	
Alcañiz	0,21		4,74		6,93	
Lérida	0,74		0,33		3,02	
			0,33		3,02	
Salamanca	1,09	1,87		2,18	0,49	
Cardona	0,21				5,75	
Valor medio	0,35	1,61	1,90	17,19	11,59	45,51

	Nueva	Alterada
Caliza	0,42	15,42
Arenisca	0,20	3,40

4. 5. 5. COMPORTAMIENTO DE LOS NITRATOS SOLUBLES EN EL PERFIL

El contenido en cantera de las muestras es muy pequeño, semejante para calizas y areniscas, y varía desde cero a 30 miliequivalentes/100 g., la mayoría de los valores inferiores a 0,20 miliequivalentes. En la roca envejecida el contenido varía entre límites más amplios. El límite inferior es cero, como en el caso anterior, la mayoría son menores a 5, y uno sólo es superior a 10 miliequivalentes/100 g. Aún en muestras del mismo origen los valores son muy desiguales, en pocos casos menores que en el material fresco.

En los valores medios, la diferencia más notable existe entre las muestras de cantera y las bien conservadas, con un aumento grande para estas últimas, diez veces mayor.

En las rocas alteradas hay acumulación fuerte de nitratos en la zona externa del material convertido en arena, que presenta los valores máximos encontrados para N_2O_5 , pero al lado de éste hay valores muy pequeños e incluso nulos.

En conjunto podemos decir que los nitratos se encuentran muy desigualmente repartidos, con valores semejantes para calizas y areniscas, ligeramente superiores en éstas. Los contenidos grandes en algunas zonas pueden obedecer a la existencia en ellas de procesos biológicos.

Los nitratos se reparten homogéneamente por el perfil, no tienen preferencia por zonas concretas o por las más alteradas, como es frecuente en los otros óxidos. Únicamente son más abundantes en los casos de conversión intensa en arena. En todos los demás se presentan valores muy semejantes, incluso para calizas y areniscas envejecidas.

COMPORTAMIENTO DEL OXIDO DE NITRÓGENO

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,15	0,15	1,80	5,50	0,03	0,20
Covarrubias	0,15	0,37				
Carcedo		0,03				
Oña		1,00	1,00	0,01	1,30	0,50
Montemayor	—	—	0,04		0,16	0,42
Campaspero	0,02		0,21		0,02	1,59
Medol	0,11					
Tarragona	—	0,03	—	—		
Albarracín	0,18	1,72			1,67	
					3,97	
Boñar	0,02		0,28			
			0,77			
Ministerio E. N.			0,02	0,04		
Lérida	0,10				0,01	
Nimes					4,62	2,16
Calatorao	0,03				0,34	
Torre de Guil	0,03	1,72	2,88	1,29		
			2,17			
			1,12			
Baeza	0,29		0,32	10,36*		
Poblet	0,01				0,35	
Alcañiz	0,02		0,30		0,09	
Lérida	—		0,14		0,01	
			0,85		0,05	
Salamanca	0,09	1,80		3,60	2,56	
Cardona	0,02					
					0,04	
	0,02					
Valor medio	0,07	0,75	0,79	2,60	1,08	0,97

	Nueva	Alterada
Caliza	0,07	0,90
Arenisca	0,06	1,64 (Sin*, 1,13)

4. 5. 6. COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE CALCIO SOLUBLE

Es el más abundante en el material fresco, y sus valores son más homogéneos que los de los demás. Aparte de dos areniscas, que contienen 0,03 y 1,92 miliequivalentes/100 g., todos los demás están comprendidos entre 0,50 y 1,50. En la piedra bien conservada hay un aumento brusco, pasando a 2,50 de valor medio, que se hace mayor en las piedras alteradas, con contenidos superiores a los 50 miliequivalentes, y valores medios de 43,34.

Es mayor en las zonas con costras que en las convertidas en arena, la diferencia es notable, y hace al óxido de calcio, junto con el sulfato, la sal más típica de ellas.

Entre los dos tipos de alteración, se acumula en la zona externa con preferencia a la interna, lo mismo que el sulfato. Alcanza en el exterior valores tres veces mayores que en el interior.

En las calizas y areniscas nuevas hay diferencia pequeña en su riqueza. En cambio las envejecidas son muy distintas. Las calizas lo acumulan en mayor cantidad que las areniscas y la diferencia es grande.

En general los valores del óxido de calcio son más homogéneos que los de los restantes óxidos, a excepción de sílice y anhídrido carbónico, y sulfato en las zonas alteradas.

COMPORTAMIENTO DEL OXIDO DE CALCIO EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	1,25	3,00	4,60	30,90	29,00	39,90
Covarrubias	1,25	1,42				
Carcedo		2,24				
Oña		4,30	2,40	5,00	1,50	47,50
Montemayor	1,21		0,74		16,83	14,01
		0,89				
Campaspero	0,24		11,76		5,34	55,10
Medol	1,39					
		1,00	1,67	2,74		
Tarragona	0,64					
Albarracín	1,35	5,88			56,46	
					16,83	
Boñar	0,71		4,45			
			1,03			
Ministerio de E. N.			1,50	61,92		
Lérida	1,10			1,31		
Nimes					3,32	55,20
Calatorao	0,84				5,56	
Torre de Guil	0,03	1,72	6,34	16,72		
			3,70			
			3,88			
Baeza	0,82		1,81	21,00		
Poblet	0,87				6,92	
Alcañiz	0,99		6,22		7,48	
Lérida	1,92		2,24		3,95	
			2,13		3,40	
Salamanca	0,44	2,09		2,24	4,99	
Cardona	0,99				1,19	
	0,89					
Valor medio	0,94	2,50	3,63	17,62	11,62	42,34

	Nueva	Alterada
Calizas	0,99	13,49
Areniscas	0,86	5,44

4. 5. 7. COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE MAGNESIO SOLUBLE

El magnesio tiene una intervención escasa en los procesos de alteración. Tanto en el material de cantera como en las diversas zonas de alteración aparece con valores pequeños, solamente en un caso alcanza 1,00 miliequivalente/100 g. Frecuentemente falta por completo, tanto en la piedra fresca como en las zonas alteradas.

Se presentan muestras con un contenido relativamente alto en origen, que desaparece al envejecer, y muestras con contenido alto en las zonas alteradas frente a valores nulos en cantera. Las medias de las zonas envejecidas son siempre superiores a las de origen, pero no existe preferencia grande para la acumulación en zonas concretas del perfil. Aparecen valores mayores en el interior, principalmente en costras, pero dado el gran número de muestras con contenidos nulos en óxido de magnesio, los valores medios no pueden tener una significación muy precisa.

En general aparecen cantidades importantes de óxido de magnesio soluble en las muestras que tienen un contenido relativamente alto en carbonato magnésico, como es el caso de Oña, y aún entonces suelen ser muy pequeñas incluso en las zonas alteradas. El valor más alto es 1,5 miliequivalentes/100 g.

De esto se deduce que el óxido de magnesio, como sal soluble tiene poca importancia en los procesos de destrucción. El análisis de las eflorescencias y los datos de los perfiles prueban que es rápidamente lavado, desapareciendo en las muestras más antiguas a veces casi totalmente, desaparición, que dadas las escasas cantidades originales no puede tener un significado grande.

COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE MAGNESIO EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,03	—	0,20	—	—	—
Covarrubias	0,03	—				
Carcedo		—				
Oña		1,20	1,10		1,50	0,10
Montemayor	—		0,55		2,38	0,81
		0,44				
Campaspero	0,17		0,44		0,52	
Medol	—					
		0,76	—	—		
Tarragona	—				—	
Albarracín	—	—			—	
Boñar	0,74		1,53			
Ministerio E. N.			0,57	0,54		
Lérida	0,94			0,69		
Nimes					—	0,22
Calatorao	0,15				—	
Torre de Guil	—	0,22	0,32	0,54		
			0,71			
			0,71			
Baeza	0,27		—	—		
Poblet	—				0,17	
Alcañiz	—		—		0,52	
Lérida	—		0,32		—	
			0,44		—	
Salamanca	—	0,74		1,04	2,34	
Cardona	—					
	—				—	
Valor medio	0,01	0,37	0,46	0,35	0,53	0,22

Si no tenemos en cuenta las muestras que tienen contenido nulo en óxido de magnesio obtenemos los siguientes valores medios

	I	II	III	IV	V	VI
	0,33	0,67	0,62	0,70	1,23	0,37
		Nueva	Alterada		Nueva	Alterada
Caliza		0,34	0,79		0,20 (6)	0,41 (17)
Arenisca		0,09	0,44		0,74 (1)	0,67 (12)

4. 5. 8. COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE SODIO EN EL PERFIL

Los valores del contenido en óxido de sodio del material de origen son semejantes a los de la sílice y carbonato, y superiores a los del sulfato. Oscilan de 0,20 a 0,60 miliequivalentes/100 g., menos dos muestras con contenido superior a 1,50, y otra que no contiene más que indicios, a pesar de lo cual tienen sus zonas envejecidas valores altos, superiores a los medios.

En la piedra bien conservada aparece ya un aumento notable en el contenido de óxido de sodio, que se hace mayor en las zonas alteradas. En otras las cantidades existentes son mucho mayores. Es más abundante en las zonas de costras que en las convertidas en arena, aunque las diferencias no son grandes.

Aparece una marcada tendencia a acumularse en las zonas externas con preferencia a las internas, alcanzando valores en las primeras que son aproximadamente dobles que en el interior.

Es importante la diferencia de comportamiento entre calizas y areniscas. En las dos tiene valores muy semejantes en el material de cantera, ligeramente superior en las calizas, como es frecuente en todos los óxidos. En cambio, en el material envejecido hay un enriquecimiento más intenso en las areniscas, lo contrario de lo que suele suceder en casi todos los demás óxidos, con mayor abundancia de óxidos solubles en calizas, o por lo menos valores semejantes.

En consecuencia aparece el óxido de sodio, como uno de los que mayor participación tienen en los procesos de erosión, junto con los sulfatos y calcio, principalmente en las areniscas.

COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE SODIO EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	1,50	1,60	3,00	13,20	4,30	12,80
Covarrubias	1,50	0,46				
Carcedo		0,33				
Oña		0,90	5,30	3,30	1,70	4,20
Montemayor	0,24		0,28		0,96	3,26
		0,20				
Campaspero	0,26		1,12		0,09	6,27
Medol	0,17					
		0,07	0,67	0,21		
Tarragona	0,34					
Albarracín	0,24	2,09			4,92	
					2,87	
Boñar	0,37		1,24			
			0,31			
Ministerio E. N.			0,74	0,49		
Lérida	0,62			3,17		
Nimes					4,46	6,12
Calatorao	0,09				4,15	
Torre de Guil	—	2,09	6,95	9,34		
			4,79			
			4,67			
Baeza	0,28		0,10	8,63		
Poblet	0,23				0,78	
Alcañiz	0,43		1,42		3,53	
Lérida	0,31		3,50		0,17	
			0,30		0,60	
Salamanca	1,53	2,52		7,28	3,26	
Cardona	0,43				4,67	
	0,09					
Valor medio	0,48	1,14	2,30	5,70	2,54	6,53
		Nueva		Alterada		
Caliza		0,53		2,85		
Arenisca		0,41		3,58		

4. 5. 9. COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE POTASIO SOLUBLE

Las cantidades de óxido de potasio existentes en cantera son muy escasas, varían desde 0 a 0,30 miliequivalentes/100 g., pero la inmensa mayoría tiene contenidos inferiores a 0,20 y solamente dos contenido nulo. El valor medio, 0,09 es inferior al normal en los demás óxidos, a excepción de los nitratos.

En la piedra envejecida se comprueba, como de costumbre, un aumento notable, llegando a 0,43 miliequivalentes/100 g. en las partes bien conservadas. Los valores experimentan grandes variaciones, pasando en algunos casos de contenidos nulos a 1,90 en una misma roca, y teniendo a veces cantidades superiores a los 5 miliequivalentes/100g. Las más alteradas tienen contenidos mayores, con aumentos pequeños en las zonas internas y grandes en las externas; el potasio se acumula, a pesar de su solubilidad, en las zonas superficiales.

Hay diferencias no pequeñas entre las zonas convertidas en arena y las costras, con contenidos mayores para estas últimas.

De la comparación entre areniscas y calizas se deduce la identidad del comportamiento en dos casos, posiblemente por el contenido escaso y semejante del potasio en las rocas, que no hace posible la formación de cantidades grandes de sales solubles en ninguno de los dos tipos, aún en el caso de que prácticamente todo el potasio pase a estados solubles.

COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO DE POTASIO EN EL PERFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,03	0,10	1,00	4,70	0,20	6,70
Covarrubias	0,03	—				
Carcedo		0,22				
Oña		0,70	2,40	2,40	0,20	0,40
Montemayor	0,06		0,02		0,31	1,11
		0,19				
Campaspero	0,25		0,52			1,27
Medol	—					
		—	0,19	0,06		
Tarragona	0,09					
Albarracín	0,19	0,79			1,18	
					2,16	
Boñar	0,14		0,28			
			0,77			
Ministerio E. N.			—	—		
Lérida	0,28			1,75		
Nimes					1,20	2,16
Calatorao	0,05				0,80	
Torre de Guil	0,03	1,33	0,71	0,50		
			0,45			
			0,49			
Baeza	0,09		0,07	5,22		
Poblet	0,06				0,28	
Alcañiz	0,14		0,91		1,74	
Lérida	0,09		0,70		0,16	
			0,09		0,40	
Salamanca	—	0,56		0,89	1,90	
Cardona	0,14				1,59	
	0,05					
Valor medio	0,09	0,43	0,57	1,94	0,86	2,32
		Nueva		Alterada		
Caliza		0,11		1,02		
Arenisca		0,07		0,99		

5. CONCLUSIONES GENERALES

1.^a En los procesos de erosión tiene una importancia fundamental la presencia de sales solubles. El ataque químico de los componentes de la roca, y la disolución del cemento de unión tienen una importancia menor, y sólo intervienen en casos concretos.

2.^a Los iones sulfato, cloruro, calcio y sodio tienen una importancia grande en los procesos de erosión, tanto por su abundancia como por la intensidad de su acción. La de nitratos y potasio es escasa, y prácticamente nula la de silicatos, carbonatos y magnesio.

3.^a El tipo de erosión está condicionado por la riqueza en los distintos aniones y cationes. Cada uno de ellos, bien independiente, bien formando sales determinadas, tiene una acción propia.

Los sulfatos sódico y cálcico son característicos de las zonas de costras, los nitratos y cloruros son más frecuentes en las áreas de conversión en arena.

4.^a Cada ión se concentra en una zona determinada del perfil, condicionada por los demás iones con los que forma sales. En las zonas más erosionadas se acumulan preferentemente los iones sulfato, cloruro, calcio y sodio. Nitratos, magnesio y potasio experimentan en esas zonas un aumento pequeño. Carbonatos y silicatos no sufren apenas variación. Hierro, aluminio y fosfatos no aparecen como sales solubles, si bien el primero emigra en forma coloidal.

5.^a En un mismo sillar, en la superficie externa, aún en el caso de rocas bien conservadas, con escasas cantidades de sales solubles, se acumulan los iones sulfato, calcio, cloruro y sodio; con menor intensidad lo hacen potasio, nitrato y silicato. Los carbonatos solubles se reparten homogéneamente por toda la roca, mientras que el magnesio es más abundante en el interior.

6.^a En el caso de los cationes su origen tiene que estar en la misma roca. Los aniones, a excepción de los silicatos, pueden proceder también del exterior. Su abundancia es independiente de la porosidad, y su composición de la que tenga la roca, si bien los contenidos son mayores en las calizas que en las areniscas.

7.^a Las rocas que en cantera tienen un contenido mayor en sales solubles son también más ricas en las zonas alteradas, pero las diferencias son pequeñas. Los iones más abundantes en las zonas alteradas son con frecuencia muy escasos en cantera, llegando

a faltar en algunos casos. En muy pocos las sales solubles en las rocas envejecidas son más escasas que en cantera.

8.^a Los procesos son idénticos, con independencia de las condiciones climáticas, muy distintas de unas localidades a otras, de la posición de las rocas en el edificio y de la situación de éstos, ya estén en ciudades o en el campo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) SUESS, E.: *Die Baumaterialien Wiens. Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse.* Wien, 2, 1863.
- (2) SUESS, E.: *Über Baugesteine. Mitteilungen des k. k. österreichischen Museums für Kunts und Industrie.* Wien, 1867.
- (3) KAISER, E.: *Über eine Grundfrage der natürlichen Verwitterung und die chemische Verwitterung der Bausteine in Vergleich mit der in der freien Natur.* Chemie der Erde, 1929, IV, p. 291.
- (4) KIESLINGER, A.: *Zerstörungen am Steinbauten.* Leipzig y Viena, 1932.
- (5) HIRSCHWALD, J.: *Handbuch der Bautesnischen Gesteinsprüfung.*
- (6) KETTENACKER, L.: *Über die Feuchtigkeit von Mauern.* Der Gesundheiteningieur, 53, H 45, 1930. Citado por Kieslinger.
- (7) KNAPEN: *Le probleme de la conservation des materiaux.* Mem. Soc. Ing. civils de France, 1911.
- (8) ANÓNIMO: *Report Building Research Board for 1929.*
- (9) ANÓNIMO: *Report Building Research Board for 1928.*
- (10) ERLNMEYER, H.: *Bemerkunden über die Entstehung von Salzlagern.* Chemie der Erde, VI, 1931, p. 390.
- (11) BLANCK, E.: *Handbuch der Bodenlehre.* Tomo II, Berlín, 1929.
- (12) BLANCK, E., y RIESER, A.: *Über Verwitterungercheinungen am Bremer Rathause.* Chemie der Erde, IV, 1929, p. 138.
- (13) LAURIE, A. P., y MILNE, J.: *The evaporation of water and salt solutions from surfaces of stone, brick and mortar.* Proceed. R. Soc., Edimburg, 47, 1926, p. 52.
- (14) LINCK, G.: *Die Schutzrinden.* En Handbuch der Bodenlehre, de Blanck, III, p. 490-505.
- (15) ZAHN, G. W.: *Wüstenrinden am Rande der Gletscher.* Chemie der Erde IV, 1929, p. 155.
- (16) KIESLINGER, A.: *Das Volumen des Eises.* Geologie und Bauwesen, 1931, H 4, p. 199.
- (17) HIRSCHWALD, J.: *Z. prak. Geol.* 1908, 16 p. 257. Citado por Kieslinger.
- (18) DIETZEL, A.: *Frostbestandigkeit.* Veröffentlichungen aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung. Würzburg, 60, 1956.
- (19) BREYER, H.: *Die Frostprüfungbestimmungen der neuen Ziegelnormen sind unzulänglich.* Ziegelindustrie, 1953, 6, p. 824.

- (20) BERGMANN, K.: *Über die Prüfung der Frostbeständigkeit von Ziegelerzeugnissen*. Ziegelindustrie, 1955, 8, p. 466.
- (21) MAACK, P.: *Zur Bildung des S-Wertes als Kriterium der Frostbeständigkeit grob-keramischer Scherben*, Ziegelindustrie, 1955, 8, p. 52.
- (22) NORTH, F. J.: *Limestones. Their origin, distribution and uses*. Londres, 1930.
- (23) WICHMANN, A.: *Über gelenkige Kalksteine und Dolomite*. Zeitschr. Deutsche Geol. Ges., 1927, 79, p. 197. Citado por Kieslinger.
- (24) SAUER, A.: *Erläuterung der geologischen Spezialkarte des Grossherzogtums Baden*. Oberwolfach-Schanken-zell. Citado por Kaiser.
- (25) HETTNER, A.: *Die Felsbildung des Sächsischen Schweiz*. Geogr. Ztschr., 1903, p. 611. Citado por Kaiser.
- (26) HETTNER, A.: *Gebirgsbau und Oberflächestaltung der Sächsischen Schweiz*. Forschungen zur deutschen Landes- und Volkskunde, 2, 1888, p. 292.
- (27) ANÓNIMO: *Solubility of limestones in rain Water*. U. S. Bureau of Standards, Technical News Bulletin. 1928, 130, p. 19.
- (28) BLANCK, E.: *Über die petrographischen und Bodenverhältnisse der Buntsandsteinformation Deutschlands*. Jahr. d. Vereins f. Naturkunde i. Württemberg, 1910, 9, p. 66.
- (29) BEYER, O.: *Alaun und Gips als Mineralneubildung und als Ursache der chemischen Verwitterung in der Quadersandstein des Sächsischen Kreidegebirges*. Ztschr. d. Deutsch. geo. Gesel., 1911-12, 63, p. 447. Citado por Blanck.
- (30) HABERLE, D.: *Die Gitter-Netz- und Wabenförmige Verwitterung der Sandsteins*. Geol. Rundschau, VI, 1915.
- (31) KLANDER: *Über die im Buntsandstein wandernden Verwitterungslösungen in ihrer Abhängigkeit von äusserer Einflüssen*. Chemie der Erde, 1926, VI, p. 49.
- (32) BLANCK, E., y ZAPFF: *Über Tiefenverwitterungsercheinungen in Mittleren Buntsandstein des Rheinhardswaldes*. Chemie der Erde, 1926, II, p. 455.
- (33) BLANCK, R., y RIESER, A.: *Über Verwitterungs und Umwandlungsercheinungen des eozenen Kalkstein von Heluan in der ägyptische Wüste*. Chemie der Erde, 1926, II, p. 489.
- (34) BLANCK, E., y RIESER, A.: *Beitrag zu den vergleichenden Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter adweichenden Klimatischen Verhältnissen*. Chemie der Erde, 1928, p. 437.
- (35) BLANCK, E., y THERALITZ: *Zweiter un letzter Beitrag zu der vergleichenden Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden Klimatischen Verhältnissen*. Chemie der Erde, 1934, IX, p. 529.
- (36) LINCK: *Über Schutzrinden*. Chemie der Erde, 1929, V, p. 67.
- (37) BLANCK, E., SEIFERT, A., y GIESECKE, F.: *Über eigenartig gefärgte Ausblühungen und Inkrustationen im Elbsandsteingebirge*. Chemie der Erde, 1932, p. 35.
- (38) SCHMÖLZER, A.: *Zur Entstehung der Verwitterungskulpturen an Bausteinen*. Chemie der Erde, 1936, X, p. 408.
- (39) STORZ, M.: *Die Bedeutung der Chloride für die Chemische Verwitterung und der Wassertoff-Ionenkonzentrationsmessung für die Geologie*. Chemie der Erde, 1938, XI, p. 485.
- (40) SEIFERT, B.: *Die chemischen Vorgänge bei Ausblühungen auf Ziegelerzeugnissen*. Tonindustrie Zeitung, 1949, 73, p. 61.
- (41) KUHN, K.: *Über die Entstehung von Ausblühungen an Ziegelerzeugnissen*. Tonindustrie Zeitung, 1950, 74, p. 177.

- (42) BLANCK, E., y EVLIA: *Ein Beitrag zur Frage nach der Herkunft der im Gestein und Boden zirkulierenden Lösungen, sowie zum Kreislauf der Schwefels in der Natur*. Chemie der Erde, 1932, VII, p. 299.
- (43) DAWIHL: *Zur Frage der Wirkung löslicher Salze im Mauerwerk*. Tonindustrie Zeitung, 1932, p. 434.
- (44) BLANCK, E., y RIESER, A.: *Über die chemische Veränderung des Granits unter Moorbedeckung*. Chemie der Erde, 1925, II, p. 470.
- (45) ENGELHART, W.: *Zur Bildung von Gips aus Anhidrit*. Chemie der Erde, 1945, XV, p. 424.
- (46) RIPPEL: *En Handbuch der Bodenlehre*. Blanck, 1929, VIII.
- (47) LETHABY, W. R.: *Westminster Abbey and the King's craftsmen. A study of mediaeval building*. Londres, 1906. Citado por Kieslinger.
- (48) ZALL, M.: *Photometric determination of Chlorides in water*. An. Chem., 1956, p. 1665.
- (49) LEHMANN, H.: *Entstehung und Wirkung von Ausbluhungen Ziegelindustrie*, 1953, p. 411.
- (50) GROSSER, G.: *Die Verfahren und graphischen Darstellung der chemischen Gesteinverwitterung*. Chemie der Erde, 1932, VII, p. 131.
- (51) DE SESA: *Spectrophotometric and Polarographic Determinations of soluble silicate*. An. Chem., 1954, 26, p. 1280.
- (52) TOENMIES: *Photonephelometric Microdetermination of sulfate and organic Sulfur*. An. Chem., 1953, 1, p. 161.
- (53) CHARLOT, G., y GAUGUIN, R.: *Dosages colorimétriques*. Paris, 1952, p. 104.

L Á M I N A S

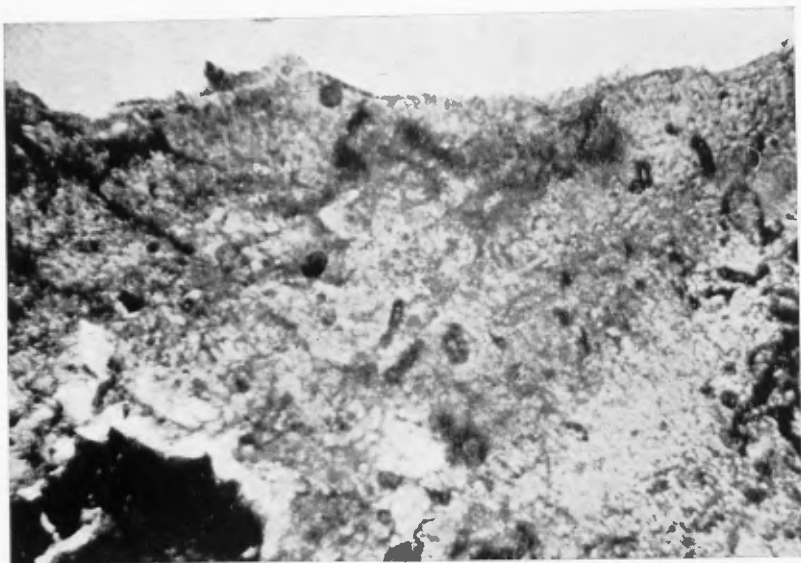


FIG. 1.—Caliza de Hontoria. Acumulación de óxido de hierro. Nícoles paralelos, X 35

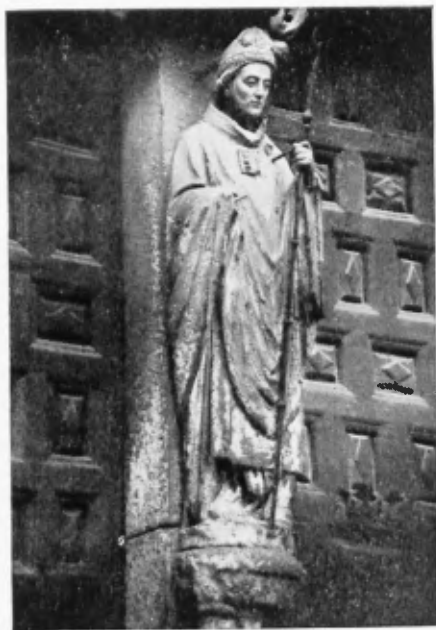


FIG. 2.—Caliza de Hontoria. Puerta del Sarmental, Catedral de Burgos. Desprendimiento de costras

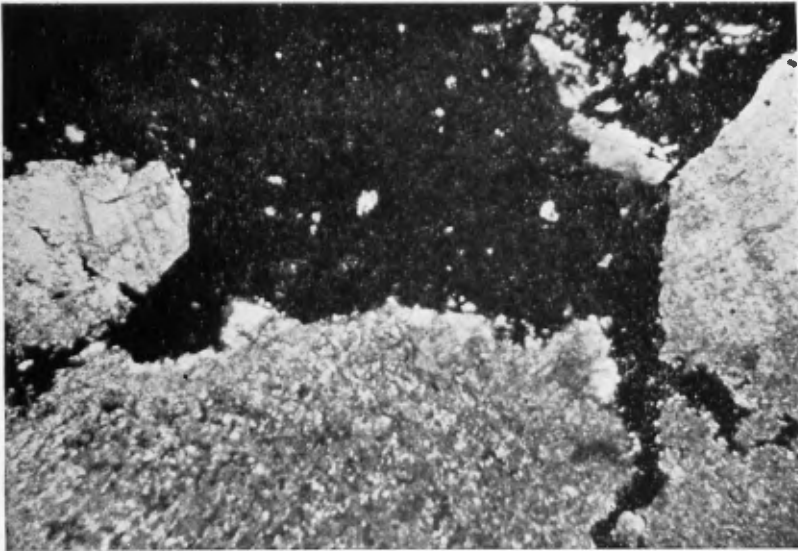


FIG. 3.—Caliza de Hontoria. Superficie interna de una costra, siguiendo el cemento que une los restos orgánicos. Nicoles cruzados, X 35

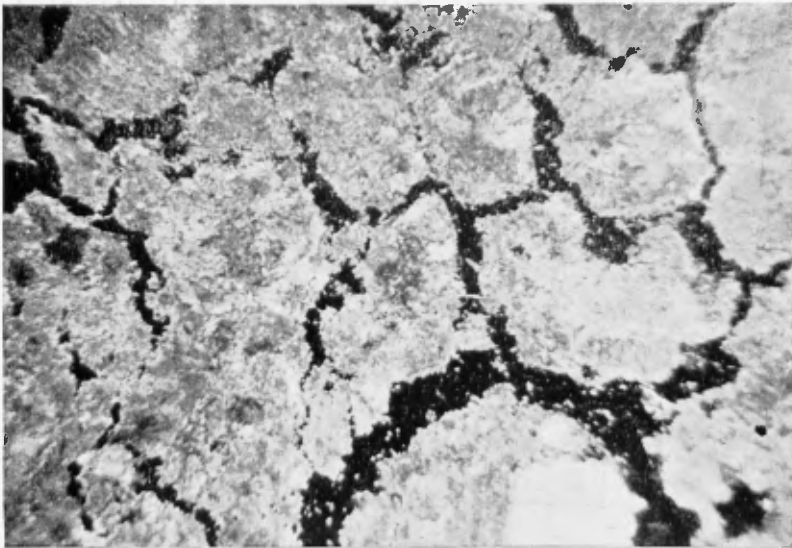


FIG. 4.—Caliza de Hontoria. Grietas finas, que siguen los límites de los restos orgánicos. Nicoles cruzados, X 35

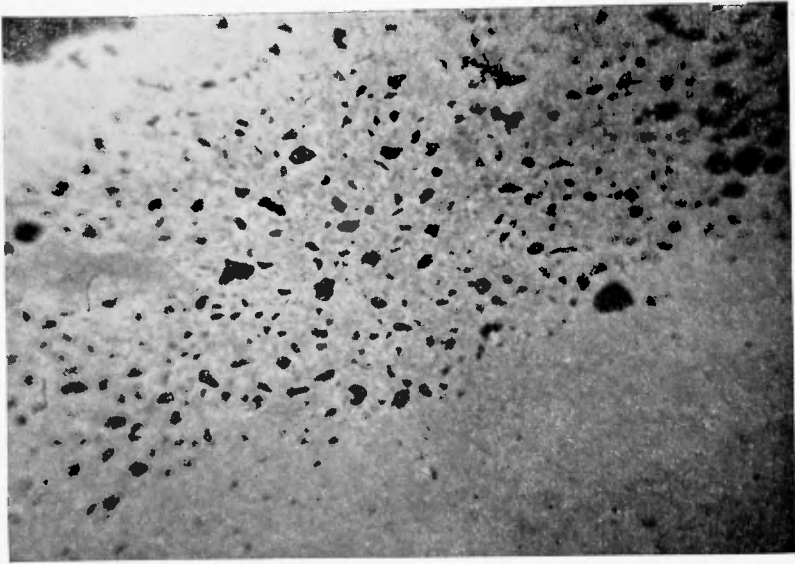


FIG. 5.—*Caliza de Briviesca. Disolución de la zona superficial, formando canales finos. Nicoles cruzados, X 16*

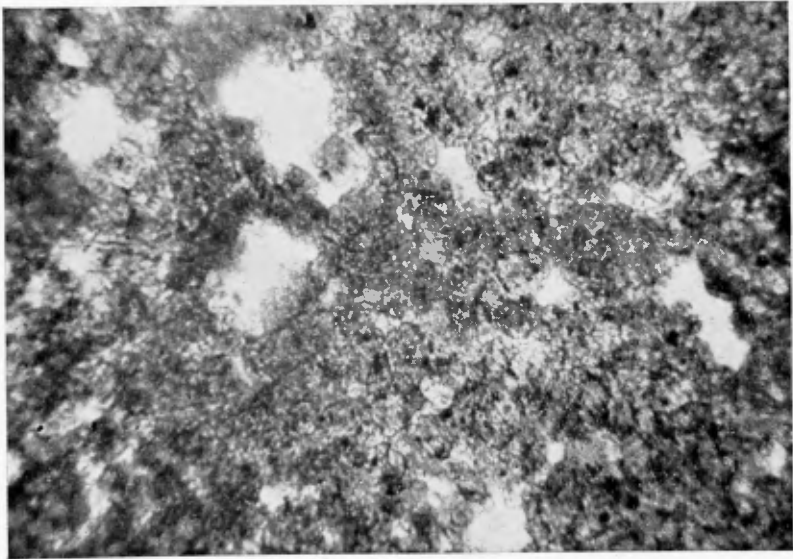


FIG. 6.—*Caliza de Briviesca. Disolución en toda la masa. Nicoles paralelos, X 35*

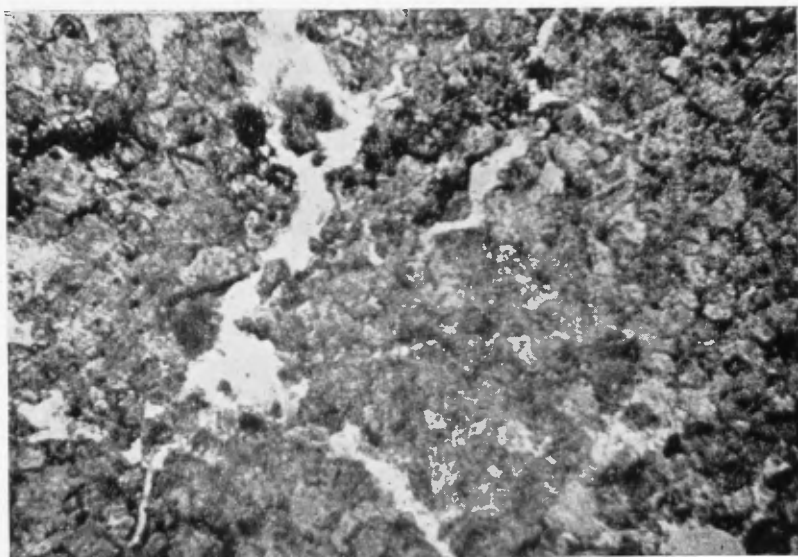


FIG. 7.—*Caliza de Briviesca. Formación de grietas, que separan los agregados cristalinos. Nícoles paralelos, X 35*

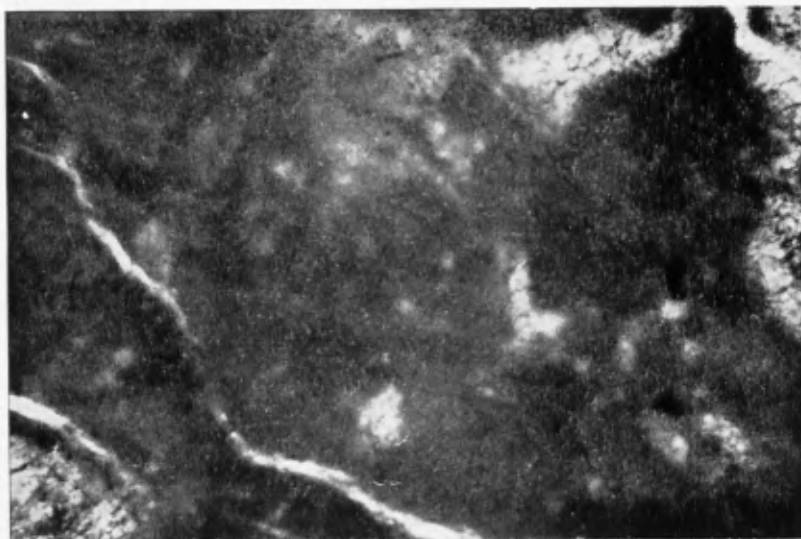


FIG. 8.—*Colegio de Santa Cruz, Valladolid. Grieta fina que separa dos costras internas. Nícoles paralelos, X 35*

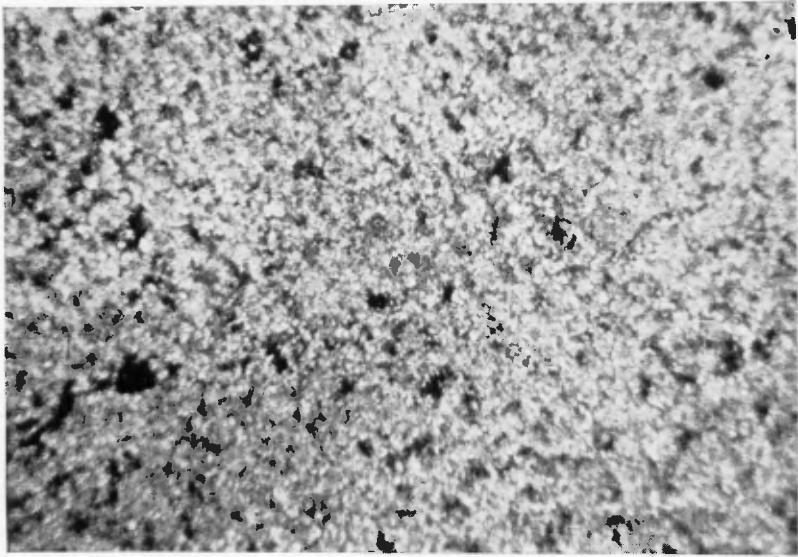


FIG. 9.—Colegio de Santa Cruz, Valladolid. Agregado de cristales, con la estructura primitiva perdida. Nicoles cruzados, X 35

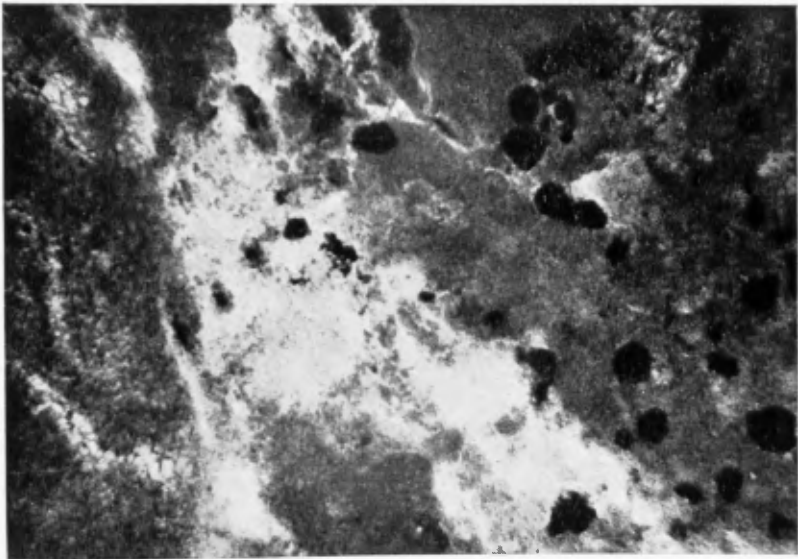


FIG. 10.—Colegio de Santa Cruz, Valladolid. Costra externa. Residuos carbonosos y cristales de carbonato cálcico. Nicoles cruzados, X 35

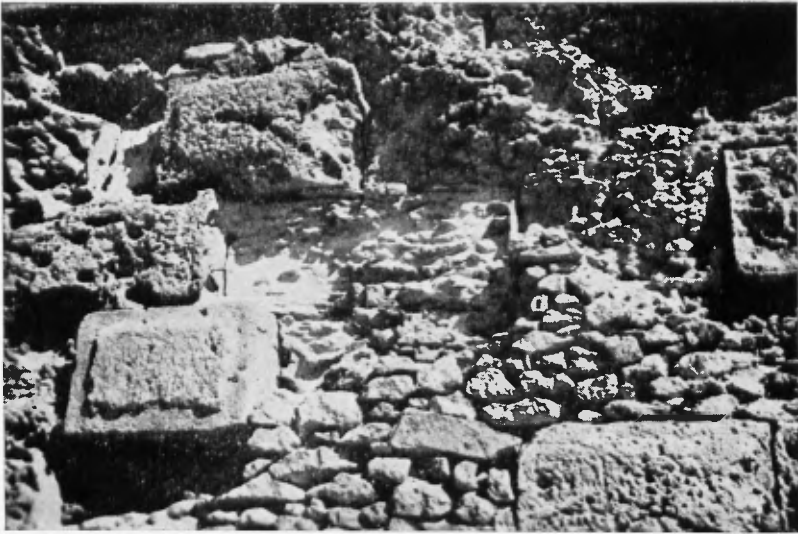


FIG. 11.—*Catedral de Tarragona. Formación de surcos y orificios siguiendo la dirección del lecho*

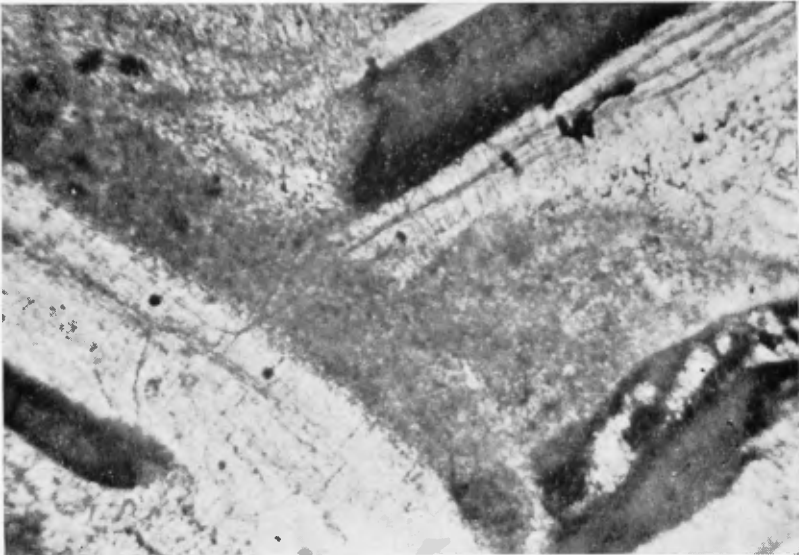


FIG. 12.—*Catedral de Tarragona. Acumulación de óxido de hierro, en puntos concretos. Nieves paralelos, X 35*

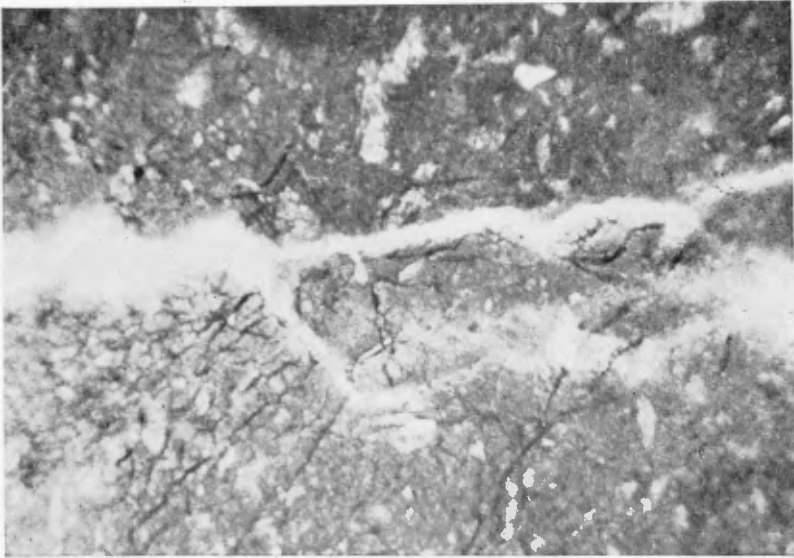


FIG. 13.—Catedral de Albarracín, caliza. Zonas bien conservadas, cortadas por capas de sales, Nicols paralelos, X 35



FIG. 14.—Catedral de León, la "Virgen Blanca". Formación de costras finas

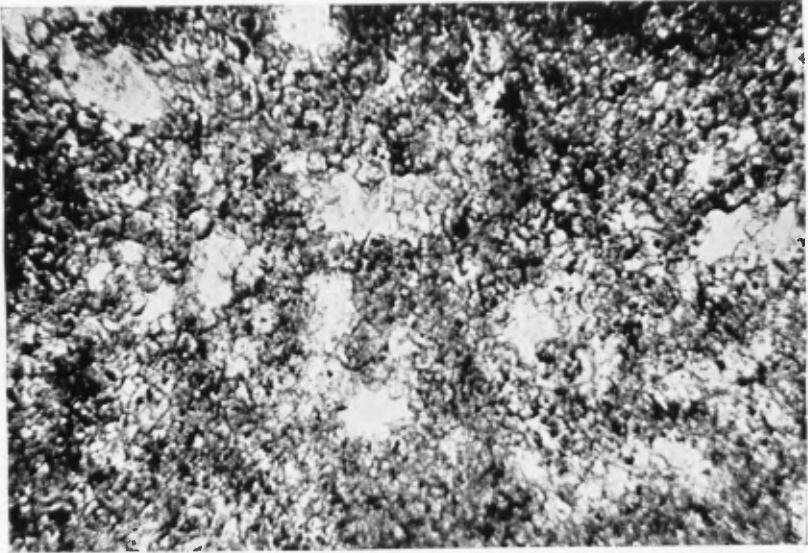


FIG. 15.—Catedral de León. Agregado de cristales de carbonato, separados por arcilla y óxido de hierro. Nicoles paralelos, X 35

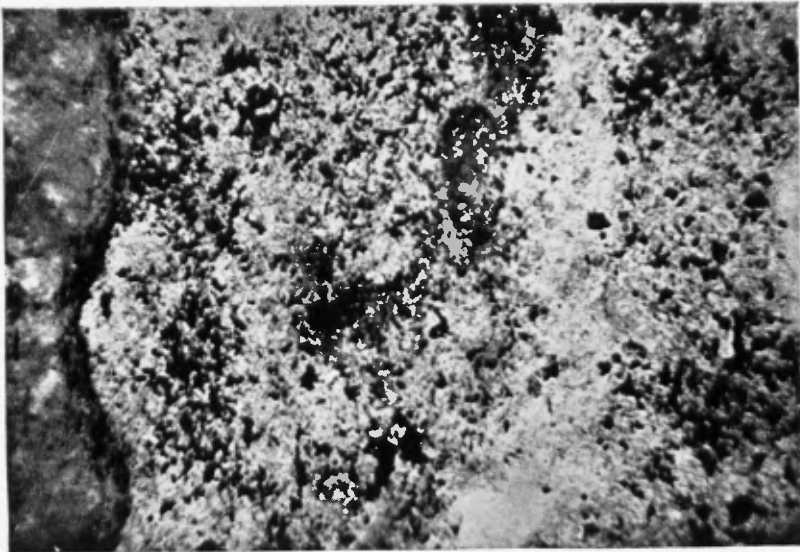


FIG. 16.—Costra externa formada por carbonato cálcico, arcilla y residuos carbonosos. Coliseo de Nimes. Nicoles paralelos, X 35

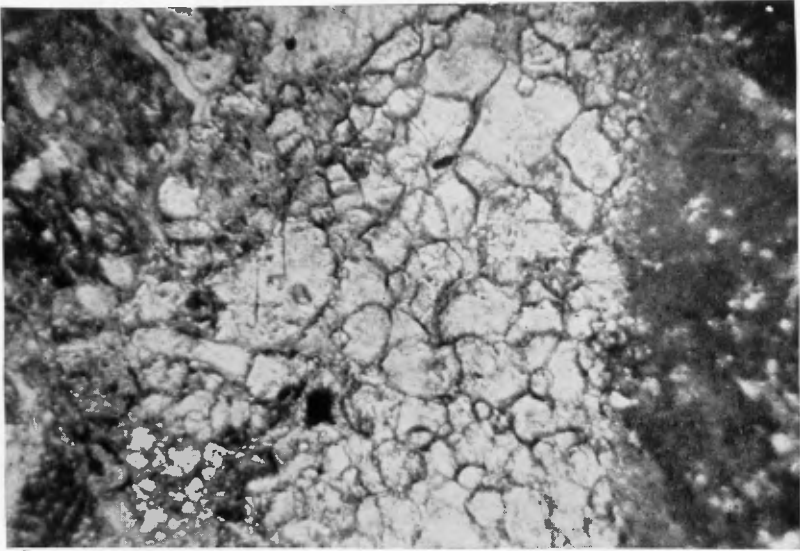


FIG. 17.—Caliza de Calatorao, Zaragoza. Costra externa formada por carbonato cálcico, arcilla y cuarzo. Nicales paralelos, X 35

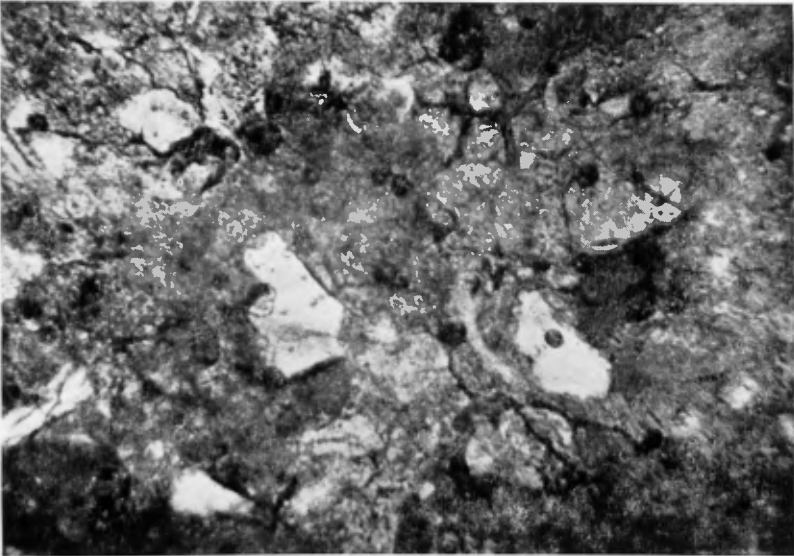


FIG. 18.—Arenisca con cemento calizo, Capilla de los Vélez, Catedral de Murcia. Formación de grietas siguiendo el cemento calizo. Nicales paralelos, X 35

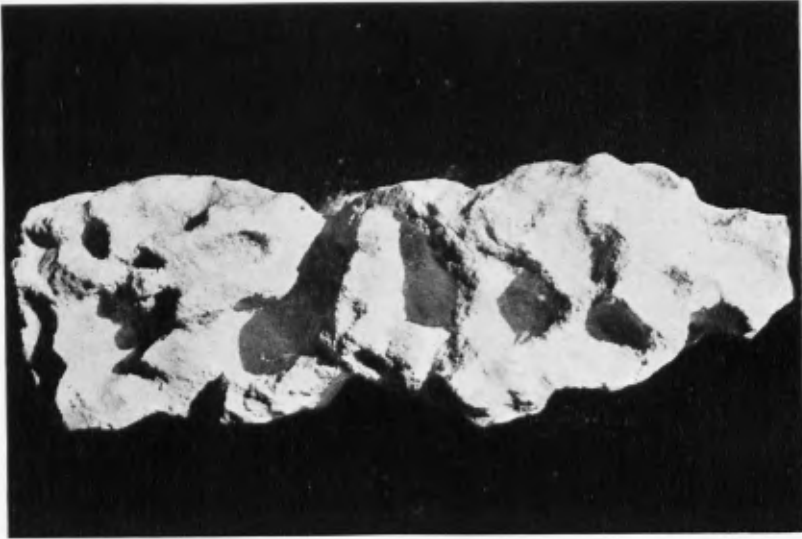


FIG. 19.—*Catedral de Murcia. Conversión superficial en arena*



FIG. 20.—*Catedral de Granada. Formación de surcos y orificios*



FIG. 21.—Iglesia de San Jerónimo, Granada. Surcos paralelos al lecho

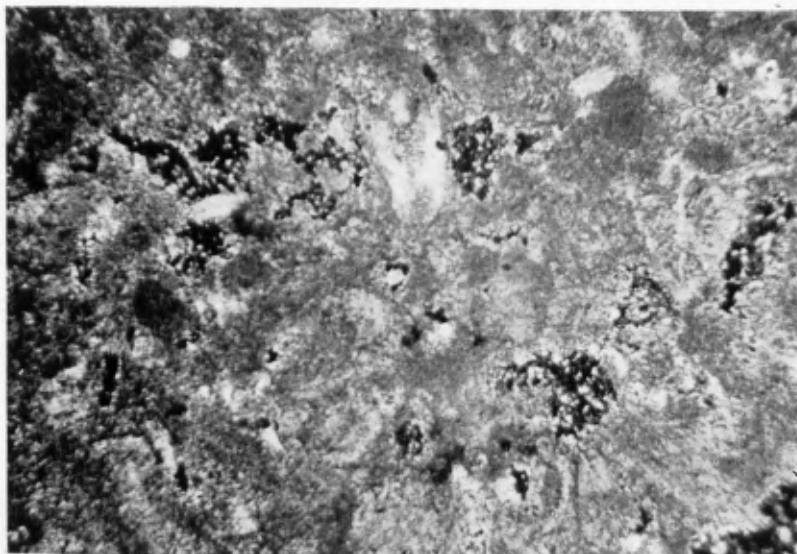


FIG. 22.—Catedral de Granada. Grietas y poros con cristales de sales solubles, Nícoles cruzados, X 35



FIG. 23.—*Seminario de Baeza. Grietas paralelas a la superficie. Nicoles paralelos, X 35*

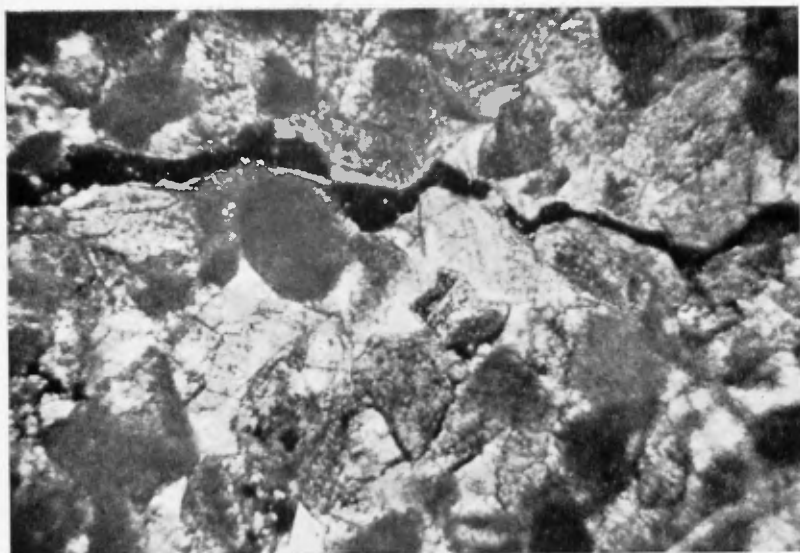


FIG. 24.—*Arenisca del Monasterio de Poblet, Tarragona. Grieta que separa los cristales de cuarzo. Nicoles cruzados, X 35*

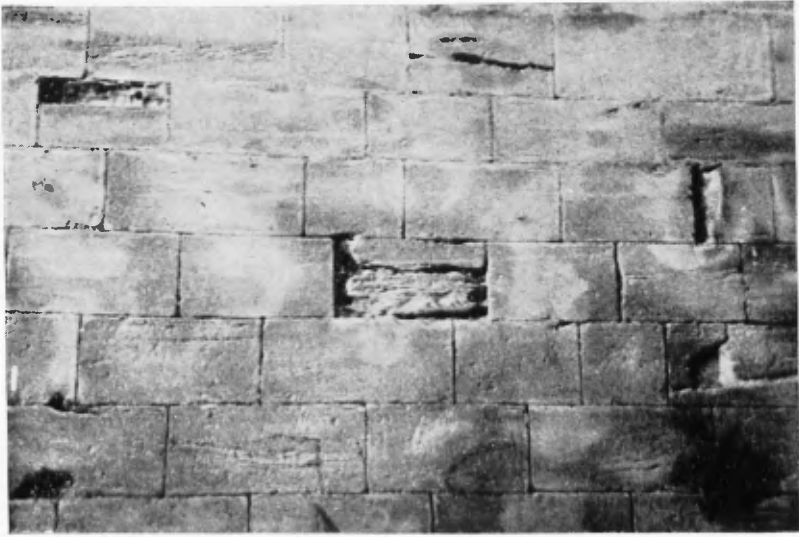


FIG. 25.—Arenisca del Castillo de Alcañiz. Surcos paralelos al lecho



FIG. 26.—Interior de la Catedral de Lérida. Conversión en arena siguiendo zonas paralelas al lecho

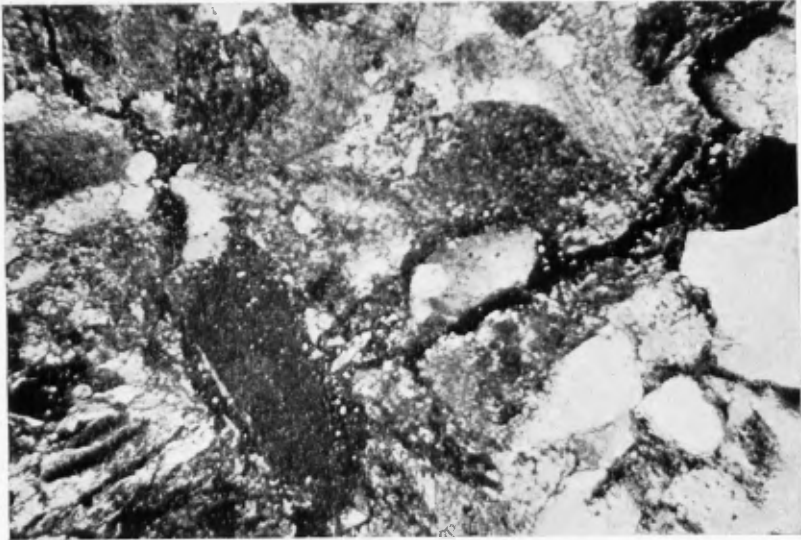


FIG. 27.—Catedral de Lérida. Grietas que siguen los límites entre cristales. Nicles cruzados, X 35

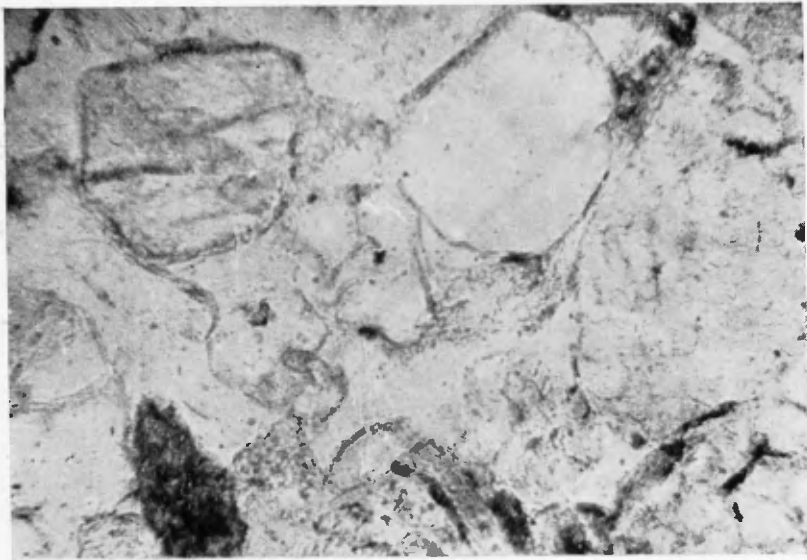


FIG. 28.—Arenisca de Villamayor, Salamanca. Parte interna de un sillar. No existe óxido de hierro. Nicles paralelos, X 35

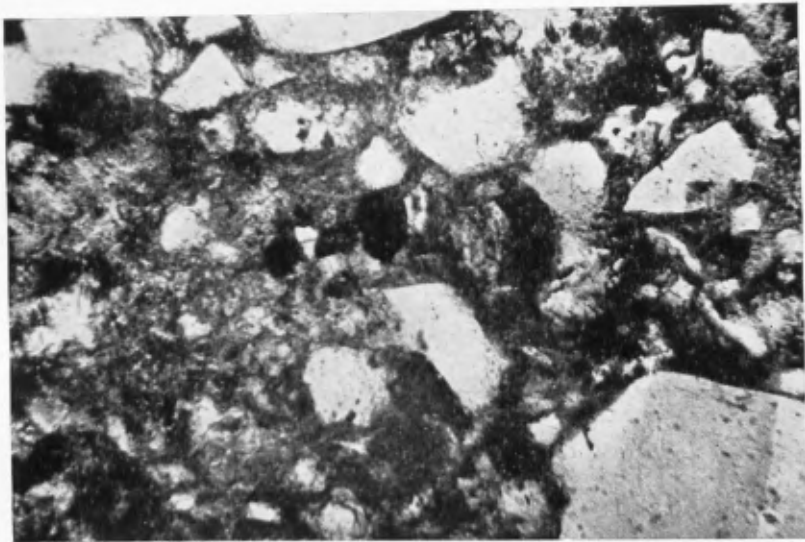


FIG. 29.—*El mismo sillar, zona externa. Fuerte acumulación de óxido de hierro. Nicoles paralelos, X 35*

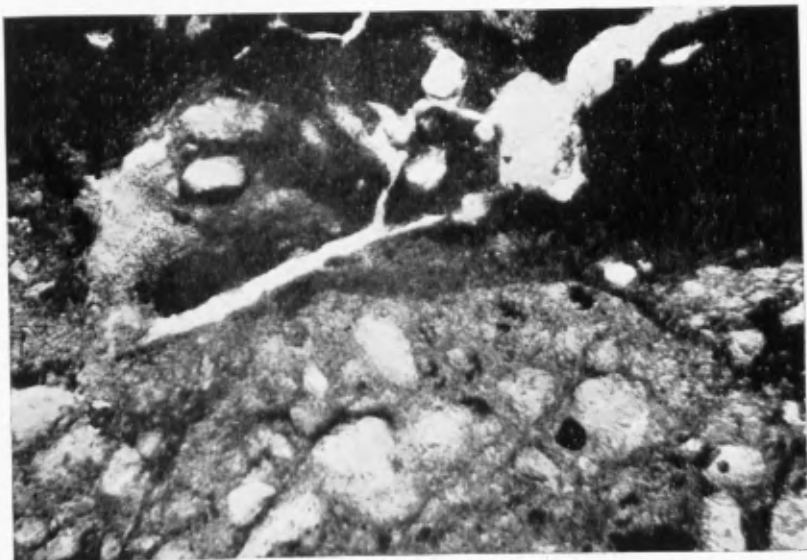


FIG. 30.—*Catedral nueva de Salamanca. Acumulación de hierro en las zonas arcillosas. Nicoles paralelos, X 35*

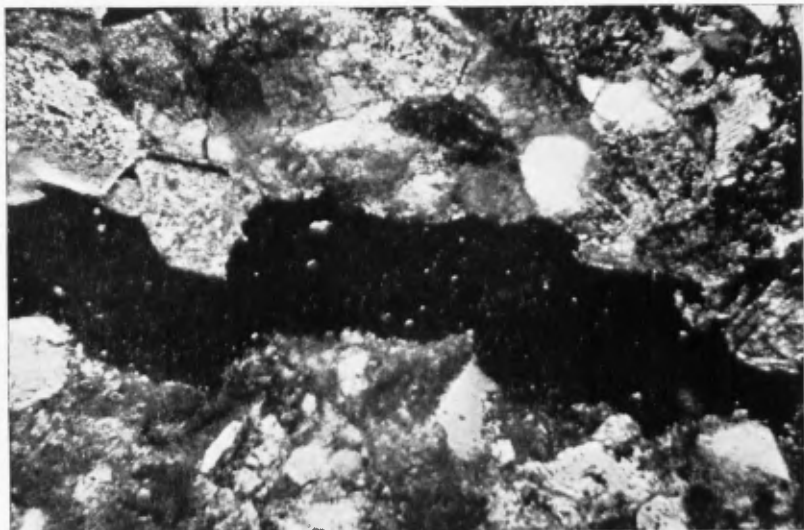


FIG. 31.—*Arenisca del castillo de Cardona, Barcelona. Grieta que separa una costra interna. Nicoles cruzados, X 35*

ÍNDICE

	Págs.
INTRODUCCIÓN	9
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	11
1. 1. FENÓMENOS TÍPICOS EXTREMOS	11
1. 2. FORMACIÓN DE COSTRAS	13
1. 2. 1. <i>Costras internas</i>	16
1. 2. 2. <i>Costras externas</i>	18
1. 2. 3. <i>Condiciones precisas para la formación de costras</i>	19
1. 3. CONVERSIÓN EN ARENA	20
1. 4. CAUSAS DE ESTAS ALTERACIONES	20
1. 4. 1. <i>Fundamentos de la acción del hielo</i>	21
1. 4. 2. <i>Acción de diferencias de temperaturas moderadas</i>	23
1. 4. 3. <i>Procesos mecánicos y disolución por el agua</i>	24
1. 4. 4. <i>Sales fácilmente solubles</i>	26
1. 4. 5. <i>Acción de las sales fácilmente solubles</i>	29
1. 5. ORIGEN DE LAS SALES SOLUBLES	43
2. MÉTODOS DE LOS ANÁLISIS	48
3. DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	49
Serie 1. <i>Catedral de Burgos</i>	50
Muestras procedentes de <i>Hontoria</i>	50
Serie 2	54
Serie 3. <i>Monasterio de Oña</i>	55
Serie 4. <i>Universidad de Valladolid, Palacio de Santa Cruz</i>	59
Serie 5. <i>Catedral de Tarragona</i>	64
Serie 6. <i>Albarracín</i>	67
Serie 7. <i>Catedral de León</i>	70
Serie 8. <i>Ministerio de Educación Nacional</i>	73
Serie 9. <i>Lérida (Caliza)</i>	74
Serie 10. <i>Coliseo de Nîmes</i>	76
Serie 11. <i>Calatorao</i>	78
Serie 12. <i>Catedral de Murcia</i>	80
Serie 13. <i>Granada</i>	83
Serie 14. <i>Poblet</i>	86

	Págs.
<i>Serie 15. Alcañiz</i>	89
<i>Serie 16. Catedral Vieja de Lérida</i>	91
<i>Serie 17. Salamanca</i>	95
<i>Serie 18. Cardona</i>	98
4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	100
4. 1. RELACIÓN ENTRE POROSIDAD Y ALTERACIÓN	100
4. 2. POROSIDAD Y SALES SOLUBLES	101
4. 3. RELACIÓN ENTRE SALES ORIGINALES Y FINALES	103
4. 4. EL CONTENIDO EN SALES SOLUBLES Y EL PERFIL	105
4. 5. COMPORTAMIENTO DE LOS DIVERSOS ÓXIDOS EN EL PERFIL	108
4. 5. 1. <i>Comportamiento de CO₂</i>	108
4. 5. 2. <i>Comportamiento de SiO₂ soluble en el perfil</i>	111
4. 5. 3. <i>Comportamiento de los cloruros en el perfil</i>	113
4. 5. 4. <i>Comportamiento de los sulfatos solubles en el perfil</i>	115
4. 5. 5. <i>Comportamiento de los nitratos solubles en el perfil</i>	117
4. 5. 6. <i>Comportamiento del óxido de calcio soluble</i>	119
4. 5. 7. <i>Comportamiento del óxido de magnesio soluble</i>	121
4. 5. 8. <i>Comportamiento del óxido de sodio en el perfil</i>	123
4. 5. 9. <i>Comportamiento del óxido de potasio soluble</i>	125
5. CONCLUSIONES GENERALES	127
BIBLIOGRAFÍA	129
LAMINAS	

XIX D
INIGUEZ HERRERO, y. N. 6
Alteracion de caliza...

Name

Date



342

Precio: 75 ptas.