

Neoformación de sales en la piedra monumental de la Ciudad de Zamora

M. Añorbe Urmeneta(*), F.J. Sáinz de Cueto (*), J.M. Martín Pozas (**), y J.A. Díez Torres (*)

(*) Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), MOPTMA. Alfonso XII, 3, 28014 Madrid.
 (**) Dpto. Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca.

ABSTRACT

In this paper special focus is placed on the neoformation of salts (gypsum, halite, calcite, dolomite and calcic oxalates) and stone deterioration mechanisms concerning the main historical monuments of Zamora (Spain). Several measuring techniques and assessment methods are been developed. Some explanatory attempts about the neoconstituent compounds causality are proposed.

Key words: ornamental stone, neoformation, salts, Zamora, Spain.

Geogaceta, 20 (5) (1996), 1219-1221
 ISSN:0213683X

Introducción

El estudio de la roca en el monumento lleva implícito el conocimiento detallado de la roca sin alterar y el de las modificaciones que se han producido en ella a lo largo del tiempo de puesta en obra.

Se han recogido 19 muestras superficiales de la roca de los sillares de los monumentos seleccionados, y 2 representativas de los morteros utilizados en restauraciones realizadas en ellos. Todas ellas están tomadas superficialmente y en la zona inferior de los edificios citados (3 m primeros de los muros) en paramentos románicos que presentan áreas muy deterioradas. Al desprender algunas de las muestras, bajo las placas de roca se han observado eflorescencias salinas de color blanquecino.

Descripción macroscópica

Las características macroscópicas observadas en la roca de los sillares de los monumentos son equivalentes a las de la roca de cantera, es decir, un conglomerado cuarzoso con cemento opalino con gran heterogeneidad del tamaño de los clastos que constituyen el esqueleto, aspecto más o menos compacto según la intensidad de la cementación por ópalo y la abundancia de matriz arcillosa, y presencia de tinciones amarillas, y/o rojas y malvas de oxihidróxidos de hierro.

Como elementos diferenciales entre la piedra de los edificios y la roca de cantera se detecta: disminución de las propiedades de cohesión interna, aumento de la porosidad, formación de modificaciones cromáticas o

pátinas sobre la superficie de la roca, y aparición de eflorescencias salinas blancas bajo las placas de roca que se desprenden.

Análisis difractométrico de rayos X

Los difractogramas de las muestras de monumento (roca total en polvo) presentan una mineralogía similar a la de la roca de cantera, con proporciones similares de las fases minerales, que son: cuarzo, ópalo A, ópalo CT y minerales arcillosos (caolinita y esmectitas) esencialmente, y pequeñas cantidades de feldespato potásico, plagioclasas, moscovita y oxihidróxidos de hierro.

Además, en la mayor parte de las muestras, aparecen en pequeña proporción nuevas especies mineralógicas de gran importancia en los procesos de deterioro de las rocas. Estos minerales, neoformados por distintos motivos en la roca una vez que ésta es colocada en los edificios, son varias sales: yeso, calcita, halita, whewellita, weddellita y trazas de dolomita.

En los valores medios de los componentes esenciales se observa una disminución en el contenido de ópalo A y ópalo CT (un 2% cada uno), y filosilicatos (un 1%), asociado a un aumento de la cantidad de cuarzo (5%). Este hecho es lógico ya que las formas de alteración que presenta la roca suponen, en general, una pérdida de cemento opalino, lo que ocasiona una disminución de las propiedades resistentes por desaparición de la materia aglomerante de los clastos.

En los agregados orientados (fracción menor de 2 µm) sucede algo semejante.

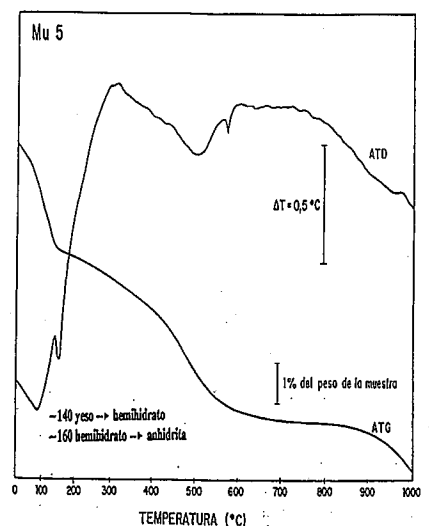
La DRX de los dos tipos de morteros

de restauración utilizados en los monumentos muestran que su mineralogía consta fundamentalmente de: cuarzo, calcita, illita-caolinita y feldespatos en el mortero de cal con árido arcósico, y de calcita y cuarzo en el de cemento portland con árido cuarzoso.

Análisis químico de elementos mayores

La piedra de monumento presenta, en general, una composición química global similar a la de cantera, pero se aprecian algunas divergencias de importancia considerable (Tabla I).

Se observa una disminución en los contenidos de silicio y aluminio que se deben a la pérdida del material aglomerante de los clastos, cemento-matriz de naturaleza silíceo opalina y arcillosa o aluminosilicada. Esta pérdida de materia, debida a la acción



| ION | ORIGEN |
|---|---|
| aumentan calcio (Ca ²⁺) | - antiguos tratamientos protectivos - aporte humano para eliminar hielo |
| magnesio (Mg ²⁺) | - antiguos tratamientos protectivos |
| potasio (K ⁺) | - antiguos tratamientos protectivos |
| sodio (Na ⁺) | - antiguos tratamientos protectivos - aporte humano para eliminar hielo |
| aparecen cloruro (Cl ⁻) | - antiguos tratamientos protectivos - aporte humano para eliminar hielo |
| sulfato (SO ₄ ⁻) | - transformación de óxidos de azufre procedentes de combustión |
| carbonato (CO ₃ ⁻) | - lixiviación de morteros de rejuntado - transformación el monóxido de carbono del uso de combustibles fósiles |
| oxalato (C ₂ O ₄ ⁻) | - antiguos tratamientos protectivos (destrucción de caseína) |

Tabla II.-Iones presentes en la roca de monumento frente a la de cantera

física de agentes medioambientales, se observa en la superficie en los sillares como una pérdida de cohesión.

Destaca en el análisis comparativo, el aumento de los elementos metálicos alcalinos, calcio, sodio, magnesio y potasio, cuyo origen en la roca de monumento es debido a aportes externos a la de procedencia. Los posibles orígenes de estos elementos, y de las sales a que dan lugar, se relacionan en la Tabla II.

Los contenidos en hierro y titanio se consideran poco significativos en su variación por ser debidos a la propia índole puntual de las muestras, ya que la distribución en la roca del cemento ferruginoso es espacialmente irregular por su propia naturaleza en procesos de hidromorfismo. Pueden deberse también al depósito superficial de partículas atmosféricas residuos de combustión, como cenizas volantes.

Es también considerable el aumento de la pérdida al fuego que se debe a la presencia en la roca de las nuevas fases minerales hidratadas, yeso y oxalatos, o carbonatadas, calcita y dolomita.

Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción de la radiación infrarroja por las muestras de los monumentos, manifiestan una mineralogía similar a la de la roca de cantera, así como especies minerales de neoformación que se detectan también por otras técnicas. Aparecen las bandas características correspondientes a la absorción de radiación por los enlaces presentes en los siguientes minerales: caolinita, montmorillonita, cuarzo, tridimita y cristobalita.

Minerales de nueva aparición, calcita y oxalatos cálcicos, muestran sus efectos característicos. No se han observado efectos correspondientes al yeso, incluso en muestras en las que era detectado por DRX, quizás porque son enmascarados por los de caolinita y oxalatos cálcicos.

Aparece la banda característica de menor transmitancia de la calcita, que se manifiesta a un número de ondas de 1430 cm⁻¹ y con morfología bastante ancha. De forma

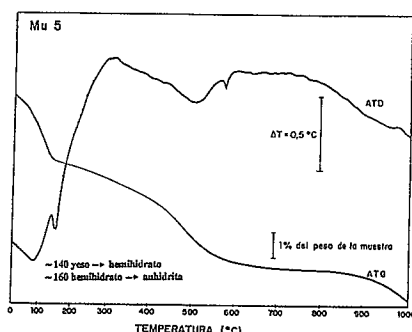


Fig. 1.- Termogramas de una muestra de las Murallas (Mu5).

algo dudosa se observa otra banda a 880 cm⁻¹ que correspondería a la calcita, pero está semienmascarada por otros efectos (Figura 1).

Se presenta claramente una banda muy aguda de escasa transmitancia a 1380 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de absorción de radiación infrarroja debida a la vibración de tensión simétrica de los enlaces dobles C=O de los dos grupos carboxilo del oxalato cálcico. La presencia de oxalatos cálcicos incrementa la absorbancia en dos bandas de frecuencias más amplias que se superponen a las de las esmectitas agudizándolas (en torno a 3435 y 1630 cm⁻¹). La banda de frecuencia ~3420 cm⁻¹ corresponde a la deshidratación del oxalato, y la de 1630 cm⁻¹ a la de vibración de estiramiento o tensión asimétrica del doble enlace C=O del grupo carboxílico CO₂⁻. La presencia de oxalato cálcico en los espectros se encuentra relacionada con la "patina naranja" que se desarrolla sobre la superficie de los sillares de la roca (Añorbe *et al.* 1993).

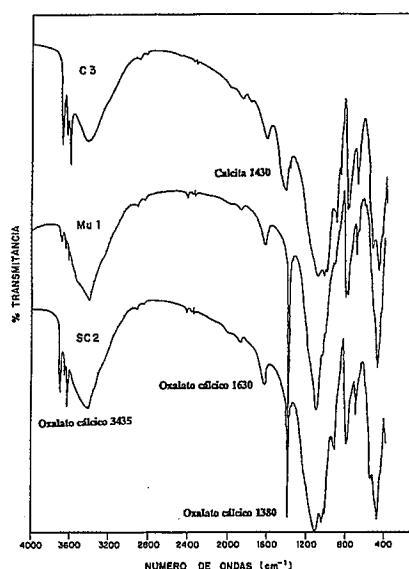


Fig. 2.- Espectros de absorción de radiación infrarroja de tres muestras de la Catedral (C3), San Claudio (SC2) y Las Murallas (Mu1).

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Las curvas ATD de las muestras de roca de los monumentos manifiestan los mismos efectos endotérmicos y exotérmicos que las de roca de cantera (Figura 2). Además, presentan alguno adicional correspondiente a minerales neoformados por contaminación o precipitación a partir de sustancias presentes en la atmósfera circundante a los edificios.

Los efectos constantes, con mayor o menor intensidad son:

- Pérdida del agua higroscópica en torno a 100°C por la caolinita. Este efecto endotérmico se alarga hacia temperaturas superiores debido a la pérdida de la agua absorbida por las esmectitas.

- A ±500°C se produce un efecto endotérmico producido por la dehidroxilación de caolinita y esmectitas.

- A 573°C un nítido endotérmico correspondiente a la transformación de cuarzo α a β.

- A ~970°C un pequeño efecto exotérmico por la cristalización de mullita y/o γAl₂O₃.

Los efectos de nueva aparición en los termogramas, que diferencian la curva ATD de la roca de monumento y cantera son:

- un efecto endotérmico agudo a ~140°C con intensidades muy variables, que es debido a la deshidratación del yeso.

- en las muestras cuyo contenido en yeso es más elevado se manifiesta además otro efecto endotérmico a ~160°C por la transformación del sulfato cálcico hemihidrato en anhídrido.

Las curvas TG muestran para la roca de monumento (Fig.2), al igual que para la de cantera, una disminución continua de peso con dos episodios fundamentales al aumentar la temperatura. Estos se encuentran entre 100 y 150°C, y entre 400 y 700°C, y corresponden a la deshidratación de caolinita y esmectitas, y a la dehidroxilación de las mismas, respectivamente.

Los porcentajes totales de peso perdido son superiores en la piedra de monumento (4,2% frente a 3,0% en la de cantera), lo que indica una mayor presencia de fases hidratadas y carbonatadas.

Microscopía electrónica de barrido

El aspecto general es el de una superficie sucia y terrosa cubierta de partículas diversas, que además presenta fracturación de sus elementos constituyentes. A menudo aparecen eflorescencias salinas de yeso y ocasionalmente halita.

El yeso es el principal constituyente de las subeflorescencias cristalinas de sales (Figura 3).



Fig. 3.- Cristales de yeso de una subfloreescencia salina desarrollada bajo las placas de piedra que se desprenden en los sillares.

La halita aparece formando cadenas de glómulos con aspecto de tener un origen orgánico (Figura 4), desarrolladas sobre las superficies tapizadas de placas o cristales de ópalo CT que a su vez se encuentran deterioradas. Este hábito de cristalización de la halita ha sido detectado también por Robert *et al.* (1992).

Sobre la superficie expuesta a la intemperie se pueden encontrar partículas esféricas, residuos de combustión, asociadas a los depósitos de yeso. Estas partículas catalizan la reacción de precipitación de yeso. Su morfología lisa en superficie revela su procedencia en la combustión de carbón en las calefacciones de los edificios.

Sales solubles y conductividad

Se han extraído las sales solubles de la piedra de monumento realizándose después sobre las disoluciones obtenidas la medida de la conductividad y determinación de aniones presentes. También se ha realizado DRX sobre los residuos sólidos de las disoluciones desecadas sobre portamuestras de vidrio.

Las disoluciones obtenidas presentan conductividades relativamente elevadas (hasta 581 μ S), detectándose la presencia de aniones cloruro y sulfato en determinados casos y distintas concentraciones (hasta 461 y 693 mg/l, respectivamente).

Microsistemas de alteración

La piedra de monumento muestra un incremento en las especies mineralógicas originales, especialmente en la zona superficial de los sillares que se encuentra más deteriorada. Este hecho induce a pensar que su presencia es motivo del deterioro de esas zonas.

Robert *et al.* (1992), definen un microsistema de alteración debido a la formación de yeso, y afirman que el efecto que éste produce es principalmente una acción física. Los cristales de yeso crecen en el interior del sistema poroso de la zona más su-

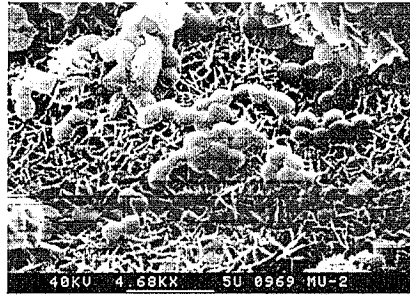


Fig. 4.- Glómulos de cloruro sódico precipitados sobre un tapizado de cristales de ópalo CT.

periferal de los sillares generando presiones que pueden alcanzar incluso 1000 Kp/cm² que son suficientes para romper la roca superando su resistencia a compresión que en este caso es de 908 Kp/cm² en cantera.

La presencia de yeso en subfloreescencias desarrolladas bajo las placas de descamación y desplazación de la roca hacen suponer, pues, que la presión de cristalización de este mineral puede ser la causa del deterioro en forma de estas morfologías macroscópicas. Una hipótesis sobre el mecanismo de alteración que tiene lugar en el microsistema descrito es la siguiente: los iones formadores de sales inicialmente se encuentran en forma de disoluciones muy diluidas que se concentran al evaporarse el agua. La solución alcanza la sobresaturación con respecto a una determinada sal y esta precipita en el interior del material (Figura 5). Estas sales se disuelven y cristalizan periódicamente dependiendo de la humedad relativa del aire. Este hecho permite pensar que el mecanismo de cristalización de estas sales puede tener algo que ver en el origen de estas disyunciones de la roca. El proceso de cristalización genera presiones debidas al crecimiento de los cristales o a la hidratación de los mismos.

Fitzner *et al.* (1984), estudian en términos termodinámicos la presión de cristalización concluyendo que los cristales crecen preferentemente en los poros más grandes de un material, y cuando estos están llenos de cristales, la cristalización puede tener lugar en los poros pequeños conectados con ellos; además, la presión de cristalización está inversamente relacionada con el radio de los poros.

La distribución cuantitativa del volumen poroso en muestras superficiales de la roca monumental de Zamora hace suponer que la cristalización se produce inicialmente en los macroporos de la roca, para una vez llenos estos, cristalizar en aquellos que constituyen el mayor volumen poroso de la roca, y que son de un diámetro de 0,01 μ m, produciéndose en ellos elevadas presiones de cristalización que provocan microfisura-

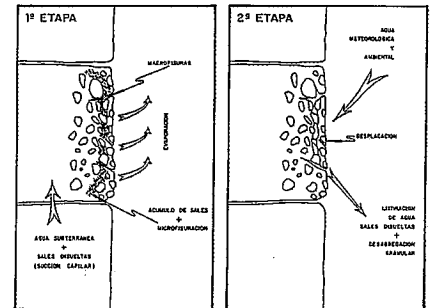


Fig. 5.- Esquema del proceso de formación de disyunciones en la piedra monumental de Zamora.

ción en la roca. A estas tensiones habrá que añadir las producidas por las dilataciones térmicas diferenciales de los distintos constituyentes de la roca y por la congelación del agua en los poros.

El origen de las distintas sales de neoformación en la piedra de monumento podría ser:

- yeso: por precipitación a partir de óxidos de azufre derivados del uso de combustibles fósiles presentes en la atmósfera circundante a los edificios.
- halita: aportada a las vías urbanas con el fin de eliminar el hielo acumulado en el suelo que dificulta el tráfico de personas y vehículos.
- calcita (dolomita): por contaminación a partir de los morteros de rejuntado de sillares. En el caso del mortero de cal, cuando ésta se transforma en calcita, y en el caso del mortero de cemento Portland la calcita tiene su origen en la carbonatación de la Portlandita a partir del CO₂ atmosférico. Por contaminación a partir del "opus caementicium" del interior de los muros.
- oxalatos cálcicos: por envejecimiento de antiguos tratamientos protectivos a base de sustancias orgánicas.

Los mecanismos causantes de la alteración de la piedra generados por las sales en los microsistemas descritos son: la presión de cristalización e hidratación, y dilataciones térmicas diferenciales.

Referencias

- Taylor, H.F.W. (1990): *Cement Chemistry*. Academic Press Limited, 475pp.
- Añorbe, M.; Sáinz de Cueto, F.J.; Martín Pozas, J. y Díez Torres, J.A. (1993): *Proc. Int. RILEM/UNESCO Cong. Conservation of Stone and Other Materials*. París, Vol.1, 59-66.
- Robert, M.; Verges-Belmin, V.; Jaunet, A.M.; Hervio, M. & Bromblet, P.H. (1992): *Proc. Actes 7th Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone*, Lisboa, Vol.1, 129-138.
- Fitzner, B.; Sneathlage, R. y Ueber. (1984): *GP newsletter* 3, 13-24.