

Interacció entre les roques i l'atmosfera: desenvolupament i evolució de pàtines a la conca mediterrània

Màrius Vendrell-Saz*, Maite Garcia-Vallès*, Nativitat Salvadó** i Laura Megias*

* *Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, marius@natura.geo.ub.es*

** *Departament d'Enginyeria Química EPVG, Universitat Politècnica de Catalunya*

Les superfícies de les roques exposades en condicions subaèries interaccionen amb l'entorn mediambiental i canvien algunes de les seves característiques, principalment el color, la textura, la composició, etc., de tal manera que la formació d'una pàtina és resultat de diversos mecanismes. A la conca mediterrània, la majoria dels afloraments naturals i superfícies de monuments mostren un color taronja comú, l'anàlisi del qual mostra que és un dipòsit mineral de calcita com a component principal. En el present article, es caracteritzen aquests dipòsits des d'un punt de vista mineralògic, químic i físic (propietats òptiques) i es discuteix una hipòtesi de la seva formació per comparació entre algunes pàtines aparegudes en afloraments naturals i les observades en els monuments. També es discuteix el seu possible origen biològic o basat en l'acció de l'home.

The surfaces of the rock exposed in subaerial conditions interact with the environment, changing some of their characteristics, namely colour, surface features, composition, etc., and thus, a patina is formed as a consequence of several mechanisms. In the Mediterranean basin, most of the natural outcrops and monumental surfaces exhibit a common orange colour, the analyses of which demonstrated that it is mainly a laminar deposit of calcite. In this paper, these deposits are characterised from the mineralogical, chemical and physical (optical properties) points of view, and a hypothesis of their formation, development and evolution (decay) is discussed on the basis of the comparison between some naturally occurring patinas and those of the monuments. Their possible biological or man-made origin is also discussed.

Les roques en condicions subaèries: erosió fisicoquímica

Les roques es poden considerar com un conjunt de minerals amb diferent disposició, amb més o menys espais entre ells (porositat), amb lligams diversos, etc., i que, col·locades en condicions subaèries, poden patir diferents processos que les facin canviar. Aquest conjunt de fenòmens i condicionants formen part de l'anomenat cicle geològic, que inclou processos d'erosió, sedimentació i orogènesi, entre d'altres.

Un cop les roques afluïren a la superfície, comencen a operar-hi canvis, com per exemple la seva erosió. Es tracta d'un conjunt complex de fenòmens químics, físics i biològics, resultat de la interacció entre els minerals formadors de les roques i els paràmetres ambientals.

Els processos físics que donen lloc a l'erosió són escassos i amb una incidència limitada. En són dos exemples l'impacte de partícules (sorra) arrossegades pel vent que té lloc en climes desèrtics, àrids i semiàrids, i la gelifracció pròpia de climes freds i ambients d'alta muntanya.

En canvi, el ventall d'efectes de naturalesa química que intervenen en l'erosió és més ampli i implica fenòmens de dissolució restringida als minerals que contenen enllaços polars: halurs, sulfats, carbonats... i, sobretot, fenòmens d'hidròlisi.

En aquests darrers, la polaritat de la molècula d'aigua hi té un paper important, la seva presència sobre les superfícies dels minerals (especialment els silicats) altera l'equilibri de càrregues dels políedres de coordinació més propers a la superfície, lixivia alguns dels cations associats a l'estructura dels minerals afectats i la transforma en nous minerals, normalment fil·losilicats del grup de les argiles (Luoghaan, 1969).

És a dir, minerals (silicats) amb enllaços fortament covalents i, per tant, amb una elevada estabilitat mecànica, es transformen en d'altres (argiles) amb enllaços de baixa energia (Van der Waals) i, en conseqüència, fàcilment eliminables mecànicament (pluja, vent...). D'altra banda, els minerals argilosos tenen una elevada capacitat d'adsorbir aigua, i, per tant, faciliten l'acumulació d'aquesta sobre la superfície meteoritzada, amb la qual cosa augmenta la cinètica de la hidròlisi sobre els minerals formadors de la roca afectada. Es tracta, doncs, d'un procés que s'autoalimenta, encara que sempre condicionat pel clima, el microclima (a l'escala mètrica) i la geometria de la superfície afectada.

De manera indicativa, posem per exemple la hidròlisi dels feldspats potàssics d'un gres silícic (la denominada pedra de Montjuïc): col·locada en posició vertical. El retrocés durant els darrers cinc-cents anys ha estat inferior a 400 µm, en relació amb els grans de quars (SiO₂) suposadament no afectats per la hidròlisi (figura 1). En canvi, la mateixa roca, però en condicions d'acumulació d'aigua pel mal funcionament d'una ca-

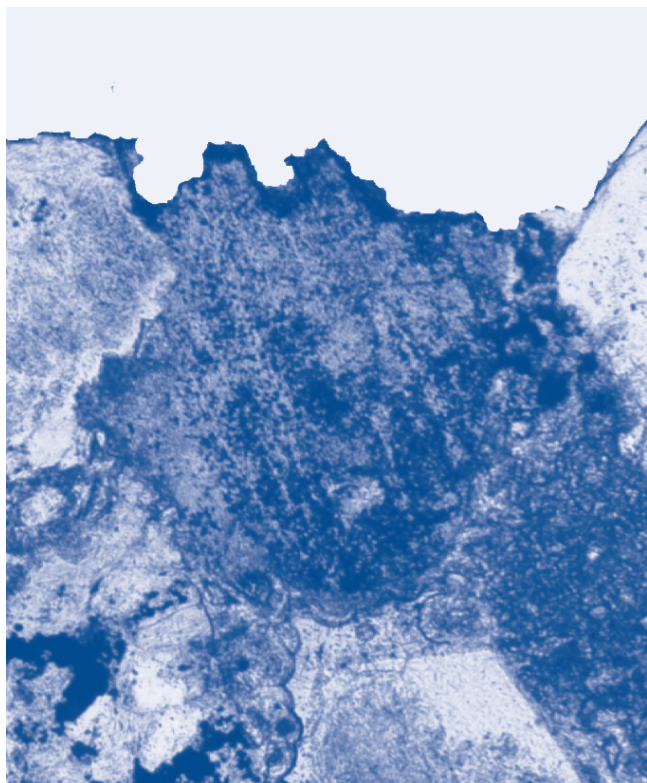


FIGURA 1. Fotografia d'una làmina prima d'un gres de Montjuïc col·locat en posició vertical en una de les façanes de Santa Maria del Mar, on s'observa la hidròlisi dels feldspats amb relació als de quars que no estan afectats (zona central de la foto). Sobre el conjunt s'hi veuen restes d'un recobriment negre format per cendres volants.

nal, ha estat afectada pel mateix procés fins a una profunditat superior als 3 mm en un període de temps similar.

Les pàtines a la conca mediterrània: aspectes macroscòpics

Les roques exposades a l'aire lliure adquireixen, amb el temps, una pàtina que modifica, amb grau variable, el seu color original. Aquest procés de *patinació* té lloc tant en afloraments naturals de roca com en les superfícies arquitectòniques. Tant és així, que l'aspecte més familiar dels monuments antics és amb una certa pàtina, que dona un valor afegit d'*antiguitat* al monument alhora que li canvia el color.

de pàtina, de vegades no prou aclarit o interpretat de manera diversa. Segons Urzi *et al.* (1992), pàtines són el conjunt de canvis naturals que es produeixen a la superfície d'un objecte d'art; ara bé, qui primer va fer servir aquest terme va ésser, segons Vasari, Leonardo da Vinci. A efectes d'aquest treball, considerarem les pàtines en un sentit ampli, és a dir, qualsevol alteració cromàtica de la superfície d'una roca que dona lloc a un dipòsit neofomat de composició diferent o no a la de la roca del substrat.

Superfícies arquitectòniques

Limitant-nos a les superfícies dels monuments i pel que fa al seu color, es poden reconèixer dos tipus de pàtines: unes de color ataronjat que recobreixen la majoria de les superfícies verticals, i unes altres de fosques, gairebé negres, que es troben en zones relativament protegides de l'escolament o formant regalims seguint les línies per on circula selectivament



FIGURA 2. Catedral de la Seu d'Urgell, part posterior. S'hi observen zones amb recobriments grisos (les més rentades) i negres (les que queden més protegides).

l'aigua (figura 2). Aquest patró de distribució i de cromaticitat de les pàtines sobre els monuments i també en els afloraments rocosos es repeteix al llarg de tota la conca mediterrània amb una gran constància.

L'origen d'aquestes pàtines localitzades sobre els monuments ha estat sotmès a una llarga controvèrsia. Per una banda, hi ha autors que defensen el seu origen artificial com a antics tractaments de la pedra, sigui per preservar-la o per donar-li uniformitat cromàtica (Borselli *et al.*, 1990; Franzini *et al.*, 1984; Jenkins i Middleton, 1988; Gratzu *et al.*, 1989; Lazzarini i Salvadori, 1989, entre d'altres), mentre que d'altres defensen el seu origen natural associat a l'activitat biològica (Del Monte i Sabbioni, 1983, 1987; Del Monte, 1990; Watchman, 1991; Krumbein, 1992; Krumbein i Warscheid, 1992; Urzì *et al.*, 1992, 1993). La realització de dos congressos internacionals específics sobre el tema (1989 i 1996) no ha solucionat el problema i la discussió continua oberta.

Hom creuria que la microestructura i la composició química de les pàtines hauria d'aportar llum al tema; no obstant això, els mateixos fets i evidències experimentals són interpretats per l'un i l'altre col·lectiu de científics de manera diversa. La presència d'oxalats, per citar un exemple, pot ésser interpretada com a biomineralització o com a productes de degradació de les proteïnes utilitzades com a aglutinant de les antigues pintures.

Afloraments naturals

En el cas dels afloraments naturals, incloent-hi les pedreres abandonades i els talls originats en obres d'infraestructura, hom pot reconèixer pàtines similars en geometries que mostren un cert paral·lelisme amb les dels edificis. Així, per exemple, en pedreres abandonades, balnes, cingleres (figura 3) es poden trobar pàtines ataronjades a les zones amb més insolació i poc rentades per l'aigua, i pàtines negres en els llocs on hi ha un fort escolament. És tracta, doncs, del mateix patró de distribució que en el cas dels monuments.

Al llarg d'aquest treball, es comparen les pàtines localitzades sobre superfícies arquitectòniques i les que s'han desenvolupat de manera natural en pedreres i cingleres, es discutirà el seu possible origen i s'aportaran dades de composició i estructurals d'unes i altres, sense la pretensió d'intervenir en la controvèrsia natural/artificial. Les dades que es presenten



FIGURA 3. Vista general d'un front d'explotació abandonat en una pedrera de marbre de Carrara (Itàlia). S'hi observa el desenvolupament de diferents tipus de pàtines, especialment una zona amb pàtines grisenques.

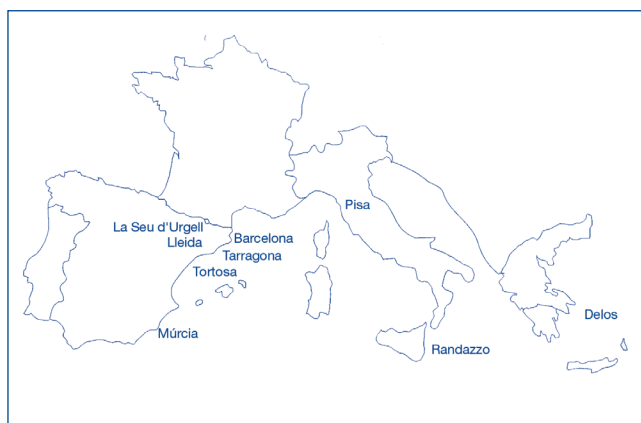


FIGURA 4. Mapa de la Mediterrània on es localitzen alguns dels monuments i afloraments estudiats.

aquí han estat obtingudes al llarg d'anys d'investigació específica sobre aquest aspecte, dins el marc diversos projectes de recerca i convenis de col·laboració amb empreses i institucions. Els monuments i afloraments naturals estudiats es poden veure en el mapa que es presenta a la figura 4, i representen un ventall relativament ampli de punts distribuïts al llarg de la conca mediterrània.

Pàtines acolorides

En aquest apartat es presenten els resultats de la recerca sobre les pàtines de color que es troben damunt els monuments

i els afloraments naturals. S'exclouen expressament els canvis cromàtics deguts a la presència de biofilms sobre la roca i es limita la discussió a les pàtines que representen un dipòsit (nous minerals) sobre els substrats de roca.

Color

Pel que fa al color, tal com s'ha dit anteriorment, existeixen pàtines taronges i d'altres de pràcticament negres, força uniformes al llarg de tota la conca de la Mediterrània.

S'han efectuat mesures de la reflectància difosa en un elevat nombre de mostres de pàtines de color taronja, i a partir d'aquestes dades s'han calculat les coordenades cromàtiques CIE1931 i els atributs de color per l'il·luminant estàndard C. La figura 5 mostra la representació sobre un diagrama cromàtic d'algunes de les mesures efectuades, on es pot veure que la longitud d'ona dominant (la mesura del to del color) és la mateixa per a totes. Les diferències en saturació i lluminositat s'han d'atribuir a l'estat de la superfície (que afecta les mesures de reflectància) i a l'aspecte més o menys fosc de les pàtines. Però en qualsevol cas es demostra la uniformitat cromàtica, cosa que podria suggerir un colorant únic.

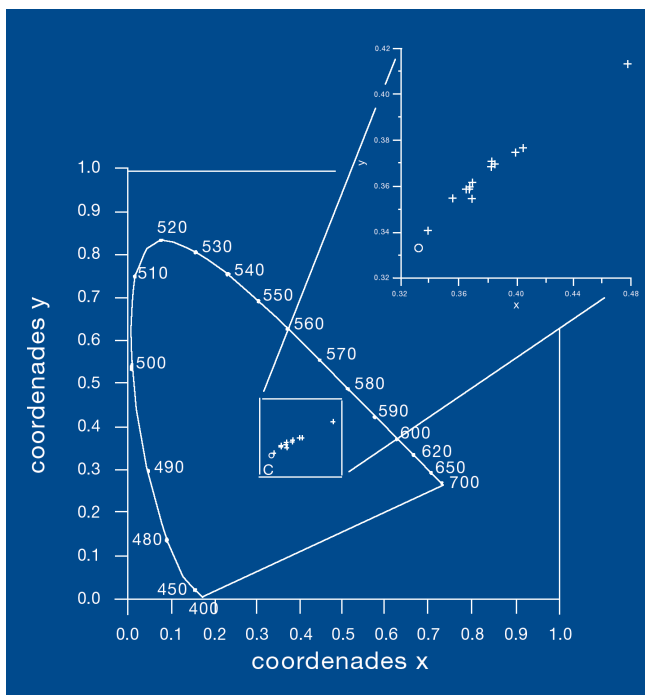


FIGURA 5. Diagrama cromàtic CIE1931, corresponent a mesures de color realitzades sobre diverses pàtines, on queda reflectida la uniformitat en la longitud d'ona dominant (igual to).

Textura

L'estudi microscòpic de làmines primes de pàtines procedents de diversos monuments posa de manifest que es tracta o d'un dipòsit monolaminar o multilaminar, format per nivells de mida i de gra diferents i amb color i gruix lleugerament variables.

Les imatges de la figura 6 corresponen a mostres de diferents monuments (vegeu el peu de figura). En molts casos sembla haver-hi un patró de distribució dels nivells relativament uniforme. De manera seqüencial, podríem descriure un nivell micrític (calcita de gra molt fi) de color taronja (en secció transversal) directament en contacte amb la roca, sobre la qual hi

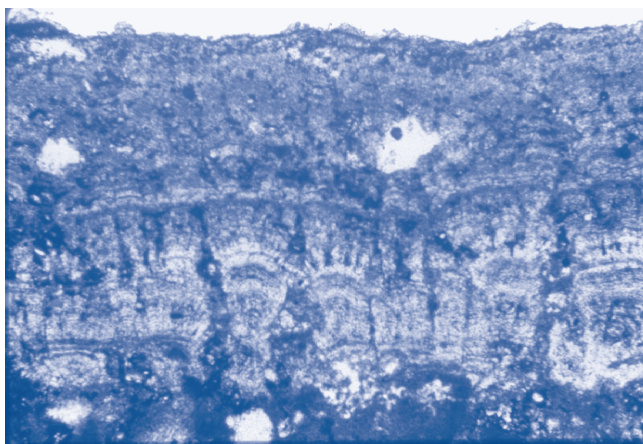


FIGURA 6a. Seqüència estratolítica d'una pàtina corresponent a la Torre de Pisa (Itàlia).

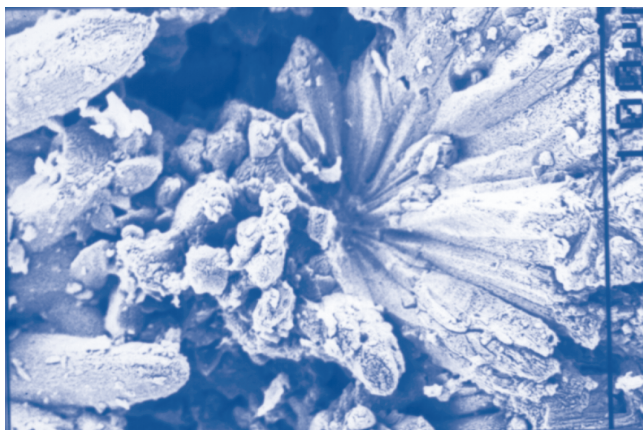


FIGURA 6b. Disposició radial dels cristalls de calcita. Aquesta fotografia correspon a una imatge de SEM d'una pàtina desenvolupada sobre granit a la catedral de la Seu d'Urgell.

ha un nivell microesparític (de mida de cristall superior a les 10 μm), de color més clar, que en alguns casos té estructura microestromatolítica (vegeu la figura 6a), amb presència de conjunts de cristalls de calcita (CaCO_3) disposats radialment (figura 6b) i en alguns casos dues i fins i tot tres generacions de cristalls. L'anàlisi d'aquest tipus de microestructura fa pensar en una bioconstrucció; en alguns casos s'ha pogut detectar la presència d'algues associades al seu nucli.

Hem pogut constatar, al llarg de tots aquests estudis, que aquesta seqüència és independent del substrat en què es desenvolupa, tant si aquest és carbonàtic, com silícic, com vidre o morter artificial, per posar alguns exemples.

En totes les mostres procedents de zones protegides de l'escolament s'ha determinat la presència d'una capa de cristalls de



FIGURA 7. Seqüència estromatolítica desenvolupada a la façana de Santa Maria de Montblanc.

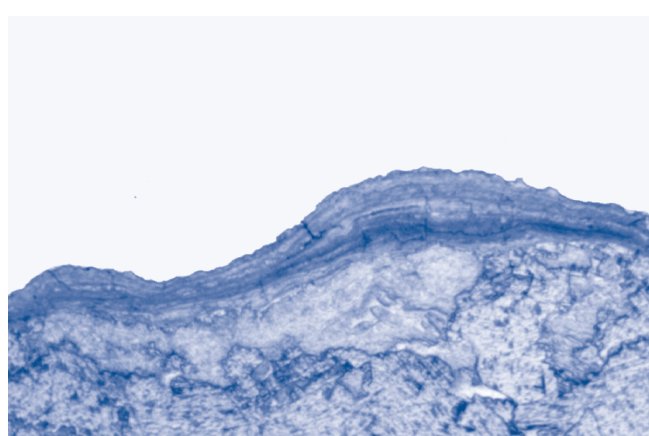


FIGURA 8. Pàtina taronja desenvolupada en un front de pedrera de marbre abandonada de Belevi (Efes, Turquia).

guix que forma el nivell més extern. El seu color és negre, i ha estat típicament atribuït a la presència de cendres volants procedents dels motors d'explosió (Camuffo, 1984, 86; Fassina, 1988; Lefèvre *et al.*, 1989), atès que el seu desenvolupament en medis urbans és força espectacular. No obstant això, també se'n troben de desenvolupades en medis rurals sense contaminació atmosfèrica, que presenten fins i tot estructures estromatolítiques, i ara per ara el seu origen no té una explicació clara (figura 7). Pel que fa al seu color, es discutirà més endavant.

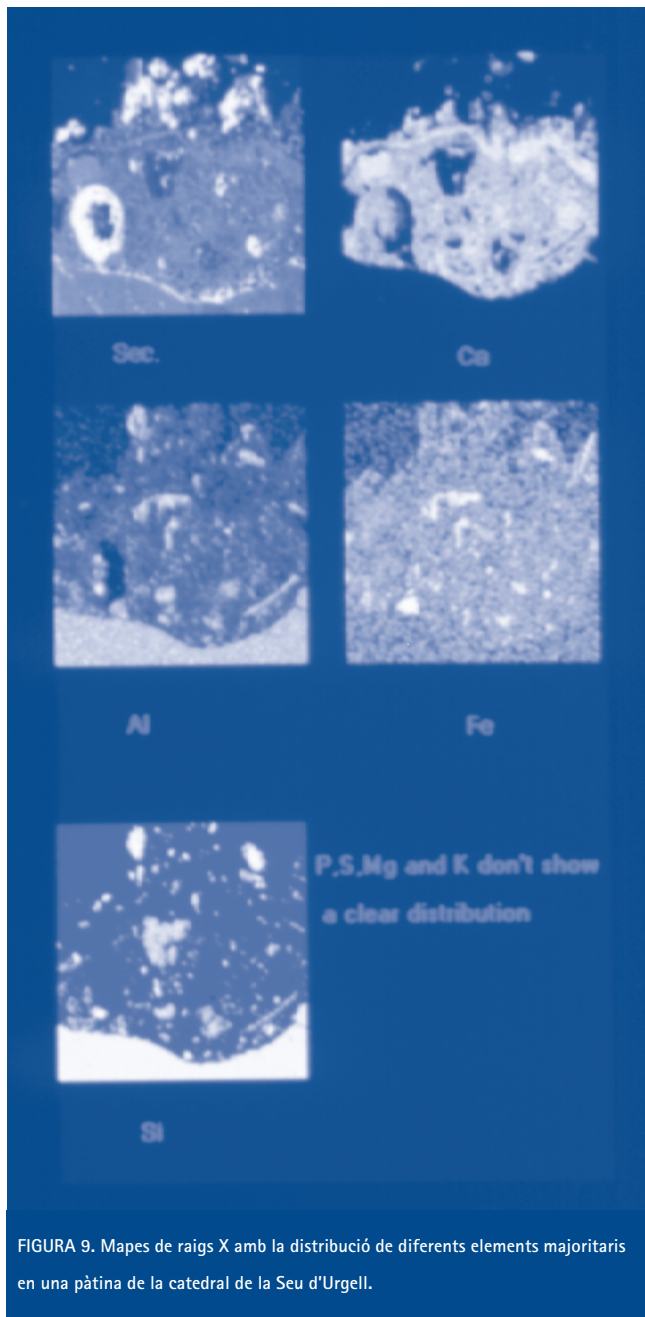
La figura 8 mostra una làmina prima d'una mostra procedent d'una pedrera (Belevi, Turquia) on es pot reconèixer una pàtina amb estructura multilaminar, igual que les desenvolupades a la superfície dels monuments.

Composició

La composició d'aquestes pàtines, tant en superfícies naturals com en monuments, és constant a tota la zona estudiada. Majoritàriament són de calcita (CaCO_3), per bé que en totes elles s'ha determinat també la presència d'oxalats de Ca (les dues formes mono- i di-hidratada, wellite i weddellite, respectivament), i ocasionalment fosfats de Ca (normalment hidroxiapatita), a més a més del guix ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) localitzat a la capa més exterior, en la qual també hi poden haver petites quantitats de quars i argiles, que es poden interpretar com a partícules atmosfèriques atrapades per la superfície.

D'acord amb les anàlisis efectuades en pàtines que només contenen la primera capa micrítica, aquesta és la que sembla contenir els oxalats. El fet que aquestes pàtines s'hagin estudiat majoritàriament quan s'han desenvolupat sobre marbre, associat al fet que el marbre està constituït per calcita, fa que sovint s'hagin descrit com a *pàtines d'oxalat*, interpretant que la calcita determinada és pròpiament la del substrat.

Tal com ja s'ha esmentat, hem determinat que la composició d'aquestes pàtines és independent de la naturalesa del substrat sobre el qual es desenvolupen, incloent, per exemple, els que són exclusivament silicatats (granit en el cas de la catedral de la Seu d'Urgell, o el gres silícic –pedra de Montjuïc– del monestir de Sant Cugat). Aquest fet exclou la possibilitat que es tracti de transformacions de la roca sobre la qual es troben i que s'hagin d'interpretar com a dipòsits de procedència externa.



Les imatges de raigs X (*mappings*) corresponents a la distribució dels diversos elements químics majoritaris (figura 9) confirmen la composició ja expressada, si bé l'acumulació de quars i d'argiles (Si associat a Al i K) es limita a una capa ubicada a la part més exterior del conjunt de la pàtina, cosa que suggereix que es tracta de pols atmosfèrica acumulada en un moment determinat de formació de les pàtines, tal com ja apuntàvem.

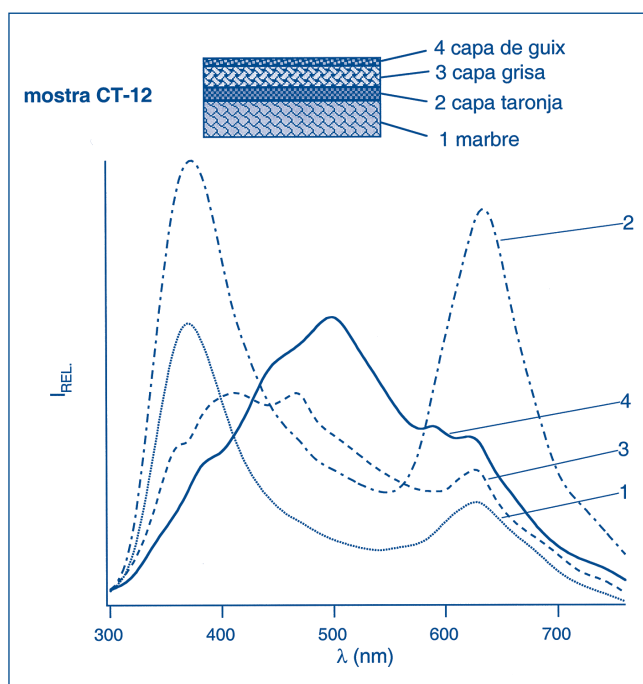
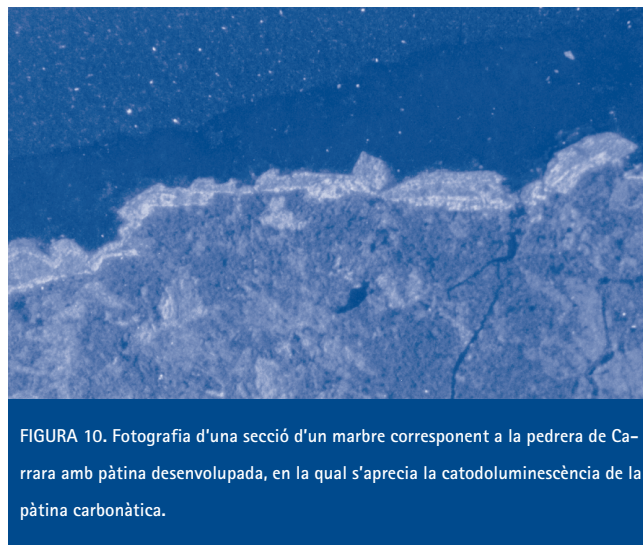


FIGURA 11. Anàlisi espectral de la catodoluminescència de les diferents pàtines desenvolupades sobre una calcària de la façana de la catedral de Tarragona.

Un altre fenomen observat en les pàtines ha estat l'emissió de catodoluminescència amb relació a les roques del substrat, especialment quan aquestes són carbonàtiques (calcita). L'emissió luminescent de les capes de calcita de les pàtines és de color rosa, diferenciada de l'emissió de la roca subjacent (figura 10). L'anàlisi espectral d'aquestes emissions mostra una corba amb dos màxims centrats a 380 nm i 630 nm (figura 11). D'aquests, el darrer està clarament atribuït a la presència

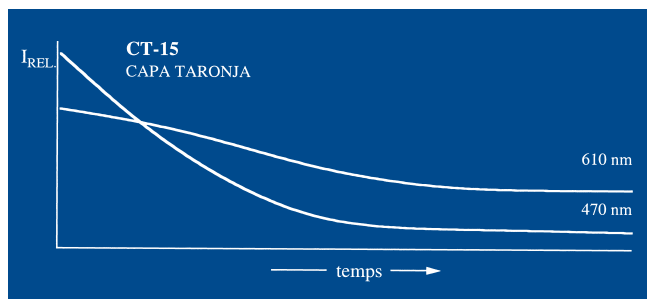


FIGURA 12. Variació d'intensitat dels dos pics de l'emissió de la figura anterior en funció del temps.

de Mn^{+2} en les posicions de Ca^{+2} a l'estructura de la calcita, cosa que suggereix que les condicions de formació de la calcita de la pàtina han estat diferents que les de la calcita del substrat (Blázquez *et al.*, 1997; Garcia-Vallès *et al.*, 1998).

Si es determina la pèrdua d'intensitat dels dos màxims detectats en funció del temps durant l'excitació de la mostra pel bombardeig d'electrons, s'obtenen corbes com les que mostra la figura 12. En aquestes, la pèrdua d'intensitat del pic corresponent al Mn^{+2} es pot considerar normal, mentre que l'altre té una pèrdua excessivament ràpida pel fet de tractar-se d'un defecte de la xarxa cristal·lina. Una possibilitat és que es tracti d'una emissió deguda a la presència de matèria orgànica, que es cremaria ràpidament pel bombardeig d'electrons.

Les anàlisis efectuades per cromatografia de gasos en pàtines taronges procedents de la catedral de la Seu d'Urgell mostren la presència de carotenoides (Krumbein, 1993) com a matèria orgànica associada a la pàtina i, probablement, responsable del color. Això és coherent amb el fet que no s'hagin trobat òxids de ferro com a elements cromòfors, ni per difracció de raigs X, ni a partir dels espectres Mössbauer efectuats en algunes de les mostres.

Si el color de les pàtines taronges es deu a la presència de carotenoides, com ho suggereixen aquestes anàlisis, i aquests es troben associats als espais intercrystal·lins dels minerals formadors de cada nivell, això explicaria el color més intens (més saturat) de les capes amb mides de cristall micrítiques respecte a d'altres amb mida de cristall més gran. En tot cas, aquest aspecte requereix aprofundir en aquesta recerca des d'un altre punt de vista.

Pel que fa a les pàtines negres, investigacions recents (Valero, 2000) han demostrat que el seu color no és degut a la presèn-

cia de partícules atmosfèriques (presentes en ínfimes quantitats), sinó que s'atribueix a la melanina DHN, la qual es relaciona clarament amb fongs negres. No obstant això, l'origen del guix d'aquestes capes continua essent una incògnita, malgrat la seva atribució clàssica a la transformació del substrat per la pluja àcida en un procés exclusivament inorgànic.

Activitat biològica

La majoria de les pàtines estan colonitzades per microorganismes, des de bacteris fins a fongs i algues, segons les condicions ambientals i/o microambientals a què estiguin sotmeses. A moltes de les mostres estudiades es posa de manifest la presència d'organismes que colonitzen les pàtines (figura 13), i també la presència de carotenoides. Però això no és una evidència que hi hagi una relació de causa a efecte entre uns i

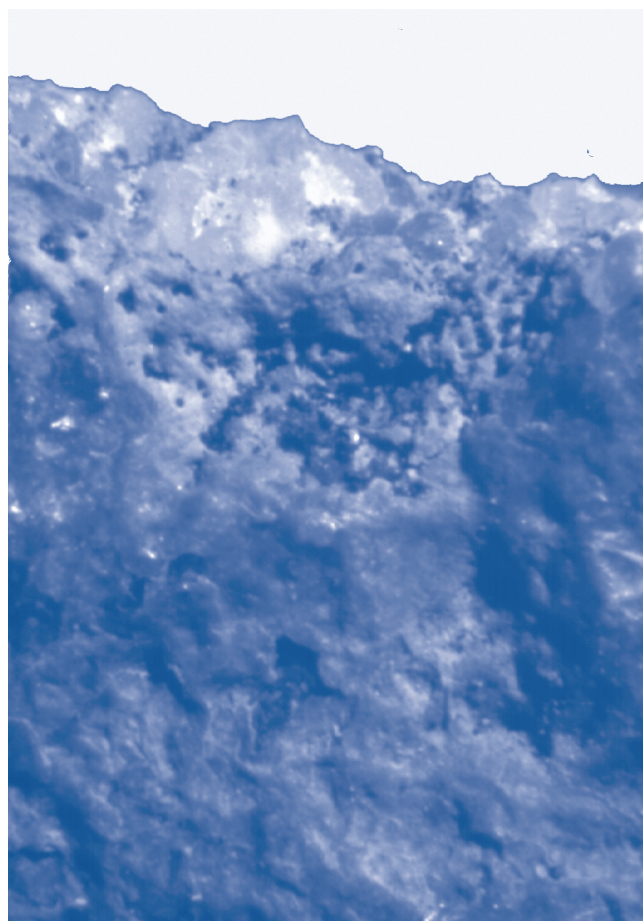


FIGURA 13a. Imatge en la qual s'aprecia l'activitat actual sobre la pàtina. Aquesta biocolonització (punts negres) està produïda per fongs del grup Dematiacei i correspon a la façana de la portada del monestir de Sant Cugat del Vallès.

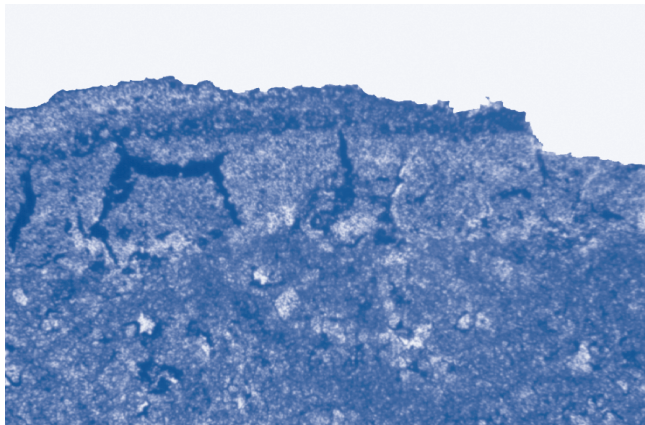


FIGURA 13b. La bioactivitat actual penetra cap a l'interior de la pàtina i de la roca, com és el cas d'aquesta pàtina desenvolupada sobre la façana de la catedral de Tarragona. Observeu les estructures negres botroides a la pàtina i els filets negres (hifes) que envolten alguns dels cristalls de la matriu de la roca.

altres. Probablement, el que s'observa és una colonització posterior a la formació de la pàtina.

La presència de microorganismes sobre les superfícies de la roca (incloent-hi les pàtines) ha estat llargament documentada (Del Monte, 1990; Diakumaku *et al.* 1994, 1995; Krumbein i Jens, 1981; Krumbein i Urzi, 1993; Garcia-Vallès *et al.*, 1996*a* i *b*, 1997*a* i *b*; Urzi i Realini, 1998), com també la capacitat mineralitzadora en cultius de laboratori de molts d'aquests microorganismes aïllats de les mostres estudiades (Urzi *et al.*, 1997, 1999; Garcia-Vallès *et al.*, 2000).

En casos de pàtines desenvolupades recentment, com les aïllades a la pedrera de Noto, abandonada fa uns quaranta anys, s'ha trobat una pàtina taronja formada per una mucositat (*slime*) de bacteris que produeixen calcita *in situ*, i també en condicions de laboratori (Urzi *et al.*, 1999). Igualment, a la pedrera de marbre de Belevi (Turquia) s'ha determinat, associada a dipòsits laminars de calcita (pàtines), la presència d'algues unicel·lulars, bacteris tipus coccoides (donen el color groc-taronja) i alguns fongs del gènere *Cladosporium* i *Aspergillus* (Garcia-Vallès *et al.*, 2000). Per tant, sense que això signifiqui que les pàtines tenen un origen biològic exclusiu, queda almenys demostrada la capacitat dels microorganismes per produir els minerals que trobem a les pàtines.

Discussió

De les dades exposades es pot concloure que existeix una gran uniformitat en les pàtines que es desenvolupen sobre les superfícies de les roques en condicions subaèries a la conca mediterrània, tant a les que apareixen en medis naturals com a les trobades en superfícies arquitectòniques, per bé que són independents de la naturalesa del substrat en què es desenvolupen. La uniformitat afecta el color, les textures i les composicions.

D'altra banda, les pàtines i les superfícies de les roques són colonitzades per microorganismes, la capacitat biomineralitzadora dels quals ha quedat clarament demostrada. Fins i tot en alguns casos, com a la pedrera de Noto, sembla més clara una relació de causa a efecte entre aquests i la mineralització que forma les pàtines, per bé que en d'altres no és possible demostrar-ho.

La textura multilaminar, i especialment la microestromatolítica, que presenten moltes de les pàtines estudiades sembla suggerir un origen biogènic en un alt percentatge de pàtines. No obstant això, en algunes altres queda un dubte raonable sobre el seu possible origen antropogènic, el qual no pot ésser exclòs. També cal dir que, en d'altres casos que no s'han presentat aquí, s'han estudiat recobriments clarament artificials (per exemple, els de la catedral de Ciutadella, a Menorca), en els quals s'ha determinat la presència d'òxids de ferro com a colorants, i la seva textura es diferencia de les exposades (figura 14).

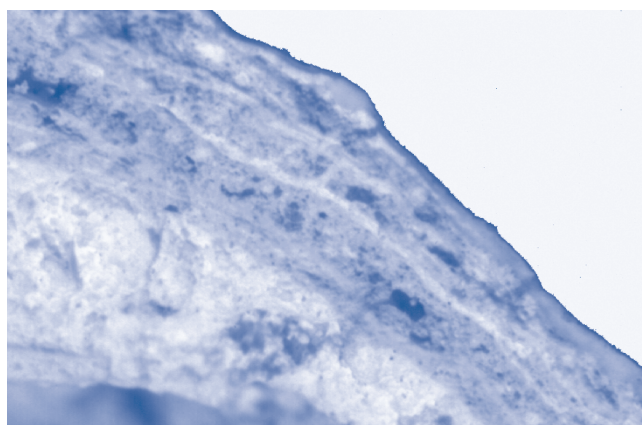


FIGURA 14. Recobriment artificial laminat corresponent a un emblanquinat de la catedral de Menorca.

Per tant, els autors d'aquest treball s'inclinen a pensar que una bona part de les pàtines actualment visibles sobre monuments en els quals no s'han efectuat intervencions de neteja tenen un origen biogènic i són el producte d'una biomineralització associada a la presència de bacteris (entre d'altres possibilitats). Sense que aquesta afirmació exclouï altres orígens per a d'altres casos, alguns dels quals són força evidents, mentre que d'altres demanen una recerca més aprofundida.

Bibliografia

- BLÁZQUEZ, F.; GARCIA-VALLÈS, M.; KRUMBEIN, W. E.; STERFLINGER, K.; VENDRELL-SAZ, M. (1997). «Microstromatolitic deposits on granitic monuments: development and decay». *European Journal of Mineralogy*, núm. 9, p. 889-901.
- BORSELLI, G.; CAMAITI, M.; PASETTI, A.; MARAVELAKI, P.; MATEOLI, U. (1990). «Protettivi impiegati nella conservazione dell materiali lapidei: storia, impieghi e sviluppi». *Edilizia*, núm. 4, p. 1-2.
- CAMUFFO, D. (1984). «The influence of run-off in weathering of monuments». *Atmospheric Environment*, núm. 18, p. 2273, 2275.
- (1986). *Deterioration processes of historical monuments. In Acidification and its Policy Implications ed by Schneider*. Amsterdam: Elsevier.
- DEL MONTE, M. (1990). «Microerosions and biodeposits on stone monuments pitting and calcium oxalate patinas». *Advanced workshop «Analytical Methodologies of the Investigation of Damaged Stones»*.
- DEL MONTE, C.; SABBIONI, C. (1983). «Weddelite on limestone in the Venice environment». *Envir. Sci. Technol.*, núm. 17, p. 518-521.
- (1987). «A study of the patina called «Scialbatura» on Imperial Roman Marbles». *Studies in Conservation*, núm. 32, p. 114-121.
- DIAKUMAKU, E.; GORBUSHINA, A. A.; KRUMBEIN, W. E.; PANINA, L.; SOUKHARJEVSKI, S. (1995). «Black fungi in marble and limestones – an aesthetical, chemical and physical problem for the conservation of monuments». *Sci. Total Environ.*, núm. 167, p. 295-304.
- DIAKUMAKU, E.; AUSSET, P.; STERFLINGER, K.; WOLLENZIEN, U.; KRUMBEIN, W. E.; LEFÈVRE, R. A. (1994). «On the problem of rock blackening by fly-ash, fungal and other biogenic particles, and their detection in Mediterranean marbles and monuments».
- A: FASSINA, V.; OTT, H.; ZEZZA [ed.]. *Proc. 3rd Int. Conf. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*. Venècia: Soprintendenza ai Beni Artistici e Storice, p. 305-310.
- FASSINA, V. (1988). *Stone decay of Venetian monuments in relation to air pollution. The Engineering Geology of Ancient Works. Monuments and Historical Sites*. Marinos & Koukis Editors., núm. 2, p. 787-796.
- FRANZINI, M.; GRATZIU, C.; WICK, E. (1984). «Patine ad ossalato di calcio su monumenti marmorei». *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, núm. 39, p. 59-70.
- GARCIA-VALLÈS, M.; BLÁZQUEZ, F.; VENDRELL-SAZ, M. (1996a). «Studies of patinas and decay mechanisms leading to the restoration of Santa Maria de Montblanc». *Studies in Conservation*, núm. 41, p. 1-8.
- GARCIA-VALLÈS, M.; MOLERA, J.; VENDRELL, M. (1996b). «Patination as a constructive and destructive process: the case of Reals Col·legis». *Int. Journal for Restoration of Building Monumental*, núm. 2 (5), p. 343-363.
- GARCIA-VALLÈS, M.; MOLERA, J.; VENDRELL-SAZ, M.; VENIALE, F. (1997a). «Crusts, patinas and surface deposits on building stones of the «leaning» tower of Pisa». A: MOROPOULUS, A.; ZEZZA, F.; KOLLIAS, E. [ed.]. *4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean*, núm. 1, p. 173-181. Rodas.
- GARCIA-VALLÈS, M.; KRUMBEIN, W. E.; URZÌ, C.; VENDRELL-SAZ, M. (1997b). «Coloured coatings of monument surfaces: A result of biomineralisation controlled by global Climate change or anthropogenic? The case of the Tarragona cathedral». *Applied Geochemistry*, núm. 12 (3), p. 255-266.
- GARCIA-VALLÈS, M.; VENDRELL-SAZ, M.; MOLERA, J.; BLÁZQUEZ, F. (1998). «Interaction rock-atmosphere: patinas on Mediterranean monuments». *Environmental Geology*, núm. 36 (1/2), p. 137-149.
- GARCIA-VALLÈS M.; URZÌ C.; DE LEO F.; SALAMONE P.; VENDRELL M. (2000). «Biological weathering and mineral deposits of the Belevi marble quarry (Ephesus, Turkey)». *Internat. J. Biodegr. Biodegr.*, núm. 46, p. 221-227.
- GRATZIU, C.; JENKINS, I. D.; MIDDLETON, A. P. (1989). «Dati preliminari sulle relazioni fra patine e polycromia nei fregi del mausoleo di alicarnasso». A: ALLESSANDRINI, G. [ed.]. *The Oxalate films: Origin and significance in the conservation of works of art*. Milà, p. 317-326. I International Symposium the Oxalate Films: origin and significance in the conservation of work art. Milà, 25-26 octubre 1989.
- II International Symposium the Oxalate Films in the Conserva-

tion of Works of Art. Milà, 25-27 març 1989.

JENKINS, I. D.; MIDDLETON, A. P. (1988). «Paint on the Parthenon Sculptures». *The Annual of the British School of Archaeology at Athens*, núm. 87, p. 183-207.

KRUMBEIN, W. E. (1992). «Color changes of building stones and their direct and indirect biological causes». A: DELGADO RODRIGUES, J.; HENRIQUES, F.; TELMO, J. [ed.]. *Proc. 7th Int. Cong. Deterioration and Conservation of stone*. LNEC, Lissabon, p. 443-452.

— (1993). *Zum Begriff Patina, seiner Beziehung zu Krusten und Verfrüngen und deren Auswirkungen auf den Zustand von Monumenten*. Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung (eds Projektleitung). Berlin: Ernts and Sohn, p. 215-229.

KRUMBEIN, W. E.; JENS, K. (1981). «Biogenic rock varnishes of the Negev Desert (Israel), an ecological study of iron and manganese transformation by cyanobacteria and fungi». *Oecologia*, núm. 50, p. 25-38.

KRUMBEIN, W. E.; WARSCHIED, T. (1992) «Patina-Ein schillernder Begriff – Biologisch beschleunigte Alterung mineralischer Werkstoffe und Baudenkmler». *Geowissenschaften*, núm. 10, p. 274-276.

KRUMBEIN, W. E.; URZÌ, C. (1993). Biologically induced decay phenomena of antique marbles. Some general considerations. A: DECROUEZ, D.; CHAMAY, J.; ZEZZA, F. [ed.]. *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Proc. 2nd Int. Symp.*; Ginebra: Musée d'Art et d'Histoire Naturelle, p. 2, 19-235.

LAZZARINI, L.; SALVADORI, O. (1989). «Reassessment of formation of the patina called «scialbatura»». *Studies in Conservation*, núm. 34, p. 20-26.

LEFÈVRE, R. A.; GRÉGOIRE, M.; DERBEZ, M.; AUSSET P. (1989). «Origin of sulphated grey crust on glass in polluted urban atmosphere: stained glass windows of Tours Cathedral (France)». *Glass Science and Technology*, núm. 71 (3), p. 75-80.

LOUGHNAN, F. C. (1969). *Chemical weathering of the silicate minerals*. Nova York: Elsevier.

URZI, C.; KRUMBEIN, W. E.; WARSCHIED, Th. (1992). «On the question of biogenic colour changes of mediterranean monuments (Coating-crust-microstromatolithe-patina-scialbatura-scin-rockvarnish)». A: DECROUEZ, D.; CHAMAY, J.; ZEZZA, F. [ed.]. *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Proc. 2nd Int. Symp.* Ginebra: Musée d'Art et d'Histoire Naturelle, p. 397-420.

URZÌ, C.; REALINI, M. (1998). «Colour changes of Noto's Calcareous sandstone as related with its colonization by micro-

organisms». *International Biodeterioration and Biodegradation*, núm. 42, p. 45-54.

URZÌ, C.; KRUMBEIN, W. E.; CRISEO, G.; GORBUSHINA, A. A.; WOLLENZIEN, U. (1993). «Are colour changes of rocks caused by climate, pollution, biological growth or by interactions of the three?». A: THIEL, M. J. [ed.]. *Conservation of stones and other materials*. Londres: E & FN Spon, Chapman and Hall, p. 279-286.

URZÌ, C.; SALAMONE, P.; DE LEO, F.; VENDRELL, M. (1997). «Microbial diversity of Greek quarried marbles associated to specific alterations». A: MONTE, M.; SNETHLAGE, R. [ed.]. *Proceedings of 8th Euromarble Workshop*. Roma, p. 35-40.

URZÌ, C.; GARCIA-VALLÈS, M.; VENDRELL-SAZ, M.; PERNICE, A. (1999). «Biomineralisation processes on rock surfaces observed in field and in laboratory conditions». *Geomicrobiology Journal*, núm. 16, p. 39-54.

VALERO, J. M. (2000). *La alteración cromática en la piedra arenisca*. Sant Sebastià. 197 p. [Tesi doctoral inèdita]

WATCHMAN, A. L. (1991). «Age and composition of oxalate-rich crusts in the northern territory, Australia». *Studies in Conservation*, núm. 36, p. 24-32.

Autors

Els autors formen part d'un grup interdisciplinari de recerca sobre patrimoni històric a la Universitat de Barcelona que tracta d'aplicar tècniques analítiques i experimentals a l'estudi, conservació i restauració dels objectes antics. Màrius Vendrell és professor titular de cristal·lografia i mineralogia a la UB, Maite Garcia és professora associada de mineralogia a la UB, Nati Salvador és professora associada de química a la Universitat Politècnica de Catalunya i Laura Megias és tècnica superior contractada per la Fundació Bosch i Gimpera.