

# Morfología macroscópica de alteración acelerada de algunos materiales pétreos de monumentos de Andalucía/España

## *Macroscopical morphology of accelerated deterioration of some petreous materials in Andalusian-Spain monuments*

M. ALCALDE\* y A. MARTÍN\*\*  
Universidad de Sevilla  
ESPAÑA

Fecha de recepción: 16-IV-90

### RESUMEN

Varios litotipos utilizados en diversos monumentos andaluces han sido sometidos a experiencias de laboratorio de cristalización de sales y en atmósferas controladas.

Los indicadores de alteración que aparecen son justificados desde el punto de vista del tipo de experiencia y del litotipo, y comparados con aquéllos encontrados en los monumentos.

De especial significación es la experiencia de capilaridad con ventilación forzada, de diseño sencillo y original, con la que se reproducen las típicas descamaciones de los mármoles de la Catedral de Cádiz.

### SUMMARY

Several lithotypes used in diverse Andalusian monuments have undergone laboratory experiments of salt crystallization and within controlled environments.

The indicators of deterioration that appear are justified from the point of view of the type of experiment and the lithotype, and compared with those found in the monuments.

The capillarity with forced ventilation experiment, with an original and simple design, is of special signification. With wich the typical desquamations in the marbles of the Cathedral of Cádiz are reproduced.

## 1. CONSIDERACIONES GENERALES

### 1.1. Introducción

La morfología de la alteración de los materiales pétreos depende, en primer lugar y de modo esencial, de sus factores intrínsecos (composición química-mineralógica y estructura-textura). Teniendo conocimiento de esos parámetros se puede prever, con una buena aproximación, de qué modo y bajo qué forma se altera un tipo particular de piedra, independientemente del ambiente en que pueda encontrarse.

Los factores extrínsecos de alteración (ambientales, de tensión, biológicos, etc.) se sobrepondrán a los intrínsecos

\* Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental.

\*\* Dpto. de Química Analítica.

## 1. GENERAL CONSIDERATIONS

### 1.1. Introduction

The morphology of the deterioration of the petreous materials depends in first place and essentially, on its intrisical factors (chemical-mineralogical composition and structure-texture). Having knowledge of these parametres we can forecast, quite well, in wich way and wich form a particular type of stone can be deteriorated, independently from the environment which it is found in.

The extrinsical factors of deterioration (environmental, of tension, biological, etc.) will overcome the intrinsical ones considered,

considerados, resaltando siempre las alteraciones debidas a la estructura y textura típicas de la piedra.

El diseño de experiencias de laboratorio que reproduzcan el comportamiento de las piedras en una obra dentro de un ambiente determinado, es prácticamente imposible, sobre todo si, además, se pretenden conseguir resultados a corto plazo, en comparación con los largos procesos que tienen lugar en los monumentos.

En primer lugar, los factores extrínsecos involucrados en la alteración suelen ser numerosos, difíciles de conocer en su totalidad y de cuantificar, con acciones sinérgicas que dependen de la intensidad relativa entre ellas. Por otro lado, los factores intrínsecos también son difíciles de reproducir; no siempre es posible obtener materiales idénticos a los de la obra, pues a veces se desconoce la cantera de origen y, aun cuando ésta se conozca, puede que las extracciones se realicen en zonas de propiedades diferentes; la meteorización aleja las características de las piedras viejas en obra de las recién extraídas; por último, las configuraciones de las probetas, la orientación en el edificio, las tensiones mecánicas, etc., siempre serán diferentes.

Sin embargo, son de gran interés las experiencias que, tratando uno o pocos factores, pueden ayudar a conocer los complejos mecanismos de alteración, reproducir los indicadores observados en los monumentos y dar a conocer ciertos datos acerca de la durabilidad de la piedra.

Con este ánimo se han elegido *siete tipos de piedra* muy utilizadas en diversas obras monumentales andaluzas y, a través de *experiencias de alteración acelerada* por cristalización de sales y en atmósferas controladas, se han tratado de reproducir en laboratorio las *manifestaciones macroscópicas de alteración* que presentan en dichos monumentos.

En cuanto a los términos empleados al nombrar los indicadores de alteración, dado que existe cierta diversidad de criterios, éstos se ajustan a los conceptos definidos por los autores en una nomenclatura ya publicada (1).

## 1.2. Materiales

Los materiales objeto de estudio, así como sus características más importantes son las siguientes:

*always making the deteriorations stand out due to the structure and typical textures of stone.*

*The design of laboratory experiments which reproduce the behaviour of the stone within a monument in a certain environment is practically impossible, aboveall if we try to achieve short term results in comparison with the longterm processes which take place in the which monument.*

*Firstly, the extrinsic factors involved in deterioration are usually numerous, difficult to fully know and quantify, with sinergetical actions which depend on the relative intensity between them. On the other hand, the intrinsic factors are also difficult to reproduce, it is not always possible to obtain identical materials to those from the building as the quarry of origin is sometimes unknown and, even when it is known, the extractions might be carried out in areas with different properties; the meteorization separates the characteristics of the old stones in the building from the recently extracted ones; lastly the configurations of the samples, the orientation in the building, the mechanical tensions, etc., will always be different.*

*Nevertheless, the experiments that treating one or more factors can help to know the complex mechanisms of deterioration, reproduce the indicators observed in the monuments and inform of certain data about the durability of the stone.*

*With this idea we have chosen seven types of stone widely used in different Andalusian monuments and through experiments of accelerated deterioration by salt crystallization and in controlled environments, we have tried to reproduce the macroscopical manifestations of deterioration in the laboratory which said monuments present.*

*Inasmuch as the terms employed in naming the indicators of deterioration and, given that a certain diversity of criteria exists, these are adjusted to the defined concepts by the authors in a nomenclature already published (1).*

## 1.2. Materials

*The materials under study as well as their characteristics are as follows:*

- *Puerto de Santa María.* Calcarenita con gran variabilidad en la relación sílice/carbonato cálcico entre unas muestras y otras. El grano es grueso y la porosidad elevada y bastante uniforme pues, aunque se han encontrado valores muy diferentes, la mayor parte de las probetas se sitúan alrededor del 35 %. Blanda y deleznable, los granos se desprenden por simple frotamiento.
  
- *Espera.* Caliza de grano medio, con una porosidad muy variable de unas muestras a otras e incluso visualmente se aprecian diferencias en la superficie entre diversas zonas de una misma probeta. Es blanda, aunque más dura y menos deleznable que la del Puerto de Santa María. La composición química es bastante homogénea.
  
- *Estepa.* Menos porosa aún que todas las anteriores, esta caliza oolítica, con buen empaquetamiento y bien cementada, es la que, junto con la del Torcal, ha dado mayor velocidad de sonido de todas las piedras sedimentarias ensayadas. Es dura y con mínima absorción de agua.
  
- *Mijas.* Mármol dolomítico de textura heterogranuda con matriz micrítica en la que existen filosilicatos (mica y/o talco). La porosidad es muy baja, difícil de determinar con precisión con el método empleado, dada su baja absorción de agua a vacío. Es el material más denso y duro de todos los estudiados siendo el que presenta mayor velocidad de sonido y, por tanto, mayor resistencia mecánica.
  
- *Macaël.* Este mármol presenta gran similitud, sobre todo petrográfica, con el de Mijas, salvo que en este caso el magnesio está casi ausente y sus propiedades físicas son algo inferiores. El valor de la porosidad es algo mayor, pero de forma poco significativa y poco fiable, dada la falta de precisión del método en este rango; también se obtienen resultados menores en la densidad, dureza y velocidad del sonido.
  
- *Torcal de Antequera.* Lo más destacable de esta caliza es la gran heterogeneidad que, incluso macroscópicamente, presenta entre sus densos y compactos clastos y el material que los engloba, con oolitos bien cementados. Las probetas presentan una porosidad baja y altos valores en la densidad, dureza y velocidad del sonido.

- *Puerto de Santa María.* Calcarenite with great variability between some samples and others in the silica/calcic carbonate relationship. The grain is thick and the porosity high and quite uniform as although different values have been found, most of the samples are situated around 35 %. Soft and perishable, the grains are detached by simply rubbing.
  
- *Espera.* Middle grained limestone with a very variable porosity from some samples to others; these can even be appreciated by sight on the surface between different areas of the same sample. It is soft, although harder and less perishable than that of Puerto de Santa María. The chemical composition is quite homogeneous.
  
- *Estepa.* Even less porous than both the previous ones, well-packed and cemented, this oolitical limestone is the one, together with the one from Torcal, which has given the highest speed of sound of all the sedimentary stones tested. It is hard and has a minimum absorption of water.
  
- *Mijas.* Dolomitical marble of heterograned texture with micritical matrix in which filosilicates (mica and/or talc) exists. The porosity is very low, difficult to determine precisely with the method used given its low absorption of water in vacuum. It is the hardest and most compact material of those studied, being the one which shows the highest speed of sound and, therefore, the mechanical resistance.
  
- *Macaël.* This marble shows a great similarity, above all petrographically, to the one from Mijas, except that in this case the magnesium is nearly totally absent and its physical properties are somewhat inferior. The value of the porosity is somewhat greater, but not really significant and trustworthy, given the lack of precision of the method in this range; lesser results are also obtained in the density, thickness and speed of sound.
  
- *Torcal de Antequera.* The most remarkable thing about this limestone is the great heterogeneity that, even macroscopically, it shows amongst its thick and compact clasts and the material in which they are found, with well cemented oolites. The samples show a low porosity and high values in the density, hardness and speed of sound.

— Almería. Las propiedades físicas de esta caliza son muy similares a las del Puerto de Santa María, diferenciándose de ésta en su composición química; ahora la sílice está casi ausente mientras que el contenido de magnesio es alto, sin llegar a ser una dolomía. Los valores de porosidad son los más altos de los encontrados en los materiales objeto de este estudio.

En la Tabla 1 se dan los valores medios obtenidos en los análisis realizados en muestras de canteras, para los cuales se han tenido en cuenta también algunos datos aportados por otros trabajos realizados por nuestro grupo de trabajo sobre los mismos materiales (2-7).

En la Tabla 2 se resumen esquemáticamente algunas observaciones hechas con el microscopio sobre láminas delgadas.

Por último, en la Tabla 3 se hace una valoración de las características estructurales más importantes. También se han tenido en cuenta los valores de algunos parámetros relacionados con el comportamiento frente al agua, aportados por otros trabajos (3-6). En el caso de Espera, la dispersión de valores ha obligado a que se den los intervalos de variación en lugar de los valores medios. Se indica con dureza < 0 la penetración que ha sido excesiva para las condiciones del ensayo.

— Almería. The physical properties of this limestone are very similar to those from Puerto de Santa María, although different in their chemical composition; here the silica is almost absent while the magnesium content is high without becoming a dolomite. The porosity values are the highest found in this study.

In Table 1 the average values obtained in the analysis realized in samples from quarries are given, for which some data contributed from other studies carried out by our work group on the same materials are taken into account (2-7).

In Table 2 some observations made by microscope on thin sheets are schematically resumed.

Lastly, in Table 3 a valuation of the most important structural characteristics is made. The values of some parameters related to the behaviour in water from other studies (3, 6) are also taken into account. In the case of Espera, the dispersion of values has made us give the intervals of variation instead of the average measures. The hardness is indicated by < 0 when the penetration was excessive for the conditions of the trial.

TABLA 1 (TABLE 1)  
Composición química (Chemical composition)

Tipo (Type)	Pérdida (Loss)	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Puerto	26,8	37,78	33,99	0,16	0,29	0,31	0,40	0,18	0,25
Espera	41,2	2,81	52,55	0,71	0,36	0,50	1,59	0,34	0,26
Estepa	43,2	0,13	55,05	0,31	0,07	0,04	1,08	0,17	0,38
Mijas	46,0	0,13	30,70	22,3	0,09	0,04	0,03	0,01	0,22
Macael	43,9	0,26	54,35	0,86	0,11	—	0,40	0,02	0,25
Torca	41,8	2,68	52,17	0,59	0,56	0,98	0,11	0,37	0,41
Almería	42,4	8,08	29,85	17,4	0,47	0,93	0,80	0,38	0,56

**TABLA 2 (TABLE 2)**  
**Caracterización petrográfica (Petrographical characterization)**

<b>Piedra (Stone)</b>	<b>Tipo (Type)</b>	<b>Textura (Texture)</b>	<b>Matriz (Matrix)</b>	<b>Empaquet. (Packing)</b>	<b>Compacidad (Compacity)</b>	<b>Porosidad (Porosity)</b>	<b>Porometría (Porometry)</b>
Puerto	calcarenita bioesparfítica	heterogranuda inequigranular	esparfítica	bajo	baja	alta	irregular
Espera	caliza bioesparfítica	heterogranuda	esparfítica	bajo	baja	alta	irregular
Estepa	ooesparfita oncolítica	oolítica heterogranuda	esparfítica	mediano-alto	alta	baja	irregular
Mijas	mármol dolomítico	heterogranuda	micrítica micácea	alto	alta	muy baja	—
Macael	mármol	heterogranuda	micrítica micácea	alto	alta	muy baja	—
Torcal	caliza oolítica	oolítica heterogranuda	esparfítica	alto	alta	baja	irregular
Almería	caliza biomicrítica	heterogranuda porosa	micrítica recristaliz	bajo	baja	alta a muy alta	irregular

**TABLA 3 (TABLE 3)**  
**Caracterización estructural (Structural characterization)**

<b>Litotipo (Type)</b>	<b>Porosidad (Porosity) %</b>	<b>Compacidad (Compacity) %</b>	<b>Densidad (Density) kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Dureza (Hardness)</b>	<b>Índice esclerométrico (Sclerometric index)</b>	<b>Velocidad sonido (Speed of sound) m/s</b>
Puerto	35,3	64,7	1.600	< 0	< 10	2.500
Espera	11,6-32,6	67,4-88,4	1.750-2.320	45-110	18-30	2.700-4.900
Estepa	3,8	96,2	2.600	124	20	5.500
Mijas	0,2	99,8	2.800	128	—	6.000
Macael	0,3	99,7	2.700	124	—	3.700
Torcal	2,0	98,0	2.700	127	30	4.200-5.700
Almería	44,0	56,0	1.500	< 0-40	10-17	3.300
	<b>Saturación (Saturation) %</b>	<b>Absorción (Absorption) %</b>	<b>Succión (Suction) g/m<sup>2</sup></b>	<b>Coef. secado (Drying coefficient) %/h</b>	<b>Contenido crítico (Critical content) %</b>	<b>Ángulo contacto (Contact angle)</b>
Puerto	22,1	17,3	1,4	0,61	1,7	0°
Espera	5,0-18,6	4,4-12,7	0,88	0,47	3,2-4,7	65°
Estepa	1,5	1,4	1,0	0,15	0,9	94°
Mijas	0,1	0,1				54°
Macael	0,1	0,1				58°
Torcal	0,7					92°
Almería	29,4	19,8	1,44	0,33		0°

## 2. EXPERIENCIAS DE ALTERACIÓN ACELERADA

Siguiendo la práctica más generalizada en numerosos laboratorios, la forma de las probetas adoptada es la cúbica con 5 cm de lado, cortadas con dos caras paralelas a los lechos de sedimentación.

Todas ellas han sido previamente acondicionadas, secándolas en estufa a 105° C hasta peso constante.

### 2.1. Experiencias de cristalización de sales por inmersión en soluciones de sulfato sódico y cloruro sódico

Las probetas sometidas a estas experiencias son de los litotipos del Puerto de Santa María y Espera, ampliamente utilizadas en la Catedral de Sevilla, y mármoles de Mijas, de gran representación en la Catedral de Cádiz.

Las experiencias, realizadas en soluciones al 10 %, han sido:

- a) 20 ciclos de inmersión total en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .
- b) 20 ciclos de inmersión total en  $\text{ClNa}$ .
- c) 20 ciclos de inmersión parcial en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .
- d) 20 ciclos de inmersión parcial en  $\text{ClNa}$ .
- e) 10 ciclos de inmersión total en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  seguidos de otros 10 ciclos de inmersión total en  $\text{ClNa}$ .
- f) 10 ciclos de inmersión total en  $\text{ClNa}$  seguidos de otros 10 ciclos de inmersión total en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .
- g) 10 ciclos de inmersión parcial en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  seguidos de otros 10 ciclos de inmersión parcial en  $\text{ClNa}$ .
- h) 10 ciclos de inmersión parcial en  $\text{ClNa}$  seguidos de otros 10 ciclos de inmersión parcial en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

#### 2.1.1. Procedimiento

- Inmersión total o parcial (0,5 cm) de las probetas en solución durante cuatro horas, a temperatura ambiente.
- Extracción de las probetas y enjugado superficial con un paño húmedo.

## 2. EXPERIMENTS OF ACCELERATED DETERIORATION

*Following the most general practise in numerous laboratories, the adopted form of the samples is the 5 cm sided cube cut on two parallel faces to the sedimentation beds.*

*All of them were previously conditioned, drying them in a heater to 105° C until constant weight.*

### 2.1. Experiment of salt crystallization by immersion in sodium sulphate and sodium chlorate solutions

*The samples which underwent these experiments are the lithotypes from Puerto de Santa María and Espera, widely used in the Cathedral of Seville, and marbles from Mijas, greatly found in the Cathedral of Cadiz.*

*The experiments, carried out in solutions of 10 %, were:*

- a) 20 cycles of total immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- b) 20 cycles of total immersion in  $\text{NaCl}$ .
- c) 20 cycles of partial immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- d) 20 cycles of partial immersion in  $\text{NaCl}$ .
- e) 10 cycles of total immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  followed by another 10 cycles of total immersion in  $\text{NaCl}$ .
- f) 10 cycles of total immersion in  $\text{NaCl}$  followed by another 10 cycles of total immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- g) 10 cycles of partial immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  followed by another 10 cycles of partial immersion in  $\text{NaCl}$ .
- h) 10 cycles of partial immersion in  $\text{NaCl}$  followed by another 10 cycles of partial immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### 2.1.1. Procedure

- Total or partial immersion (0.5 cm) of the samples in solution for four hours at room temperature.
- Extraction of the samples which were then cleaned with a damp towel.

- Secado en estufa a 105° C durante 16 horas.
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente en desecador, unas 4 horas.

Como fase final de cada experiencia, se procedió a una desalación de las probetas por lavado en agua corriente durante 72 horas y períodos sucesivos de 24 horas hasta eliminación de las sales.

### 2.1.2. Resultados

En la Tabla 4 se resumen las observaciones realizadas sobre las probetas en los ciclos 5.º, 10.º y 20.º, así como en los lavados.

La Figura 1 muestra el estado de las probetas al finalizar el último ciclo. Las filas superiores de probetas en cada uno de los recipientes de inmersión son las que han sufrido 20 ciclos de forma invariable, y las segundas filas son las que se han sometido a la experiencia combinada, intercambiándose entre sí al 10º ciclo las soluciones de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y  $\text{ClNa}$ . Constituyen una excepción las probetas P128 y P129 que se retiran al 5.º ciclo dada la gran alteración alcanzada.

- Dried in a heater at 105° C for 16 hours.
- Cooling to room temperature in a drying-room for 4 hours.

As the final phase of each experiment, a removal of salt was carried out on the samples by washing them in running water for 72 hours and then successive periods of 24 hours until the salt was eliminated.

### 2.1.2. Results

In Table 4 the observations made on the samples in the 5.<sup>th</sup>, 10.<sup>th</sup> and 20.<sup>th</sup> cycles as well as in the wash are resumed.

Figure 1 shows the state of the samples at the end of the last cycle. The top rows of samples from each of the immersion recipients are those which underwent 20 cycles (unvariable) and the second rows are those which underwent a combined experiment the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaCl}$  solutions being interchanged in the 10<sup>th</sup> cycle. The samples P128 and P129 constitute an exception as were retired because of its great deterioration.

TABLA 4  
Indicadores de alteración. Experiencias de cristalización de sales

Litotipo	N.º de ciclos	Inmersión total en sulfato sódico	Inmersión total en cloruro sódico	Inmersión parcial en sulfato sódico	Inmersión parcial en cloruro sódico
Puerto	5	Disgregación en vértices y aristas	Inalterada	Arenización. Gran pérdida de materia	Eflorescencias Disgregación vértices
	10	Disgreg. vértices aristas y caras	Leve desagregación	(Se retiran areniz.)	Eflorescencias Disgregación vértices
	20	Arenización Redondeam. formas	Leve desagregación	—	Abundantes efloresc. Disgregación vértices
	Lavado	Gran pérd. materia	Leve pérd. materia	—	Picado
Espera	5	Inalterada	Inalterada	Inalterada	Inalterada
	10	Leve picado	Leve picado	Leve picado	Efloresc. Leve picado
	20	Picado	Leve picado	Fracturación	Efloresc. Leve picado Fragmentación
	Lavado	No hay evolución	No hay evolución	Fragmentación	No hay evolución
Mijas	20	Inalterada	Inalterada	Inalterada	Inalterada

TABLE 4  
Indicators of deterioration. Salt crystallization experiments

Lithotype	N.º of cycles	Total immersion in sodium sulfate	Total immersion in sodium chloride	Partial immersion in sodium sulfate	Partial immersion in sodium chloride
Puerto	5	Desintegration in vertexes and aristas	Unaltered	Arenization. Great loss of material	Efflorescences Disintegrat. vertexes
	10	Disintegr. vertexes, aristas and faces	Slight disaggregation	Arenization Samples are retired	Efflorescences Disintegrat. vertexes
	20	Arenization Rounding of shapes	Slight disaggregation	—	Abundant effloresc. Disintegrat. vertexes
	Wash	Great loss material	Slight loss material	—	Pitting
Espera	5	Unaltered	Unaltered	Unaltered	Unaltered
	10	Slight pitting	Slight pitting	Slight pitting	Efflorescences Slight pitting
	20	Pitting	Slight pitting	Cracking	Efflores., slight pitting & spalling
	Wash	No evolution	No evolution	Cracking	No evolution
Mijas	20	Unaltered	Unaltered	Unaltered	Unaltered

## 2.2. Experiencias de cristalización de sales por capilaridad de solución de cloruro sódico con ventilación forzada

Esta experiencia surgió de ciertas observaciones realizadas tras las anteriores de cristalización por inmersión y con unos objetivos muy concretos, por lo que el diseño se hizo atendiendo a éstos y, por tanto, sin ajustarse a ninguna experiencia normalizada.

### 2.2.1. Procedimiento

- Colocar las probetas en el baño, recubiertas sus paredes laterales con lámina de PVC, sobre torres de papel de filtro, en solución de ClNa al 10 %. Esta no debe alcanzar la base inferior de las probetas.
- Aplicar la ventilación de forma que el chorro de aire recorra las caras superiores sin afectar demasiado al resto.

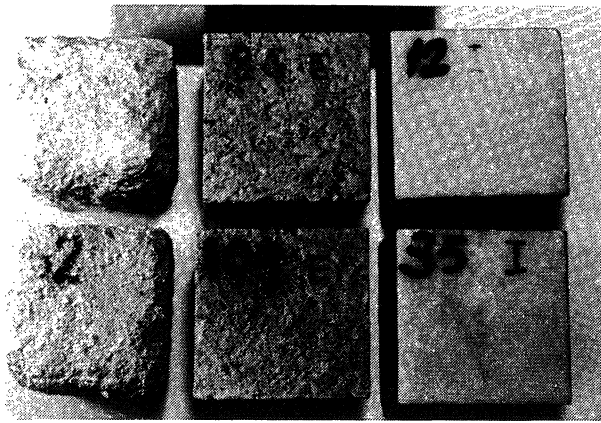
## 2.2. Experiment of salt crystallization by capillarity of sodium chloride solution with forced ventilation

*This experiment originated from certain observations made after the previously mentioned crystallization by immersion and with some very well defined objectives, so the design of the experiment was made bearing these in mind and not adjusting it to any normal experiment.*

### 2.2.1. Procedure

- *Place the samples in the bath, covering the lateral walls with a PVC sheet, on towers of filter paper, in a 10 % NaCl solution. This must not reach the lower base of the samples.*
- *Apply the ventilation in such a way that the jet of the air goes over the upper faces without affecting the rest too much.*

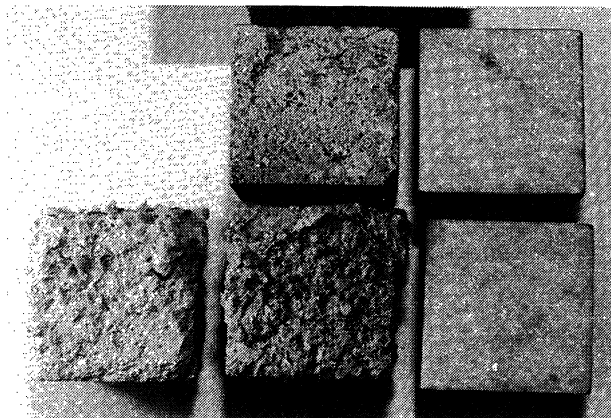




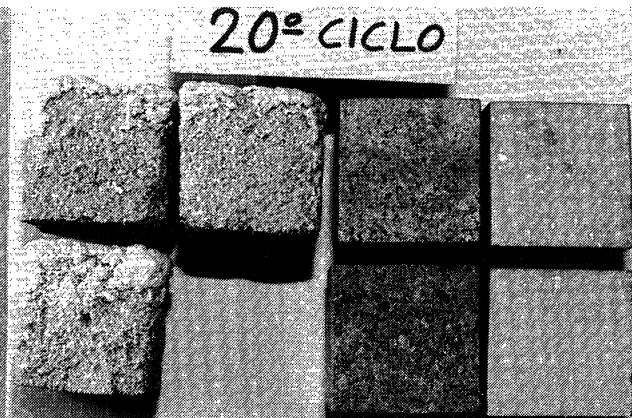
a) Inmersión total en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$   
 a) Total immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



b) Inmersión total en ClNa  
 b) Total immersion in NaCl



c) Inmersión parcial en  $\text{SO}_4\text{Na}_2$   
 c) Partial immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



d) Inmersión parcial en ClNa  
 d) Partial immersion in NaCl

Figura 1.—Estado de alteración de las probetas en el ciclo 20º de las experiencias de cristalización de sales.

Figure 1.—State of deterioration of the samples in the 20<sup>th</sup> cycle of the salt crystallization experiments.

— Mantener concentración periódicamente añadiendo agua hasta densidad inicial.

— Maintain the concentration by periodically adding water until the initial density.

### 2.2.2. Resultados

Los valores de porosidad de las probetas tras la experiencia, Tabla 5, son similares a los originales, con variaciones inferiores al 10 %, excepto la de Macael, M116, que ha pasado de 0,30 a 1,12 %, y la de Mijas, I32, de 0,20 a 0,62 %, siendo éstas las que más eflorescencias han presentado, sobre todo la primera.

### 2.2.2. Results

The porosity values of the samples after the experiment, Table 5, are similar to the original ones, with variations inferior to 10 %, except that of Macael M116, which passed from 0.30 to 1.12 % and that of Mijas I32, from 0.20 to 0.62 %, these being the ones with most efflorescency shown, above all the first.

La Tabla 6 presenta la evolución de las eflorescencias y alteraciones, cuyas características morfológicas pueden observarse en la Figura 2. (Pág. 16).

Table 6 shows the evolution of the efflorescency and deteriorations whose morphological characteristics can be observed in Figure 2. (Pág. 16).

La Figura 3 muestra el estado final de las probetas tras el lavado correspondiente. Los límites de grano, observados por transparencia

Figure 3 shows the final state of the samples after the corresponding wash. The limits of grain observed by transparency in the arista

TABLA 5  
Valores de porosidad en materiales sometidos a experiencias de capilaridad con ventilación forzada

Litotipo	Probeta	Experiencia precedente	Porosidad
Mármol de Mijas	I12	Inmersión total en $\text{SO}_4\text{Na}_2$	0,46
Mármol de Mijas	I33	Inmersión total en $\text{ClNa}$	0,47
Mármol de Macael	M116	Inmersión total en $\text{SO}_4\text{HNNH}_4$	1,20
Mármol de Mijas	I24	Inmersión parcial en $\text{SO}_4\text{Na}_2$	0,43
Mármol de Mijas	I32	Inmersión parcial en $\text{ClNa}$	0,62
Caliza de Estepa	G49	Inmersión total en $\text{SO}_4\text{HNNH}_4$	3,59

TABLA 6  
Descripción de la evolución de las eflorescencias y alteraciones en la experiencia de capilaridad con ventilación forzada

Tiempo	3 días	20 días	1 mes	4 meses
Mijas I12	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se perfila una fractura con trazas de sales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Algunas eflorescencias cara superior</li> <li>Cordón de sales en la fractura</li> <li>Se dibuja una fractura nueva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Eflorescencias cara superior</li> <li>Aumentan eflorescencias zonas adyacentes a la fractura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Malla de eflorescencias cara superior</li> <li>La fractura es una fuente de sales</li> </ul>
Mijas I33	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trazas de sales cara superior</li> <li>Aparece una mancha blanca</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Puntos de sales cara superior</li> <li>La mancha blanca se convierte en una escama</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Eflorescencias cara superior</li> <li>Se desprenden tres escamas</li> <li>Más manchas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aumentan las eflorescencias</li> <li>Se desprenden más escamas y fragmentos</li> </ul>
Macael M116		<ul style="list-style-type: none"> <li>Se dibujan los límites de grano cara superior</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Eflorescencias en aristas y límites grano</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Abundantes eflorescencias cara superior</li> </ul>
Mijas I24				<ul style="list-style-type: none"> <li>Algunas eflorescencias cara superior</li> </ul>
Mijas I32	<ul style="list-style-type: none"> <li>Algunas eflorescencias</li> <li>Se perfila fractura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Eflorescencias cara superior</li> <li>Cordón de sales en la fractura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aumentan las eflorescencias más junto a la fractura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aumento de los mismos indicadores</li> </ul>
Estepa G49		<ul style="list-style-type: none"> <li>Eflorescencias en aristas</li> <li>Se desprenden algunos oolitos en las aristas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se desprenden oolitos y escamas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pocas eflorescencias cara superior</li> <li>Gran desprend. oolitos y fragmentos</li> </ul>

en las aristas, quedan remarcados, así como los huecos dejados por separación de escamas y fragmentos.

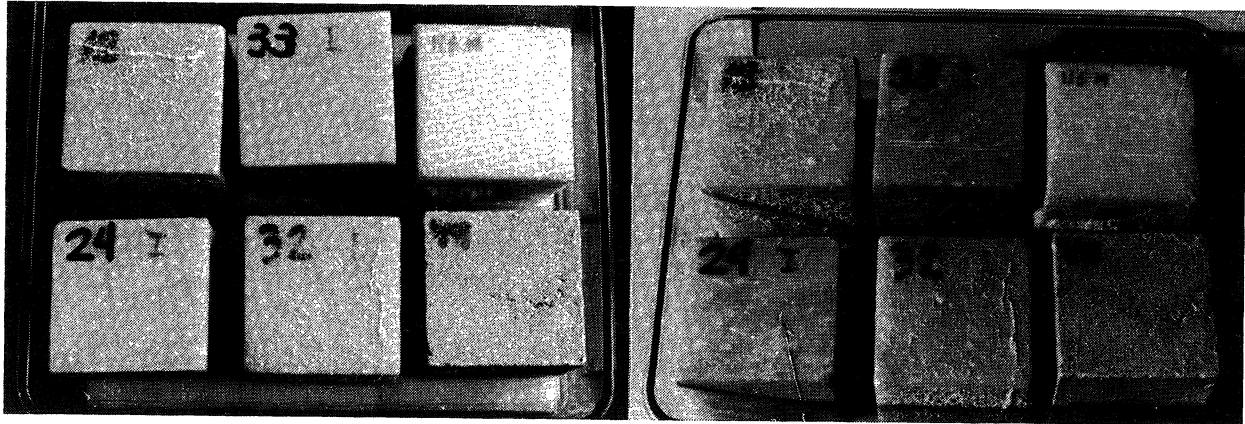
are marked again, as well as the gaps left by separation of scales and fragments.

TABLE 5  
Porosity values in materials undergoing experiment of capillarity with forced ventilation

Lithotype	Sample	Precedent experiment	Porosity
Marble of Mijas	I12	Total immersion in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.46
Marble of Mijas	I33	Total immersion in NaCl	0.47
Marble of Macael	M116	Total immersion in NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	1.20
Marble of Mijas	I24	Partial immersion in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.43
Marble of Mijas	I32	Partial immersion in NaCl	0.62
Limestone of Estepa	G49	Total immersion in NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	3.59

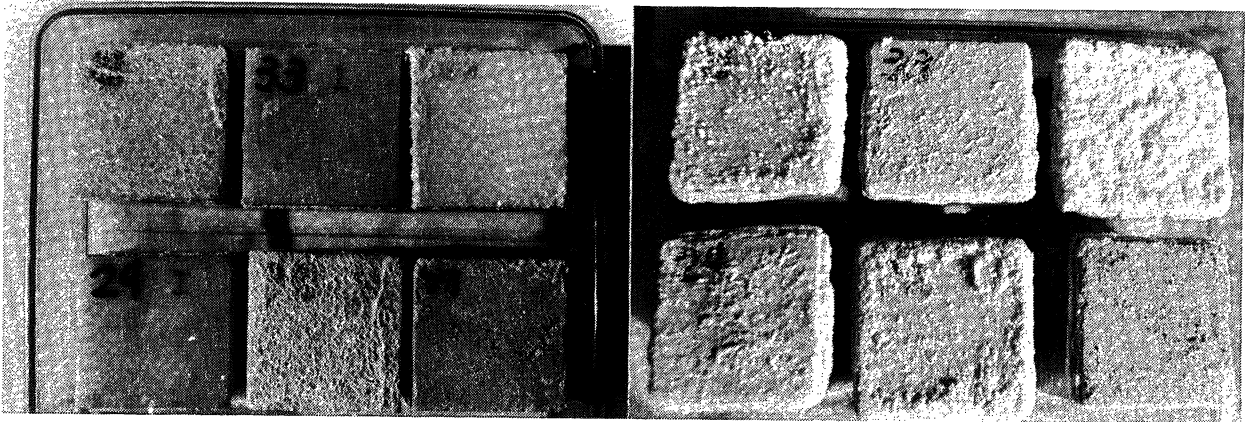
TABLE 6  
Description of the evolution of the efflorescences and deteriorations in the experiment of capillarity with forced ventilation

Time	3 days	20 days	1 month	4 month
Mijas I12	— A fracture with traces of salt begin to shown	— Some effloresc. upper face — String of salts in the fracture — A new fracture is drawn	— Efflorescences upper face — Increase of effloresc. in areas next to the fracture	— Mesh of effl. upper face — The fracture is a fountain of salts
Mijas I33	— Traces of salts upper face — A white stain appears	— Dots of salts upper face — The white stain becomes a scale	— Efflorescences upper face — Three scales fall off — More stains	— The effloresc. increase — More scales and fragments fall off
Macael M116		— The limits of grains drawn upper face	— Efflorescences in aristas and limits of grain	— Abundant effl. upper face
Mijas I24				— Some efflores. upper face
Mijas I32	— Some efflores. — A fracture begins to show	— Efflorescences upper face — String of salts in the fracture	— Efflorescences nearer to the fracture increase	— The same indicators increase
Estepa G49		— Efflorescences in aristas — Some oolites fall off in the aristas	— Oolites and scales fall off	— Few effloresc. upper face — Great falling off of oolites and fragments



a) A los 3 días de experiencia  
a) 3<sup>th</sup> day of the experiment

b) A los 20 días de experiencia  
b) 20<sup>th</sup> day of the experiment

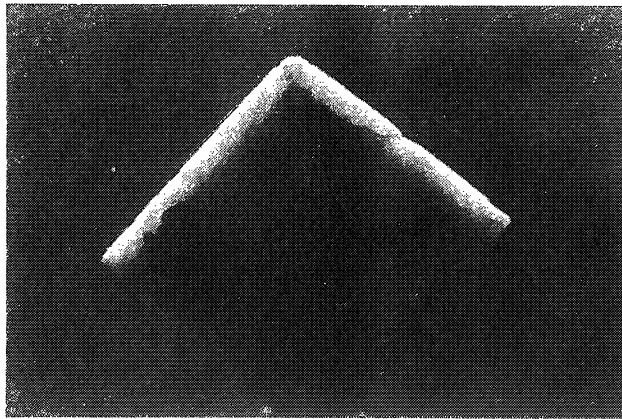


c) Al mes de experiencia  
c) 1<sup>st</sup> month of the experiment

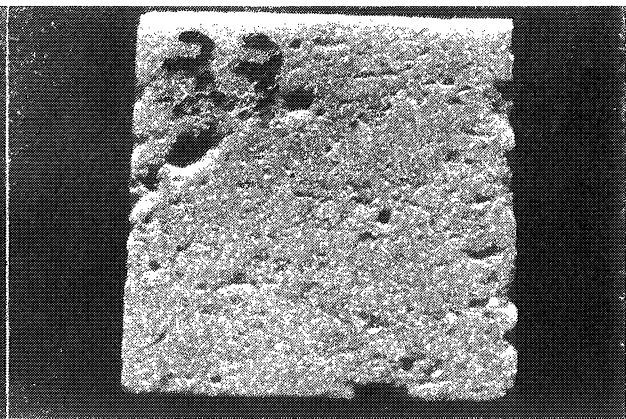
d) A los 4 meses de experiencia  
d) 4<sup>th</sup> month of the experiment

Figura 2.—Evolución de las eflorescencias y alteraciones en la experiencia de capilaridad con ventilación forzada en solución de ClNa.

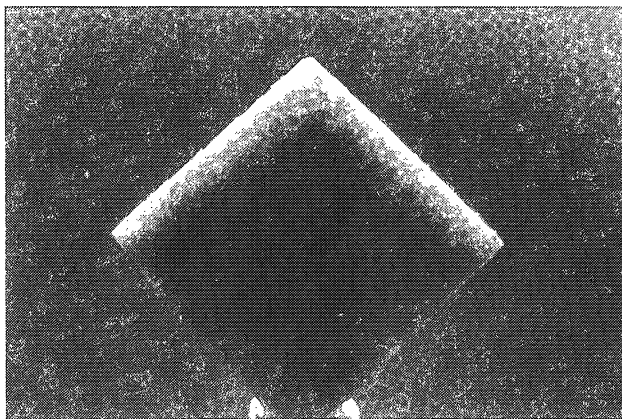
Figure 2.—Evolution of the efflorescencies and deteriorations in the experiment of capillarity with forced ventilation in NaCl solution.



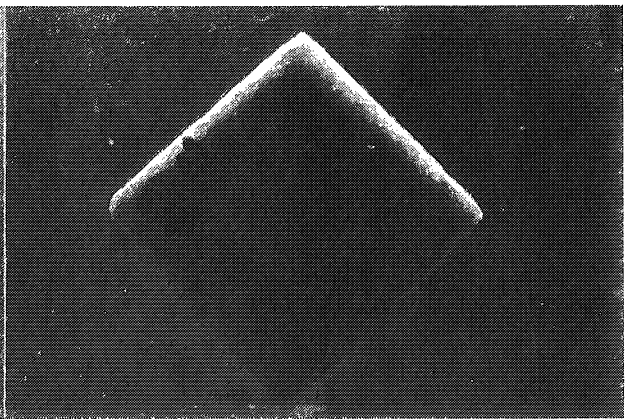
a) Mármol de Mijas, I 12



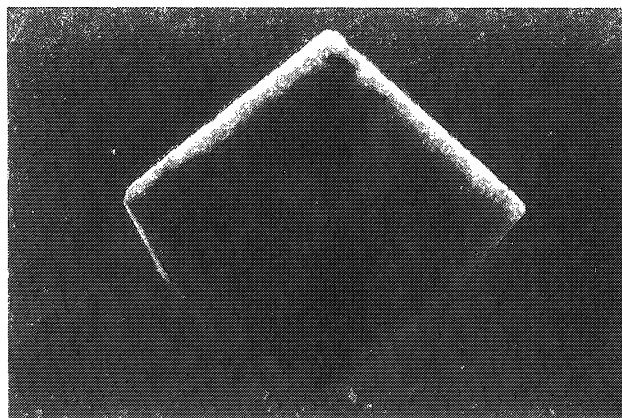
b) Mármol de Mijas, I 33



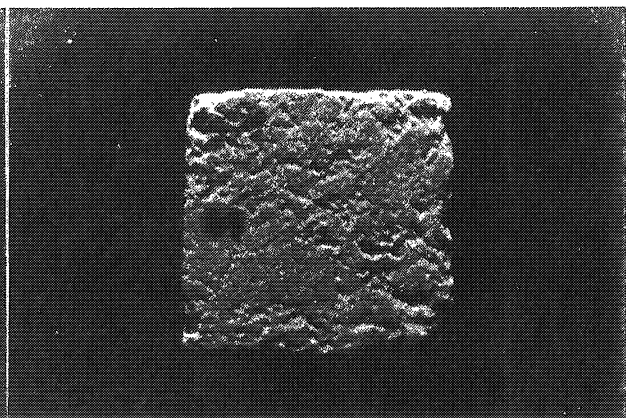
c) Mármol de Macael, M 116



d) Mármol de Mijas, I 24



e) Mármol de Mijas, I 32



f) Caliza de Estepa, G 4

Figura 3.—Aspectos del estado final de las probetas en la experiencia de capilaridad con ventilación forzada en solución de  $\text{NaCl}$ .

Figure 3.—Aspects of the final state of the samples in the experiment of capillarity with forced ventilation in  $\text{NaCl}$  solution.

### 2.3. Experiencias en atmósferas controladas

Con estas experiencias se ha querido estudiar el comportamiento que los diferentes litotipos presentan en ambientes urbanos altamente contaminados, en que uno de los principales agentes es el anhídrido sulfuroso. Para ello se ha utilizado una cámara universal de simulación ambiental (8).

#### 2.3.1. Procedimiento

- Establecer un caudal de alimentación de aire de 25 l/min con una dosificación de SO<sub>2</sub> aproximada de 30 ml/min, que permite obtener una concentración media en la cámara de 1.000 ppm.
- Regular el baño termostático de forma que la temperatura interior de la cámara se mantenga en 40° C.
- Realizar ciclos de lluvia, humidificación y secado de la siguiente forma:

Período de lluvia y humidificación:

- Comenzar con una aspersión de lluvia de 5 minutos, al que le sigue una parada de 10 minutos para evitar el embalsamiento del fondo. Seguir con otros 5 minutos de lluvia y 10 de parada y repetir así hasta 5 veces.
- Introducir el aire de alimentación saturado de humedad a 40° C y mantener así hasta un total de 8 horas, desde el comienzo de la lluvia.

Período de secado:

- Introducir el aire de alimentación seco durante 16 horas.
- Repetir estos ciclos diariamente, excepto un día a la semana en que no se realiza el período de humidificación, hasta un total de 75 días.

#### 2.3.2. Resultados

La concentración media de SO<sub>2</sub> ha sido de 1.000 ppm oscilando entre 850, coincidente con los períodos de lluvia, y 1.200 ppm, correspondiente al final del período de secado.

Los resultados obtenidos en las distintas probetas se muestran en la Tabla 7 y en las Figuras 4 y 5.

### 2.3. Experiments in controlled environments

*With these experiments we wanted to study the behaviour of the different lithotypes present in highly contaminated urban environments in which one of main agents is sulphurous anhydride. So, a universal chamber of simulated environment was used (8).*

#### 2.3.1. Procedure

- *Establish a discharge of air of 25 l/min with a dosis of SO<sub>2</sub> of approximately 30 ml/min, which permits to obtain an average concentration of 1.000 ppm in the chamber.*
- *Regulate the thermostatic bath so that the interior temperature of the chamber is maintained at 40° C.*
- *Carry out rain cycles, humidification and drying in the following way:*

*Period of rain and humidification:*

- *Start with a sprinkling of rain of 5 minutes, then a 10 minute stop to avoid the embalmment at the bottom. Follow with another 5 minutes of rain, then another 10 minute stop, repeating this up to 5 times.*
- *Introduce the air saturated by dampness at 40° C and maintain for a total of 8 hours from the start of the rain.*

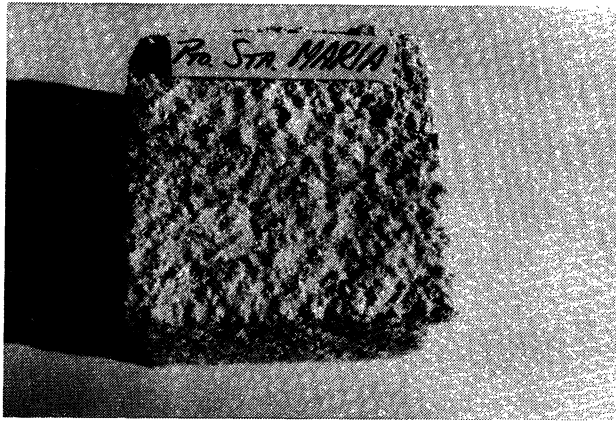
*Period of drying:*

- *Introduce the dry air for 16 hours.*
- *Repeat these cycles daily during 75 days, except one day a week when the period of humidification is not realized.*

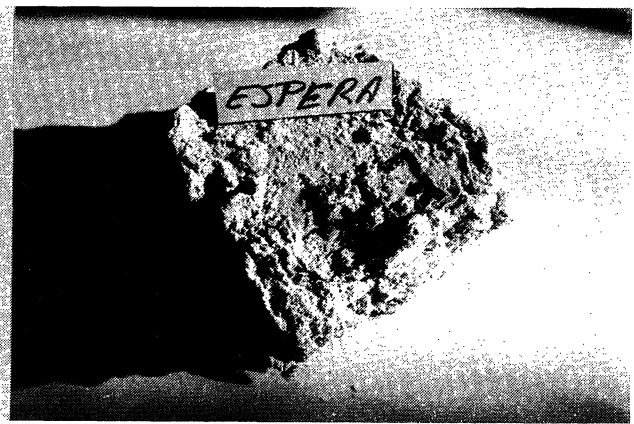
#### 2.3.2. Results

*The average SO<sub>2</sub> concentration was of 1.000 ppm oscillating between 850, coincident with the period of rain, and 1.200 ppm, corresponding to the final period of drying.*

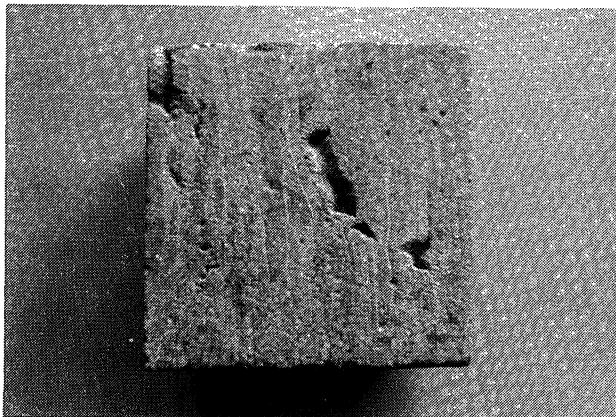
*The results obtained in the different samples are shown in Table 7 and Figures 4 and 5.*



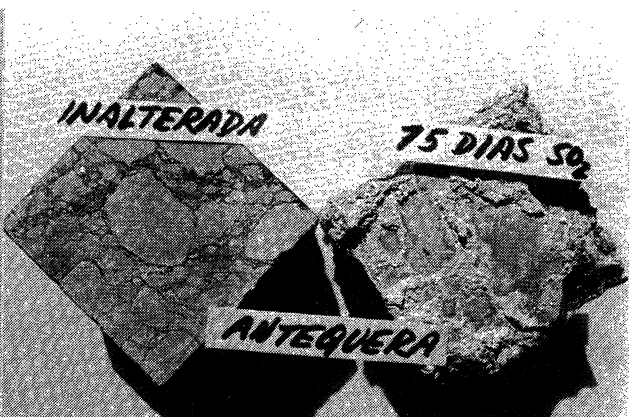
a) Probeta del Puerto de Sta. María



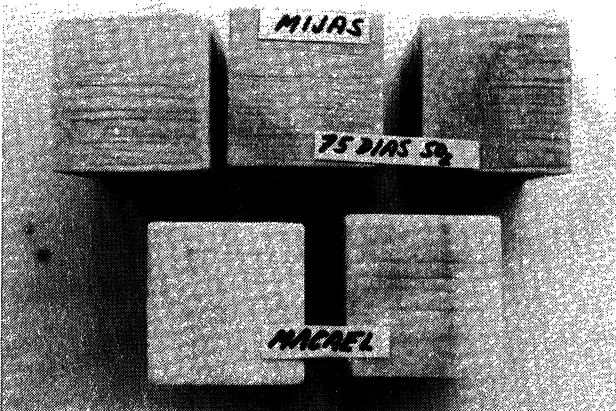
b) Probeta de Espera



c) Probeta de estepa



d) Probetas del Torcal, inalterada y alterada



e) Probetas de mármol de Mijas y Macael



f) Probeta de Almería

Figura 4.—Estado de alteración de las probetas en atmósfera controlada de  $SO_2$ .

Figure 4.—State of deterioration of the samples in a controlled  $SO_2$  atmosphere.

TABLA 7  
Indicadores de alteración en atmósfera controlada de SO<sub>2</sub>

Litotipo	Alteración	Figura
Puerto	Costra sulfín. Conserva las aristas. Aumento de peso	4 (a) y 5 (b)
Espera	Ampollas. Disyunciones en las aristas. Pérdida de material	4 (b) y 5 (c)
Estepa	Picado. Pérdida de oolitos	4 (c)
Torcal	Costras entre los clastos. Fragmentación	4 (d)
Mijas	Estriado por corrosión	4 (e)
Macael	Estriado por corrosión	4 (e)
Almería	Costra sulfín. Conserva las aristas	4 (f)

TABLE 7  
*Deterioration indicators in a controlled SO<sub>2</sub> atmosphere*

Lithotype	Deterioration	Figure
Puerto	Sulfin crust. Aristas well cohesioned. Increase in weight	4 (a) & 5 (b)
Espera	Blistering. Disjunctions in the aristas. Loss of material	4 (b) & 5 (c)
Estepa	Pitting. Loss of oolites	4 (c)
Torcal	Crusts between the clasts. Spalling	4 (d)
Mijas	Striation by corrosion	4 (e)
Macael	Striation by corrosion	4 (e)
Almería	Sulfin crust. Aristas well cohesioned	4 (f)

### 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

#### 3.1. Experiencias de cristalización de sales por inmersión

##### a) Según el tipo de experiencia

En cuanto al tipo de solución, las más agresivas han sido las de *sulfato sódico*, lo que es razonable por sus diez moléculas de agua de hidratación, frente al *cloruro sódico* que no tiene ninguna. Además de que el proceso de alteración es más rápido en las primeras, resulta significativo el hecho de que, en las experiencias combinadas, al pasar las probetas de las soluciones de sulfato a las de cloruro sódico, dicho proceso se hacía más lento mientras que en las que pasaban de las soluciones de cloruro a las de sulfato, éste se aceleraba.

Por otra parte, las experiencias en *inmersión parcial* son más degradativas que las de *inmersión total*, en ambos tipos de soluciones.

### 3. DISCUSSION OF THE RESULTS

#### 3.1. Experiments of salt crystallization by immersion

##### a) According to the type of experiment

*As for the type of solution, the most aggressive ones were those of sodium sulphate, which is due to its ten molecules of hydration water, as opposed to sodium chloride which has not any. Besides the process of deterioration is quicker in the former, it is significant the fact, in the combined experiments, when the samples passed from the sulphate solutions to the chloride ones, said process was made more slowly, while those that passed from chloride solutions to sulphate ones were accelerated.*

*On the other hand, the experiments in partial immersion are more degrading than those of total immersion in both types of solution.*



La justificación quizás esté en el hecho que en aquéllas los mecanismos de cristalización no se detienen durante las inmersiones, ya que en las superficies no sumergidas sigue evaporándose el solvente; la ascensión capilar hará entonces que las cristalizaciones se den preferentemente en las caras superiores, lo que justifica la existencia de mayor acumulación de sales en éstas, como puede verse en las Figuras 1 (c) y (d), en que las probetas carentes de numeración muestran una cara lateral. Tras el lavado, en que desaparece la cohesión ofrecida por los cristales, es precisamente en la cara superior donde se localizan las mayores pérdidas de material.

b) *Según los litotipos*

Las probetas del *Puerto de Santa María* son las que más se alteran, seguidas de las de *Espera*, quedando los mármoles inalterados. Es evidente que la porosidad es aquí el factor intrínseco más directamente relacionado con el grado de alteración.

Las del *Puerto* suelen alterarse disgregándose, comenzando por los vértices y aristas, hasta arenizarse perdiendo material sin formación de huecos y redondeando sus formas. Sin embargo, las de *Espera* pierden materia formando huecos, picados, con tendencia a la fragmentación, pero conservando bien las aristas y vértices. Ahora es la variabilidad de la porosidad, más que su valor absoluto, la posible responsable de este hecho. En las de *Espera*, con zonas compactas junto a otras más porosas, se van a distribuir discrecionalmente las pérdidas de material, de forma que en los puntos de la superficie de mayor porosidad se formarán los huecos.

### 3.2. Experiencias de cristalización de sales por capilaridad

a) *Según el tipo de experiencia previo*

Quizás el resultado más interesante de esta experiencia de alteración sea la reproducción en laboratorio de las típicas *descamaciones* de los mármoles por mecanismos de cristalización de sales. Por otra parte, los resultados permiten dar respuesta a los interrogantes que suscitaron la realización de esta experiencia. Puede comprobarse que, efectivamente, la solución de cloruro sódico es capaz de ascender por capilaridad hasta la cara superior de las probetas, a pesar de la alta compacidad de estos materiales.

*Perhaps the justification is in the fact that, in those, the crystallization mechanism does not stop during the immersions, inasmuch that the non-immersed surfaces carry on evaporating the solvent; the capillary ascension will then make the crystallizations preferably be on the upper faces, as can be seen in Figures 1 (c) and (d), in which the samples lacking numeration show a lateral face. After washing, in which the cohesion offered by the crystals disappears, it is precisely on the superior face where the greatest losses of material are found.*

b) According to lithotypes

*The Puerto de Santa María samples are those which deteriorate most followed by those of Espera, the marbles being unaltered. It is evident that the porosity here is the intrinsic factor most directly related to the degree of deterioration.*

*Those from Puerto usually deteriorate by desintegration, starting at the vertex and aristas until they arenize losing material without formation of gaps and rounding off their shape. However, those from Espera lose material forming gaps, pitting, with a tendency to fragmentation, but conserving the vertex and aristas well. Now the variability of the porosity is, more than its absolute value, the possible responsible of this fact. In those from Espera, with compact zones next to others more porose, the losses of material are going to be discretely distributed so that in the points of the surface of greater porosity, gaps will be formed.*

### 3.2. Experiments of salt crystallitation by capillarity

a) According to the type of previous experiment

*Perhaps the most interesting results of this deterioration experiment is the reproduction of the typical desquamations in the marbles by salt crystallization mechanisms in the laboratory. On the other hand, the results permit to answer the questions the realization of this experiment raised. It can be checked that, effectively, the sodium chloride solution is capable of ascending by capillarity as far as the superior face of the sample, despite the high compacity of these materials.*

Esta ascensión es más rápida en las probetas que previamente han sido sometidas a *inmersión parcial* (I 32) que a *inmersión total* (I 33), y más las que se sumergen en *cloruro sódico* (I 32) que en *sulfato sódico* (I 24), lo que establece un orden de agresividad en cuanto al aumento de capilaridad provocado por dichas experiencias. La mayor permeabilidad la presenta la probeta M116, sometida previamente a *inmersión* en solución de *bisulfato amónico*, lo que prueba la efectividad del ataque ácido para abrir caminos entre los límites de grano. Este hecho se hace visible al observar por transparencia dichos límites de grano alrededor de las aristas de la probeta, como muestra la Figura 3 (c), siendo ésta la que mayor transparencia presenta en comparación con las demás.

Las fracturas constituyen pasos preferenciales para el paso de las soluciones, a partir de las cuales se irradian hacia los alrededores (I 12).

#### b) Según los litotipos

Los *mármoles* se muestran más permeables al paso de la solución de cloruro sódico que la caliza de *Estepa* (G 49), a pesar de tener ésta una porosidad ligeramente mayor. Esta diferencia de comportamiento sólo puede razonarse acudiendo a la caracterización petrográfica. Los *mármoles* presentan una textura granoblástica con gran heterometría en los cristales, con micas entre éstos, por lo que, a pesar de su baja porosidad, las soluciones pueden abrirse paso aprovechando estas anisotropías mineralógicas. La caliza de *Estepa*, en cambio, presenta sus granos muy bien cementados con calcita, sin micas, y con poca probabilidad de interconexión entre los posibles huecos como para constituir caminos abiertos al paso de las soluciones.

### 3.3. Experiencias en atmósferas controladas

Las consideraciones más importantes que pueden hacerse al respecto señalan la gran diferencia en la morfología de las alteraciones que presentan los distintos litotipos.

Tanto la calcarenita del *Puerto de Santa María* como la caliza dolomítica de *Almería*, ambas muy porosas, presentan una importante *costra de sulfín* resultante de la conversión del carbonato en sulfato. Esta costra, dura y bien cohesionada, penetra profundamente y las probetas, lejos de perder material, experimentan cierto *aumento de peso*.

*This ascension is quicker in the samples which previously underwent a partial immersion (I32) than in a total immersion (I33) and so are those immersed in sodium chloride (I32) than sodium sulphate (I24), which establishes an order of aggressivity as far as the increase in capillarity provoked by said experiments. Sample M116 which previously underwent an immersion in ammoniac bisulfate presents the greatest permeability, which proves the effectivity of the acid attack in opening ways between the limits of the grains. This fact is made visible by observing by transparency said limits of grains through the aristas of the sample, as Figure 3 (c) shows, this being the one which presents the greatest transparency in comparison with the others.*

*The fractures constitute preferential passes for the passing of the solutions from which they irradiate to the surroundings (I12).*

#### b) According to lithotypes

*The marbles seen are more permeable on passing the sodium chloride than the limestone from Estepa (G49) despite this having a slightly higher porosity. This difference in behaviour can only be reasoned on going to the petrographical characterization. The marble shows a granoblastical texture with great heterometria in the crystals, with mica between these, so that, in spite of their low porosity, the solutions can open a way, taking advantage of these mineralogical anisotropies. The limestone from Estepa, on the other hand shows its grains very well cemented with calcite, without micas, and with little probability of interconnection between the possible gaps so as to constitute open ways to the passing of solutions.*

### 3.3. Experiments in controlled environments

*The most important consideration that can be made in this respect show the great difference in morphology of the deteriorations which the different lithotypes present.*

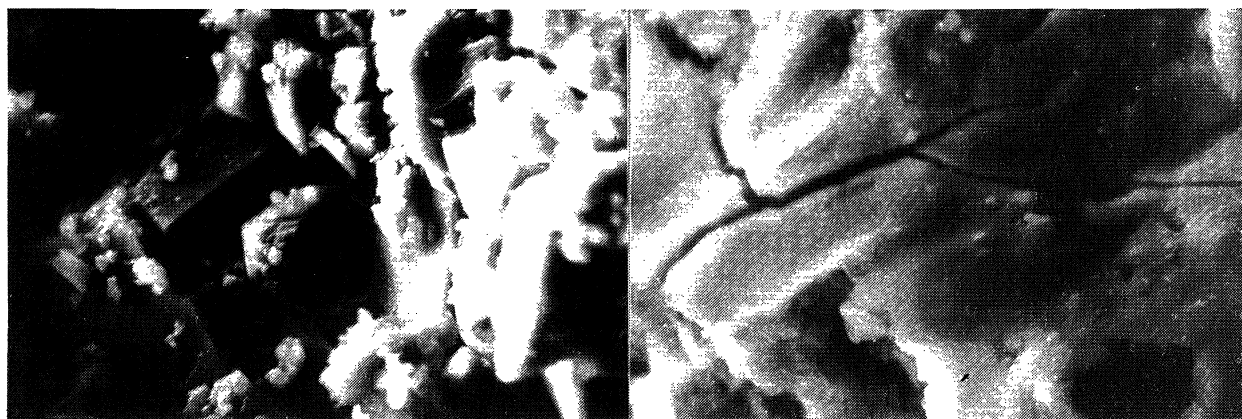
*The calcarenite from Puerto de Santa María as well dolomitic limestone from Almería, both very porous, show an important crust of sulfín resulting from the conversion of carbonate into sulfate. This crust, hard and well cohesioned, penetrates deeply and the samples, far from losing material, experiment an increase in weight.*

En cambio, en la caliza de *Espera*, de porosidad heterogénea, el ataque ácido de los óxidos de azufre penetra más por las zonas más abiertas que por las más compactas, difundiéndose interiormente en los períodos de lluvia. De esta forma, en los ciclos de humidificación y secado se forman *ampollas* que terminan estallando, provocando *disyunciones*, sobre todo en las aristas.

En la Figura 5, las observaciones al microscopio electrónico de las piedras del Puerto y de *Espera*, alteradas y sin alterar, muestran su similitud con aquéllas macroscópicas, además de avalar las consideraciones anteriormente realizadas.

On the other hand, in the *Espera* limestone, of heterogeneous porosity, the acid attack from the sulphur oxides penetrate more through the more open areas than the most compact, spreading inside in the periods of rain. In this way, in the humidification and drying cycles blisters are formed which end up exploding, provoking disjunctions, above all in the aristas.

In Figure 5, the electronical microscope observations of the stones from Puerto and *Espera*, deteriorated and non-deteriorated, show their similarity with the macroscopical ones, besides vouching for the considerations previously realised. Effectively, in the lithotype

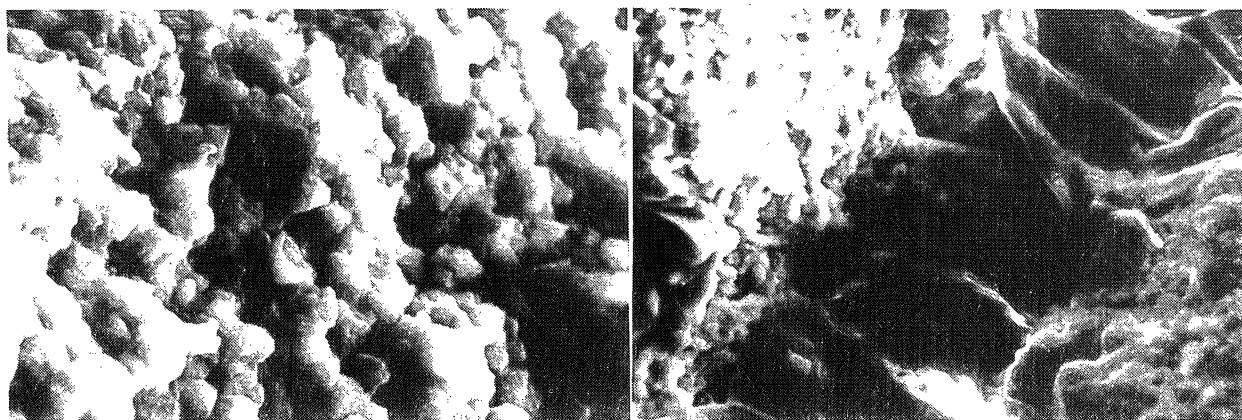


a) Microfotografía del Puerto sin alterar (× 2.000)

b) Microfotografía del Puerto alterada en cámara (× 2.000)

a) *Microphotography of the Puerto without alteration*

b) *Microphotography of the Puerto with alteration into the camera*



c) Microfotografía de *Espera* sin alterar (× 3.000)

d) Microfotografía de *Espera* alterada en cámara (× 2.000)

c) *Microphotography of the Espera without alteration*

d) *Microphotography of the Espera with alteration into the camera*

Figura 5.—Microfotografías de piedras del Puerto de Santa María y de *Espera* sometidas a la acción de atmósferas controladas de  $\text{SO}_2$ .

*Figure 5.—Microphotographs of stones from Puerto de Santa María and Espera subjected to the action of a controlled  $\text{SO}_2$  atmosphere.*

Efectivamente, en el litotipo del Puerto los cristales de sílice aparecen embebidos en la matriz caliza con grandes huecos y, tras la experiencia, aparece una costra homogénea de sulfín agrietada; sin embargo, en el caso de Espera no se forma esta costra, aunque sí aparece yeso en el fondo de los senos, por donde puede progresar el ataque ácido provocando disyunciones o fisuras.

Las calizas de *Estepa* y del *Torcal* presentan los indicadores de alteración muy localizados; en el primer caso las picaduras o poros muy abiertos alojan la solución ácida, formándose huecos de diversos tamaños; en el segundo es en las zonas entre los compactos clastos donde el cemento forma *costras* y *ampollas* similares a las de Espera; en la Figura 4 (d) se muestra, junto a la probeta alterada otra inalterada, quedando bien patente como esta heterogeneidad en el ataque tiene su base en la estructura del material.

Los mármoles de *Mijas* y *Macael* se atacan superficialmente de forma homogénea y no presentan indicadores de alteración, salvo en las paredes laterales donde el chorreo de la solución ácida en los períodos de lluvia ha formado *estriaciones* por corrosión.

### 3.4. Las alteraciones en los monumentos

#### 3.4.1. Puerto de Santa María

Es la piedra que más se ha usado en la construcción de la Catedral de Sevilla y su estado de conservación es bueno en la mayor parte de los paramentos, es decir, cuando se emplea con fines estructurales. Se aprecia un endurecimiento superficial que la hace más coherente que en su estado original; esta *costra* endurecida por carbonatación y sulfatación coincide con la observación de la experiencia en cámara, aun cuando en este caso, evidentemente, es de diferentes características puesto que prácticamente se trata de una costra de yeso.

Por otra parte, en las zonas en que las sales protagonizan importantes mecanismos de cristalización, como es en las zonas de humedad ascendente o en aquellas en que los depósitos de materia carbonosa retienen la humedad, las *arenizaciones* son abundantes y se desprende gran cantidad de materia. Cuando esto ocurre en elementos ornamentales, como es en las cresterías, los *redondeamientos* de formas recuerdan perfectamente las observadas en las experiencias de alteración.

Ni en el monumento ni en las piedras sometidas a experiencias de alteración

*from Puerto the silica crystals seem imbibed in the limestone matrix with great gaps and, after the experiment, a homogeneous and cracked crust of sulfín appear; however, in the case of Espera this crust is not formed although gypsum does appear at the bottom of the cavity, through which the acid attack can progress provoking disjunctions or fisures.*

*The limestone from Estepa and Torcal present the indicators of deterioration well placed; in the first case the open pores or punctures accomodate the acid solution, forming gaps of different sizes; in the second it is in the areas between the compact clasts where the cement forms crusts and blisters similar to those from Espera; in Figure 4 (d) a deteriorated sample together with a non-deteriorated one is shown, clearly proving how this heterogeneusness in the attack has its base in the structure of the material.*

*The marbles from Mijas and Macael are homogenously attacked superficially and do not present indicators of deterioration, except on the lateral walls where the sprinkling of the acid solution during the rainy periods has formed channeled striations by corrosion.*

### 3.4. The deteriorations in the monuments

#### 3.4.1. Puerto de Santa María

*It is the stone most widely used in the construction of the Cathedral of Seville and its state of conservation is good in the majority of the paraments, i.e., when it is used for structural ends. A hardening of the surface is seen which makes it more coherent than in its original state; this hardened crust by carbonation and sulfatation coincides with the observation of the experiment in the chamber, even when in this case, evidently, it has different characteristics since it is practically a gypsum crust.*

*On the other hand, in the areas in which the salts play important mechanisms of crystallization, as in the rising damp zones or in those in which the carbonaceous material deposits retain dampness, the arenizations are abundant and a large amount of material falls off. When this happens in ornamental elements, as in the crestings, the rounding of shapes remind perfectly of the ones observed in the deterioration experiments.*

*Neither in the monument nor in the stones that underwent the accelerated deterioration*

acelerada parece que la variabilidad química conduzca a diferencias de alteración, por lo que, al ser la porosidad bastante homogénea, ante igualdad de factores extrínsecos los indicadores son similares. Esto contrasta con las piedras de Espera, como se verá a continuación.

#### 3.4.2. Espera

La mayor representación de la piedra de Espera con fines estructurales se encuentran en los muros de los Archivos de la Catedral de Sevilla y, con sentido ornamental, en las cresterías, en elementos intercalados al azar con los del Puerto.

No puede hallarse mejor ejemplo de las diferencias de alteración relacionadas con las diferencias en las características físicas del material que en los paramentos de los Archivos; allí se encuentran sillares en estado de ruina junto a otros bien conservados, sin que sea razonable atribuir este comportamiento a factores extrínsecos.

En esos mismos muros pueden observarse idénticos indicadores a los reproducidos en las experiencias de laboratorio. Los abundantes *picados* llegan a convertirse en *alveolizaciones* y las *disyunciones* de placas, en zonas sometidas a fuertes emisiones de vehículos, son similares a las obtenidas en atmósferas controladas de anhídrido sulfuroso. Las *fragmentaciones* encuentran su mejor representación en los remates de las cresterías, donde también puede apreciarse la diferencia de comportamiento frente a las del Puerto de Santa María, puesto que aquí ambos litotipos se entremezclan.

#### 3.4.3. Estepa

Los indicadores de alteración de las experiencias han encontrado su justa correspondencia, incluso en sus diversos grados de evolución, *desagregación-disgregación-arenización*, en las calizas oolíticas del cascarón de la fachada principal y en la bóveda de la Capilla Mayor de la Catedral de Cádiz.

#### 3.4.4. Mijas

Quizás el mejor paralelismo entre experiencias de alteración acelerada y la alteración natural en los monumentos sea el encontrado entre la experiencia de cristalización por capilaridad y la fachada Sur de la Catedral de Cádiz, cuyos mármoles están sometidos a una continua experiencia de "capilaridad de solución de

*experiments does it seem that the chemical variability lead to differences of deterioration, so the porosity being quite homogeneous, before the equality of extrinsecal factors, the indicators are similar. This contracts with the stones from Espera, as will be seen in the following.*

#### 3.4.2. Espera

*The gratest representation of Espera stone for structural ends is found in the walls of the Archivos of the Cathedral of Seville and, in an ornamental sense, in the crestings in intercalet elements of change with those from Puerto.*

*Abetter example of differences in deterioration related to the differences in the physical characteristics of the material is hard to find than in the paraments of the Archivos; there ashlar in a state of ruin together with well conserved others can be found without it being reasonable to attribute this behaviour to extrinsic factors.*

*In these same walls identical indicators to those reproduced in the laboratory experiments can be seen. The abundant pitting becomes alveolar erosion and the disjunctions in areas subjected to strong emissions from vehicles are similar to those obtained in controlled atmospheres of sulphurous anhydride. The spalling find its best representation in the crowning of the crestings, where the difference of behaviour to those from Puerto de Santa María can be appreciated as both types of stones are mixed together here.*

#### 3.4.3. Estepa

*The indicators of deterioration in the experiments have found their exact relation, even in their different degrees of evolution, disaggregation-disintegration-arenization, in the oolitical limestone in the hemispherical vault of the main façade and in the Capilla Mayor of the Cathedral of Cádiz.*

#### 3.4.4. Mijas

*Perhaps the best parallelism between the experiments of accelerated deterioration and the natural deterioration in monuments is the one found between the capillary crystallization experiment and the southern façade of the Cathedral of Cádiz, whose marbles are subjected to a continuous "capillarity with*

cloruro sódico con ventilación forzada”, dada la fuerza de los vientos y la proximidad al mar. Efectivamente, las *descamaciones* y *picados* reproducidos en laboratorio encuentran en el edificio una amplia y sobrada representación, con morfología idéntica.

Estos mismos indicadores, junto con abundantes *eflorescencias*, se encuentran en los mármoles de la Tumba de Falla, situada en la cripta de dicha Catedral, aun cuando éstos no parecen proceder de Mijas.

#### 3.4.5. Macael

No ha podido establecerse correspondencia entre las alteraciones provocadas mediante experiencias de alteración acelerada y aquellas que de modo natural se presentan en el monumento, puesto que los únicos mármoles de Macael estudiados se encuentran en el interior de la Catedral de Almería, en magnífico estado de conservación, y en los medallones de la portada principal, cuya única alteración es depósitos de polvo.

Su estudio se llevó a cabo únicamente como medio de tener un elemento de comparación con los de Mijas y conocer su comportamiento, dado el auge alcanzado últimamente en la explotación de sus canteras.

#### 3.4.6. Torcal

En el segundo cuerpo de fábrica de la Catedral de Cádiz pueden encontrarse *desagregaciones* con una morfología idéntica a las que aparecen en las experiencias de alteración acelerada realizadas, con los clastos muy remarcados. Las *fragmentaciones* producidas en las bóvedas, cuya gravedad se hace sobre todo evidente por la gran cantidad de material que se recoge en las redes de protección, a veces pueden ser indicadores de alteración de la piedra del Torcal puesto que la documentación consultada señala a este litotipo como material de construcción de dichos elementos (7).

#### 3.4.7. Almería

Por las características físicas de este litotipo y ante los resultados obtenidos en las demás experiencias, cabía esperar que su gran porosidad, del mismo orden que la del Puerto, diese lugar a arenizaciones en los mecanismos de cristalización, y que la mayor coherencia de su superficie, como en el caso de Espera, llevase, con el concurso del viento y la humedad, a picados y alveolizaciones.

*forced ventilation of sodium chloride solution” experiment, given the force of the winds and nearness of the sea. The desquamations and pitting reproduced in the laboratory find in the building a wide and plentiful representation with identical morphology.*

*These same indicators, together with the abundant efflorescences are found in the marbles of the Falla’s tomb, situated in the crypt of said Cathedral, although these do not seem to come from Mijas.*

#### 3.4.5. Macael

*It has not been able to establish a relationship between the deterioration provoked by accelerated deterioration experiments and those natural ones in the monuments, since the only marbles from Macael it studied were found inside the Cathedral of Almería, in a magnificent state of conservation, and in the medallions of the main doorway, whose only deterioration is in dust deposits.*

*Their study was only carried out as a way of having an element of comparison for those from Mijas and knowing their behaviour, given the recent increase reached in the exploitation of its quarries.*

#### 3.4.6. Torcal

*In the second body of the building of the Cathedral of Cádiz disaggregations with an identical morphology to those which appear in the accelerated deterioration experiment can be found, where the clasts discover emphasized. The spalling produced in the vaults, whose seriousness is evident above all by the great quantity of material gathered in the protection nets, can sometimes be indicators of deterioration of the stone from Torcal since the documents consulted point to this lithotype as a construction material of said elements (7).*

#### 3.4.7. Almería

*Due to the physical characteristics of this lithotype and with the results obtained from the other experiments, it expected that its great porosity, at the same order of that from Puerto de Santa María, would give rise to arenizations in the crystallization mechanisms, and its greater coherency on the surface, as in the case of Espera, would lead to pitting and alveolar erosions with the aid of the winds and humidity.*

Efectivamente, éstos son los indicadores de mayor implantación en la Catedral de Almería. Las arenizaciones han destruido gran parte de las bases de columnas del claustro y del interior, y afectan tanto a las zonas bajas, como a aquellas que reciben el aporte de sales de morteros. Son abundantes los huecos, desde picados a cavernas, favorecidos por la acción del viento. Las piedras de nueva instalación, del mismo tipo, comienzan a ofrecer los mismos indicadores, en tan solo veinte años de exposición.

*These are effectively the indicators of greater implantation in the Cathedral of Almería. The arenizations have destroyed a large part of the bases of the columns in the cloister and the inside, and affect the lower areas as well as those which receive the contribution of mortar salts. The gaps from the pitting to the crater formations are abundant, favoured by the action of the wind. The newly installed stones, of the same type, have started to show the same indicators, after being exposed for only 20 years.*

## BIBLIOGRAFIA

- (1) MARTIN, A.: Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico-artístico. Ed. Ceura, Madrid, 1990.
- (2) BELLO, M. A.: Caracterización y estado de alteración química de los materiales empleados en la construcción de la Catedral de Sevilla. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 1988.
- (3) VILLEGAS, R.: Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Serv. Publ. Universidad de Sevilla, 1990.
- (4) VILLEGAS, R.: Efectos de la contaminación atmosférica sobre materiales pétreos. La alteración de la piedra de la Catedral de Sevilla. Estudio de tratamientos de conservación. Proyecto Fin de Carrera. E.S.I. Industriales de Sevilla, 1985.
- (5) ALCALDE, M.; MARTIN, A. et al.: La Catedral de Sevilla. Estudio de su estado actual de deterioro y métodos para su conservación. Premio Ciudad de Sevilla, 1984.
- (6) GUERRERO, M. A.: Estado de alteración de la piedra del Ayuntamiento de Sevilla. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, en elaboración.
- (7) VAZQUEZ, M. A.: El estado de alteración de la piedra de la Catedral de Cádiz. Tesis de Licenciatura. Dep. de Geología. Universidad de Sevilla, 1986.
- (8) VALE, J. y MARTIN, A.: Ensayos de materiales en atmósferas simuladas. II. Diseño de un sistema de simulación. Materiales de Construcción, 190, 53-68, 1983.

\* \* \*

## publicación del ICGET/CSIC

### INSPECCION DE OBRAS DAÑADAS POR CORROSION DE ARMADURAS

El presente Manual va dirigido principalmente a técnicos especializados y laboratorios que tienen que intervenir en el dictamen de la situación de deterioro de estructuras de hormigón armado dañadas por corrosión de armaduras.

Comienza con un resumen recordatorio de los factores principales a los que se pueden deber los daños prematuros por corrosión de armaduras, para seguir con algunas indicaciones de cómo se deben realizar las inspecciones, y de los ensayos y la metodología que se recomienda realizar para poder dictaminar con precisión las causas de daño.

A continuación se hacen una serie de comentarios sobre la vida residual de estructuras dañadas, sobre el riesgo de corrosión futura, el seguimiento necesario de una estructura reparada y una breve enumeración de métodos de reparación y consideraciones básicas a tener en cuenta en la recomendación de un determinado método. Se aporta una breve relación bibliográfica.

Finalmente se incluyen en forma de ficha la descripción de algunos casos de corrosión de armaduras detectados en nuestro país.

