



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

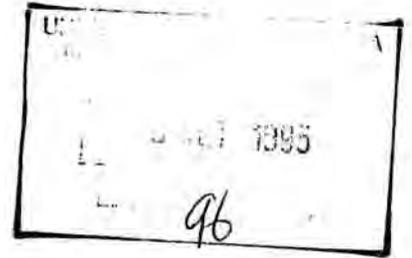
Caracterización de formas y procesos de alteración, observadas en piedra de construcción de edad miocénica del área monumental romana de Tarragona

José Luis Prada Pérez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**CARACTERIZACIÓN DE FORMAS Y PROCESOS
DE ALTERACIÓN, OBSERVADAS EN PIEDRA DE
CONSTRUCCIÓN DE EDAD MIOCÉNICA DEL
ÁREA MONUMENTAL ROMANA DE TARRAGONA**

**DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA, PETROLOGÍA
Y PROSPECCIÓN GEOLÓGICA**

FACULTAD DE GEOLOGÍA

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

043 PRADA PERE J

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700196991

**JOSÉ LUIS PRADA PÉREZ
BARCELONA 1995**

512140 200 1995 1995
BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

X

6.6 ENSAYOS MECÁNICOS

La ejecución de ensayos mecánicos tiene como fin la obtención de parámetros que sirvan para predecir o corroborar el comportamiento de estas rocas en las circunstancias que se encuentran. Se trata de estudiar los efectos que producen las fuerzas sobre las rocas, especialmente la rotura, aunque también existe una deformación y un cambio de volumen.

El comportamiento está íntimamente ligado con la composición, textura y posición de la roca, tanto en el yacimiento como en el monumento. Pero también influyen todos los condicionantes más o menos externos, que afectan a la roca superficialmente y sobre todo más internamente a través del sistema poroso de la misma.

Para analizar este comportamiento hemos elaborado probetas cilíndricas que fueron sometidas a ensayos de compresión simple (ensayo uniaxial sin confinamiento) y de tracción indirecta ("brasileño"). Los ensayos se llevaron a cabo en el laboratorio de INTECASA (Investigación Técnica y Calidad, S. A) de Barcelona. Con estos ensayos, pues, hemos llevado a cabo una caracterización mecánica sencilla.

6.6.1 Metodología y normativa

A partir de muestras de las distintas canteras estudiadas, se confeccionaron probetas cilíndricas. En cada yacimiento, seis de las probetas fueron talladas perpendicularmente a la estratificación y otras seis paralelas a la misma.

Dado que en las canteras del "Mèdol", y del "Llorito" se encontraban los litotipos más significativos y que, además, son las que mayor volumen de material han aportado al conjunto monumental estudiado, consideramos que eran las más representativas y con ellas se hicieron los mencionados ensayos.

Las dimensiones de las probetas eran de 4.5 a 5 cm. de diámetro, y longitud próxima a 10 cm. Los ensayos de compresión simple tuvieron lugar en una prensa Multites, de 20T de carga máxima, con un candenciómetro, que permitía seleccionar una baja velocidad de deformación. Los ensayos brasileños se hicieron con un dispositivo más complejo, transmitiéndose el esfuerzo del pistón por medio de una rótula móvil entre los platos de compresión.

Previamente a los ensayos, las muestras se secaron durante ocho días en estufa, con temperatura próxima a 60 °C y luego se dejaron enfriar tres días en cámara termohigrométrica.

Ensayo de compresión simple

Normativa: ASTM. C365-57/DIN52105/RILEM 6-PAN.

Los parámetros controlados durante el ensayo son:

- Velocidad de deformación (N/s)

$$F/t$$

- Carga aplicada (Kp/cm²)

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{F}{S} \quad (\text{Kp/cm}^2)$$

- Variación longitudinal máxima absoluta

$$\Delta L = L_o - L_i$$

A partir de estos datos obtenidos se calcularon los siguientes parámetros:

- Resistencia a la compresión estándar, que corresponde a la carga máxima aplicada (Kp/cm²)

$$\sigma_c$$

- La deformación longitudinal

$$\varepsilon = \Delta L/L_o$$

- Modulo elástico o Modulo de Young (Kp/cm²)

$$E = \sigma_c/\varepsilon$$

Ensayo de tracción indirecta ("brasileño")

Normativa: ASTM C190-77/RILEM 25 PEM (TEST III. 4).

Los parámetros controlados durante el ensayo son los mismos que en el ensayo de compresión simple, velocidad de deformación, carga aplicada y deformación longitudinal. A partir de estos parámetros se calcula la resistencia a la tracción (t) según la siguiente formula:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi DL}$$

- P=Q=F: carga o presión aplicada
- D: diámetro de la probeta
- L: longitud de la probeta

Se han representado las curvas esfuerzo-deformación del ensayo de compresión simple y se ha tenido en cuenta para su interpretación y análisis de los campos elástico-plástico la tipología de Miller (1965).

6.6.2 Valoración de los ensayos

(tablas 6.VIII - 6.IX y An-6/26 - An-6/27)

El litotipo "Mèdol" presenta una resistencia mecánica mediana pero con gran dispersión de valores, debido a la variaciones texturales propias de estos sedimentos dentro de la serie vertical (véase capítulo 3), con un máximo cercano a los 500 Kp/cm², pero que en conjunto se sitúa en torno a los 300 Kp/cm². Esta resistencia máxima se da en la posición paralela a la estratificación, ya que en la dirección perpendicular desciende notablemente y se sitúa entre los 96 y los 243 Kp/cm².

Las curvas esfuerzo - deformación indican que la dirección en paralelo presenta un mayor carácter elástico; por su forma podría asimilarse al tipo V de la clasificación de Miller; esto es, de carácter plastoelastoplástico. En cambio, la dirección perpendicular es más plástica y podría asimilarse al tipo III de Miller, de carácter plastoelástico. Esta caracterización de la curva se corresponde con un tramo inicial más cóncavo y con mayor pendiente en el primer tipo de curvas (tipo V), que corresponden a las muestras con esfuerzos paralelos a la estratificación. Esta marcada anisotropía en el comportamiento mecánico se debe a la orientación, preferente paralela a la estratificación, de los restos de conchas de moluscos en el sedimento original, que tras procesos de disolución con desarrollo de porosidad móldica, se rellenaron parcial o totalmente por un cemento esparítico tipo "drusy". Esto da lugar a que, cuando el esfuerzo es perpendicular a esta fabrica, se produzcan deslizamientos intragranulares e interconexión entre poros por rotura de la línea de mayor debilidad (generalmente el eje menor del poro), ya que al ser poros móldicos, de conchas de moluscos, presentan una forma muy alargada y preferentemente orientada. En definitiva, esto se traduce en una especie de dilatancia, que reduce notablemente la resistencia mecánica en esta dirección perpendicular a la estratificación.

El litotipo "Llorito" tiene una escasa resistencia mecánica, muy inferior al litotipo "Mèdol", con un máximo de 144 Kp/cm² pero que en conjunto se sitúa alrededor de los 100 Kp/cm². La resistencia en la dirección perpendicular a la estratificación es inferior a la dirección paralela y con valores muy bajos, entre 24 y 42 Kp/cm².

La curva esfuerzo deformación en la dirección paralela tiene un cierto carácter plástico, podría asimilarse, con ciertas reservas, al tipo V, de carácter plastoelastoplástico. En cambio, en la

dirección perpendicular, es claramente plástica y con cierto grado de fluencia en algunos casos; podría clasificarse en el tipo III de carácter plastoelástico.

La interpretación en este caso es más difícil, pues como hemos explicado en el capítulo 4, son texturas muy complejas que sufren importantes variaciones, tanto en vertical como en horizontal. La presencia de una fracción arcillosa, aunque muy minoritaria, así como los diferentes tipos de fábricas dolomíticas, pueden ayudar a establecer alguna hipótesis que explique este comportamiento. En efecto, la orientación de las arcillas en planos paralelos a la estratificación, y una cierta orientación preferente de la fábrica idiomórfica de cristales euhédricos de dolomita en la misma dirección, pueden ser los responsables de este comportamiento mecánico.

El comportamiento de ambos litotipos ("Médol" y "Llorito") en los ensayos de tracción, guarda un lógico paralelismo con el comportamiento a compresión. El litotipo "Médol" ofrece mayor resistencia que el litotipo "Llorito" y en ambos casos la dirección paralela es la que presenta mayores valores de resistencia mecánica, aunque la diferencia no sea tan marcada como en compresión uniaxial.

Los valores obtenidos como resistencia a la tracción están algo por debajo del 10% de la resistencia a la compresión. Esta ligera desviación del valor teórico, no nos parece importante y solo refuerza la idea de su escasa consistencia mecánica.

Es muy importante señalar que esta resistencia a la tracción, se corresponde con lo observado en la alterabilidad por cristalización de sales. En efecto, el deterioro, especialmente intenso en el litotipo "Llorito", se corresponde consecuentemente con unos valores muy bajos entre 3.7 y 10.4 Kp/cm² según la dirección, en el ensayo de tracción indirecta.

El módulo elástico mantiene, lógicamente, las mismas características que los otros parámetros, tanto en lo referente a la mayor competencia del litotipo "Médol", como a la anisotropía observada, con una mayor debilidad en la dirección perpendicular a la estratificación.

LITOTIPO	MUESTRA	ORIENT. ESTRAT.	VELOC. DEFOR. (N/s)	Carga máxima de rotura (Kg/cm ²)	L (micras)	ϵ	E (mod. Y) (Kg/cm ²)
"MÉDOL"	CMYZ2.2	II	216	382.6	660.4	0.01	29676.9
	CMYZ2.1	II	191	489.6	889	0.02	32343.7
	CMYZ5.1	II	126	277.6	1066.8	0.02	16046.4
	CMYZ5.2	I	91	243.5	1320.8	0.03	6046.6
	CM8A	I	230	196.6	1200	0.02	5232.9
	CMYD.1	I	54	96.7	1200	0.02	3046.6
	CMYC.2	I	68	38.3	600	0.01	3516.7
"LLORITO"	CL1YVE2	II	134	144	1270	0.03	1468.9
	CL2YA1.1	II	98	73	900	0.02	4235
	CL2YA2.1	II	91	92.6	1200	0.02	2883.6
	CL2VIA1	II	180	96.5	540	0.01	8287.4

LITOTIPO	MUESTRA	ORIENT. ESTRAT.	VELOC. DEFOR. (N/s)	Carga máxima de rotura (Kg/cm ²)	L (micras)	ε	E (mod. Y) (Kg/cm ²)
	CL1YVA.2	<u>I</u>	40	24	800	0.02	1178.1
	CL1YVE	<u>I</u>	36	36	1530	0.03	1006.2
	CL1YVB1	<u>I</u>	36	28.2	1100	0.02	1069.9
	CL1YVB2	<u>I</u>	66	42.1	1100	0.02	1216.3

- I : Estratificación perpendicular al esfuerzo de deformación
- II: Estratificación paralela al esfuerzo de deformación
- Velocidad de deformación F/t (N/s)
- Carga máxima de rotura (σ_c) en Kp/cm
- Deformación longitudinal máxima absoluta (en micras) ΔL
- Coeficiente de deformación longitudinal $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$
- Modulo de Young $E = \frac{\sigma_c}{\epsilon}$

TABLA 6.VIII: Ensayos de caracterización mecánica: compresión simple (uniaxial)

LITOTIPO	MUESTRA	ORIENT. ESTRAT.	VELOC. DEFOR. (N/s)	ESF. máx. (Kg/Cm ²)	Def. máx. (micras)	RESIST. TRAC. (Kg/Cm ²)	Forma. FRACT.
"MÉDOL"	CMYX3	II	120	94.3	600	24.5	-->-- /
	CMYX2	II	121	132.2	600	34.4	-->--->--
	CMYA.1	<u>I</u>	54	32.55	680	8.2	\ -- \
	CMYD.2	<u>I</u>	113	36.17	400	9.4	--<--<--
	CMYC1	<u>I</u>	206	113.25	650	14.7	-->--->--
"LLORITO"	CL1YVB1	II	95	27.2	400	7.2	-->-- /
	CL2YA31	II	132	59.91	450	15.6	-->-- /
	CL2YVC1	II	79	14.16	350	3.7	\ -- \
	CL2YVE1	II	101	33	700	8.8	\ -- \
	CL1YVC1	<u>I</u>	109	33.1	550	8.9	-->-- /
	CL1YVA1	<u>I</u>	118	38.46	600	10.4	-->-- /
	CL1YVB2	<u>I</u>	72	24.8	750	6.7	\ -- \
	CL1YB	<u>I</u>	123	30.72	400	8	\ -- \

Forma de la fractura:

- \ --\ Fracturas transversales a unos 45°
- -->-- / Fractura en forma de Y y transversales a unos 45°
- -->--->-- Fractura en forma de Y hacia la izquierda
- --<---<-- Fractura en forma de Y hacia la derecha

Orientación de los esfuerzos:

- I Estratificación perpendicular al esfuerzo de deformación
- II Estratificación paralela al esfuerzo de deformación

TABLA 6.IX: Ensayos de tracción indirecta ("BRASILEÑO")

6.7 ULTRASONIDOS

En realidad, más que "ultrasonidos", el encabezamiento de este apartado debiera ser "transmisión de ondas elásticas", ya que mediante las mismas vamos a estudiar el comportamiento de la roca para confirmar su anisotropía. Tiene, pues gran importancia, el carácter plástico o elástico de estos materiales, ya advertido en los ensayos mecánicos, con lo cual no hacemos otra cosa que completar y confirmar los resultados obtenidos anteriormente. Sobre todo al observar la variación de velocidad que existe cuando se saturan con agua las probetas de los dos litotipos más representativos, escogidos a partir de los ensayos de absorción de agua en vacío.

6.7.1 Metodología

El ensayo consiste en determinar el tiempo que los trenes de ondas tardan en atravesar una probeta de dimensiones conocidas, lo cual permite deducir la velocidad de transmisión.

Se han utilizado probetas cúbicas de 5 cm. de arista y cilindros de 5-6 cm. de longitud y 2 cm. de diámetro. Solo se han utilizado las ondas tipo P (principales o longitudinales), tanto en roca seca como saturada de agua.

El instrumental utilizado es un aparato que genera un pulso ultrasónico, del tipo "New Soniviewer" modelo 5217A, de la casa OYO Corporation, y los ensayos se han realizado en los laboratorios de la Universidad de Oviedo.

El impulso sónico se ha aplicado y medido mediante transductores, aplicados directamente sobre la superficie de las probetas, sin interfase, con una frecuencia de 63 Khz (Valdeon 1990).

La probeta se ha secado en estufa 8 días, con temperaturas de 60 C° y enfriada posteriormente 2 h en desecador. después de la primera medición en seco, se han saturado con agua, mediante el ensayo correspondiente de absorción en vacío. Luego se realiza una segunda medición. Se ha

comprobado la transmisión en las tres direcciones o ejes de la probeta cúbica, previamente orientada respecto a la estratificación, y en los casos de probetas cilíndricas, solo según el eje z o altura del cilindro perpendicular a la estratificación.

6.7.2 Valoración del ensayo

(tabla 6.X)

La velocidad de propagación en seco, en el litotipo "Mèdol", oscila entre los 2600 y los 3500 m/s, según la dirección de propagación y el tipo de probetas; en cambio, en el litotipo "Llorito", va entre los 2400 y los 2650 m/s. En el litotipo "Mèdol" claramente se observa una diferencia según la dirección de propagación, siendo máxima según el eje z, y confirmándose así la anisotropía observada en los ensayos mecánicos. En cambio, en el litotipo "Llorito", esta diferencia es escasa, indicando de forma evidente una mayor isotropía a las ondas elásticas, lo cual no concuerda exactamente con el comportamiento frente a el esfuerzo de compresión o tracción.

En estado saturado de agua, en el litotipo "Mèdol" aumenta la velocidad de propagación, que varía entre 3200 y 4200 m/s, según la dirección y el tipo de probetas. Pero, de forma muy significativa, en el litotipo "Llorito" disminuye esta velocidad, con valores que van desde 1650 a 1870 m/s.

Si la velocidad de transmisión de las ondas P es de 1485 m/s en el agua, y de 331 m/s en el aire, al saturar con agua una roca porosa debiera aumentar la velocidad de transmisión. Este efecto puede verse afectado por la morfología de la red porosa, siendo mayor el incremento de velocidad en las redes donde predominen los poros muy alargados o de fractura, y siendo menor cuando predominan los poros equidimensionales (Tourenq y otros 1971, Valdeon 1990). Si el porcentaje de poros es elevado y muy equidimensional, apenas se detecta este incremento, habiendo observado en algunos casos una cierta disminución.

Finalmente otro factor es el hinchamiento hídrico, especialmente debido a la presencia de arcillas expansivas, que disminuye la velocidad de propagación.

Según estas consideraciones teóricas el litotipo "Mèdol" aumenta su velocidad a causa de la saturación de sus poros, ya que la red de vacíos no es equidimensional, tal como se deduce del análisis morfológico y porosimétrico. En efecto la porosidad es móldica, fundamentalmente de conchas de moluscos, por tanto los poros son alargados y bastante orientados. Además la interpretación de los resultados en porosimetría de mercurio permite deducir la presencia de una abundante microporosidad de múltiple rango y mal comunicada, lo que demuestra la tortuosidad de la red de vacíos.

Más evidente es la causa de la disminución de velocidad en el litotipo "Llorito", ya que experimentalmente se ha comprobado su tendencia al hinchamiento (0.1 ϵ z%, a las 6 h) y se ha corroborado la presencia de arcillas de carácter expansivo, como la palygorskita, por difracción de rayos X.

La importancia de esta fracción arcillosa es evidente, porque otros tipos de texturas más dolomitizadas de la misma cantera del "Llorito", y sobre todo de "Les Coves de la Pedrera", totalmente dolomitizadas, no presenta ni hinchamiento significativo, ni variación en la velocidad de propagación al estar saturadas de agua.

Podemos por tanto establecer un índice de variación de la velocidad de las ondas longitudinales (I_p), como incremento de dicha velocidad en las rocas saturadas en agua en vacío respecto a la roca seca. (Valdeon 1990).

Si la roca no tiene apenas porosidad, el contenido en agua en saturación será nulo y no habrá teóricamente incremento ($I_p = 0$), si por el contrario es muy elevada y además sus poros no son equidimensionales y la morfología de la red es algo tortuosa, los valores de I_p serán elevados. Aunque no hay suficientes referencias publicadas para indicar donde se satura la escala, casi en ningún caso este valor supera un incremento del 40% y esto es debido a que la mayoría de las rocas naturales no suelen exceder del 50% de porosidad. Pero si la roca tiene los poros de forma equidimensional, aunque tenga una porosidad elevada este índice I_p tendrá valores bajos.

Cuestión completamente diferente es si el material pétreo tiene un comportamiento expansivo por su contenido arcilloso, en este caso como hemos visto en el litotipo "Llorito", puede haber valores negativos ($I_p < 0$) incluso muy elevados.

LITOTIPO	MUESTRA	CARA	VELOCIDAD DE PROPAGACION		I_p	
			Vp.s (m/s)	Vp.w (m/s)		
"MÉDOL"	CMY.2E	001 eje z	3513.8	4216.6	16.66746	
		010 eje y	2792.2	3727.2	25.08586	
		100 eje x	3236.8	3967.7	18.42125	
	EST-->	CMY.2A	001 eje z	3175.6	4196.4	24.32561
			010 eje y	2860.4	3617.6	20.931
			100 eje x	2648.9	3276.3	19.14965
	EST-->	CMX-J CILINDRO	001 eje z	2990.5	4171.05	28.30342
			010 eje y			
			100 eje x			
"LLORITO"	EST-->	001 eje z	2647.3	1796.4	-47.36696	
		010 eje y	2650.5	1786.2	-48.38764	
		100 eje x	2510.3	1873	-34.02563	
	EST-->	CL2-Y4D	001 eje z	2593.7	1753.5	-47.9156
			010 eje y	2588.5	1656.6	-56.25377
			100 eje x	2436.2	1592.9	-52.94118
	EST-->	CL2-X CILINDRO	001 eje z	2652.1	2093.7	-26.67049
			010 eje y			
			100 eje x			

- EST-->: dirección paralela a la estratificación
- Vp.s: velocidad de propagación en muestras secas
- Vp.w: velocidad de propagación en muestras saturadas de agua en vacío

- I_p : índice de incremento de velocidad de propagación de la muestra saturada respecto a la muestra seca

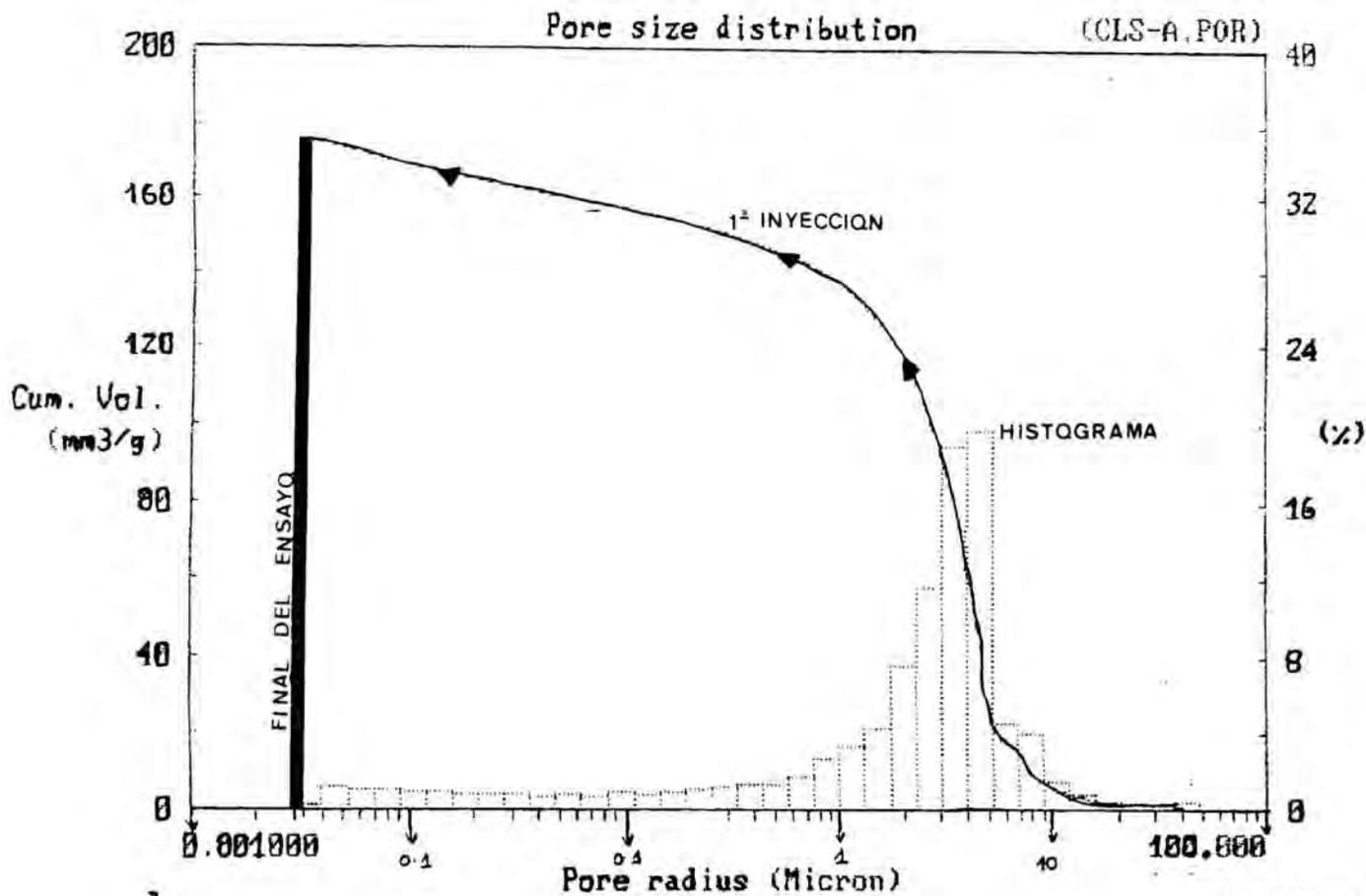
$$I_p = V_{p,w} - \frac{V_{p,s}}{V_{d,w}}$$

- $I_p < 0$ hinchamiento (arcillas expansivas)
- $I_p > 0$ saturación por agua de la red porosa

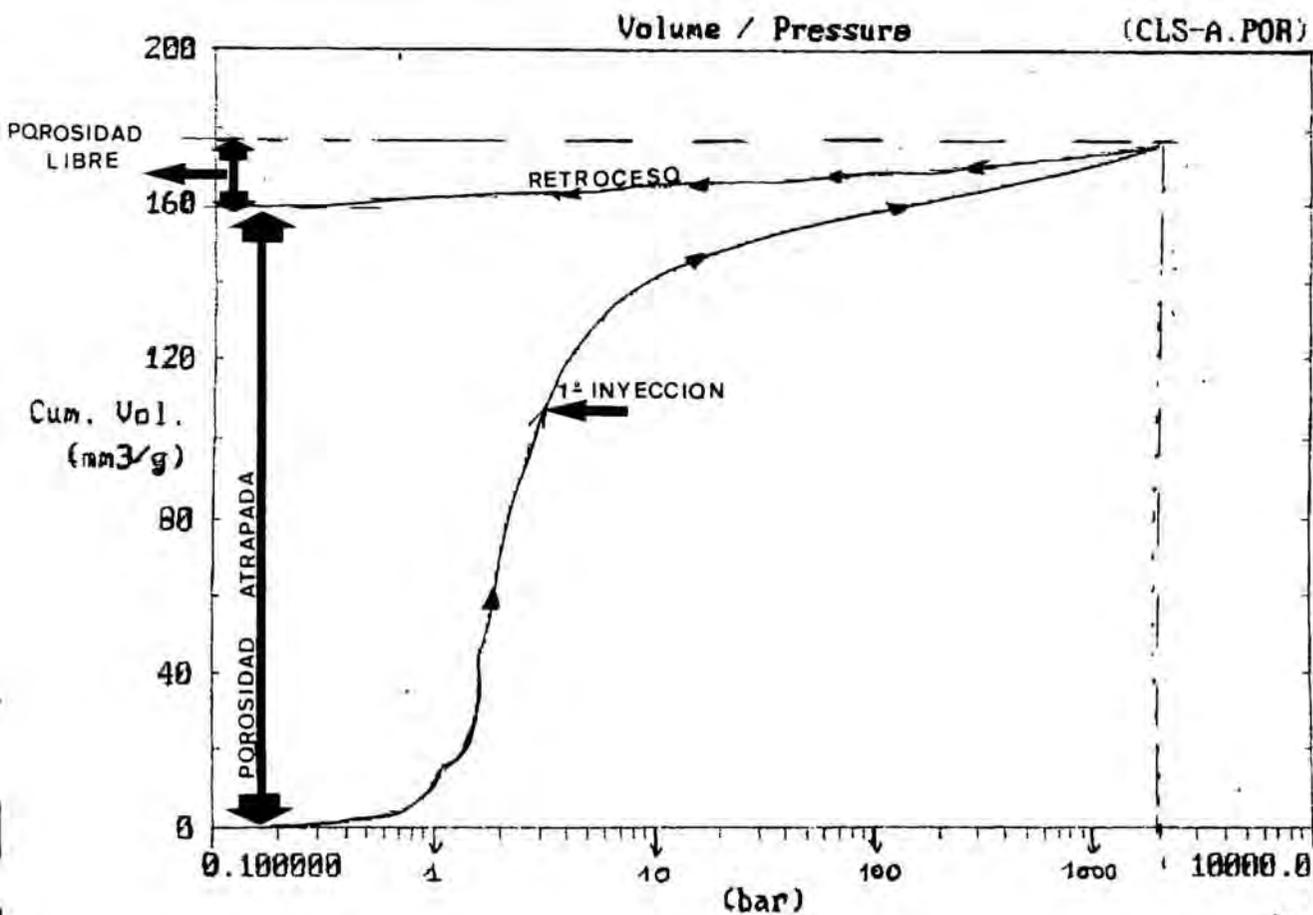
Valores bajos ($I_p < 10\%$) indican escasa porosidad o equidimensional y bien comunicada.

Valores altos ($10 < I_p < 40-50\%$) indican porosidad elevada o con poros no equidimensionales y mal comunicados.

TABLA 6.X: Ultrasonidos



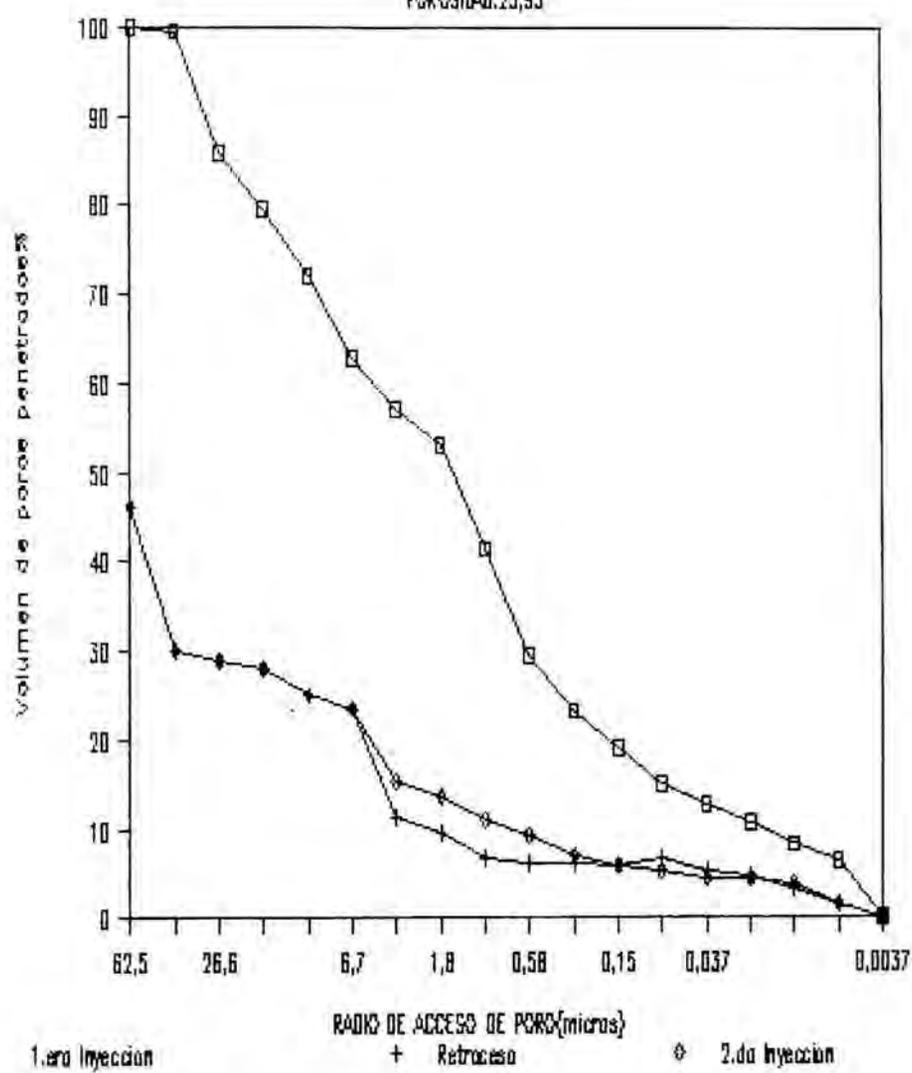
An-6/1.F-1



An-6/1.F-2

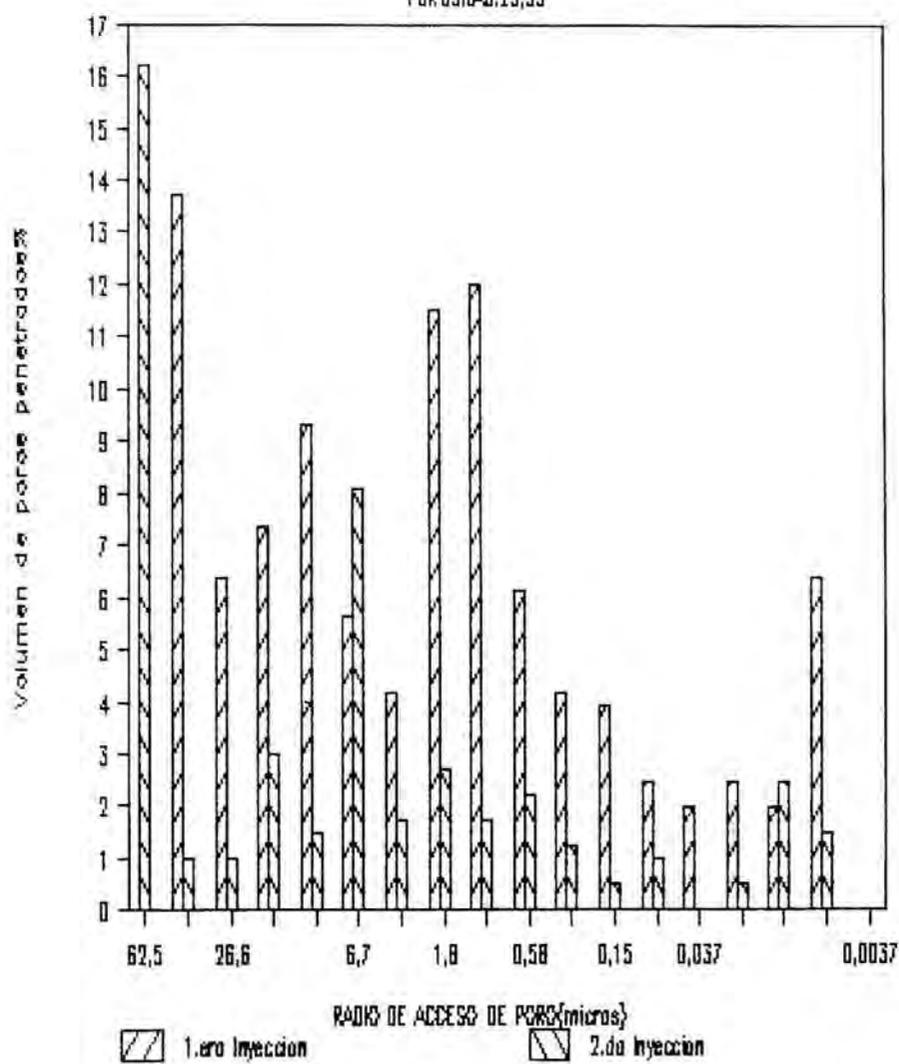
CMX-EL MEDOL

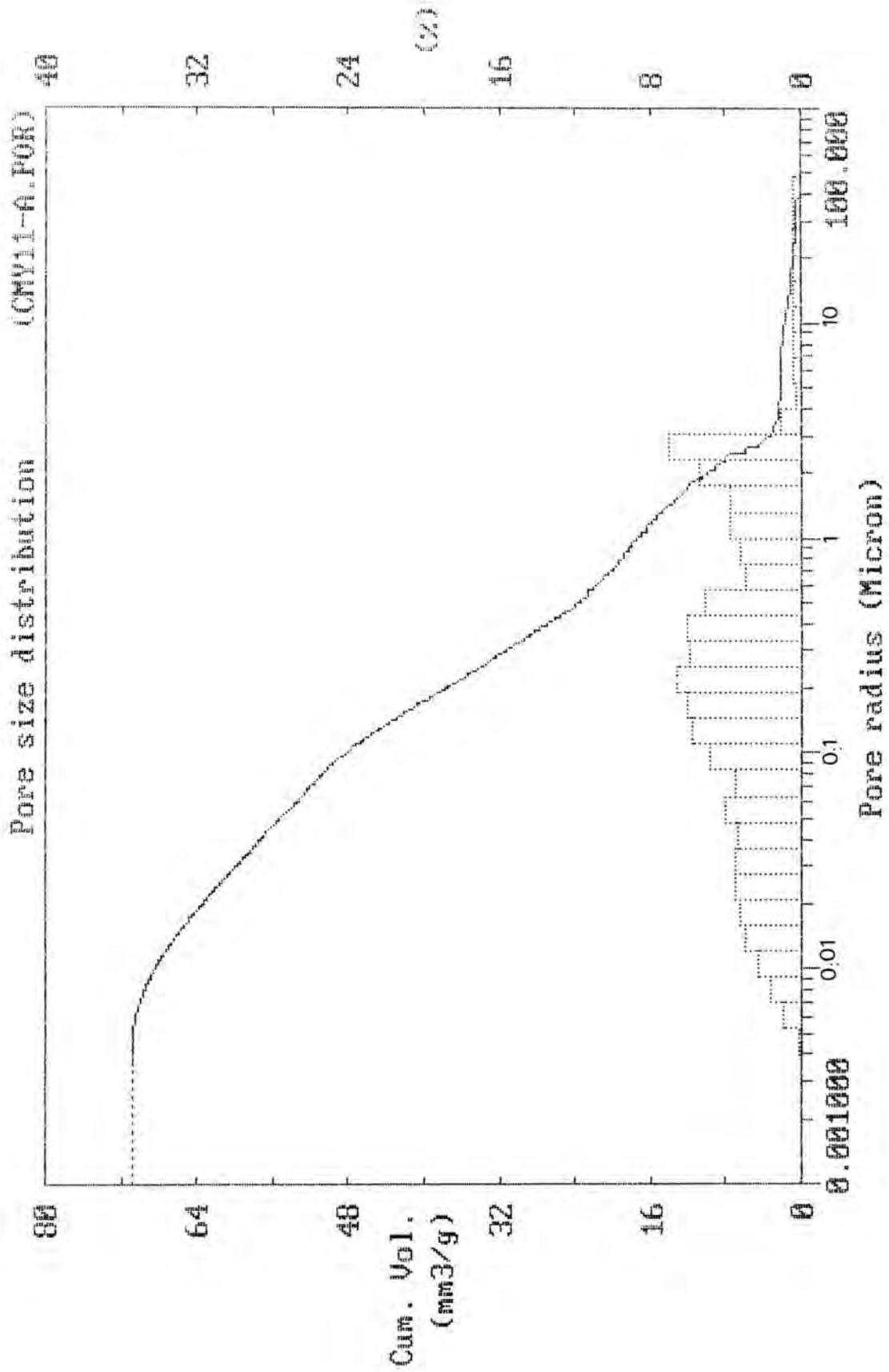
POROSIDAD: 23,95

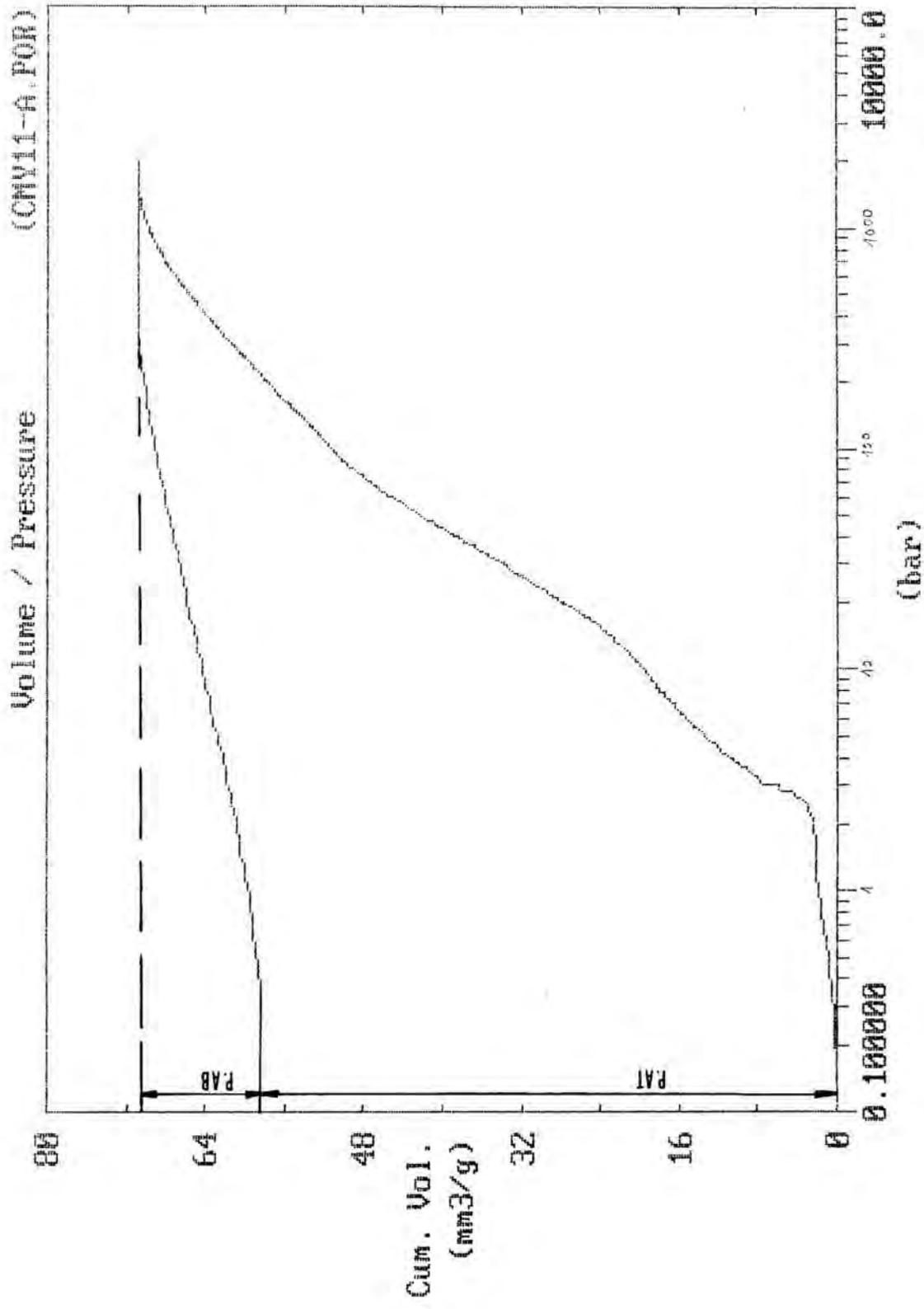


CMX-EL MEDOL

POROSIDAD: 23,95







Milestone 200 Report generator

Instrument name : Porosimeter 2000WS
 Method name : blcmy
 Method filename : CMY11-A.POR

Sample informations

Company name : UNIVERSIDAD DE OVIEDO
 Sample name : PRADA / Cantera el Medol
 Preparation : Vacío:90m.(2.3Pa);229C/50%Hr/984mb
 Date : 05/11/93 13:00
 Operator : Floro
 Sample mass (g) : 9.41
 Samp.dens. (g/cm³) : 0
 Weight Dil+Mer.(g) : 601.5
 W.Dil+Mer+Samp.(g) : 553.6

Instrument parameters

Porosimeter type : Po-WS
 Capillary radius (mm) : 3
 Dilatometer Vol (cm³) : 34
 Macropores connection : Auto
 Macropore Press. unit : (kPa)

Acquisition parameters

Step wise time (s) : 3
 Max pressure (bar) : 2000
 Pump speed : 3

Analytical conditions

Contact angle (Deg) : 141.3
 Hg Surf.tens.(Dyn/cm) : 480
 Mercury height (mm) : 100.3
 Hg density (g/cm³) : 13.6

Disk and filename of Blank measurement to subtract
 Filename :C:\PORODIR7\BLANCO7C

Calculation & Report parameters

Data report type : Summary
 Calculation model : Cylindrical

Total volume specific surface and pore radius average (Ver 2.05)

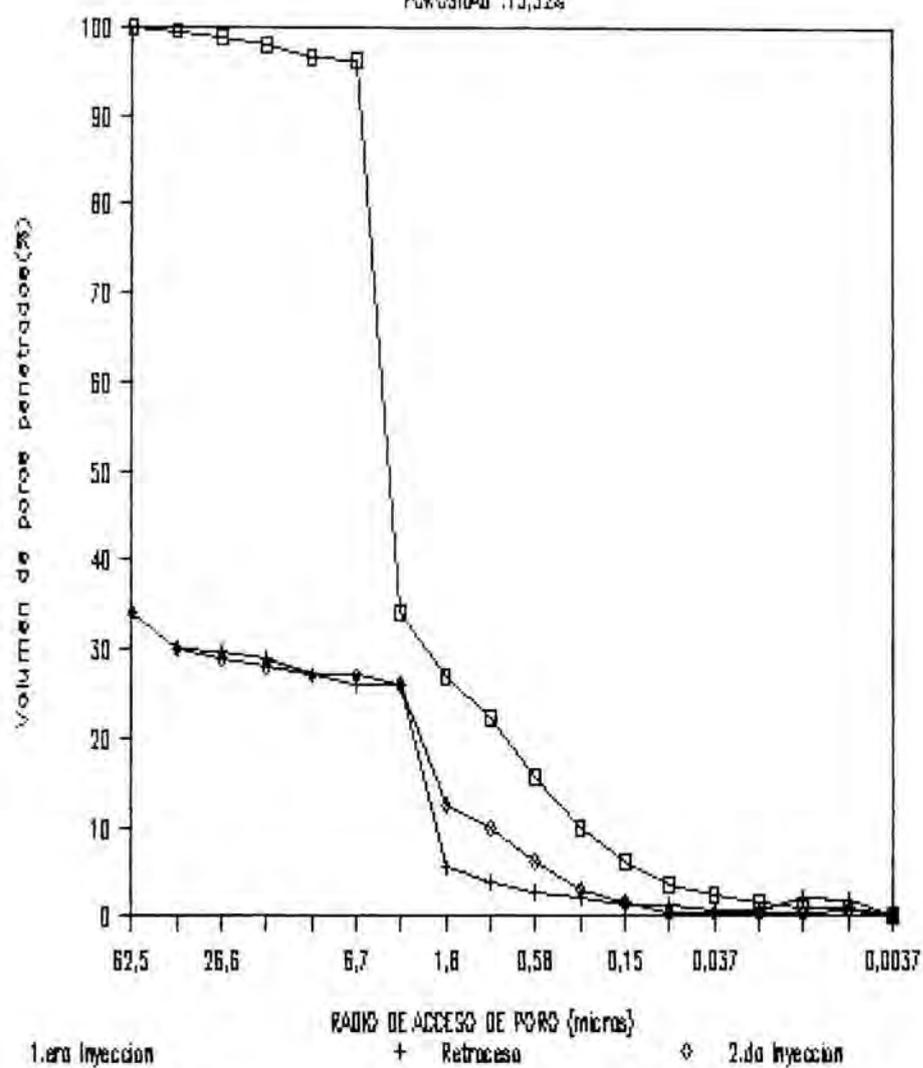
Total cumulative vol.(mm³/g) : 70.89267
 Specific surface area (m²/g) : 2.38
 Pore radius average (Micron) : 2.371
 Bulk density (g/cm³) : 2.23
 Correc. Bulk density (g/cm³) : 2.648741
 Total sample porosity (%) : 15.8

Pore size distribution

Pore radius ranges (Micron)	Spec.Vol. (mm ³ /g)	Rel.Vol. (mm ³ /g)	% Rel.Vol (%)	Spec.Surf. (m ² /g)	Rel.Surf. (m ² /g)
10000.0000 - 1000.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
1000.0000 - 100.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
100.0000 - 10.0000	1.50	1.50	2.11	0.0002	0.0002
10.0000 - 1.0000	17.14	15.64	22.07	0.0166	0.0165
1.0000 - 0.1000	48.16	31.02	43.76	0.2781	0.2614
0.1000 - 0.0100	68.49	20.33	28.68	1.7324	1.4543
0.0100 - 0.0010	70.89	2.40	3.39	2.3825	0.6500
0.0010 - 0.0000	70.89	0.00	0.00	2.3825	0.0000

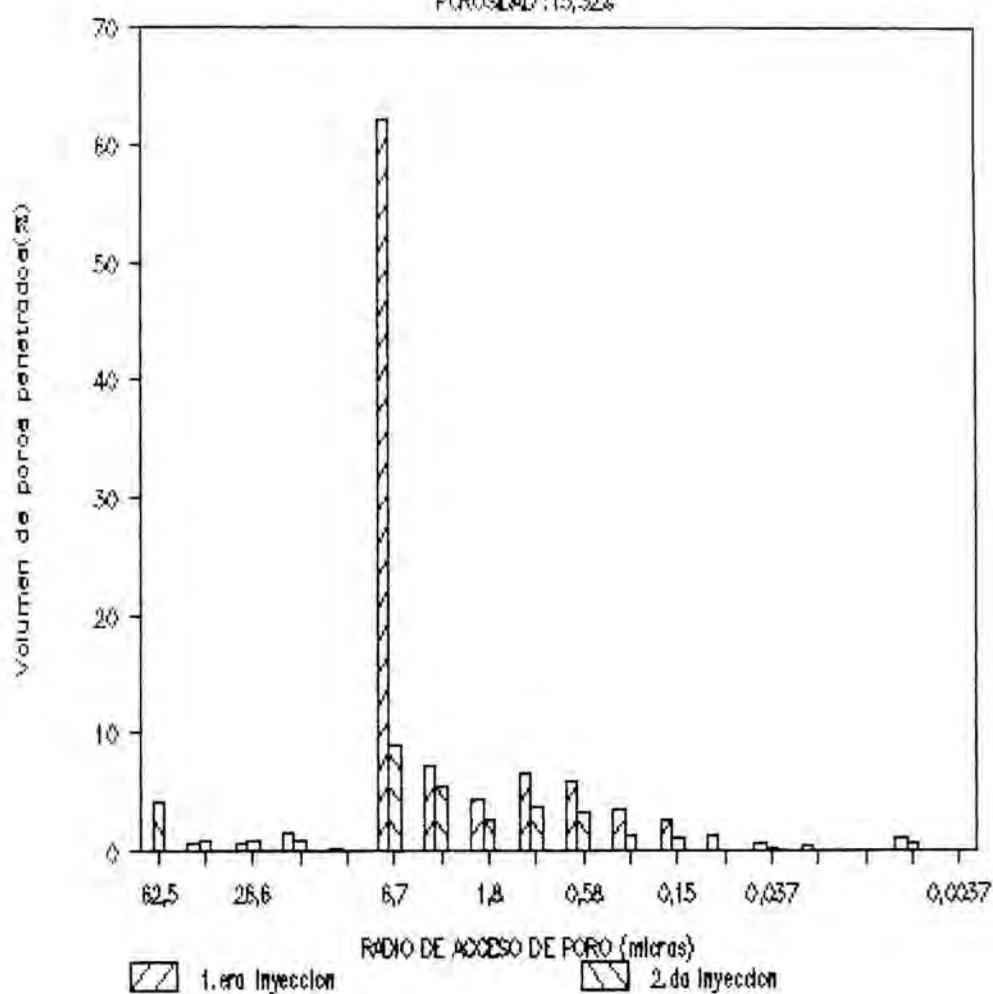
CRB2-RODA DE BARRA

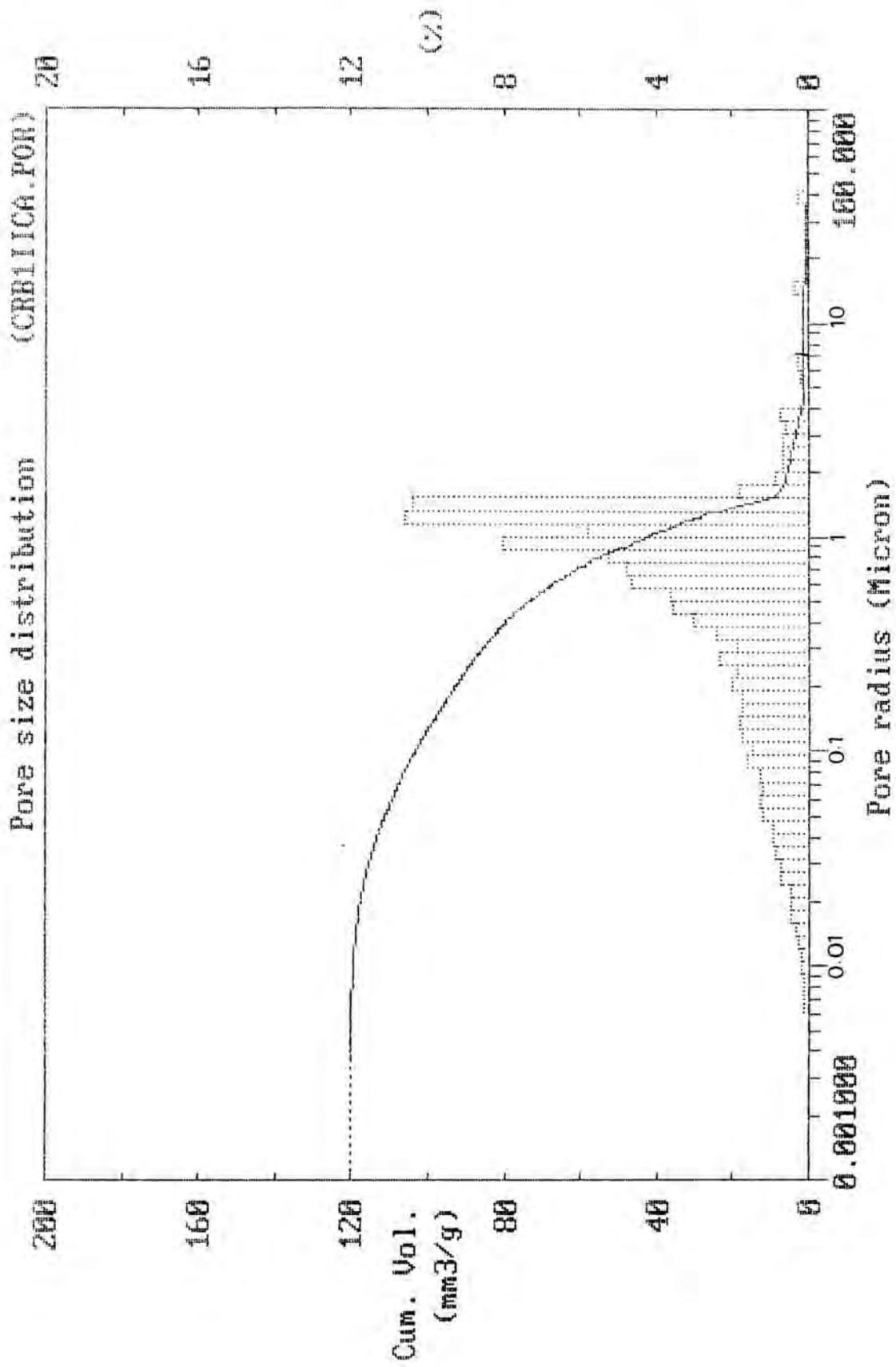
POROSIDAD : 15,32%

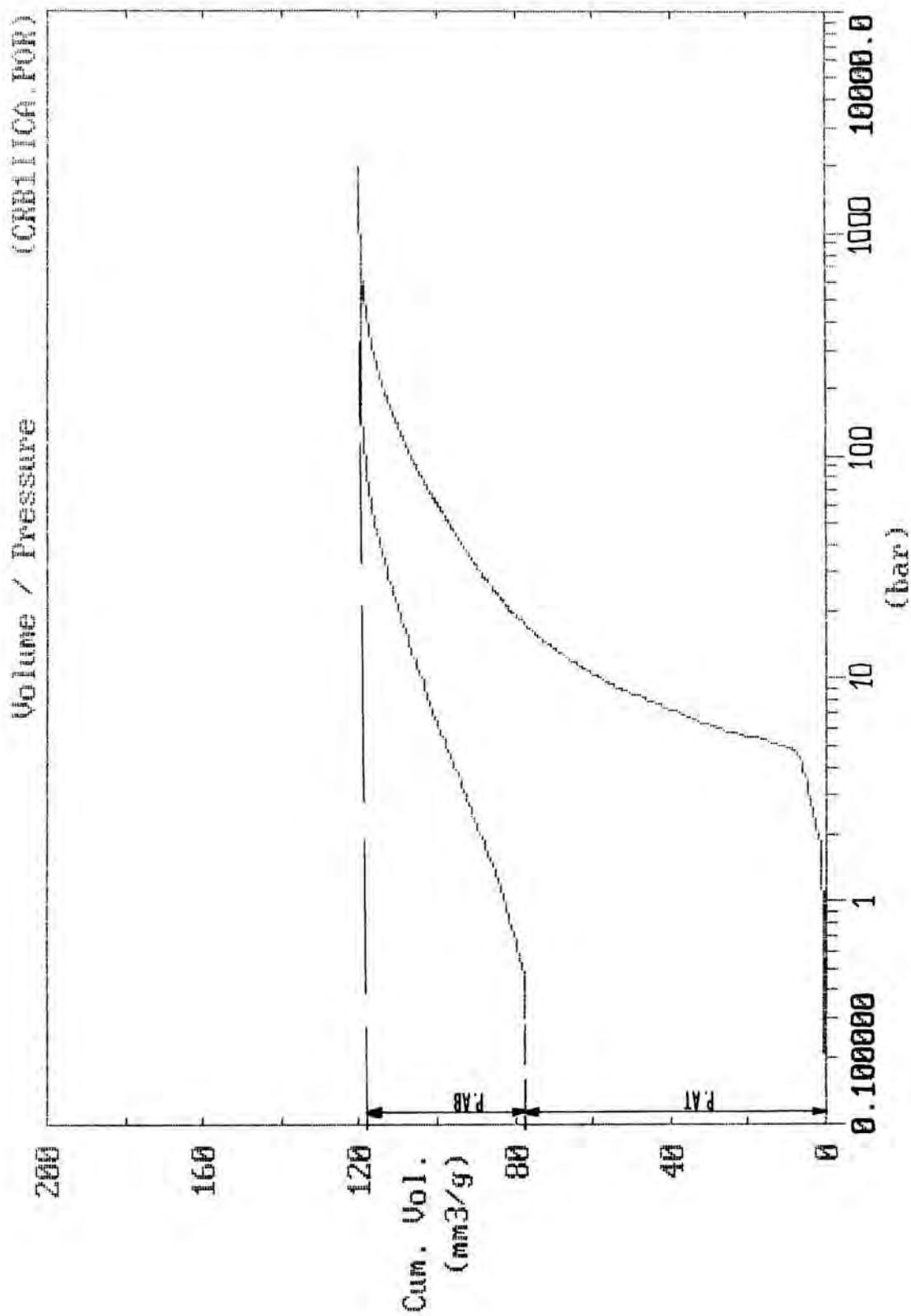


CRB2-RODA DE BARRA

POROSIDAD : 15,32%







Milestone 200 Report generator

Instrument name : Porosimeter 2000WS
 Method name : blcmv
 Method filename : CRB11ICA.POR

Sample informations

Company name : UNIVERSIDAD DE OVIEDO
 Sample name : PRADA / Cantera Roda de Bera(CRB1)
 Preparation : Vacio:40m.(2.2Pa);189C/48Hr/1006mb
 Date : 22/10/93 11:00
 Operator : Floro
 Sample mass (g) : 7.67
 Samp.dens. (g/cm³) : 0
 Weight Dil+Mer.(g) : 601.5
 W.Dil+Mer+Samp.(g) : 557.93

Instrument parameters

Porosimeter type : Po-WS
 Capillary radius (mm) : 3
 Dilatometer Vol (cm³) : 34
 Macropores connection : Auto
 Macropore Press. unit : (kPa)

Acquisition parameters

Step wise time (s) : 3
 Max pressure (bar) : 2000
 Pump speed : 3

Analytical conditions

Contact angle (Deg) : 141.3
 Hg Surf.tens.(Dyn/cm) : 480
 Mercury height (mm) : 100.3
 Hg density (g/cm³) : 13.6

Disk and filename of Blank measurement to subtract

Filename :C:\P\RODIR7\BLANCO7C

Calculation & Report parameters

Data report type : Summary
 Calculation model : Cylindrical

Total volume specific surface and pore radius average (Ver 2.05)

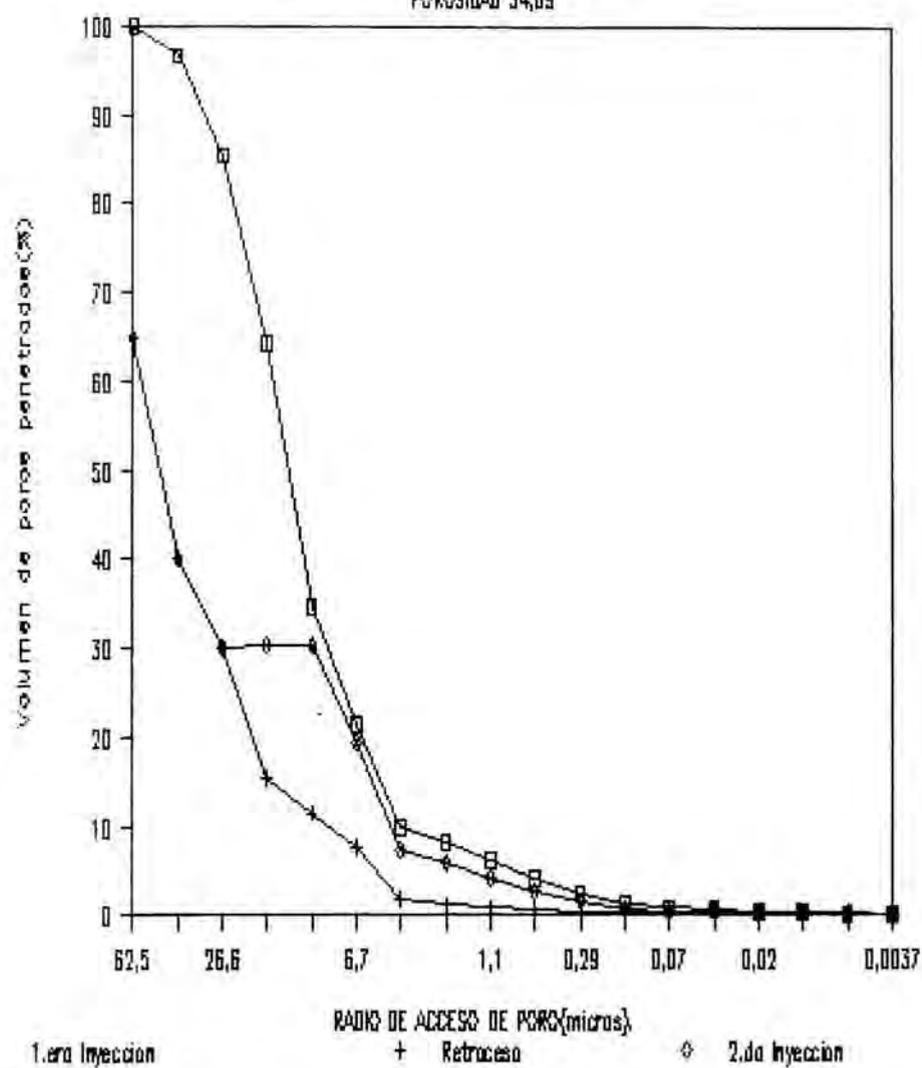
Total cumulative vol.(mm³/g) : 120.2738
 Specific surface area (m²/g) : 1.48
 Pore radius average (Micron) : 1.189
 Bulk density (g/cm³) : 2.03
 Correc. Bulk density (g/cm³) : 2.685739
 Total sample porosity (%) : 24.41

Pore size distribution

Pore radius ranges (Micron)	Spec.Vol. (mm ³ /g)	Rel.Vol. (mm ³ /g)	% Rel.Vol (%)	Spec.Surf. (m ² /g)	Rel.Surf. (m ² /g)
000.0000 - 1000.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
1000.0000 - 100.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
100.0000 - 10.0000	0.74	0.74	0.62	0.0001	0.0001
10.0000 - 1.0000	41.04	40.30	33.51	0.0584	0.0584
1.0000 - 0.1000	103.40	62.36	51.85	0.4232	0.3648
0.1000 - 0.0100	119.60	16.19	13.46	1.3068	0.8836
0.0100 - 0.0010	120.27	0.68	0.56	1.4815	0.1747
0.0010 - 0.0000	120.27	0.00	0.00	1.4815	0.0000

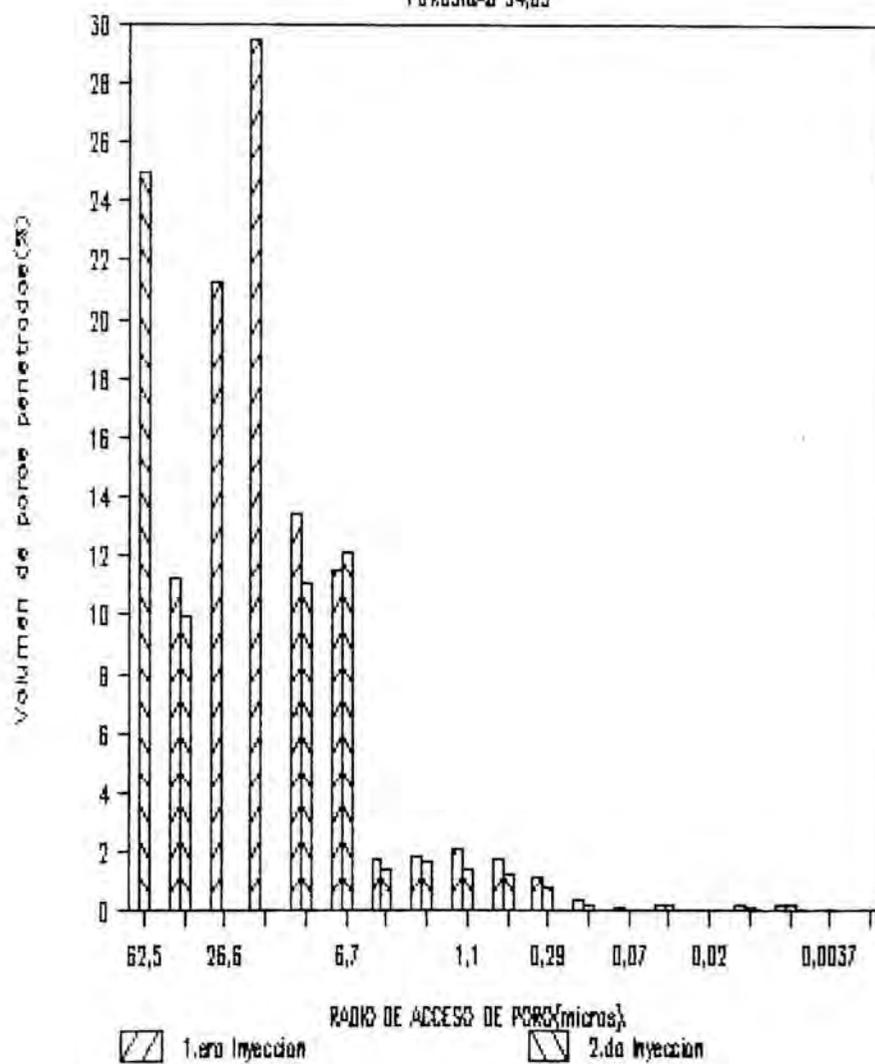
MUNTS VII.Y - ELS MUNTS

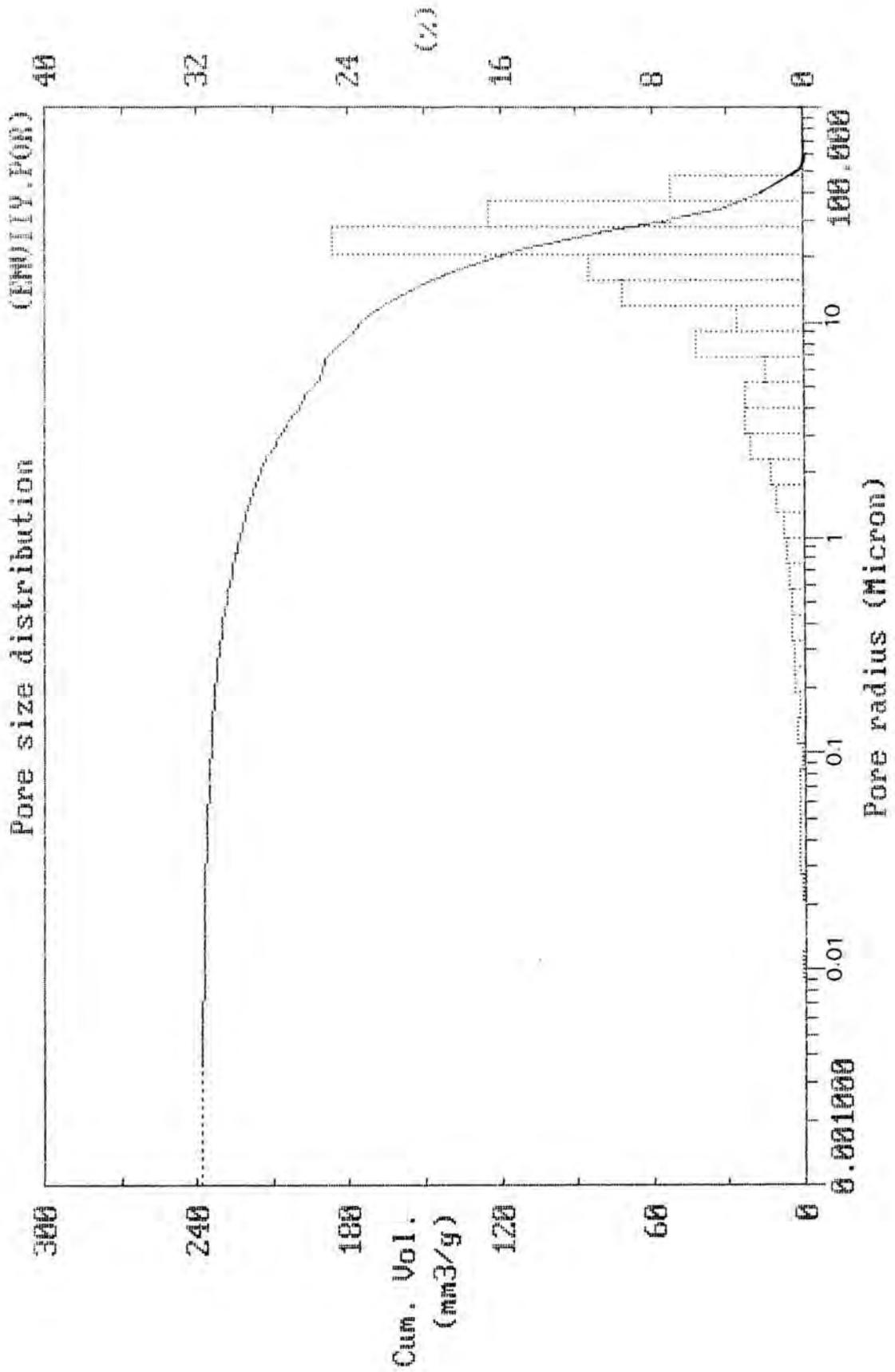
POROSIDAD 34,89

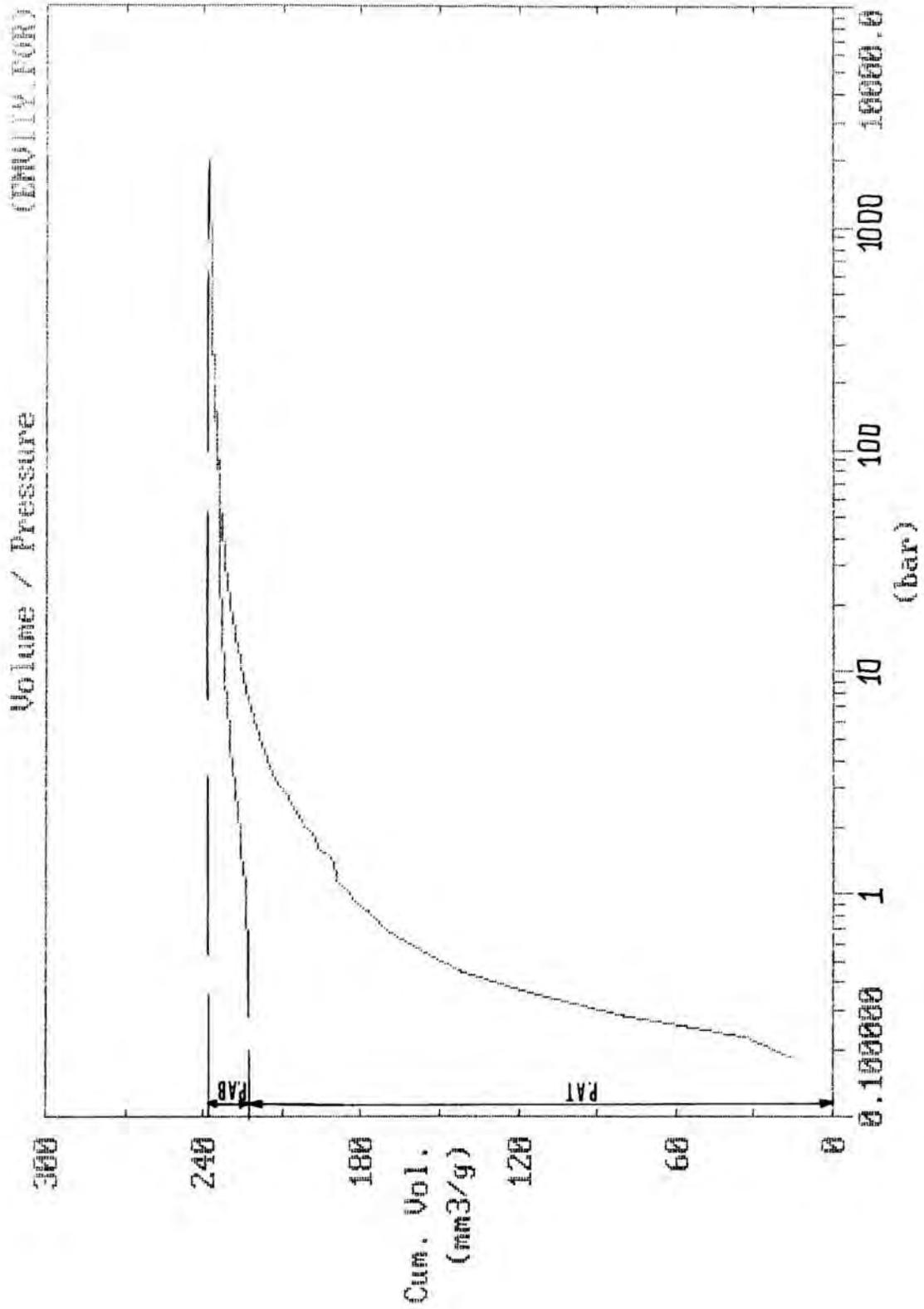


MUNTS VII.Y – ELS MUNTS

POROSIDAD 34,89







Milestone 200 Report generator

Instrument name : Porosimeter 2000WS
 Method name : blcmy
 Method filename : EMVIIY.POR

Sample informations

Company name : UNIVERSIDAD DE OVIEDO
 Sample name : PRADA / Els munts
 Preparation : Vacio:120m.(18Pa);192C/57%hr/1005mb
 Date : 10/12/93 11:00
 Operator : Floro
 Sample mass (g) : 2.73
 Samp.dens. (g/cm³) : 0
 Weight Dil+Mer.(g) : 601.5
 W.Dil+Mer+Samp.(g) : 581.51

Instrument parameters

Porosimeter type : Po-WS
 Capillary radius (mm) : 3
 Dilatometer Vol (cm³) : 34
 Macropores connection : Auto
 Macropore Press. unit : (kPa)

Acquisition parameters

Step wise time (s) : 3
 Max pressure (bar) : 2000
 Pump speed : 3

Analytical conditions

Contact angle (Deg) : 141.3
 Hg Surf.tens.(Dyn/cm) : 480
 Mercury height (mm) : 100
 Hg density (g/cm³) : 13.6

Disk and filename of Blank measurement to subtract
 Filename : C:\PORDIR7\BLANCO7C

Calculation & Report parameters

Data report type : Summary
 Calculation model : Cylindrical

Total volume specific surface and pore radius average (Ver 2.05)

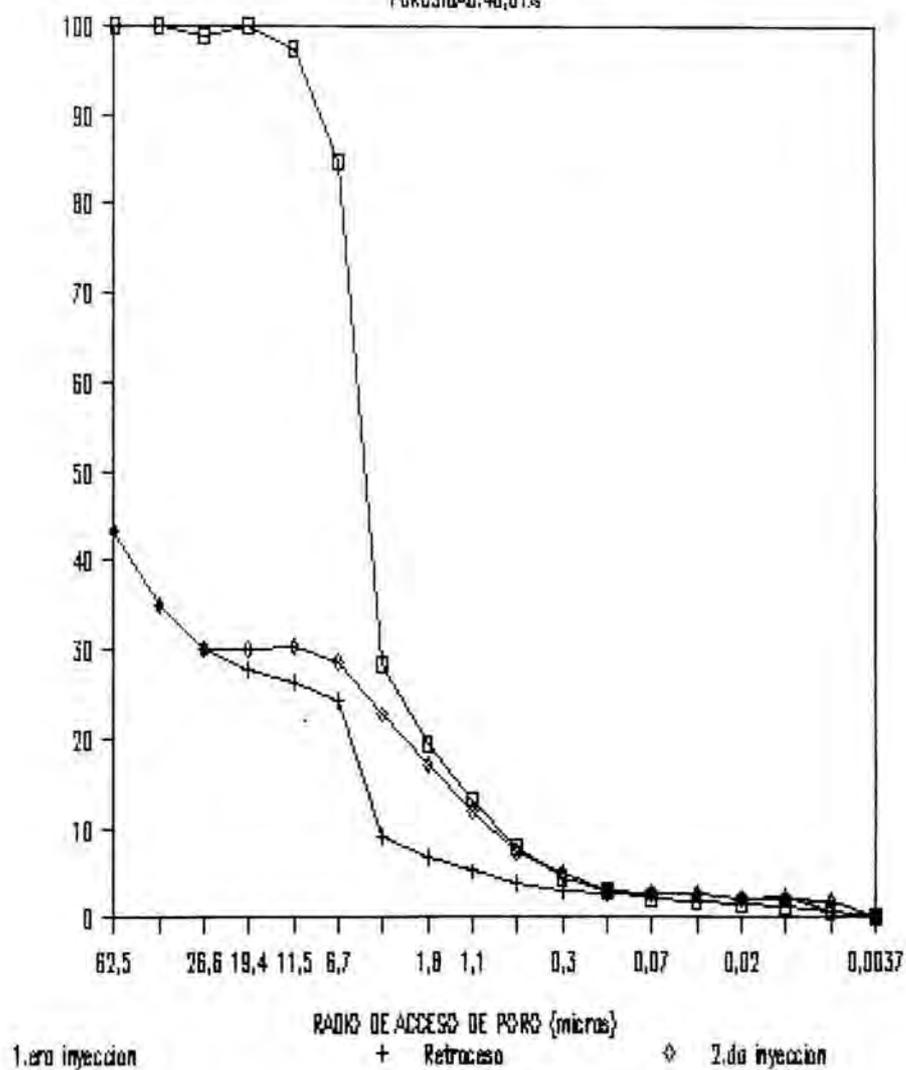
Total cumulative vol.(mm³/g) : 237.7289
 Specific surface area (m²/g) : .36
 Pore radius average (Micron) : 18.836
 Bulk density (g/cm³) : 1.63
 Correc. Bulk density (g/cm³) : 2.661216
 Total sample porosity (%) : 38.74

Pore size distribution

Pore radius ranges (Micron)	Spec.Vol. (mm ³ /g)	Rel.Vol. (mm ³ /g)	% Rel.Vol (%)	Spec.Surf. (m ² /g)	Rel.Surf. (m ² /g)
000.0000 - 1000.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
000.0000 - 100.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
100.0000 - 10.0000	172.97	172.97	72.76	0.0169	0.0169
10.0000 - 1.0000	222.89	49.93	21.00	0.0477	0.0308
1.0000 - 0.1000	234.29	11.39	4.79	0.1133	0.0656
0.1000 - 0.0100	237.44	3.15	1.33	0.2928	0.1795
0.0100 - 0.0010	237.73	0.29	0.12	0.3640	0.0711
0.0010 - 0.0000	237.73	0.00	0.00	0.3640	0.0000

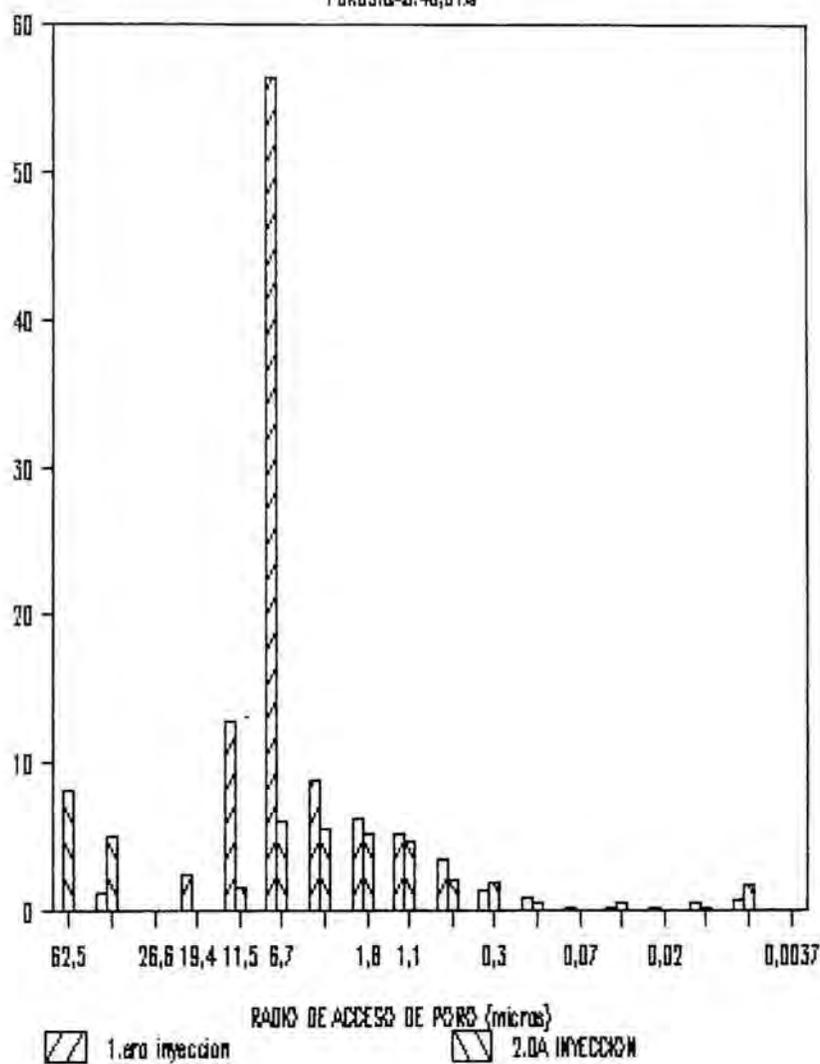
CCO3-LAS COVAS DE LA PEDRERA

POROSIDAD: 46,01%



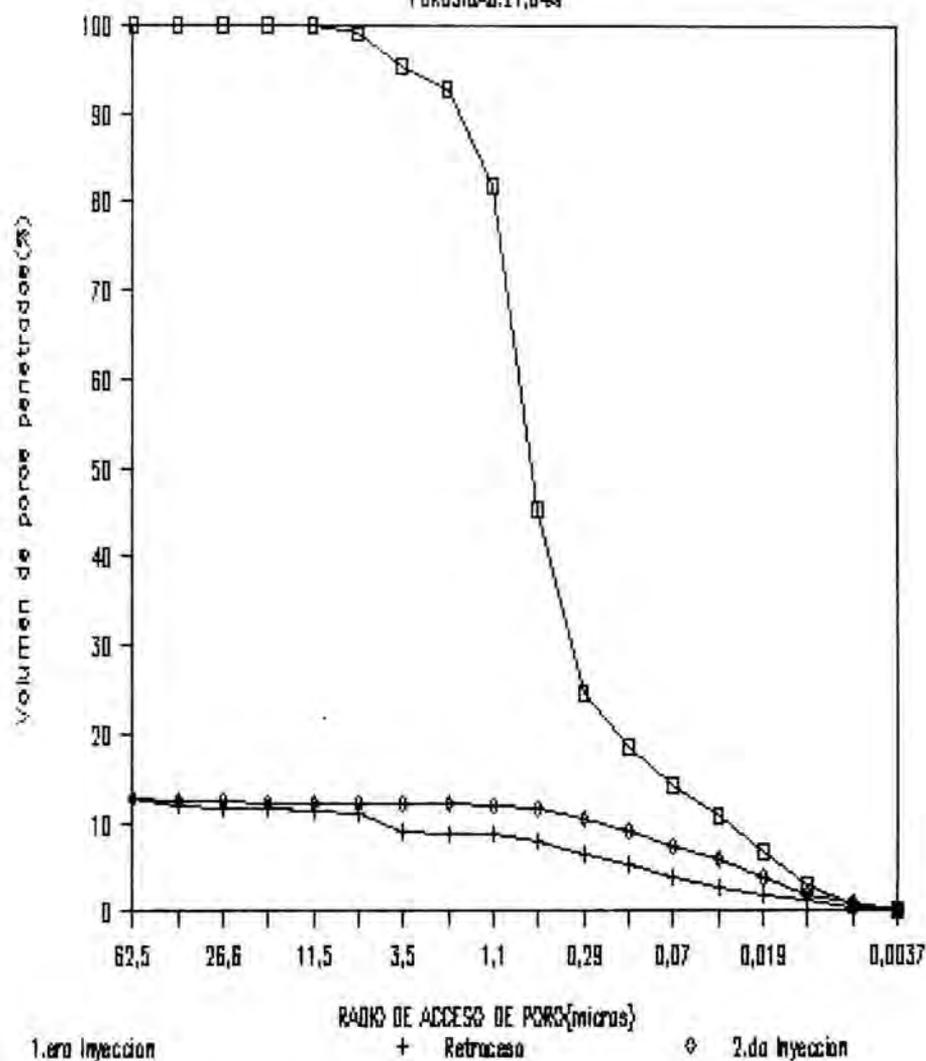
CC03-LAS COVAS DE LA PEDRERA

POROSIDAD: 46,01%



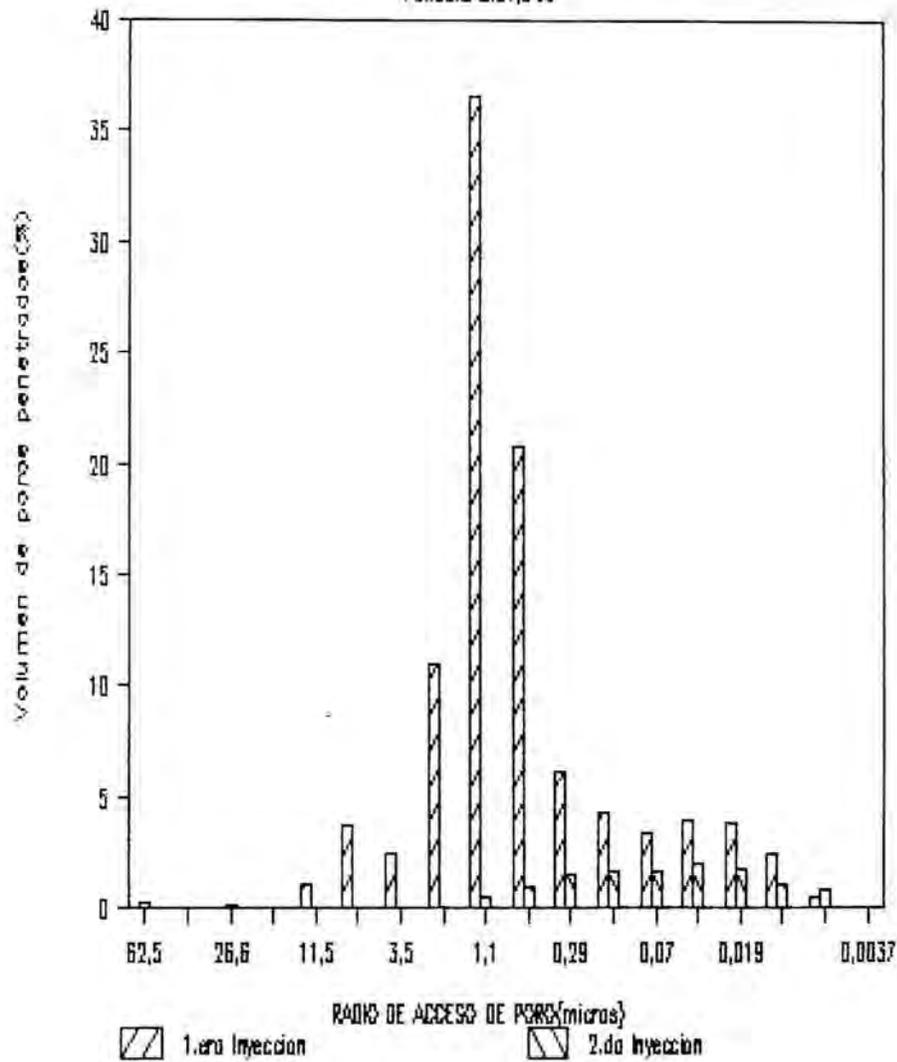
CL2.5 A-2.COVAS DEL LORITO

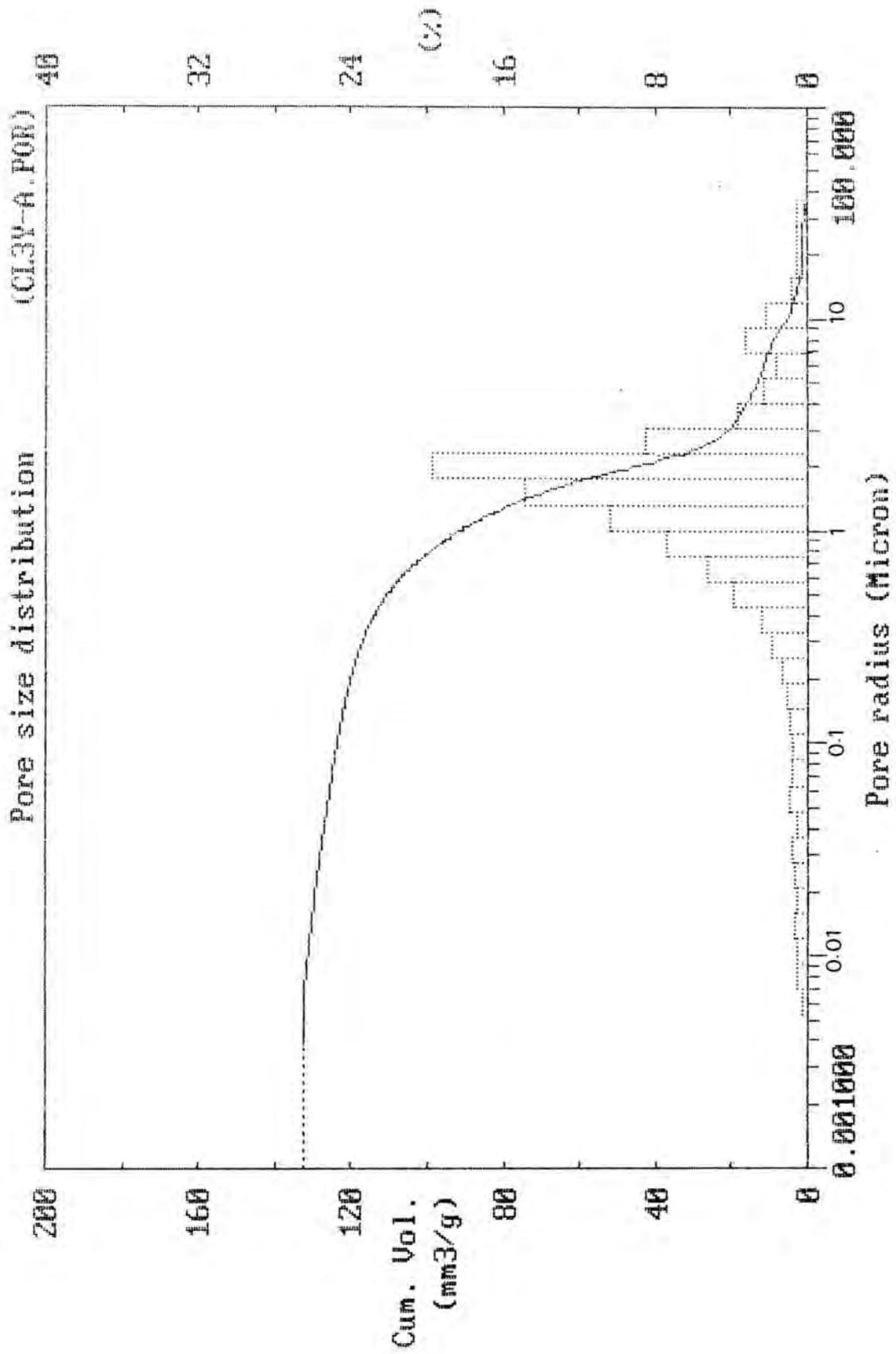
POROSIDAD: 21,04%

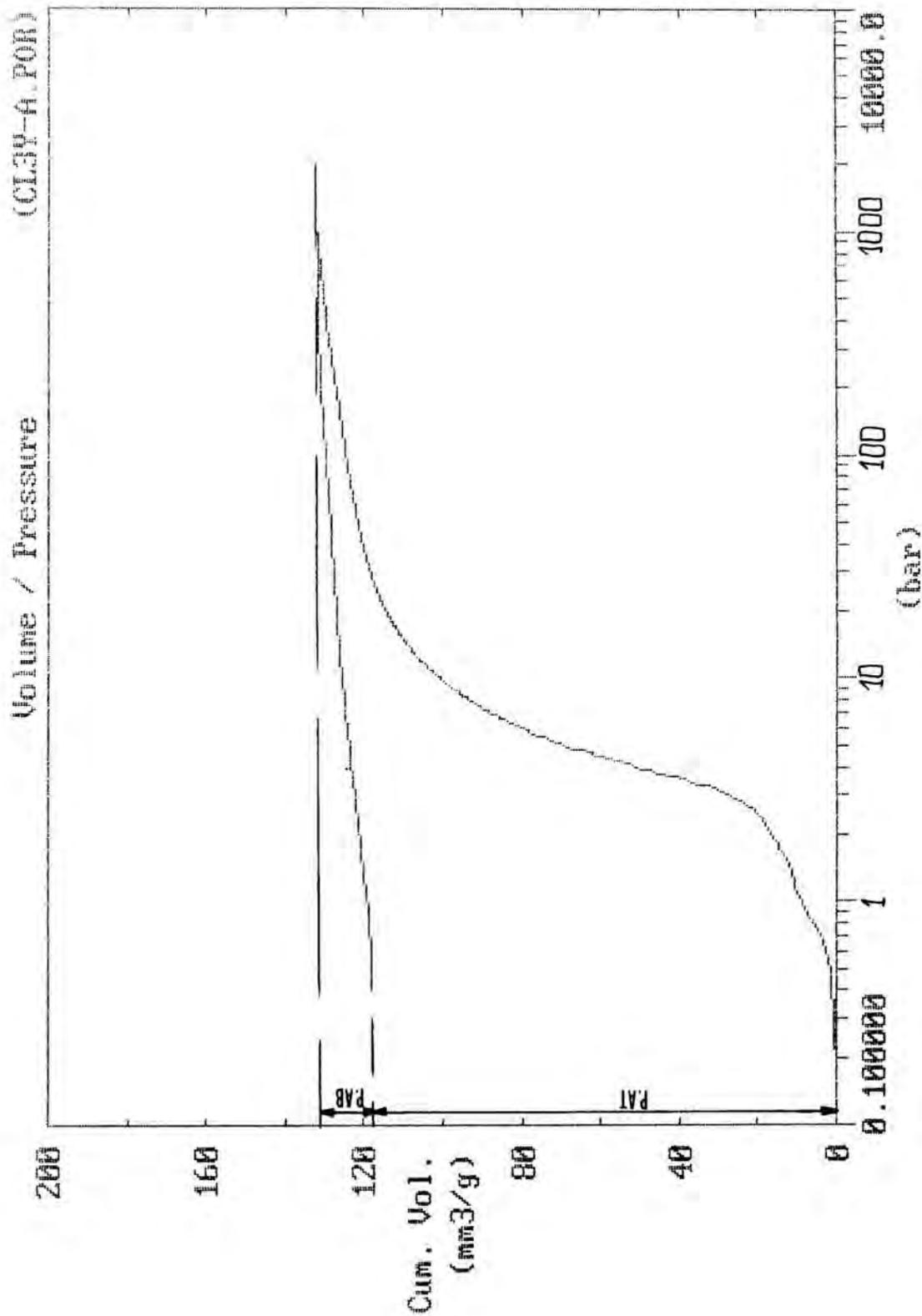


CL2.5 A-2.COVAS DEL LORITO

POROSIDAD: 21,04%







ilestone 200 Report generator

Instrument name : Porosimeter 2000WS
 Method name : blcmy
 Method filename : CL3Y-A.POR

Sample informations

Company name : UNIVERSIDAD DE OVIEDO
 Sample name : PRADA / Canteras les Coves del Lorito
 Preparation : Vacio:44h.(2.0Pa):179C/77%HR/1007mb
 Date : 20/10/93 12:30
 Operator : Floro
 Sample mass (g) : 7.82
 Samp.dens. (g/cm³) : 0
 Weight Dil+Mer.(g) : 601.5
 W.Dil+Mer+Samp.(g) : 555.89

Instrument parameters

Porosimeter type : Po-WS
 Capillary radius (mm) : 3
 Dilatometer Vol (cm³) : 34
 Macropores connection : Auto
 Macropore Press. unit : (kPa)

Acquisition parameters

Step wise time (s) : 3
 Max pressure (bar) : 2000
 Pump speed : 3

Analytical conditions

Contact angle (Deg) : 141.3
 Hg Surf.tens.(Dyn/cm) : 480
 Mercury height (mm) : 100.3
 Hg density (g/cm³) : 13.6

Disk and filename of Blank measurement to subtract
 Filename : C:\%PORODIR7\BLANC07C

Calculation & Report parameters

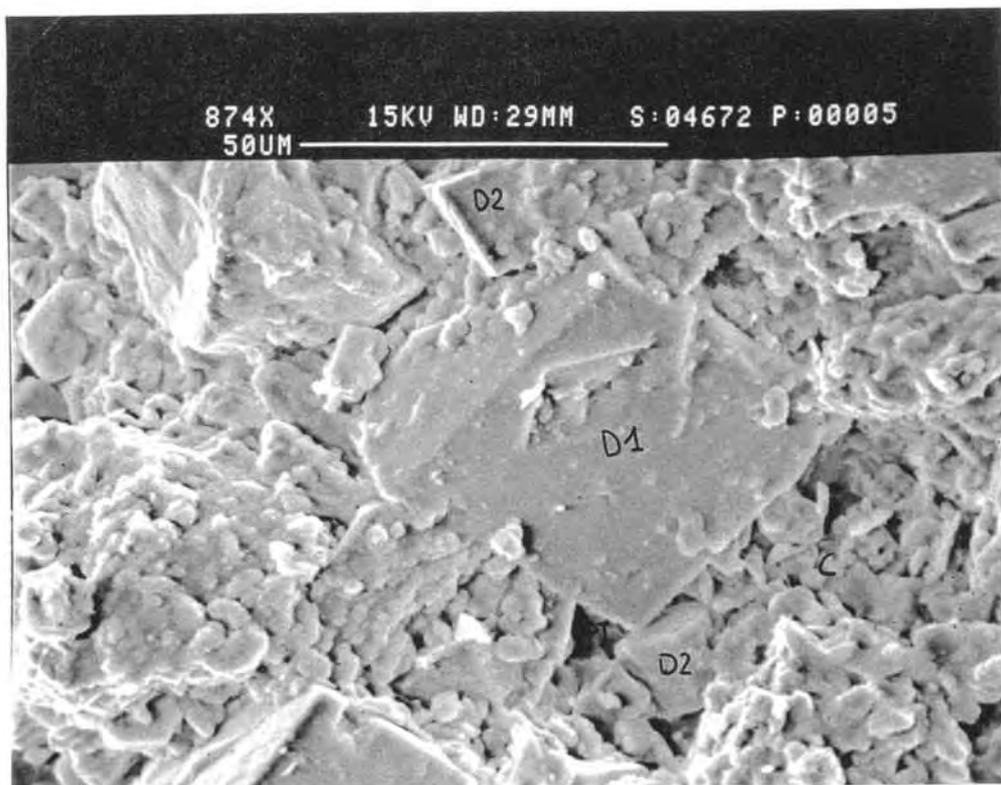
Data report type : Summary
 Calculation model : Cylindrical

Total volume specific surface and pore radius average (Ver 2.05)

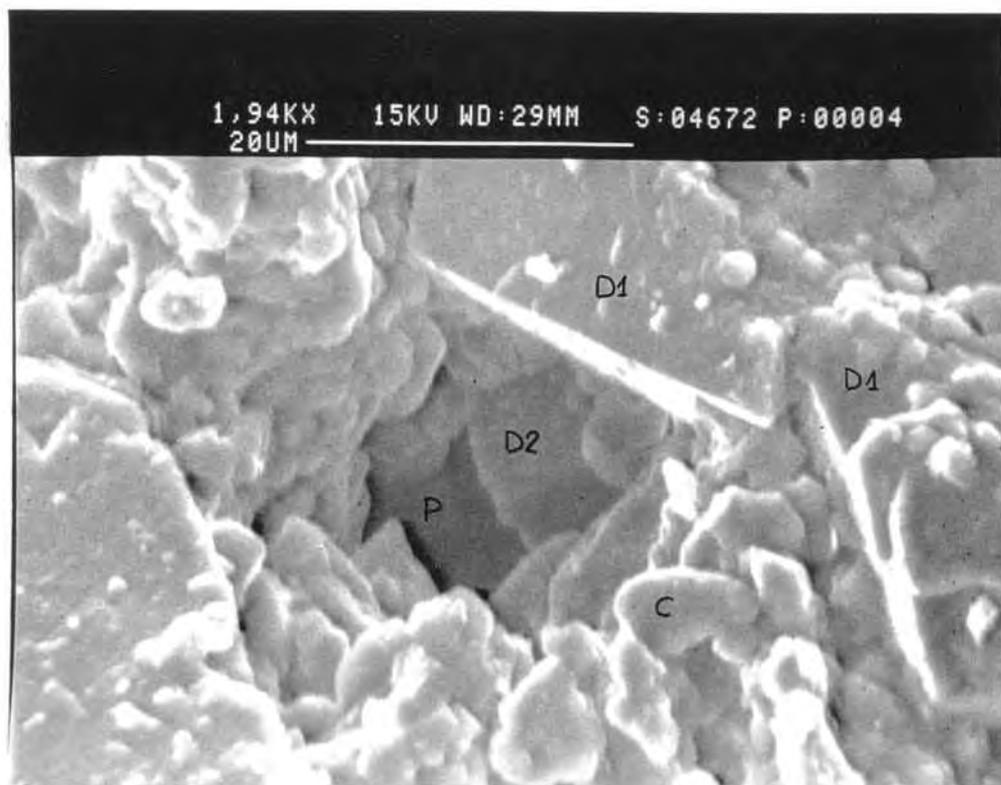
Total cumulative vol.(mm³/g) : 132.6726
 Specific surface area (m²/g) : 1.16
 Pore radius average (Micron) : 1.679
 Bulk density (g/cm³) : 1.99
 Correc. Bulk density (g/cm³) : 2.703872
 Total sample porosity (%) : 26.4

Pore size distribution

Pore radius ranges (Micron)	Spec.Vol. (mm ³ /g)	Rel.Vol. (mm ³ /g)	% Rel.Vol (%)	Spec.Surf. (m ² /g)	Rel.Surf. (m ² /g)
3000.0000 - 10000.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
3000.0000 - 1000.0000	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000
1000.0000 - 100.0000	4.34	4.34	3.27	0.0006	0.0006
100.0000 - 10.0000	90.73	86.39	65.12	0.0918	0.0912
10.0000 - 1.0000	123.55	32.83	24.74	0.2532	0.1614
1.0000 - 0.1000	131.37	7.81	5.89	0.8172	0.5640
0.1000 - 0.0100	132.67	1.30	0.98	1.1657	0.3484
0.0100 - 0.0010	132.67	0.00	0.00	1.1657	0.0000



An-6/24.F-1 Microporos intracrystalinos, de forma tetraédrica (PT), entre las fábricas Idiográfica (D1) e Hipidiográfica (D2) de dolomita



An-6/24.F-2 Microporos intracrystalinos (P) entre las fábricas de dolomita (D1 y D2) y la matriz de microesparita (C)

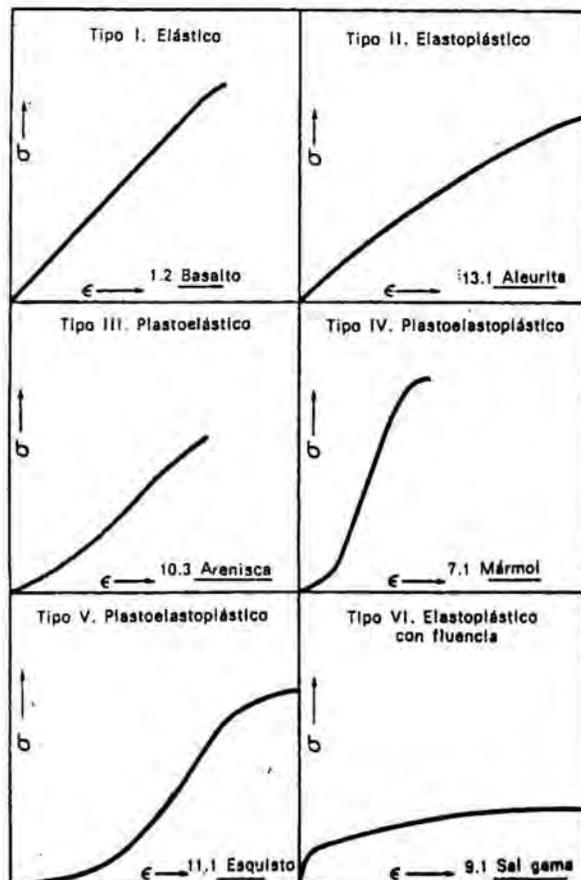
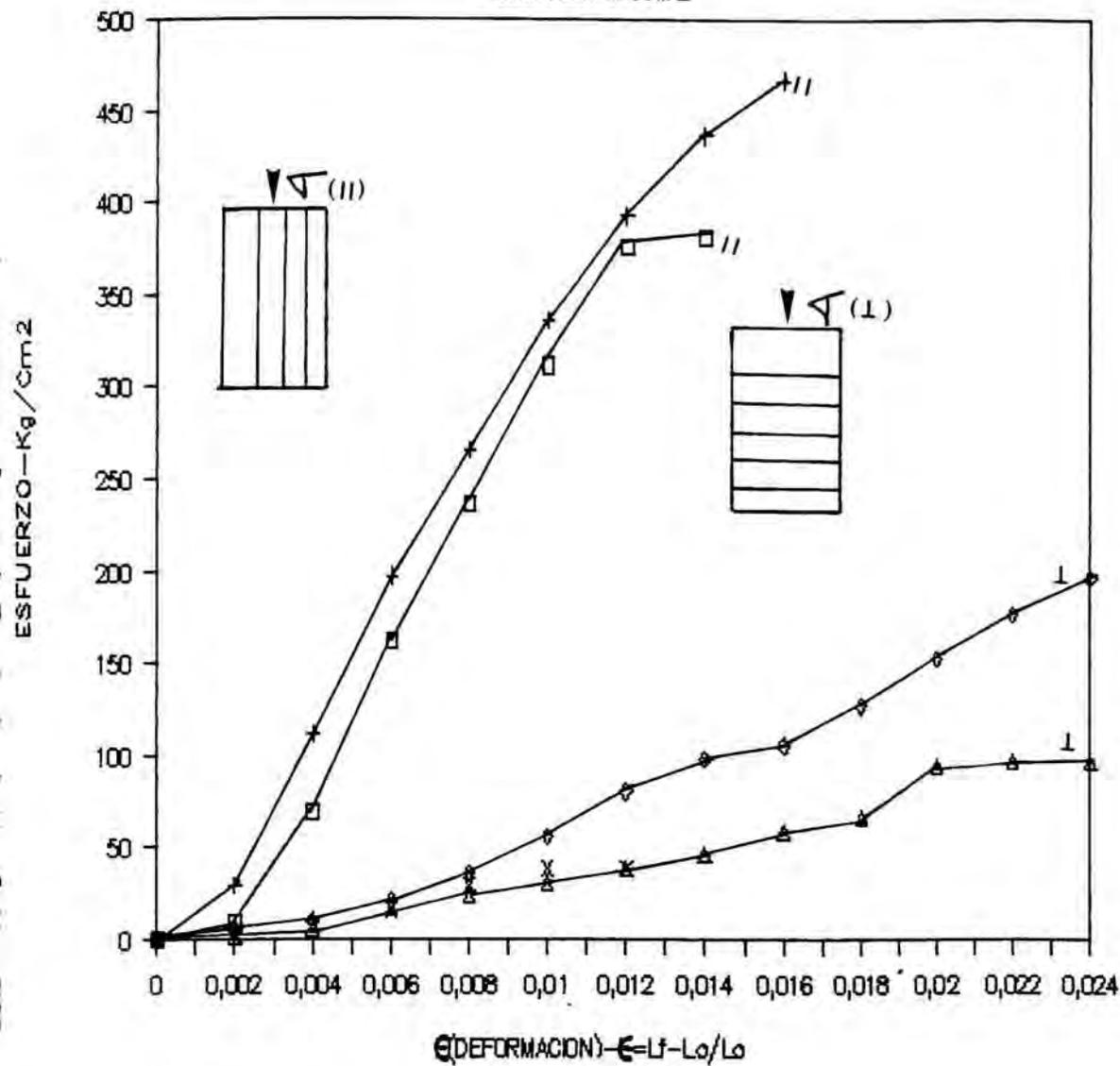


Poros en forma de cuello de botella (PACC) en los espacios intracrystalinos de las fábricas Idiográficas (D1) de dolomita

FACIES CALCARENITA—TIPO MEDOL

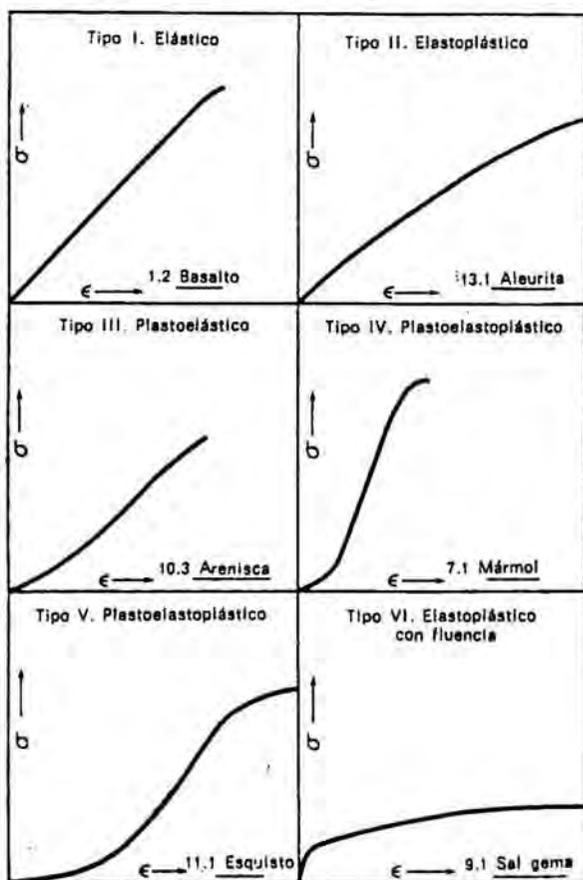
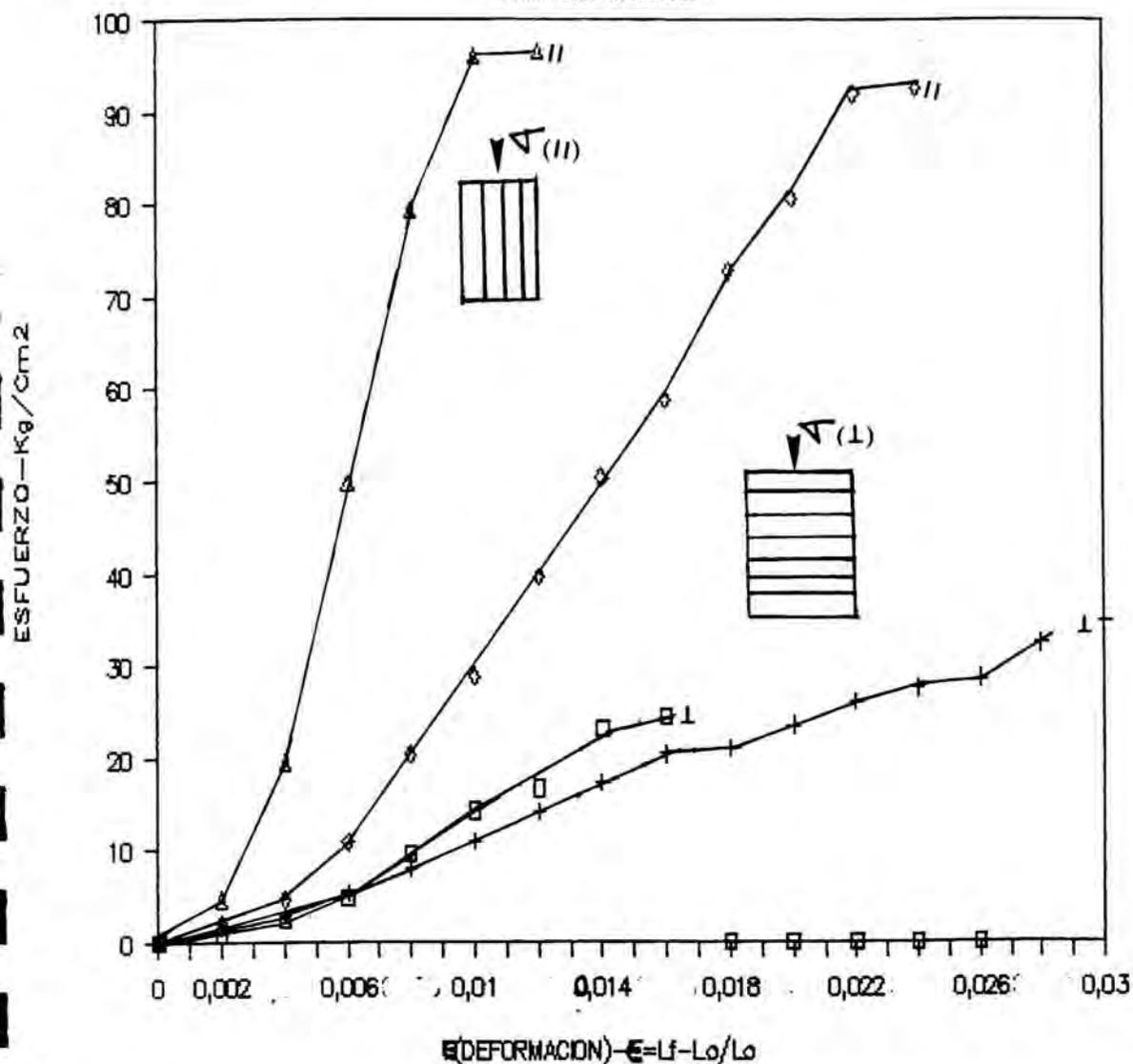
An-6/26

COMPRES. UNIAxIAL



CLASIFICACION DE CURVAS
ESFUERZO - DEFORMACION
SEGUN MILLER (1980)

COMPRES. UNIAXIAL



CLASIFICACION DE CURVAS
ESFUERZO - DEFORMACION
SEGUN MILLER (1980)

7 DETERMINACIÓN DE LOS COMPUESTOS SALINOS Y DE NEOFORMACIÓN

7.1 INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS GENERALES Y MÉTODOS EMPLEADOS

Los principales objetivos planteados en esta fase del estudio son:

- Identificar los compuestos químicos y mineralógicos, ajenos a la composición de la piedra, que puedan producir alteraciones, principalmente sales hidrosolubles.
- Establecer la paragénesis de los compuestos salinos, más representativa de cada monumento, y sus posibles controles litológicos y ambientales.
- Determinar la composición y estructura de las formas de alteración causadas por la transformación fisicoquímica de la textura superficial (costras, eflorescencias y nódulos salinos).
- Establecer el contenido en sales solubles de los morteros tanto de junta como de relleno o argamasa, como fuente posible de sales y, por tanto, determinar la importancia que este factor extrínseco puede tener en ciertos paramentos ("Arc de Berà" y Paseo San Antonio en la Muralla Tarragona)

Para el logro de estos objetivos ha sido preciso resolver previamente, una serie de problemas que han surgido durante el proceso analítico:

- De carácter metodológico:
 - Aportar mejoras en la interpretación mineralógica, a nivel cualitativo, en las muestras observadas en microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Relacionados con la diagnosis
 - Analizar la composición de las costras liquénicas y su posible relación con la formación de oxalatos.
 - En algunos casos, determinar la naturaleza de las costras cromáticas ("Arc de Berà").
 - Valorar las pérdidas de Mg y la consecuente formación de sales magnésicas en los procesos de alteración, fijando su relación con los posibles mecanismos de dedolomitización de la facies calcisiltita.

- Estudiar la composición de las costras periféricas de sillar y conocer el mecanismo de la posible neoformación de cementos carbonatados en los sillares integrados por la facies calcisilita tipo "Llorito".

7.2 METODOLOGÍA

7.2.1 Introducción

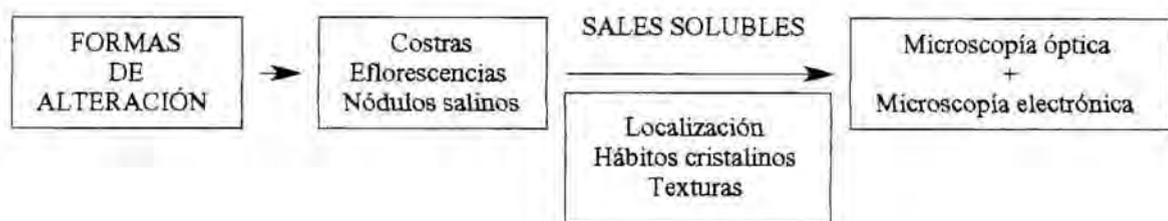
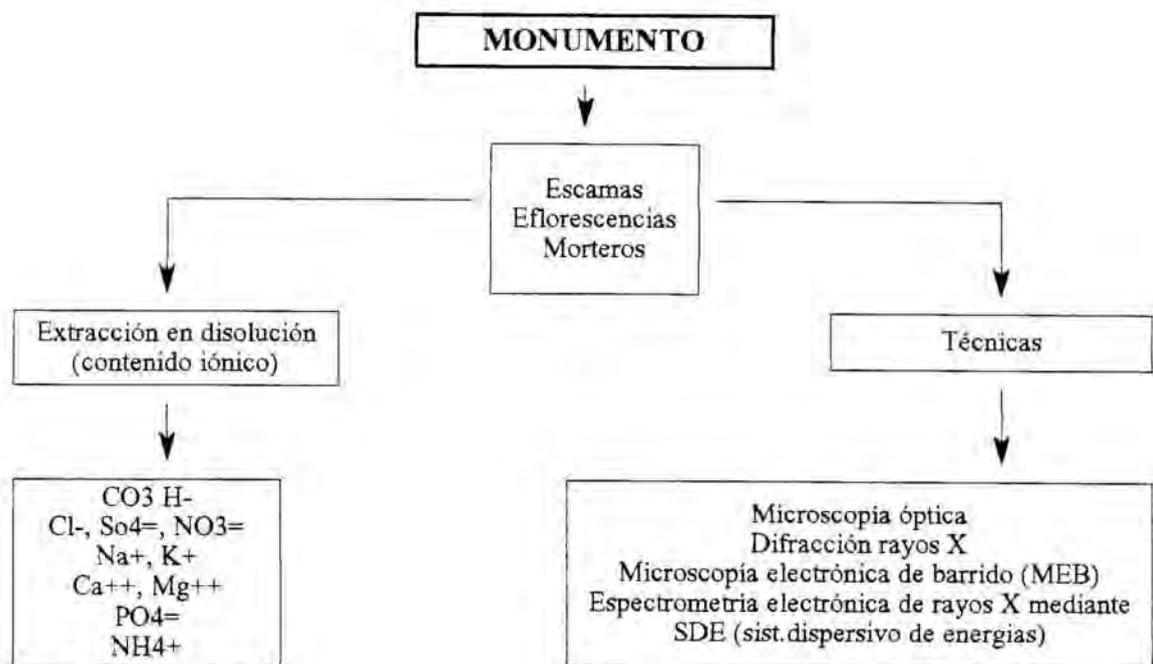
El análisis de las sales solubles ha sido uno de los principales objetivos del estudio analítico. Para ello se han combinado técnicas instrumentales modernas (Difracción de rayos X, microscopía y espectroscopía electrónica de barrido. MEB-SDE) con los métodos químicos tradicionales.

Es difícil y laborioso establecer la distribución exacta de sales (mapeo salino) en superficies muy extensas y localmente muy variables como las estudiadas. Eso hubiera obligado a realizar un retículo de muestreo gigantesco, fuera de nuestro alcance, tanto en el aspecto técnico como en el temporal.

En orden a su viabilidad, este objetivo se centró en establecer qué compuestos salinos eran los más significativos, mediante un muestreo puntual selectivo, basado en el mapeo de facies y formas de alteración. Hemos investigado los procesos, tanto extrínsecos como intrínsecos que afectan a estos materiales, comparando esta información, puntual o zonal, en diferentes monumentos.

Las observaciones y análisis se han ido desarrollando, como es obvio, partiendo de la escala macroscópica de observación, para ir posteriormente descendiendo a escalas microscópicas y técnicas más complejas y detalladas, que permitieran finalmente una síntesis descriptiva, (realizada en el capítulo 8), al combinar los resultados analíticos con la observación y el análisis puntual en microscopía electrónica de barrido. El esquema ha sido el siguiente:

- Observación macroscópica de las formas de alteración y mapping.
- Observación con microscopía óptica.
- Análisis por difracción de rayos X.
- Determinación y análisis de sales extraídas en disolución acuosa.
- Microscopía electrónica de barrido, con un sistema acoplado de análisis por dispersión de energías (SDE).



Este organigrama está basado en las indicaciones del grupo "P" de NORMAL, normativa no-16/81, que define la secuencia analítica para la caracterización químico-mineralógica.

7.2.2 Límites instrumentales y metodológicos de las técnicas utilizadas

Como es sabido, la difracción de rayos X tiene en general una baja sensibilidad, que varía para cada tipo de mineral y que oscila entre un 1 a un 5% del peso total de la muestra. Por otra parte no detecta compuestos no cristalinos, como los geles y los vidrios

Las técnicas de microanálisis en microscopía electrónica de barrido, tiene una gran resolución y permiten identificar cristales de sales minoritarias; son por tanto, muy esclarecedoras respecto a las paragénesis salinas, pero sus espectros tienen una compleja y difícil interpretación mineral, ya que

solo indican los tipos de elementos presentes y su abundancia relativa. Esto último confiere a esta técnica un carácter cualitativo - semicuantitativo.

Por contra, los análisis químicos, empleados proporcionan la composición porcentual iónica de difícil interpretación mineral, aunque con una elevada sensibilidad y precisión.

Por ello se intentó, a partir de la información proporcionada por este último sistema de análisis, encontrar un método fiable para establecer la fórmula empírica de la sal soluble, presente en el sustrato. Lo hemos desechado por dos razones:

- Se necesitaban, para una correcta aproximación, todos los productos de solubilidad de las sales potencialmente presentes, lo cual nos llevaba a una investigación bibliográfica muy laboriosa y, sobre todo, de dudosa utilidad.
- Los intentos de tratamiento de datos por programas informáticos específicos y muy potentes, utilizados para el análisis de aguas, como el "WATIN" y "WATE QF", que incluían las ecuaciones sobre el equilibrio iónico Deby-Hückel, daban listados muy largos o de carácter trivial, que en nuestro caso además no eran resolutivos.

Esta situación puso en evidencia que sería mucho más útil y eficiente la correlación entre las diferentes técnicas utilizadas.

Precisamente, para realizar una síntesis correcta de los resultados obtenidos, tuvimos en cuenta la información que aporta cada una de las técnicas y que, a grandes rasgos, es la siguiente:

- Difracción de rayos X:
 - Mineralogía de las sales cristalinas.
 - Especificidad mineral de las sales hidratadas (número de moléculas de agua de composición).
 - Componentes mayoritarios.
- Microscopía electrónica de barrido con SDE:
 - Identificación del hábito, localización y textura de los componentes mayoritarios de la paragénesis salina. (Ejemplo, el yeso en las costras y nódulos salinos).
 - Comprobación de la cristalografía y mineralogía de sales más minoritarias, especialmente sales dobles, detectadas en algún punto por DRX (Ejemplo, hexaedrita).
 - Estudio del orden de cristalización dentro de cada paragénesis salina, a partir de las relaciones geométricas y cristalográficas entre los cristales de las eflorescencias y costras.
 - Detección de posibles componentes muy minoritarios que estén por debajo del límite de detección de la difracción y que se sospecha su existencia por los resultados que los análisis químicos han proporcionado (Ejemplos, cloruros y sulfatos de Mg y K).
- Análisis químicos de las extracciones por disolución en agua:
 - Análisis cualitativo y cuantitativo de los distintos iones.

7.2.3 Criterios interpretativos y de correlación entre técnicas

Tres son los criterios fundamentales que hemos tenido en cuenta:

- Observar el grado, de correspondencia entre la mineralogía detectada por difracción de rayos x y el contenido iónico.
- Utilizar los resultados de la identificación mineral por difracción para interpretar los espectros realizados con SDE en microscopía electrónica de barrido.
- Una vez que con estas correlaciones se establecen conclusiones analíticas sencillas, hemos creído necesario utilizar una de las técnicas instrumentales como vehículo para llevar a cabo una síntesis descriptiva. En este sentido hemos considerado adecuada la microscopía electrónica de barrido, ya que permite una visión muy detallada de las formas de alteración, y aporta datos muy significativos sobre los procesos que las han causado (Ver capítulo 8).

En definitiva, nuestro rastreo analítico tenía claramente un carácter cualitativo, para determinar la mineralogía y composición de las sales solubles y así tener criterios orientativos para conocer su abundancia relativa. Nuestro objetivo y finalidad era, por encima de todo, establecer los procesos de deterioro. La evaluación cuantitativa precisa del contenido salino, era solamente un medio.

7.3 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras de costras y eflorescencias, una vez pulverizadas, hasta un grosor en torno a las 18 micras, fueron analizadas mediante difracción de rayos x. A diferencia del estudio de la fracción arcillosa, se ha intentado que la muestra no estuviese manipulada, para conservar intactas la humedad y estructura cristalina originales.

Los análisis se han centrado en el "Arc de Berà", en la muralla romana y el anfiteatro.

"ARC DE BERÀ"

(tabla 7.I)

Por lo común, las costras salinas, contienen una cantidad significativa de yeso, así como de otros componentes que proceden del sustrato rocoso, o de aportes eólicos (calcita, dolomita, illita, feldspatos). En estas capas de alteración apenas se detecta halita. Sin embargo, las eflorescencias presentan una importante cantidad de halita (An-7/1), y el yeso es minoritario, invirtiéndose la situación anterior.

En algunas muestras se detectan otros tipos de sulfatos (thenardita, aftitalita, An-7/2) y sales carbonatadas (trona, An-7/3), acompañadas casi siempre de halita y a veces de los minerales del árido de los morteros de junta (cuarzo, feldespatos varios (albita, clinocloro), y pirrotina, An-7/1 y An-7/3).

En las costras grises liquénicas hay un predominio casi absoluto de oxalatos (weddellita) (An-7/5) con algunas sales (halita y yeso) pero sin compuestos fosfatocarbonatados tipo hidroxilapatito. También se detectan algunos minerales del sustrato o de origen eólico similares a los encontrados en los otros tipos de costras, con la diferencia de la gohetita, que corresponde a restos de un pigmento pictórico (ver capítulo 8).

Las pátinas cromáticas anaranjadas, dan espectros poco intensos, lo que indica la baja cristalinidad de sus componentes mayoritarios. Destaca la presencia de hidroxilapatito, con algo de calcita, de gohetita y de weddellita (An-7/4), aunque este tipo de oxalato es muy escaso en estas pátinas cromáticas.

"ARC DE BERÀ"			
MUESTRA	FACIES	FORMA ALTERACIÓN	MINERALOGÍA
AB.9	F.LUMAQUÉLICA	C.RB COSTRA SALINA NEGRA	CAL, Q, DOL, Y, ILL, FEL
M1	F.LUMAQUÉLICA	C.RB eflorescencias	HAL, CAL, Q, ARA/DOL, WEDD/MAG
M2	F.LUMAQUÉLICA	C.RB eflorescencias	CAL, HAL, Y, Q, GRAF
M3	F.LUMAQUÉLICA	C.RB eflorescencias	HAL, CAL, Q, ALB/DOL, ALB.D/CLIN
M4	F.LUMAQUÉLICA	C.RB eflorescencias	THEN, CAL, APTH, Q
M5	F.LUMAQUÉLICA	C.RB eflorescencias	CAL, TRON, Q, PIRRO, HAL
<i>COSTRAS LIQUÉNICAS - "ARC DE BERÀ"</i>			
AB15	F.LUMAQUÉLICA	C.RB COSTRA	WEDD, HAL, CAL, Y/DOL, Q/GOEH
AB16	F.LUMAQUÉLICA	C.RB COSTRA	WEDD, CAL, Y, HAL, Q/GOEH
<i>PÁTINA CROMÁTICA ANARANJADA</i>			
AB22	BIOMICRITA MESOZOICA		CAL, H.AP, GOEH

El difractómetro y las condiciones instrumentales son las mismas que en la tabla 3.II.

TABLA 7.I: Composición mineral de costras y eflorescencias determinadas por XRD en el "Arc de Berà"

El análisis de la mineralogía del árido y los compuestos salinos de los morteros se describe en el apartado 7. 4. 4 (tabla 7.V).

MURALLA ROMANA

(tabla 7.II)

MURALLA ROMANA DE TARRAGONA				
MUESTRA	LOCALIZACIÓN	FACIES	FORMA ALTERACIÓN	MINERALOGÍA
MC-1	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	COSTRA GRIS*	Y, CAL, DOL, HAL
O40037 SILLAR 309	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	COSTRA MARRÓN	DOL, CAL, Q, HAL, Y, FEL
O40039 SILLAR 310	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	COSTRA MARRÓN	DOL, CAL, Q, FEL, HAL, GH
O40040 SILLAR 300	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita		DOL, CAL, Q, K, Y, HAL, FEL
O40042 SILLAR 200	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	COSTRA SALINA	Y, DOL, CAL, Q, HAL FEL, HEXA
O40043 SILLAR 200	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	COSTRA	DOL, CAL, Q, Y, HAL, FEL
O40044 SILLAR 200	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	CRIPTOEFLORESC.	CAL, Q, HAL/Y
O40046 SILLAR 219	PAS.SAN ANTONIO	calcisilita	COSTRA	CAL, Q, Y, FEL, DOL, HAL
<i>COSTRAS LIQUÉNICAS</i>				
MUL-2	PASEO TORROJA	calcisilita	COSTRA GRIS	CAL,DOL,Q, HAL, GOEH, WEDD?
MUL-1.A	PASEO TORROJA	calcisilita	COSTRA NEGRA CAPA EXT.	Q, CAL, DOL, Y, GOEH, HAL
MUL-1.B	PASEO TORROJA	calcisilita	COSTRA NEGRA SUSTRATO INT.	DOL, CAL, Q, Y, GOEH, HAL

El difractómetro y las condiciones instrumentales son las mismas que en la tabla 3.II.

TABLA 7.II: Composición mineral de costras y eflorescencias determinadas por XRD en la Muralla de Tarragona

Debido a las grandes dimensiones del monumento, y a la variedad de formas y grados de deterioro, el análisis se ha centrado en las más significativas, que son las costras grises oscuras y pulverulentas, las costras marrones y las costras periféricas de sillar.

Los nódulos salinos, debidos a su pequeño tamaño, no se analizaron por esta técnica y se estudiaron directamente por microscopía electrónica. En las costras líquénicas del Paseo Torroja se empleó la difracción de rayos x.

Destaca el predominio del yeso en las costras grises oscuras, tanto en las simples, que se desprenden con facilidad, como en las que presentan exfoliación en capas múltiples. Así mismo contienen calcita, dolomita y algo de halita. En alguna muestra se ha detectado, además, hexaedrita. La presencia de eflorescencias magnésicas, tiene, como veremos, un importante significado alterológico.

En las costras grises pulverulentas hay algo de yeso y cloruros, pero predominan los componentes silíceos (cuarzo, feldspatos y arcillas) y los carbonatos (calcita, dolomita).

La dolomita es el principal componente, tanto de las costras marrones como de las que se forman en la periferia de los sillares, siempre asociada con calcita, pero en diversas proporciones. También contienen yeso y halita.

Las costras líquénicas del Paseo Torroja de la Muralla Romana, son de naturaleza carbonatada (calcita y dolomita), con algo de cuarzo, halita y goehita.

Las costras negras, contienen bastante cuarzo en su parte externa, posiblemente de origen eólico, en cambio la parte interna presenta un significativo contenido de yeso.

ANFITEATRO ROMANO

(tabla 7. III)

ANFITEATRO ROMANO DE TARRAGONA				
MUESTRA	LOCALIZACIÓN	FACIES	FORMA ALTERACIÓN	MINERALOGÍA
AFT-1	CONTRAFUERTE sector "ACA"	calcisiltita?	ESCAMAS	CAL, HAL, Y, FEL, DOL
AFT-5	CONTRAFUERTE sector "ACA"	calcisiltita	ESCAMAS	CAL, Q, DOL, FEL, HAL/S.Mg
AFT-50	CONTRAFUERTE-I ENTRADA W	calcisiltita	ESCAMAS	CAL, Q, DOL, Y, FEL, ARC
AFT-51	CONTRAFUERTE-I ENTRADA W	calcisiltita	ESCAMAS	CAL, Q, DOL, Y
AFT-52	CONTRAFUERTE-I ENTRADA W	calcisiltita	EFLORESCENCIAS	CAL, Q, DOL, Y, BLOD, HEXA, HAL
AFT-53	CONTRAFUERTE-I ENTRADA W	calcisiltita	ESCAMAS	CAL, Q, DOL
AFT-54	CONTRAFUERTE-IV ENTRADA W	calcisiltita	ESCAMAS COSTRA NEGRA	Q, DOL, CAL
AFT-55	CONTRAFUERTE-III ENTRADA W	calcisiltita	EFLORESCENCIAS	CAL, HAL, Y, Q

ANFITEATRO ROMANO DE TARRAGONA				
MUESTRA	LOCALIZACIÓN	FACIES	FORMA ALTERACIÓN	MINERALOGÍA
AFT-58	IGL-ROMÁNICA INT-N	calcisiltita	EFLORESCENCIAS	CAL, HEXA, BLOD, Y, Q, DOL
AFT-61.X	IGL-ROMÁNICA INT-N	calcisiltita	EFLORESCENCIAS AMAR Y BLAN PLUMOSAS	CAL, HEXA, BLOD, Y, EPS, HAL/Q/HOH
AFT-62-X	IGL-ROMÁNICA INT-N	calcisiltita	EFLORESCENCIAS AMAR Y BLAN PLUMOSAS	HEXA, CAL, DOL, Q, Y >>HDX.Na-Ca, HAL, BLOD
AFT-62-X. C	C IGL-ROMÁNICA INT-N	calcisiltita	EFLORESCENCIAS AMAR Y BLAN PLUMOSAS	CAL, BLOD, HEXA, EPS, Q, HAL, Y
AFT-70	IGL-ROMÁNICA INT-N	calcisiltita	EFLORESCENCIAS AMAR Y BLAN PLUMOSAS	HEXA, DOL, CAL, Y, Q, H, BLOD
AFT-71	IGL-ROMÁNICA INT-N	calcisiltita	EFLORESCENCIAS AMAR Y BLAN PLUMOSAS	DOL, HEXA, CAL, Q, Y, H, BLOD

Nota:

- Las muestras: AFT-70/AFT-71/AFT.62.X.C/AFT.62.X. están tomadas en el mismo sillar en diferentes épocas del año.

El difractor y las condiciones instrumentales son las mismas que en la tabla 3.II.

TABLA 7.III: Composición mineral de costras y eflorescencias determinadas por XRD en la Anfiteatro romano de Tarragona

Para su estudio, el monumento se ha dividido en tres áreas:

- Sector A: sillares "opus quadratum", de los contrafuertes exteriores del acceso meridional a la "cavea".
- Sector B: paramentos interiores de la iglesia románica, situada en el foso del anfiteatro.
- Sector C: sillares "opus quadratum", de los contrafuertes del acceso occidental al foso.

Sector A

Los sillares de esta área están intensamente alveolizados, con un aspecto similar a los de la muralla romana del Paseo San Antonio. Su superficie, arenizada y sin costra (o muy finas y

grisáceas), tiene como principal componente la calcita, conteniendo además significativas cantidades de yeso y halita.

Sector B

El estudio se ha centrado en las abundantes eflorescencias que aparecen sobre los sillares (especialmente por los constituidos por calcisiltita tipo "Llorito") de los paramentos interiores de la citada iglesia, y sobre las juntas de mortero.

Estas eflorescencias presentan dos tipos de componentes principales: carbonatos (calcita y dolomita) y sulfatos, que en muchos casos son el componente mayoritario.

Dentro de los sulfatos, el predominio no es del yeso, sino de otros de magnesio (hexaedrita, epsonita, bloedita, An-7/6, An-7/7, An-7/8 y An-7/9) dato también muy significativo y que coincide con lo observado en la muralla romana, pero que en el anfiteatro adquiere un gran desarrollo.

Al contrario que en las eflorescencias del "Arc de Berà", la halita es un mineral escaso, pero casi siempre se halla presente.

Además aparecen otros compuestos de carácter accesorio, como la hohmannita (hidroxisulfato de hierro hidratado, An-7/6) e hidróxidos de calcio y sodio (An-7/7).

Las muestras se tomaron una área de sillares donde se desarrollan abundantes eflorescencias, al principio del verano y a mediados de otoño (las épocas en las que se observó el máximo crecimiento de estas sales. Se detectó que la bloedita era abundante en las muestras recogidas al final de la primavera, con los primeros calores (An-7/8); en cambio, en las del otoño, recogidas en el mismo punto, la hexaedrita era la eflorescencia magnésica predominante o casi exclusiva (An-7/9). Esta disminución de sodio, en este tipo de sales, puede tener complejas explicaciones, pero creemos que un factor importante es el efecto disolvente de las intensas lluvias del final del verano, muy características de la cuenca mediterránea, así como los cambios estacionales de tensión de vapor, que influyen en la eflorescencia y delicuescencia de dichas sales.

Sector C

En los sillares de esta zona del anfiteatro, aparece fenómenos similares a los ya descritos. Están alveolizados, y presentan una intensa descamación, con abundantes nódulos salinos.

En general la superficie de estos sillares y las escamas desprendidas, tiene una composición similar, pues en todos los casos predomina la calcita y la dolomita, de forma similar a la composición de la roca del sillar, pero, además en algunos casos contienen cantidades significativas de yeso. Las eflorescencias son de halita en unos casos y en otros de bloedita y hexaedrita. La presencia de estos últimos compuestos siempre coincide, de manera muy significativa, con la calcisiltita tipo "Llorito".

7.4 ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS SALES SOLUBLES

7.4.1 Metodología de extracción y análisis

En los primeros estudios que se realizaron en esta área arqueológica en colaboración con instituciones del Ayuntamiento de Tarragona (TEDA- Taller Experimental de Arqueología) y en concreto en la investigación sobre el deterioro de las lápidas romanas encastradas en muros de la parte alta de Tarragona (PRADA et al, 1989), se tuvo la oportunidad de experimentar la extracción de sales mediante apósitos con agua destilada. Los resultados aunque, eran bastante significativos, no tenían el rigor necesario para un estudio científico más profundo.

Las normativas ASTM para determinar el contenido en sales de morteros, aconsejan una molturación de la muestra y una posterior extracción de las sales por ebullición.

J. Iñiguez Herrero (1961), realizó en su tesis un trabajo analítico notable; en su método parte de una muestra de 10 gr. sin molturar que lleva a ebullición durante 2 h en 500 cc. de agua destilada. Las normativas RILEM actuales también recomiendan una extracción por ebullición.

Finalmente optamos por aplicar una síntesis de dichas normas con escasas variaciones, para hacer más eficaz la extracción. Así pues, los pasos a seguir serían los siguientes:

- Molturación de la muestra.
- 10 g. de muestra se añaden a 500 cm³ de agua destilada. La relación entre el molturado y el agua ha de ser 1:50 en peso.
- Ebullición continuada durante 2 h, manteniendo constante el nivel de agua.
- Filtración y separación de 200 cm³.
- Análisis químico de la disolución.
- El residuo insoluble se somete a difracción de rayos x, previo secado.

El análisis de la disolución lo llevó a cabo el "Servicio de Análisis Geoquímico" de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona, mediante el procedimiento habitual de análisis de aguas, que es el siguiente:

- | | |
|--|----------------------|
| <input type="checkbox"/> CO ₃ H/CO ₃ ⁼ | VALORACIÓN CON HCl |
| <input type="checkbox"/> Cl ⁻ /SO ₄ ⁼ /NO ₃ ⁼ | CROMATOGRAFÍA IÓNICA |
| <input type="checkbox"/> Na ⁺ /K ⁺ | EMISIÓN A LA LLAMA |
| <input type="checkbox"/> Ca ⁺⁺ /Mg ⁺⁺ | ABSORCIÓN ATÓMICA |
| <input type="checkbox"/> P ₂ O ₅ ⁻ | COLORIMETRÍA |
| <input type="checkbox"/> NH ₄ ⁺ | COLORIMETRÍA |

Además de este estudio de costras y eflorescencias de rocas de sillar y de cantera, se estudió de forma independiente las sales solubles de los morteros de junta del "Arc de Berà", por cromatografía líquida en columna de alto rendimiento (HPLC), en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB).

En esta línea de investigación de establecer las aportaciones de sales solubles procedentes de los morteros, también se estudio el sector del Paseo San Antonio de la muralla, pero como este análisis químico es solo una parte del estudio completo de morteros, que se ha realizado para determinar su interacción con la piedra de sillar en las costras periféricas, sus resultados se exponen en el apartado 9. 5. 2 del capítulo 9.

7.4.2 Método de lectura e interpretación

Los resultados de los análisis de costras y eflorescencias en roca se expresan inicialmente en ppm, que transformados en meq (miliequivalentes químicos) permiten el cálculo de los valores porcentuales en la muestra.

También se determinan el pH de la disolución y la conductividad teórica, que al tratarse de concentraciones muy bajas (inferiores por lo general a 400 ppm) se aproxima mucho a la conductividad experimental.

Las condiciones de análisis, con un pH neutro, muy cercano a 7, o ligeramente alcalino, permiten la valoración de la fiabilidad del análisis y su error relativo.

Si en la disolución hay equilibrio, puede establecerse la igualdad entre las sumas de miliequivalentes de aniones y cationes.

$$\sum_{i=1}^n R(i) \text{ cat} = \sum_{i=1}^n R(i) \text{ ani}$$

(Siendo R (i) la concentración, expresada en miliequivalentes, de cada especie iónica)

Por tanto, el error relativo porcentual sería:

$$\text{Error}(\%) = 200 * \frac{\sum R(i) \text{ cat} - \sum R(i) \text{ ani}}{\sum R(i) \text{ cat} + \sum R(i) \text{ ani}}$$

El tipo de error admisible varía con la conductividad de la disolución pudiéndose dar los siguientes valores orientativos:

Conductividad $\mu\text{s} \cdot \text{cm}$	Error (%)
50	30
200	10
500	8
2000	4

Como puede observarse, el error disminuye con el aumento de la conductividad.

Las muestras correspondientes a costras y eflorescencias salinas superan los 200 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}$. y también a veces los 500 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}$., rara vez sobrepasan los 2000 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}$., solamente si son

eflorescencias muy puras y abundantes, como es el caso de la muestra AFT-R=Aft. 61. Por el contrario las finas, costras de las canteras o de sillares calcáreos, con substratos poco alterados, dan conductividades muy bajas, dado su bajo contenido en sales, lo que incrementa notablemente el porcentaje de error.

7.4.3 Resultados análisis de costras y eflorescencias en roca de sillar y de cantera

(tabla 7.IV)

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
M.5	HCO ₃ ⁻	P.1	42	0.688391	18.545968
	SO ₄ ⁼	P.2	11	0.229019	6.17001
	CL ⁻	P.3	71	1.988	53.558781
	NO ₃ ⁼	P.4	50	0.8064	21.725241
	P04.3 ⁻	P.5			
	SUMA			3.71181	100
	Ca ⁺⁺	P.6	36	1.796407	47.177207
	Na ⁺	P.7	21.6	0.9396	24.675761
	Mg ⁺⁺	P.8	9.7	0.797645	20.947733
	K ⁺	P.9	6.6	0.168807	4.433194
	NH ₄ ⁺	P.10	1.9	0.105327	2.766104
	SUMA			3.807786	100

pH = 7.3

t = 20 °C

cond.exp. = 489 μS·cm

cond.teór. = 445.2 μS·cm

Du = 129.8

TAC = 34.4

Error relativo = 2.552705%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
M.9	HCO ₃ ⁻	P.1	57	0.934245	78.200026
	SO ₄ ⁼	P.2	7.7	0.160313	13.418863
	CL ⁻	P.3	3	0.084	7.031135
	NO ₃ ⁼	P.4	1	0.016128	1.349977
	P04.3 ⁻	P.5			
	SUMA			1.194686	100

Ca ⁺⁺	P.6	13.8	0.688623	58.716704
Na ⁺	P.7	2.9	0.12615	10.756418
Mg ⁺⁺	P.8	1.3	0.106901	9.115101
K ⁺	P.9	5.7	0.145788	12.430844
NH ₄ ⁺	P.10	1.9	0.105327	8.980933
SUMA			1.172789	100

pH = 7.5
t = 20 °C
cond.exp. = 143 μS·cm
cond.teór. = 117.6 μS·cm

Du = 39.8
TAC = 46.7

Error relativo = -1.849887%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
MUCH	HCO ₃ ⁻	P.1	46	0.753952	6.129835
	SO ₄ ⁼	P.2	230	4.78858	38.932447
	CL ⁻	P.3	110	3.08	25.041234
	NO ₃ ⁼	P.4	228	3.677182	29.896485
	P04.3 ⁻	P.5			
SUMA				12.299714	100
	Ca ⁺⁺	P.6	160	7.984032	61.856121
	Na ⁺	P.7	70	3.045001	23.59108
	Mg ⁺⁺	P.8	16	1.315703	10.193381
	K ⁺	P.9	22	0.562689	4.359418
	NH ₄ ⁺	P.10		0	
SUMA				12.907424	100

Error relativo = 4.821733%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CM-2	HCO ₃ ⁻	P.1	78	1.278441	23.171005
	SO ₄ ⁼	P.2	178	3.705944	67.168123
	CL ⁻	P.3	18	0.504	9.134713
	NO ₃ ⁼	P.4	1.8	0.02903	0.526159
	P04.3 ⁻	P.5			

SUMA			5.517415	100
Ca ⁺⁺	P.6	88	4.391218	83.231374
Na ⁺	P.7	2.9	0.12615	2.391054
Mg ⁺⁺	P.8	3.5	0.28781	5.455166
K ⁺	P.9	4.1	0.104865	1.987611
NH ₄ ⁺	P.10	6.6	0.365874	6.934794
SUMA			5.275916	100

pH = 7.3
t = 20 °C
cond.exp. = 553 μS·cm
cond.teór. = 626.3 μS·cm

Du = 234.3
TAC = 63.9

Error relativo = -4.474964%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.1	HCO ₃ ⁻	P.1	61	0.999806	18.47272
	SO ₄ ⁼	P.2	92	1.915432	35.3901
	CL ⁻	P.3	49	1.372	25.349489
	NO ₃ ⁼	P.4	70	1.1251	20.78769
	P04.3 ⁻	P.5			
SUMA				5.412338	100
	Ca ⁺⁺	P.6	68	3.393214	65.626363
	Na ⁺	P.7	27	1.1745	22.715394
	Mg ⁺⁺	P.8	4.5	0.370041	7.156777
	K ⁺	P.9	9.1	0.232748	4.501466
	NH ₄ ⁺	P.10		0	
SUMA				5.170504	100

t = 20 °C

Error relativo = -4.570306%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.5	HCO ₃ ⁻	P.1	30	0.491708	10.929923
	SO ₄ ⁼	P.2	137	2.852328	63.402936
	CL ⁻	P.3	20	0.56	12.447954
	NO ₃ ⁼	P.4	37	0.594696	13.219187
	P04.3 ⁻	P.5			

SUMA			4.498731	100
Ca ⁺⁺	P.5	64	3.193613	77.77458
Na ⁺	P.6	13	0.5655	13.771719
Mg ⁺⁺	P.7	0.8	0.065785	1.602077
K ⁺	P.8	11	0.281344	6.851625
NH ₄ ⁺	P.10		0	
SUMA			4.106242	100

t = 20 °C

Error relativo = -9.122377%

Muestra	Iones	ppm	meq/l	meq(%)	
AFT.22	HCO ₃ ⁻	P.1	61	0.999806	60.713804
	SO ₄ ⁼	P.2	15	0.312299	18.964518
	CL ⁻	P.3	10	0.28	17.003163
	NO ₃ ⁼	P.4	3.4	0.054648	3.318514
	P04.3 ⁻	P.5	0		
SUMA			1.646752	100	
	Ca ⁺⁺	P.5	18	0.898204	77.469663
	Na ⁺	P.6	4.3	0.18705	16.132984
	Mg ⁺⁺	P.7	0	0	0
	K ⁺	P.8	2.9	0.074173	6.397353
	NH ₄ ⁺	P.10	0	0	
SUMA			1.159426	100	

t = 20 °C

Error relativo = -34.732372%

Muestra	Iones	ppm	meq/l	meq(%)	
AFT.32	HCO ₃ ⁻	P.1	53	0.868684	57.807676
	SO ₄ ⁼	P.2	7.7	0.160313	10.668253
	CL ⁻	P.3	16	0.448	29.812729

NO3=	P.4	1.6	0.025717	1.711342
P04.3-	P.5	0		
SUMA			1.502714	100
Ca++	P.5	12	0.598802	52.120608
Na+	P.6	9	0.3915	34.076723
Mg++	P.7	0	0	0
K+	P.8	6.2	0.158576	13.80267
NH4+	P.10	0	0	
SUMA			1.148878	100

Error relativo = -26.688528%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.47A	HCO3-	P.1	61	0.999806	72.256232
	SO4=	P.2	9	0.187379	13.541941
	CL-	P.3	3	0.084	6.070701
	NO3=	P.4	7	0.11251	8.131126
	P04.3-	P.5	0		
SUMA				1.383695	100
	Ca++	P.5	12	0.598802	57.753397
	Na+	P.6	3.5	0.15225	14.684238
	Mg++	P.7	2.2	0.180909	17.448357
	K+	P.8	4.1	0.104865	10.114009
	NH4+	P.10	0	0	
SUMA				1.036826	100

t = 20 °C

Error relativo = -28.660681%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.47B	HCO3-	P.1	30	0.491708	15.085996
	SO4=	P.2	96	1.998711	61.322084

CL-	P.3	20	0.56	17.181253
NO3=	P.4	13	0.208947	6.410667
P04.3-	P.5	0		
SUMA			3.259367	100
Ca++	P.5	52	2.59481	79.640511
Na+	P.6	8.1	0.35235	10.814409
Mg++	P.7	2.6	0.213802	6.562051
K+	P.8	3.8	0.097192	2.983029
NH4+	P.10	0	0	
SUMA			3.258154	100

t = 20 °C

Error relativo = -0.037212%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.50	HCO3-	P.1	38	0.62283	5.826996
	SO4=	P.2	470	9.785358	91.548643
	CL-	P.3	6	0.168	1.571754
	NO3=	P.4	7	0.11251	1.052607
	P04.3-	P.5			
SUMA				10.688698	100
	Ca++	P.5	181	9.031936	72.953422
	Na+	P.6	60	2.610001	21.08169
	Mg++	P.7	7	0.57562	4.649441
	K+	P.8	4.2	0.107422	0.86768
	NH4+	P.10	1	0.055435	0.447767
SUMA				12.380415	100

pH = 7.6

t = 20 °C

cond.exp. = 906 μ S·cm

cond.teór. = 1404.7 μ S·cm

Du = 481.2

TAC = 31.1

Error relativo = 14.666506%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
---------	-------	--	-----	-------	--------

AFT.51 - ESCAM. + EFL.	HCO3-	P.1	23	0.376976	3.132431
	SO4=	P.2	528	10.992913	91.344099
	CL-	P.3	18	0.504	4.187919
	NO3=	P.4	10	0.160729	1.335552
	P04.3-	P.5			

SUMA				12.034618	100
-------------	--	--	--	------------------	------------

Ca++	P.5	215	10.728543	73.59957
Na+	P.6	72	3.132001	21.486041
Mg++	P.7	6.7	0.550951	3.779612
K+	P.8	4.3	0.10998	0.754481
NH4+	P.10	1	0.055435	0.380296

SUMA			14.57691	100
-------------	--	--	-----------------	------------

pH = 7.5
t = 20 °C
cond.exp. = 1046 μS·cm
cond.teór. = 1625.4 μS·cm

Du = 565
TAC = 18.85

Error relativo = 19.106698%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.52. + EFL.ALV.	HCO3-	P.1	31	0.508098	0.959948
	SO4=	P.2	2300	47.885795	90.470453
	CL-	P.3	100	2.8	5.29003
	NO3=	P.4	108	1.735869	3.27957
	P04.3-	P.5			

SUMA				52.929762	100
-------------	--	--	--	------------------	------------

Ca++	P.5	268	13.373253	23.565568
Na+	P.6	355	15.442504	27.21188
Mg++	P.7	335	27.54753	48.542651
K+	P.8	8.8	0.225075	0.396615
NH4+	P.10	2.9	0.160763	0.283287

SUMA			56.749125	100
-------------	--	--	------------------	------------

pH = 7.3
t = 20 °C
cond.exp. = 3610 μS·cm
cond.teór. = 6651.2 μS·cm

Du = 2046.8
TAC = 25.4

Error relativo = 6.964628%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.53, - ESC.C.N	HCO3-	P.1	31	0.508098	55.650202
	SO4=	P.2	12	0.249839	27.363978
	CL-	P.3	3.3	0.0924	10.120247
	NO3=	P.4	3.9	0.062684	6.865573
	P04.3-	P.5			
	SUMA			0.913021	100
	Ca++	P.5	15.3	0.763473	55.472328
	Na+	P.6	6.1	0.26535	19.279771
	Mg+	P.7	1.4	0.115124	8.364665
	K+	P.8	4.1	0.104865	7.619246
	NH4+	P.10	2.3	0.127502	9.26399
	SUMA			1.376313	100

pH = 7.2

t = 20 °C

cond.exp. = 128 μ S·cm

cond.teór. = 117.8 μ S·cm

Du = 44

TAC = 25.4

Error relativo = 40.473954%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.54, - ESC.C.N	HCO3-	P.1	46	0.753952	63.489414
	SO4=	P.2	11	0.229019	19.28542
	CL-	P.3	6.1	0.1708	14.382866
	NO3=	P.4	2.1	0.033753	2.8423
	P04.3-	P.5			
	SUMA			1.187524	100
	Ca++	P.5	12.9	0.643713	47.572567
	Na+	P.6	8.1	0.35235	26.03988
	Mg+	P.7	2.6	0.213802	15.80068
	K+	P.8	3	0.07673	5.67063
	NH4+	P.10	1.2	0.066523	4.916243
	SUMA			1.353117	100

pH = 7.5
 t = 20 °C
 cond.exp. = 132 μ S·cm
 cond.teór. = 131.5 μ S·cm

Du = 42.9
 TAC = 37.7

Error relativo = 13.035532%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.55. - EFLORES.	HCO3-	P.1	31	0.508098	1.966445
	SO4=	P.2	317	6.599912	25.54302
	CL-	P.3	650	18.2	70.43776
	NO3=	P.4	33	0.530404	2.052774
	P04.3-	P.5			
	SUMA			25.838415	100
	Ca++	P.5	68	3.393214	14.109894
	Na+	P.6	455	19.792505	82.302552
	Mg+	P.7	4.4	0.361818	1.504538
	K+	P.8	13.3	0.340171	1.414522
	NH4+	P.10	2.9	0.160763	0.668495
	SUMA			24.04847	100

pH = 7.3
 t = 20 °C
 cond.exp. = 2580 μ S·cm
 cond.teór. = 3126.5 μ S·cm

Du = 188
 TAC = 25.5

Error relativo = -7.176011%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
AFT.R-EFL. COLUMNA=AFT-61	HCO3-	P.1	75	1.22927	1.655339
	SO4=	P.2	3372	70.20474	94.537929
	CL-	P.3	78	2.184	2.940982
	NO3=	P.4	40	0.642914	0.86575
	P04.3-	P.5	0		
	SUMA			74.260924	100
	Ca++	P.5	64	3.193613	4.186794
	Na+	P.6	611	26.578507	34.844151
	Mg++	P.7	550	45.227288	59.292512
	K+	P.8	50	1.278838	1.676543
	NH4+	P.10	0	0	

SUMA**76.278245****100**

t = 20 °C

Error relativo = 2.680128%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CL3 - CANTERA	HCO3-	P.1	46	0.753952	58.523788
	SO4=	P.2	2.7	0.056214	4.363463
	CL-	P.3	13	0.364	28.254658
	NO3=	P.4	7.1	0.114117	8.85809
	P04.3-	P.5	0		
	SUMA			1.288283	100
	Ca++	P.5	13	0.648703	32.985239
	Na+	P.6	28	1.218	61.932896
	Mg++	P.7	0.5	0.041116	2.090652
	K+	P.8	2.3	0.058827	2.991213
	NH4+	P.10	0	0	
	SUMA			1.966645	100

t = 20 °C

Error relativo = 41.682146%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CC0.4 (SUSTRATO) - CANTERA	HCO3-	P.1	30	0.491708	79.50063
	SO4=	P.2	3.4	0.070788	11.445142
	CL-	P.3	2	0.056	9.054228
	NO3=	P.4	0	0	0
	P04.3-	P.5	0		
	SUMA			0.618496	100
	Ca++	P.5	8.4	0.419162	84.399586
	Na+	P.6	0.92	0.04002	8.058161
	Mg++	P.7	0.3	0.024669	4.967271
	K+	P.8	0.5	0.012788	2.574982
	NH4+	P.10	0	0	

SUMA

0.496639

100

t = 20 °C

Error relativo = -21.854949%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CCO1.1 - COSTRA - CANTERA(3)	HCO3-	P.1	53	0.868684	77.655024
	SO4=	P.2	5.7	0.118673	10.608683
	CL-	P.3	4	0.112	10.012114
	NO3=	P.4	1.2	0.019287	1.724178
	P04.3-	P.5	0		
SUMA				1.118645	100
	Ca++	P.5	11	0.548902	73.035797
	Na+	P.6	1.5	0.06525	8.682033
	Mg++	P.7	0.8	0.065785	8.753236
	K+	P.8	2.8	0.071615	9.528933
	NH4+	P.10	0	0	
SUMA				0.751552	100

t = 20 °C

Error relativo = -39.257102%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CCO1.1 - COSTRA - CANTERA(6)	HCO3-	P.1	30	0.491708	9.200107
	SO4=	P.2	198	4.122342	77.131143
	CL-	P.3	25	0.7	13.09736
	NO3=	P.4	1.9	0.030538	0.57139
	P04.3-	P.5	0		
SUMA				5.344589	100
	Ca++	P.5	69	3.443114	61.54137
	Na+	P.6	20	0.87	15.55017
	Mg++	P.7	14	1.15124	20.576982
	K+	P.8	5.1	0.130441	2.331479

NH4+	P.10	0	0	
SUMA			5.594795	100

t = 20 °C

Error relativo = 4.574422%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CCO1.1 - EFLOR - CANTERA(4)	*	P.1	46	0.753952	22.619553
	SO4=	P.2	35	0.728697	21.861863
	CL-	P.3	65	1.82	54.602391
	NO3=	P.4	1.9	0.030538	0.916193
	P04.3-	P.5	0		
SUMA				3.333187	100
	Ca++	P.5	27	1.347305	35.194504
	Na+	P.6	35	1.5225	39.770973
	Mg++	P.7	7.3	0.600289	15.680847
	K+	P.8	14	0.358075	9.353676
	NH4+	P.10	0	0	
SUMA				3.82817	100

t = 20 °C

Error relativo = 13.823702%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CPRAB - COSTRA - CANTERA	HCO3-	P.1	30	0.491708	33.159793
	SO4=	P.2	30	0.624597	42.12159
	CL-	P.3	12	0.336	22.659166
	NO3=	P.4	1.9	0.030538	2.05945
	P04.3-	P.5	0		
SUMA				1.482844	100
	Ca++	P.5	18	0.898204	68.442588
	Na+	P.6	8	0.348	26.517403
	Mg++	P.7	0.4	0.032893	2.506395

K+	P.8	1.3	0.03325	2.533614
NH4+	P.10	0	0	
SUMA			1.312346	100

t = 20 °C

Error relativo = 6.09968%

Muestra	Iones		ppm	meq/l	meq(%)
CESC - COSTRA - CANTERA	HCO3-	P.1	53	0.868684	40.374732
	SO4=	P.2	44	0.916076	42.577426
	CL-	P.3	10	0.28	13.013853
	NO3=	P.4	5.4	0.086793	4.033989
	P04.3-	P.5	0		
SUMA				2.151553	100
	Ca++	P.5	23	1.147705	66.369896
	Na+	P.6	11	0.4785	27.670886
	Mg++	P.7	0.6	0.049339	2.853186
	K+	P.8	2.1	0.053711	3.106031
	NH4+	P.10	0	0	
SUMA				1.729255	100

t = 20 °C

Error relativo = -21.763441%

- t: temperatura de la disolución
- Du: dureza
- Cond. exp.: conductividad experimental
- Cond.teór.: conductividad teórica
- TAC: alcalinidad
- meq: miliequivalentes químicos

TABLA 7.IV: Análisis de sales solubles en monumentos y canteras

La valoración de estos resultados se ha hecho con los siguientes criterios:

- Solo se analiza la abundancia relativa de los iones y cationes, sin determinar concretamente cuales son las sales presentes en la disolución, por las razones ya expuestas.
- A la hora de valorar esta abundancia relativa, se tiene en cuenta las diferencias de solubilidad.
- Se toma la suma de los aniones, expresada en meq, como valor de referencia para estimar la concentración relativa de sales en una muestra.
- La concentración relativa de una especie iónica en una muestra se establece en porcentaje en peso de meq.

En definitiva, como ya hemos señalado, lo que buscamos es una interpretación cualitativa mediante el estudio y comparación de los valores cuantitativos obtenidos en estos análisis.

LUGARES EN LOS QUE SE HA DETERMINADO LA CANTIDAD DE SALES SOLUBLES

Nos hemos ceñido a aquellos puntos o áreas en los que la presencia de eflorescencias era especialmente significativa. Se sitúan éstos en la muralla romana, en el anfiteatro y en las canteras que ha proporcionado el material para su constitución. De esta forma podemos hacer comparaciones y establecer si existe o no una removilización geoquímica importante o si, por el contrario, el proceso de formación de sales es ajeno a las condiciones constructivas, de extracción, etc.

Cada una de las muestras estudiadas fue tomada a una altura sobre el suelo que oscila entre 1 y 2 m. Al situarlos así, adquirimos una cierta idea sobre la influencia externa de otros factores ajenos a la litología y a la dinámica general.

MURALLA ROMANA

1- muestra: M9 - litotipo "Llorito"

Los resultados del análisis muestran un predominio de los carbonatos, con un porcentaje importante, pero moderado, de sulfatos. El porcentaje de cloruros es pequeño.

En cuanto a los cationes, además del lógico predominio del Ca, normal en una roca tan carbonatada, destaca el alto contenido de K, posiblemente a la alteración de feldespatos y a las arcillas.

2- muestra: M5 - litotipo "Llorito"

Se observa una gran contenido en sales, mayoritariamente cloruros y una cantidad importante de nitratos. Por el contrario, los carbonatos son escasos.

En esta costra salina el Ca es mayoritario, pero el Na y el Mg son muy abundantes.

Hay que tener en cuenta la localización de esta muestra, ya que se halla en una área cercana al suelo, con probable incidencia contaminante de aguas residuales y detritus (lo que explicaría esta concentración salina, especialmente de nitratos).

Por otra parte es interesante señalar el elevado porcentaje de Ca, con bajos contenidos de sulfatos y carbonatos, lo que hace sospechar la presencia de otras sales de Ca, como cloruros o nitratos, que no hemos podido detectar por difracción y por tanto desconocemos. Esto puede ser debido a que son sales muy minoritarias, pero muy solubles y superficiales, lo que facilita su presencia en este tipo de disoluciones.

3- muestra: MUCH - litotipo "Llorito"

La costra periférica de sillar tiene un elevado porcentaje de sales ($Ani = 12.3$ meq), con un relativo predominio de los sulfatos, pero con una gran concentración de nitratos y bastantes cloruros.

Con respecto a los cationes, el Ca es el ion más abundante, pero hay bastante Na y una cantidad significativa de Mg.

ANFITEATRO

4- muestra: AFT-1 - litotipo "Llorito"

Se detecta una cantidad, moderada pero significativa, de sales ($Ani = 5.41$ meq). Como en el caso anterior de la muralla romana, en este tipo de costras salinas el predominio es de los sulfatos, pero con una importante concentración de cloruros y nitratos. En cuanto a los cationes, el Ca y el Na son los más abundantes.

5- muestra: AFT-5 - litotipo "Llorito"

Recubriendo las dovelas de los arcos del acceso meridional a la cávea (sector ACA de las excavaciones del TEDA, 1988-1989), aparece una costra negra de hollín. Se trata de una costra compuesta mayoritariamente por sulfatos, con algo de nitratos y cloruros, procedentes probablemente de la filtraciones de las partes superiores del edificio (gradas meridionales). El contenido en sales parece por otra parte moderado ($Ani=4.49$), y el predominio de Ca y Na parece indicar claramente el tipo de compuestos químicos más probable.

6- muestra: AFT-22 - Litotipo "Mèdol" (Punta de la Creueta)

Dado que el análisis efectuado con esta muestra tiene un error relativo demasiado elevado, la composición debe considerarse solo a nivel orientativo. Esto es debido, en gran medida, al escaso contenido en sales ($Ani = 1.64$ meq).

Lo más significativo en estas costras o capas superficiales, desarrolladas sobre las facies no dolomitizadas, es la ausencia de Mg, lo que confirma que este ion solo se detecta cuando el sustrato rocoso esta dolomitizado.

7- muestra: AFT-32 - Litotipo "Mèdol"

El porcentaje de error nos sitúa en un caso analítico parecido al anterior.

Solo destaca la abundante presencia de cloruros y sulfatos y la práctica ausencia de Mg, lo cual es debido a las mismas razones anteriormente expuestas.

8- muestra: AFT-47A - litotipo "Llorito"

Esta muestra corresponde al sustrato interior de la costra, donde se observa un mayor porcentaje de carbonatos que en las capas externas de la costra (AFT-47B). Contiene, además, algunos sulfatos. Lógicamente el contenido en Mg es mayor que en la costra superficial.

El problema reside en que el error es elevado y hay un bajo contenido en sales ($Ani = 1.38$ meq).

9- muestra: AFT-47B - litotipo "Llorito"

Esta capa externa, con un contenido en sales moderado ($Ani = 3.25$ meq), presenta un claro predominio de los sulfatos, con una presencia significativa de cloruros.

El porcentaje de Mg ha disminuido respecto al sustrato interno, siendo el Ca y el Na los cationes más abundantes.

10- muestra: AFT-50 - litotipo "Llorito"

Se trata de escamas y eflorescencias de la costra salina superficial, con un alto contenido en sales ($Ani = 10.68$ meq), donde se observa un predominio casi absoluto de los sulfatos.

Además del contenido mayoritario de Ca, es interesante ver el elevado porcentaje de Na, que posiblemente no se deba exclusivamente a la presencia de cloruros sino también a la formación de sulfatos. En este caso, a diferencia de otros, la concentración de Mg es poco importante.

11- muestra: AFT-51 - litotipo "Llorito"

Predominio casi absoluto de sulfatos con algo de cloruros, el Ca es mayoritario pero con bastante Na. Es un caso muy similar al anterior.

12- muestra: AFT-52 - litotipo "Llorito"

Eflorescencias internas de la roca (subeflorescencias) en un alvéolo.

Los sulfatos son el principal anión, y es muy significativo el elevado porcentaje de Mg, con algo de Na y Ca.

Los datos aportados por esta muestra son muy importantes para la interpretación de los mecanismos químicos de alteración de estas facies, como comentaremos más adelante, especialmente en el capítulo 9.

13- muestra: AFT-53 - litotipo "Llorito"

Escamas con pátina negra. No hay eflorescencias.

En este punto en cambio el predominio es de los carbonatos. Solo hay algunos sulfatos, probablemente diseminados en el interior de esta costra superficial. En cuanto a los cationes destaca la abundancia de Na que, como en los otros casos comentados, puede tener un doble origen, de dos compuestos químicos diferentes.

14- muestra: AFT-54 - litotipo "Llorito"

Escamas con pátina negra.

Los resultados son similares al caso anterior, quizás con un porcentaje mayor de Mg.

15. - muestra: AFT-55 - litotipo "Llorito"

Eflorescencias superficiales.

El predominio es de los cloruros, aunque contiene bastantes sulfatos; en cambio hay muy pocos carbonatos.

El porcentaje de Mg es escaso, pero el contenido en Na es importante.

16. - muestra: AFT-61, AFT-r - litotipo "Llorito"

Eflorescencias que se sitúan, cercanas a una junta con mortero de reposición alterado (portland ?), sobre una columna.

Se detecta en esta muestra una elevada concentración de sales ($Ani = 74.2$ meq), con un dominio casi absoluto de los sulfatos. Destaca además, su elevado contenido en Mg, junto con bastante Na, siendo notable la escasez de Ca.

Es muy importante la similitud que existe entre esta muestra y la AFT-52, ambas con predominio de sulfatos y altos contenidos de Mg, que además de contener bastante Na, tiene una pequeña cantidad de Ca.

CANTERAS DE EXTRACCIÓN DE LOS MATERIALES

17- CL3- Canteras "Les Coves del Llorito"

Esta muestra corresponde a una costra superficial endurecida.

Se observa un lógico dominio de los carbonatos, escasos sulfatos y un porcentaje importante de cloruros, muy significativo, que procederían de los aportes eólicos marinos y de las filtraciones del subsuelo.

Es sorprendente constatar la escasez de sales magnésicas que hay en esta muestra, sobre todo teniendo en cuenta que la cantera es de la facies dolomítica y que en los monumentos construidos con esta roca presentan los más elevados índices de sales magnésicas.

Ello podría ser debido a la ausencia de ion sulfato, o más concretamente de yeso, que a su vez es abundante en los monumentos.

18- COO. 4. CAC. 1

Corresponde a una costra situada en los niveles superiores de las canteras denominadas "Les Coves de La Pedrera" que estratigráficamente son correlacionables con los estratos calcáreos de las Canteras del Acueducto.

Son por tanto, calizas muy puras, contrastando su composición mineral con la de las microdolomitas (dolosilitas) infrayacentes. Esta mineralogía del sustrato rocoso explica, por sí sola, la abundancia de carbonatos con escasos sulfatos y sobre todo, la ausencia de Mg.

19- CCO1. 1 (3) - Canteras "Les Coves de la Pedrera"

En la parte inferior de la cantera, constituida fundamentalmente por dolomías de grano fino (dolosilita), se ha tomado una muestra en el sustrato interno de una costra superficial. Se observa un predominio casi absoluto de carbonatos, con algo de sulfatos y cloruros.

20- CCO1. 1- (6) - Canteras "Les Coves de la Pedrera"

Corresponde a la parte externa de la costra que presenta un contenido importante en sales (Ani = 5.24 meq).

Se observa un claro predominio de los sulfatos, con algo de cloruros. El Ca es mayoritario, aunque hay abundante Mg y Na.

21- CCO1. 1-Efl. - Canteras "Les Coves de la Pedrera"

Los resultados de estos análisis corresponden a unas eflorescencias superficiales que se distribuyen de forma dispersa por los muros de la antigua explotación. Son agregados cristalinos pulverulentos, de color muy blanco, a veces algo amarillento o con tonos verdosos, que producen un cierto moteado superficial de la roca. Se trata en realidad de la alteración de unos nódulos blancos de la roca, que corresponden a fragmentos de algas dolomitizadas (ver capítulo 3).

Su contenido en sales es significativo, pero no muy alto (Ani = 3.33 meq). Los cloruros son mayoritarios, con bastantes carbonatos y sulfatos. Apenas hay nitratos. El Ca y el Na son los iones más abundantes, pero hay bastante Mg.

22- CPRAB- Cantera "Platja de l'Arrabasada"

La muestra corresponde a una costra desarrollada sobre estas calcarenitas, que son muy puras, sin dolomita. Se trata de una costra con pátina grisácea, muy fina, y que no contiene una gran cantidad de sales (Ani = 1.48 meq). Presenta un ligero predominio de los sulfatos sobre los carbonatos y un moderado contenido en cloruros.

Como en los otros casos estudiados de sustrato rocoso no dolomítico estudiados no se detecta Mg. Los principales cationes presentes son el Ca y el Na, el Mg y el K son muy escasos.

23- CESC. - Cantera "Punta de la Creueta"- Monumento de los Escipiones

Resultados y características muy similares al caso anterior, en una costra endurecida superficial.

7.4.4 Resultados de los análisis solubles de los morteros del "Arc de Berà"

(tabla 7.V)

COMPOSICIÓN MINERAL DE LOS MORTEROS DEL "ARC DE BERÀ"

M-34	CUARZO - CALCITA - ANORTITA - ILLITA - DOLOMITA
M-37	CALCITA - DOLOMITA - CUARZO - HALITA - ORTOSA
M-38	CUARZO - CALCITA - HALITA - DOLOMITA ÓXIDO ALUMÍNICO - SILICATO ALUMÍNICO / CÁLCICO - ÓXIDO TRICÁLCICO (Fases del cemento rápido tipo Portland)

Componentes de los morteros obtenidos por difracción de rayos x

PORCENTAJE (EN PESO) DE SALES SOLUBLES EN MORTEROS DEL "ARC DE BERÀ"

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ %
M-34	0.15	0.36	0.01
M-37	0.49	0.66	0.05
M-38	0.82	1.54	0.29

HPLC

Aparato: Metrolem 690 -Columna Hamilton (PRP-X100)

Disolución: Ácido ftálico en 10% de acetona. pH=5

TABLA 7.V: Análisis de sales solubles de los morteros del "Arc de Berà"

Estos morteros fueron estudiados por su posible contenido en sales, como factor importante de las alteraciones que se observan en las rocas de los sillares, y las numerosas eflorescencias minerales que se han detectado por difracción de rayos x (tabla 7.I) y que se estudian a nivel microscópico en el capítulo 8.

Dada la complejidad de las numerosas intervenciones realizadas sobre este monumento, se hace difícil diferenciar los diferentes tipos de morteros de reparación, ya que en época romana no se utilizó morteros en su construcción, pero como mínimo se diferencian tres tipos: M. 34, M. 37, M. 38

M. 34- Mortero de cal. (Paramento interior del hastial NO)

Es un mortero de color marrón oscuro y compacto. La proporción de árido supera el 60% y bastantes granos se tocan entre sí, en conjunto es de tamaño de arena gruesa y subredondeado, con algún canto de grava fina de composición calcárea. La mineralogía del árido es heterogénea pero con predominio de cuarzo, hay además arcillas (illita) y algo de feldspatos (anortita).

Su contenido en sales es más bien bajo, apenas hay sulfatos, pero destaca el contenido en nitratos.

M. 37- Mortero de cal. (Paramento interior del hastial NO)

Es un mortero de color marrón claro. La proporción de árido está en torno al 40%, es una arena de tamaño fino muy uniforme y bien clasificada. La composición también es heterogénea con

fragmentos de calcita/dolomita y cuarzo con algo de feldespatos. Destaca la presencia de numerosos nódulos de eflorescencias blancas.

Aunque predomina los nitratos, los cloruros son abundantes, cuestión que se ve confirmada por los resultados de la difracción de rayos x que determinan la presencia de halita.

M. 38- Mortero de cemento hidráulico. (Fachada SO)

Mortero de color gris de cemento rápido tipo portland, compacto y poco poroso. El árido es escaso y muy disperso de tamaño arena media, esta compuesto por cuarzo y calcita/dolomita.

Es el mortero que tiene un mayor porcentaje de sales, también destaca en esta muestra el contenido de nitratos, con bastantes cloruros y escasos sulfatos

Estos resultados indican la importancia del contenido salino de estos morteros y que se distribuye por lixiviado por el conjunto del monumento, esto es especialmente importante con los cloruros, estas sales proceden probablemente de las condiciones de elaboración (aguas saladas ?) pero quizás también sean debidos a la procedencia del árido (arenas de playa ?). Los nitratos dada su ubicación en las partes bajas del monumento, coincidiendo con costras negras de enmugrecimiento, parecen indicar que proceden de los motores de explosión de los numerosos vehículos, que circulan por la carretera que rodea este edificio histórico.

7.4.5 Conclusiones

Después de estudiar las muestras tomadas en áreas alteradas, tanto en los monumentos como en las canteras, que proporcionan los materiales para su construcción, y a la vista de los resultados analíticos, pueden establecerse las siguientes conclusiones con respecto a las sales solubles:

- Los sulfatos son, en general, las sales más abundantes, tanto en costras como en eflorescencias. Estos compuestos son más frecuentes en las áreas cercanas a la aglomeración urbana o industrial, lo cual se refleja tanto en el monumento como en las canteras cercanas a estos focos de contaminación, sin excluir otras aportaciones suplementarias (filtraciones, morteros u otros materiales, etc.).

La mayoría de los sulfatos tienen pues una procedencia exógena o atmosférica, pero en el sector del Paseo de San Antonio de la muralla existe una importante fuente suplementaria, en los morteros de relleno de la muralla, con un contenido en torno al 5% de sulfatos (ver apartado 9.5.2). Este flujo interno de sales con yeso como principal componente, es responsable en gran medida del deterioro acelerado de este sector, ya que no solo realiza un efecto disruptivo como otras sales, si no que además favorece los procesos de dedolomitización-disolución de las fabricas dolomíticas que constituyen la mayoría de los sillares de ese paramento, como explicaremos en el capítulo 9.

- Los cloruros son menos abundantes que los sulfatos, pero su presencia es más extensa, afectando incluso a canteras alejadas, como es el caso de "Les Coves del Llorito". Sin entrar en la discusión sobre su procedencia, parece lógico admitir que predomine el origen marino y el transporte eólico.

- Los cloruros se localizan preferentemente en las capas y eflorescencias externas, tanto en el monumento (M5- Muralla) como en cantera (CCO1. 1-Efl - "Les Coves de la Pedrera"). También aparecen en las costras periféricas de sillar y, en general, como un elemento secundario- pero muy frecuente - de las costras de alteración. Localmente, pueden producirse concentraciones importantes, como en las eflorescencias del "Arc de Berà".
- La presencia de Mg en estas sales solubles tiene un claro control litológico, pues solo aparece cuando el sustrato rocoso es dolomítico, lo cual es totalmente lógico. Por eso se detecta en los sillares de los monumentos construidos por las calcisilitas dolomitizadas tipo "Llorito". Pero existe otros factores que parece desempeñar un papel más importante en la formación de sales solubles de magnesio: La presencia de iones sulfato (concretamente yeso). Así, en las canteras de "Les Coves del Llorito", a pesar de ser rocas parcialmente dolomitizadas, hay una proporción relativamente baja de sales solubles de magnesio, mientras que en los monumentos construidos con esta roca, la proporción es significativamente mayor. Ello es debido a que en la cantera, dada su lejanía y posición, no hay sulfatos, ni yeso, mientras que estos se hallan bien representados en los monumentos. El ion sulfato y en concreto el yeso, tal y como explicaremos en el capítulo 9, tendría un efecto especial sobre los procesos de dedolomitización-disolución de estas fábricas dolomíticas.

En general podemos concluir que esta ausencia de cantidades significativas de sales solubles de magnesio en cantera, se debe a que este proceso de dedolomitización-disolución, por unas u otras razones están poco desarrollado en estas explotaciones.
- Los nitratos solo son predominantes en zonas muy localizadas (muestras: M5, MUCH, AFT-1, AFT-5. / Tabla 7.V: M37, M38), aunque se hallen casi siempre presentes en cantidades menores, generalmente acompañando a los cloruros y localizados muy superficialmente en forma de eflorescencias y depósitos de polvo húmedo.

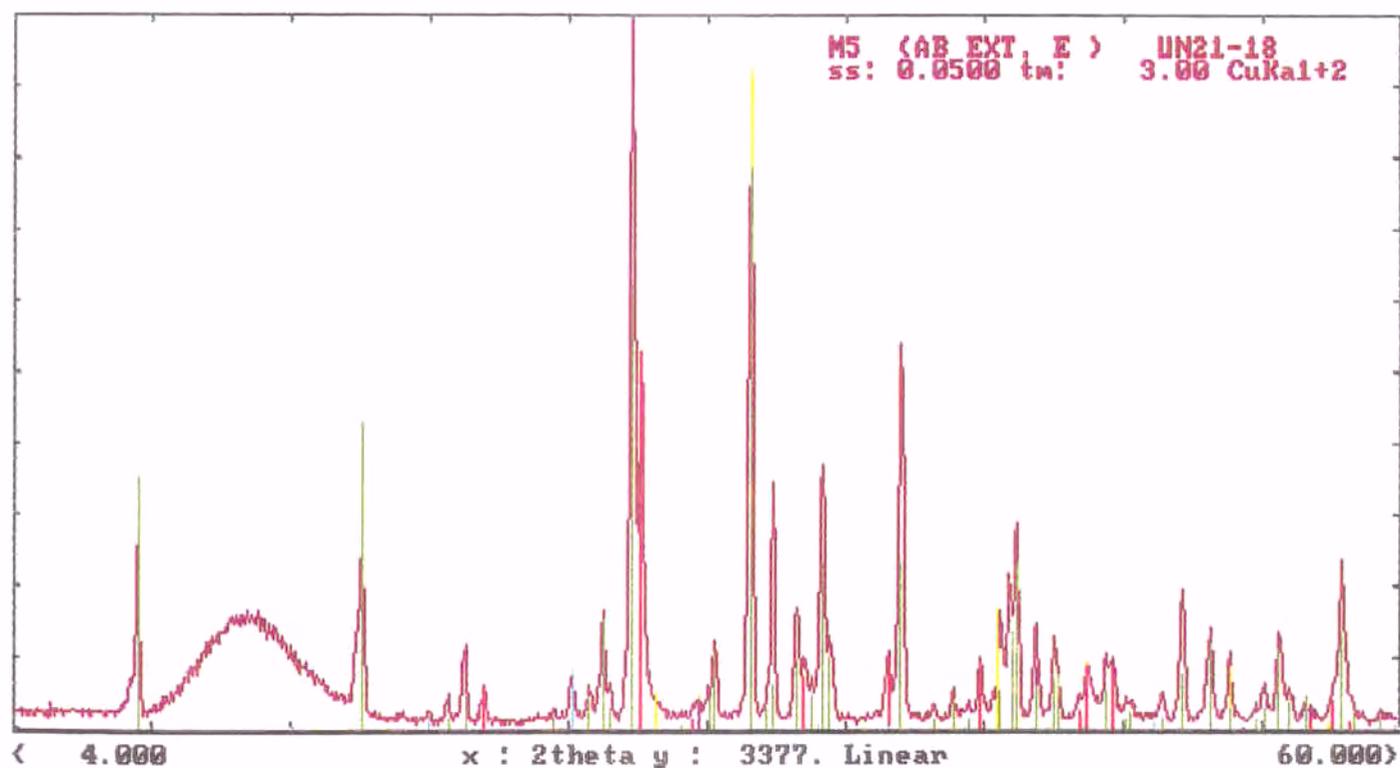
Su mayor concentración, en sillares próximos o en contacto con el suelo, es debida a la ascensión capilar de disoluciones que recogieron los distintos productos degradados, y en este caso pueden proceder de excrementos de paloma. Pero en ciertos sectores que estén situados junto a una carretera muy circulada, los nitratos tendrían su origen en las aportaciones de los motores de explosión, como por ejemplo en las partes bajas del "Arc de Berà".
- Aunque no se puede sacar conclusiones directas sobre los compuestos solubles, sí deben hacerse algunas consideraciones. En este sentido las sales que se forman a partir de los iones de la disolución pueden deducirse, con una cierta aproximación, a partir de los espectros de rayos x, que indican las especies cristalinas presentes.

Esta interpretación es de carácter exclusivamente cualitativo, y puede ser parcial pues existen indicios de que no se han podido detectar todos los componentes de la paragénesis salina presente en estas costras y eflorescencias, fundamentalmente por los límites y sensibilidad de la técnicas empleadas y de su extracción selectiva.

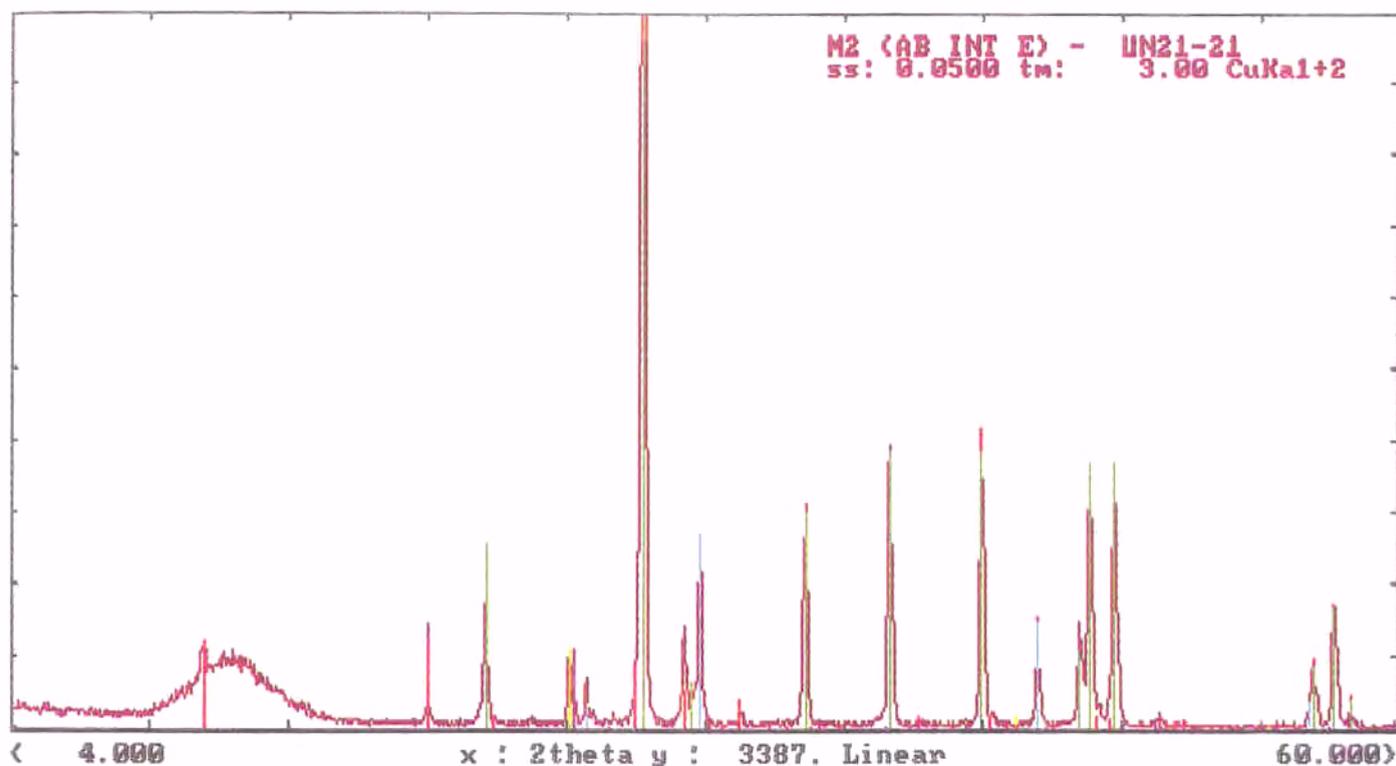
Existen algunos casos que permiten sospechar compuestos distintos a los ya citados:

 - La abundancia relativa de equivalentes de Ca, muy por encima de los de sulfatos y carbonatos (muestra M5), puede indicar otras sales. En este sentido los hidróxidos o los cloruros parecen ser los más probables, porque además son más solubles.

- El porcentaje de Na, muy por encima del equivalente de cloruros, junto con abundantes sulfatos, parece apuntar muy claramente a la presencia bloedita (sal doble de Mg y Na), sin descartar otros compuestos más localizados o minoritarios.
 - Los porcentajes de K, por encima de la media, son anormales. Su procedencia puede ser debida a la alteración de plagioclasas y de arcillas potásicas, que han sido detectadas en estas facies, especialmente en las calcisiltitas del litotipo "Llorito".
- Las sales solubles contenidas en los morteros del "Arc de Berà" afectan las rocas de los sillares, y gran parte de la alveolización que afecta los sectores de la parte baja de este monumento, han sido generadas por la acción disruptiva de estos compuestos. La mayor parte de estas sales proceden del mortero de cal con arena fina que contiene un elevado porcentaje de cloruros (muestra M. 37- Tabla 7.V). Además se observa en este edificio histórico numerosas juntas y fisuras reparadas con cemento portland (muestra M. 38- Tabla 7.V) que también contienen gran cantidad de sales solubles.
- Estas aportaciones de sales y su reacciones correspondientes explican, en gran medida, la específica composición detectada por difracción de rayos x (trona, afitalita) en este monumento y que fueron confirmadas en el estudio realizado con microscopía electrónica de barrido (ver capítulo 8).
- Pero el yeso detectado en ciertas costras grises oscuras de este monumento, no parece proceder de estos morteros, ya que apenas contienen sulfatos, luego son debidos a la contaminación atmosférica.

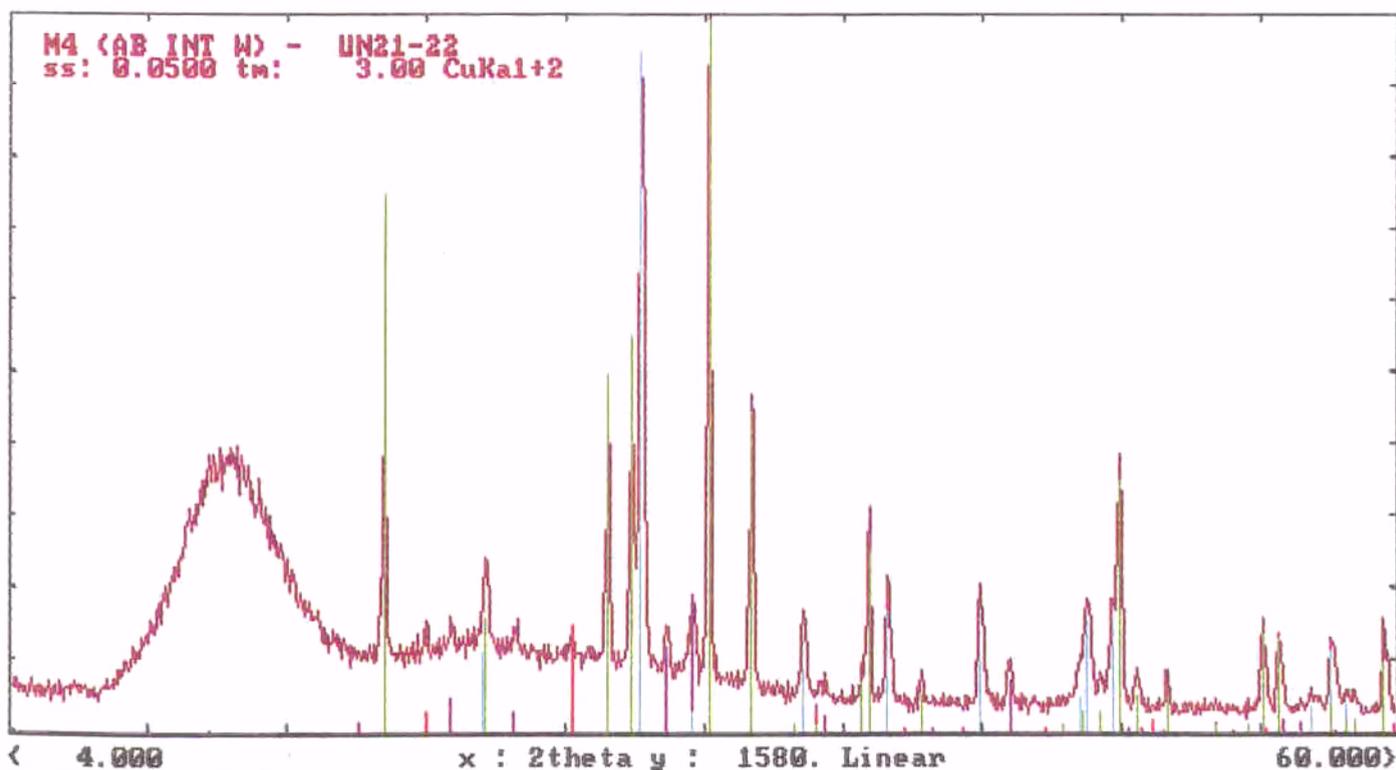


29-1447 * $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Trona
 33-1161 * SiO_2 Quartz syn
 5-0586 * CaCO_3 Calcite syn
 5-0628 * NaCl Halite syn
 29-0724 | Fe_{1-x}S Pyrrhotite IT T RG

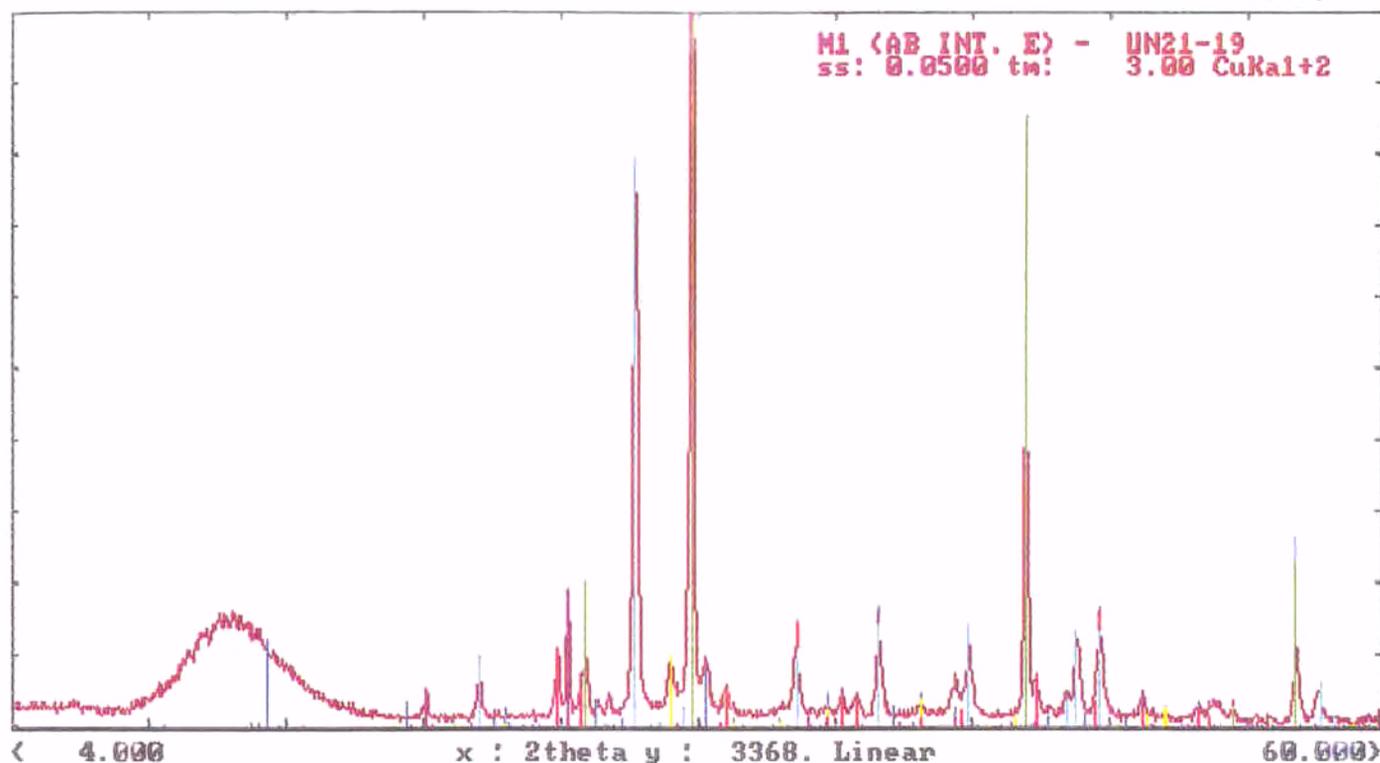


5-0586 * CaCO₃ Calcite syn
5-0620 * NaCl Halite syn
33-0311 * CaSO₄.2H₂O Gypsum syn
33-1161 * SiO₂ Quartz syn
25-0284 C C Graphite syn

?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> Z

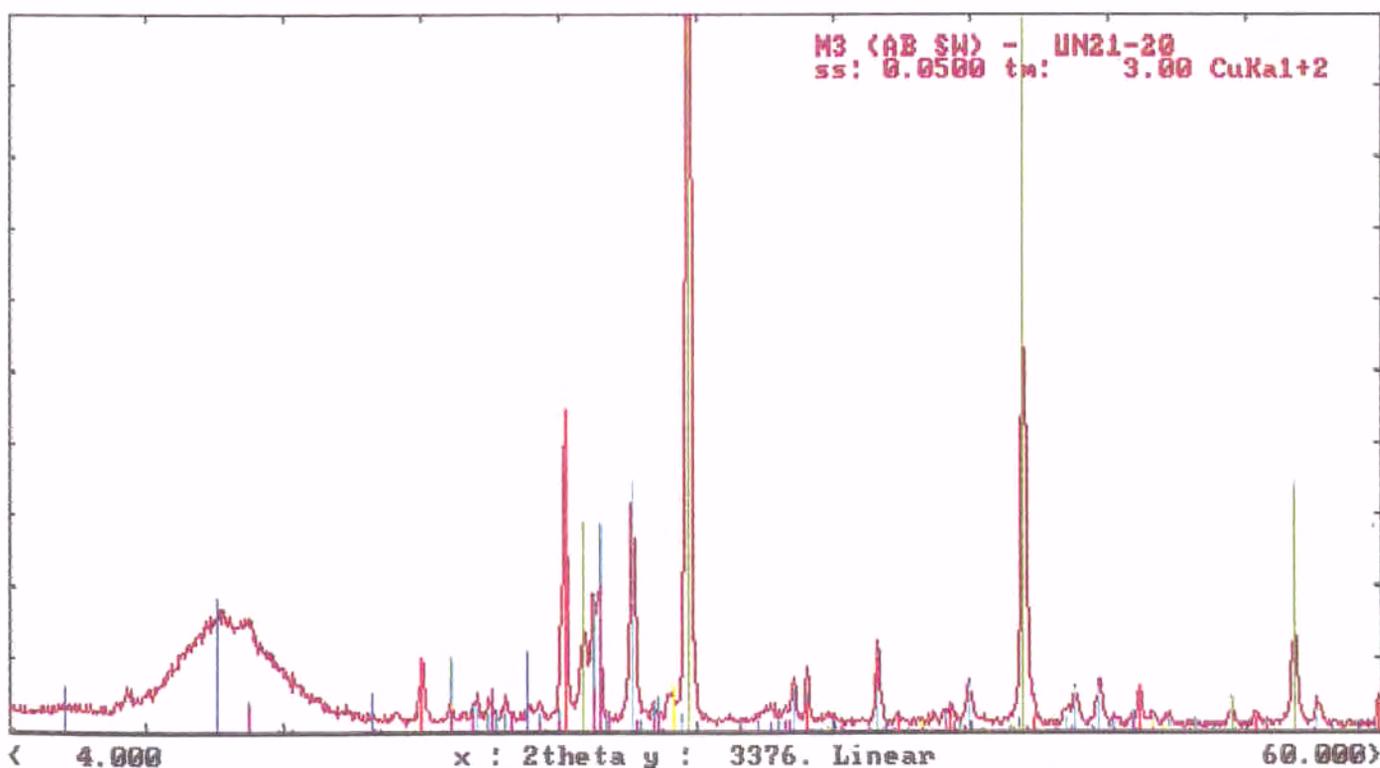


36-0397 * Na₂SO₄ Thenardite syn
5-0586 * CaCO₃ Calcite syn
33-1161 * SiO₂ Quartz syn
20-0928 I K₃Na(SO₄)₂ Aphthitalite syn



5-0628 * NaCl Halite syn
5-0586 * CaCO3 Calcite syn
5-0453 I CaCO3 Aragonite syn
33-1161 * SiO2 Quartz syn
11-0078 D CaMg(CO3)2 Dolomite
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite ordered
17-0541 I C2CaO4.2H2O Weddellite syn

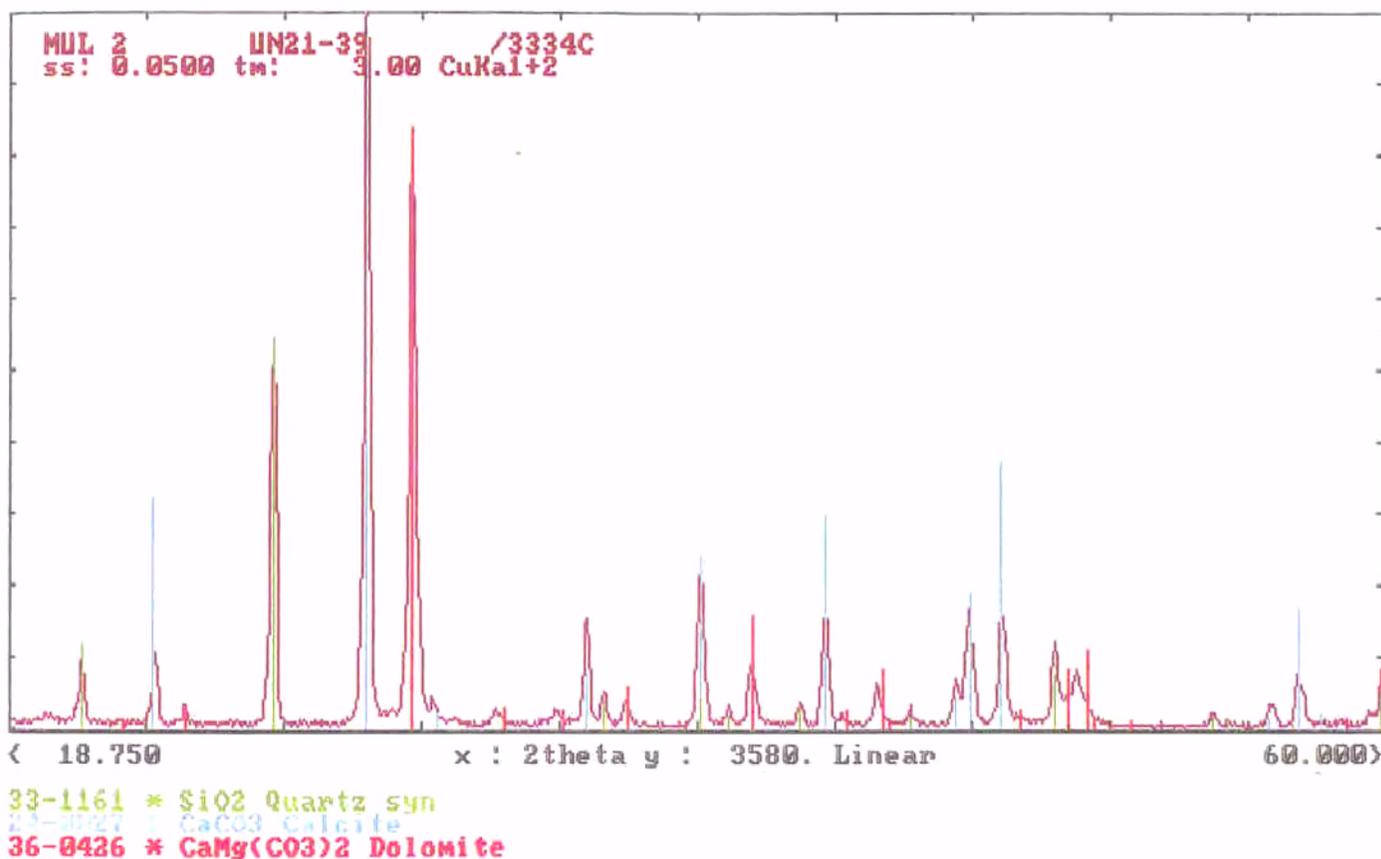
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> Z



5-0628 * NaCl Halite syn
5-0586 * CaCO3 Calcite syn
33-1161 * SiO2 Quartz syn
10-0393 * NaAlSi3O8 Albite ordered
36-0426 * CaMg(CO3)2 Dolomite
20-0548 C (Na,Ca)(Si,Al)4O8 Albite calcian disordered
29-0701 I (Mg,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinocllore IT M I I b RG ferroan

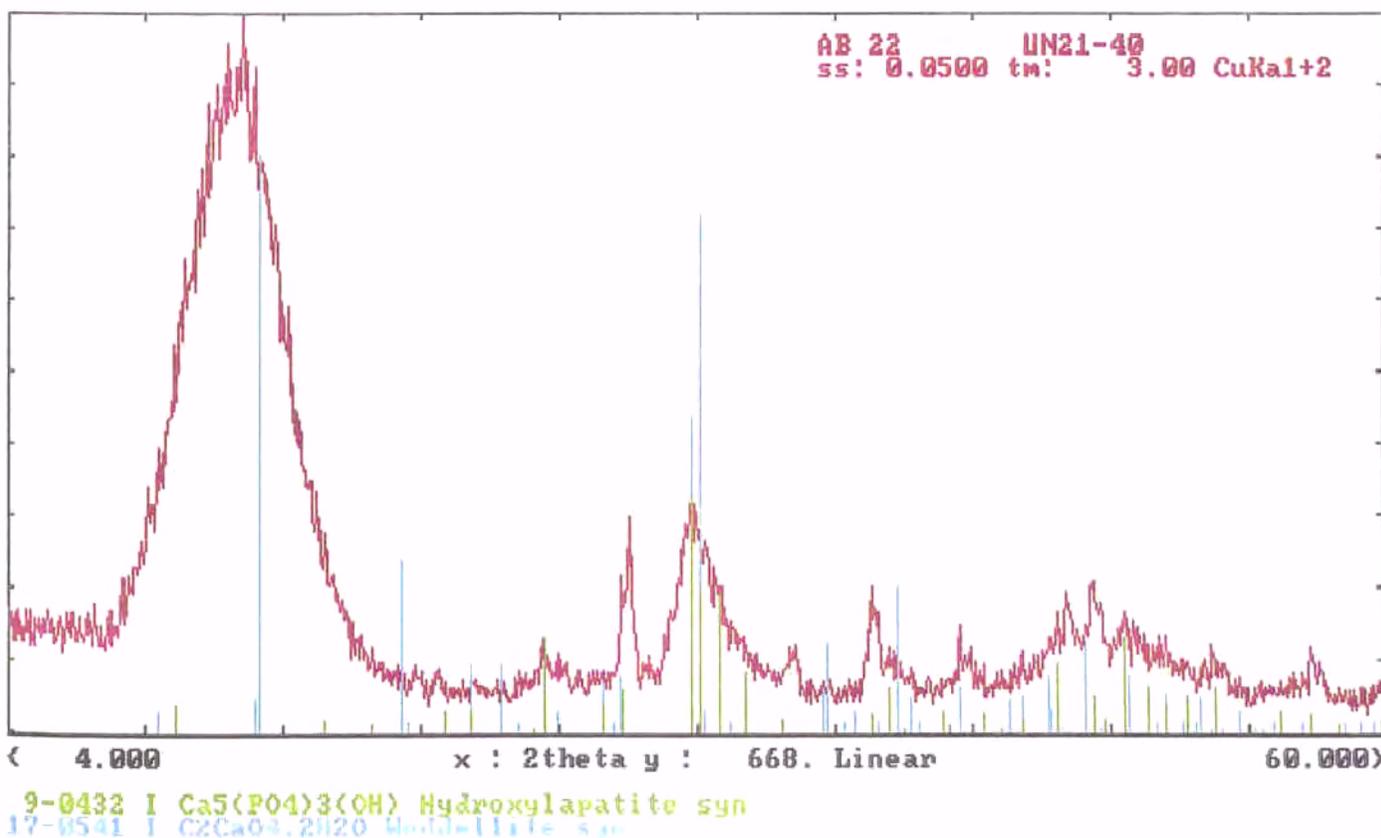
?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> N

Costra líquénica gris-Muralla romana (Paseo Torroja) "Dirina Massiliensis"

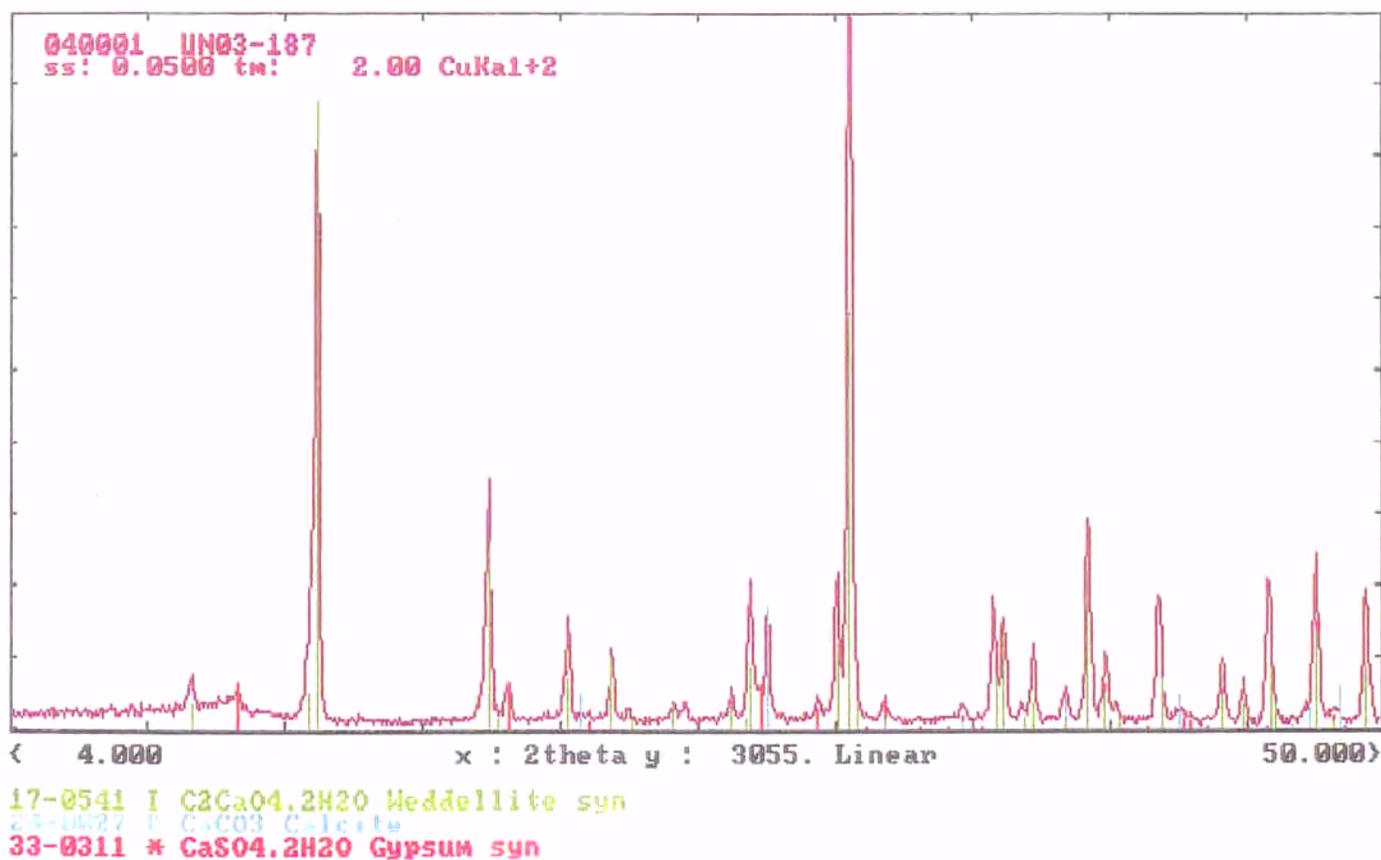


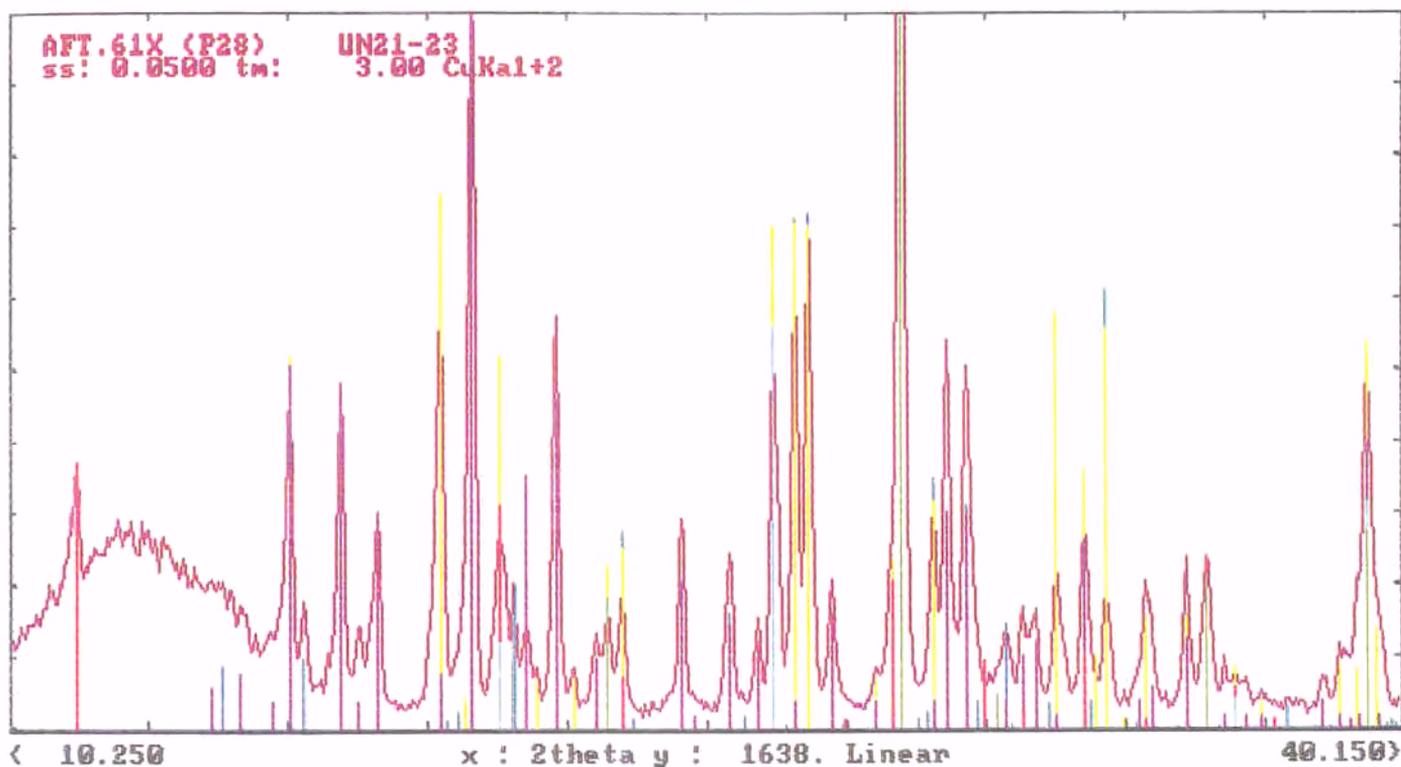
File: UN21-39.RAW

Pátina cromática - Arco Berà



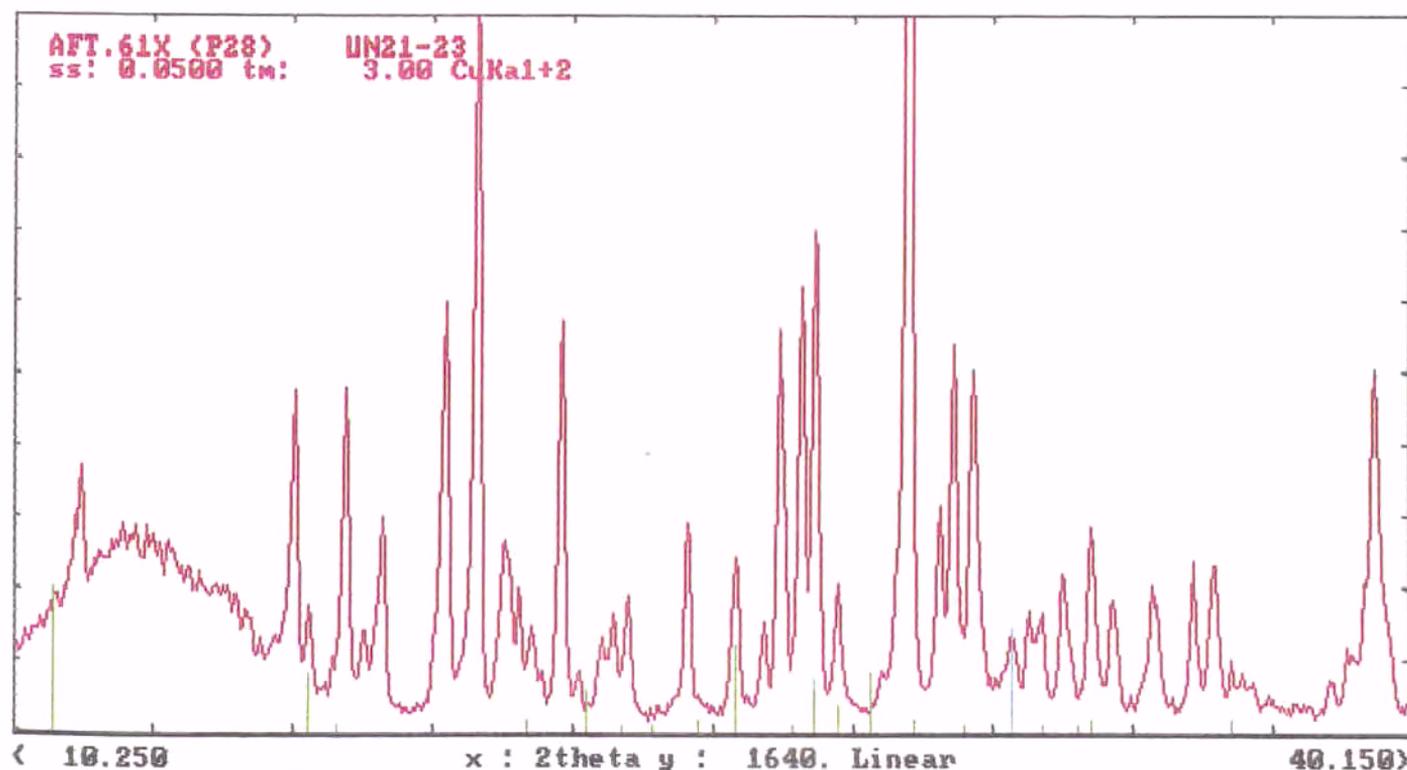
Costra oxalatos - Arco de Berà "Dirina Massiliensis"



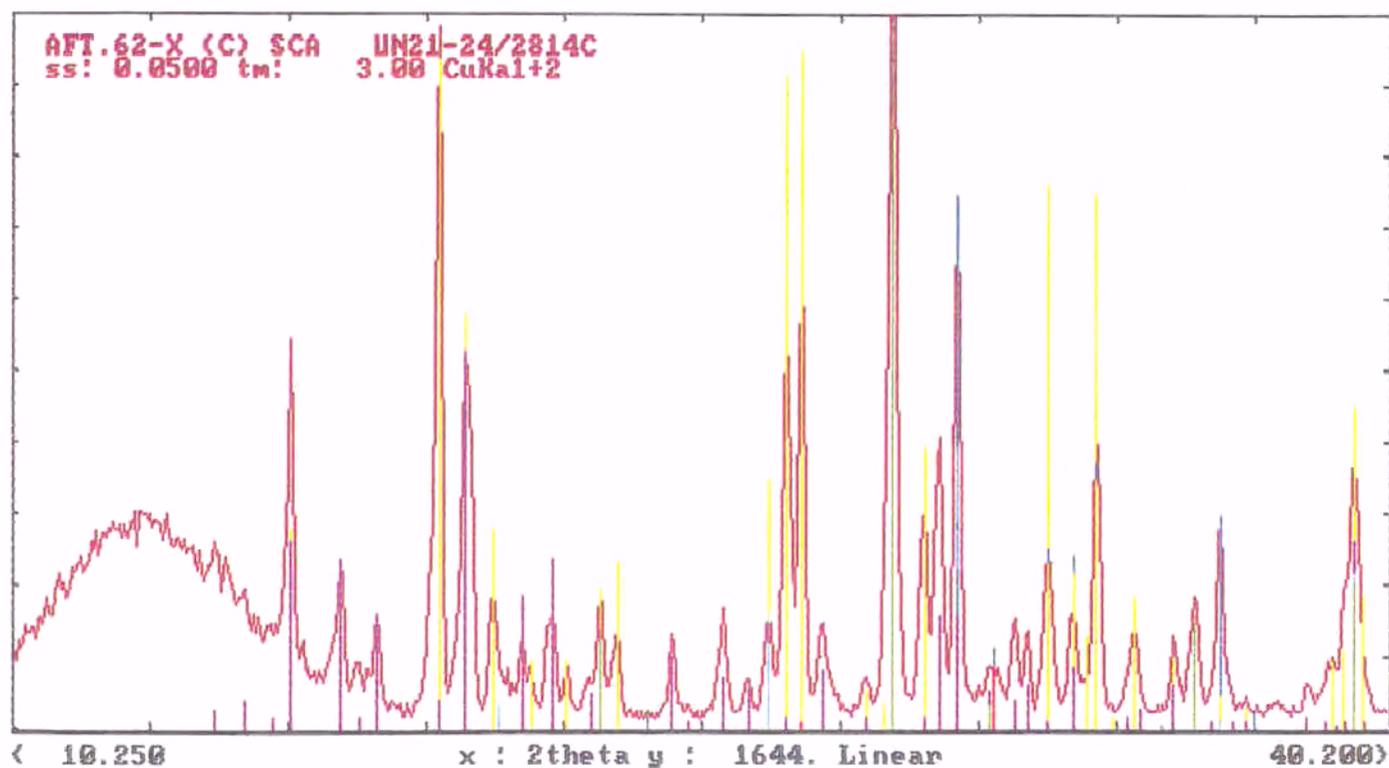


5-0586 * CaCO₃ Calcite syn
 33-1161 * SiO₂ Quartz syn
 6-0046 D CaSO₄·2H₂O Gypsum
 24-0719 * MgSO₄·6H₂O Hexahydrate syn
 19-1215 I Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O Bloedite
 36-0419 * MgSO₄·7H₂O Epsomite syn
 5-0628 * NaCl Halite syn

?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> %

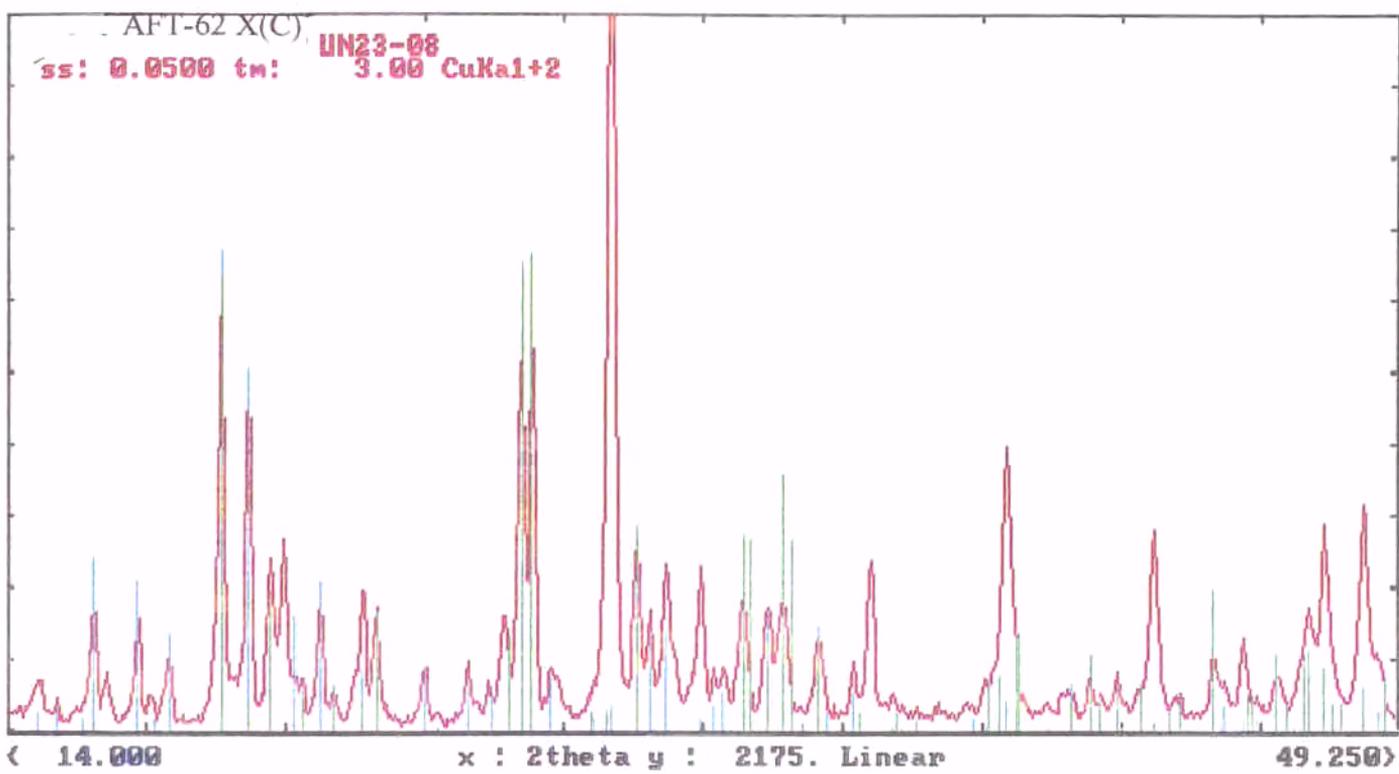


17-0155 I Fe₂(OH)₂(SO₄)₂·7H₂O Hoffmannite
 5-0628 * NaCl Halite syn



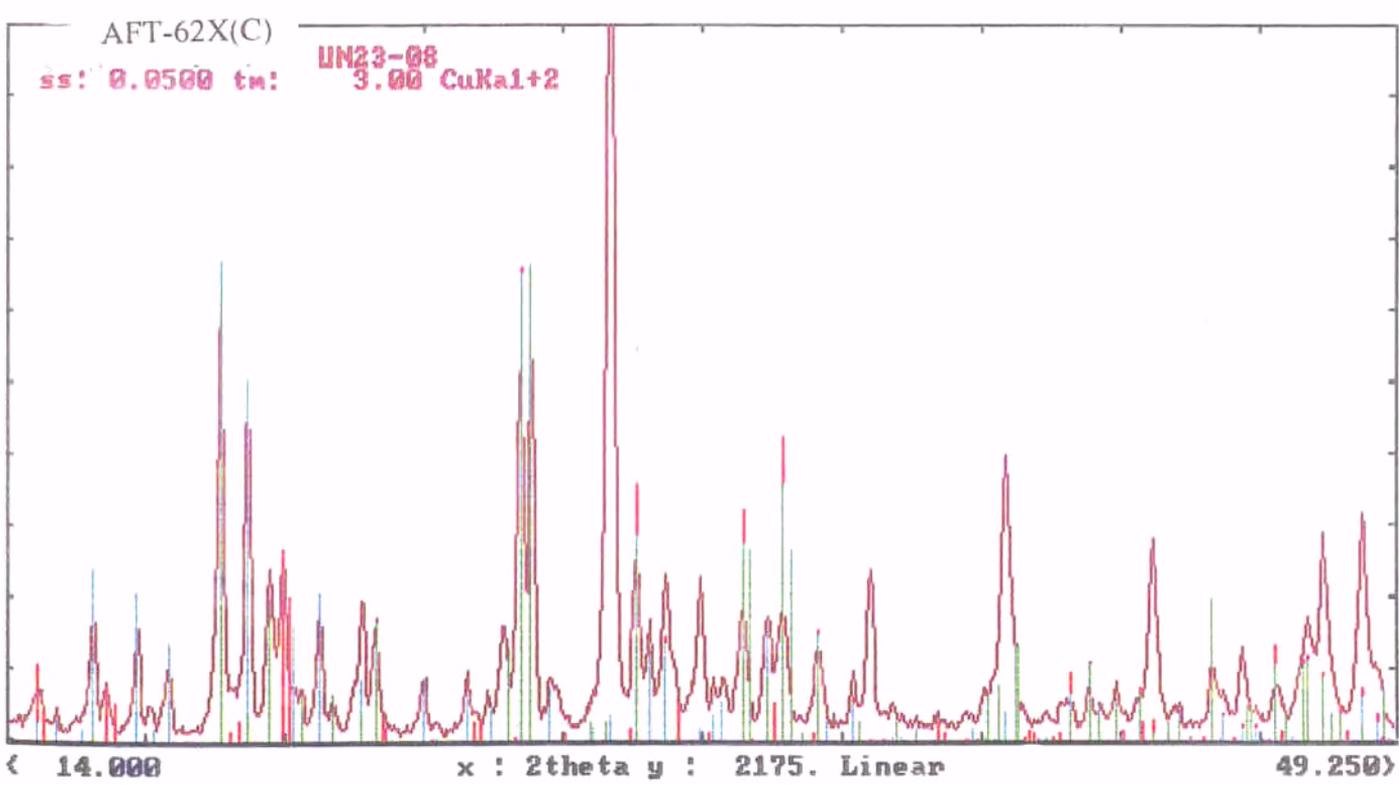
5-0586 * CaCO₃ Calcite syn
 33-1161 * SiO₂ Quartz syn
 5-0628 * NaCl Halite syn
 24-0719 * MgSO₄·6H₂O Hexahydrate syn
 19-1215 | Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O Bloedite
 34-0517 | Ca(Mg_{0.67}Fe_{0.33})(CO₃)₂ Dolomite ferroan
 36-1086 Na₄Ca(OH)₆ Sodium Calcium Hydroxide

?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> M

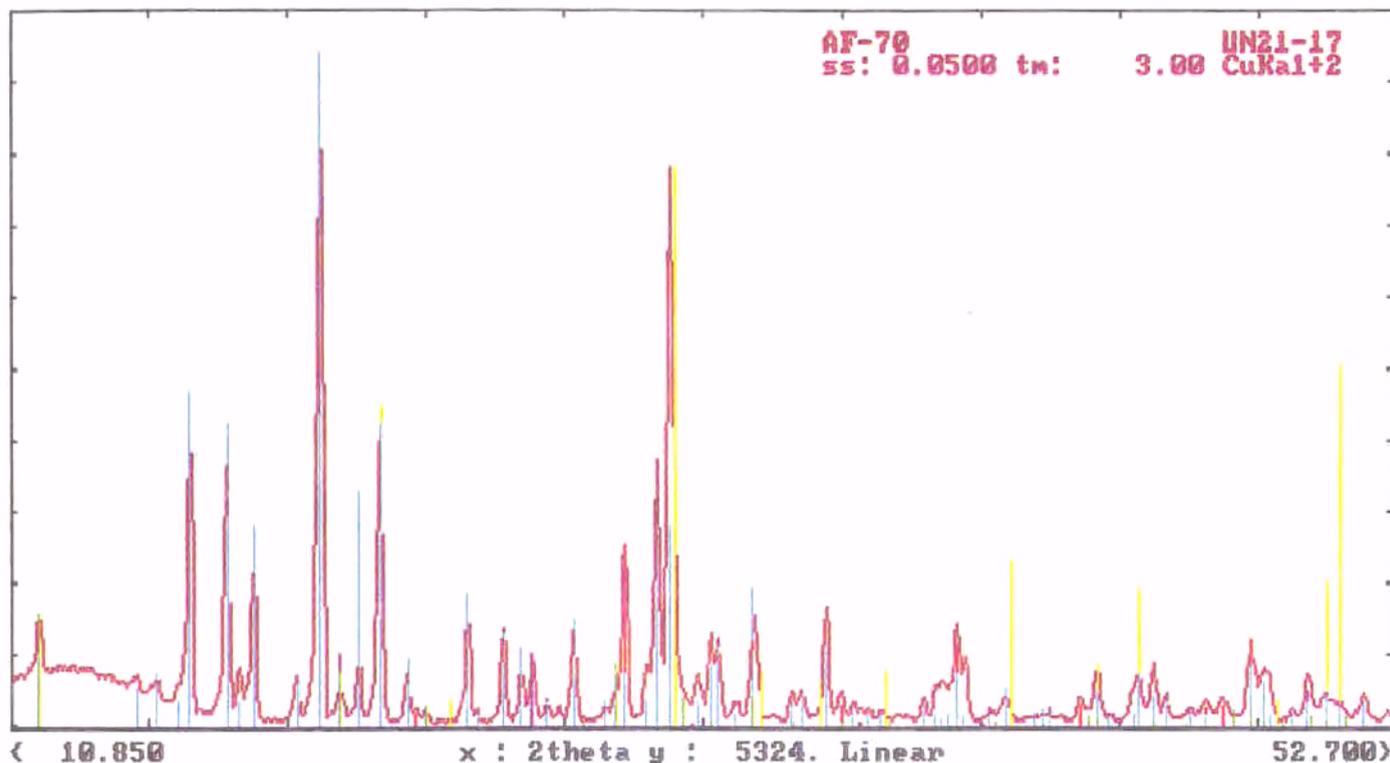


19-1215 | Na2Mg(SO4)2.4H2O Bleedite
24-0719 * MgSO4.6H2O Hexahydrate syn

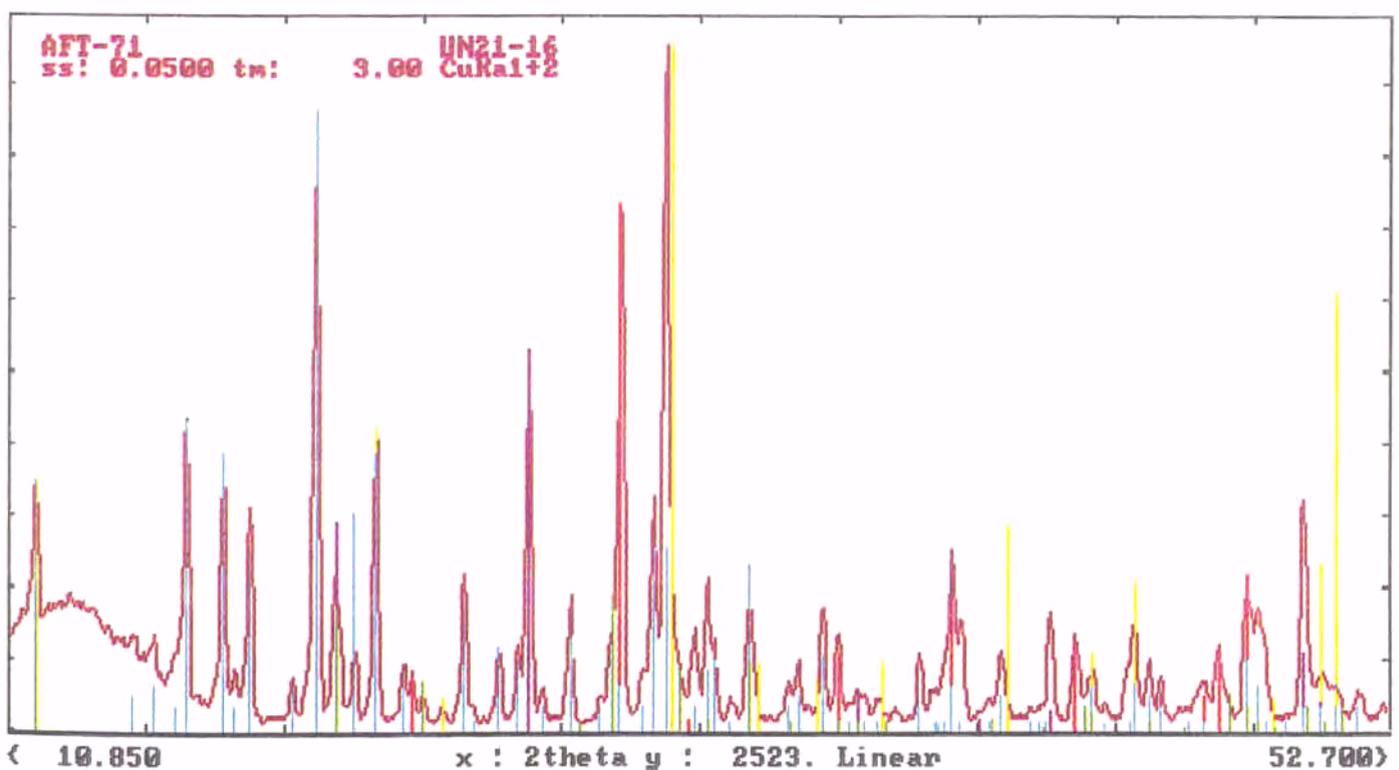
File: UN23-08.RAW



19-1215 | Na2Mg(SO4)2.4H2O Bleedite
24-0719 * MgSO4.6H2O Hexahydrate syn
36-0419 * MgSO4.7H2O Epsomite syn



6-0046 D CaSO₄.2H₂O Gypsum
 24-0719 * MgSO₄.6H₂O Hexahydrite syn
 5-0586 * CaCO₃ Calcite syn
 33-1161 * SiO₂ Quartz syn
 11-0078 D CaMg(CO₃)₂ Dolomite



6-0046 D CaSO₄.2H₂O Gypsum
 24-0719 * MgSO₄.6H₂O Hexahydrite syn
 5-0586 * CaCO₃ Calcite syn
 33-1161 * SiO₂ Quartz syn
 11-0078 D CaMg(CO₃)₂ Dolomite

8 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LAS FORMAS DE ALTERACIÓN ESTUDIADAS EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

8.1 TÉCNICA Y METODOLOGÍA

8.1.1 Introducción

Esta técnica instrumental fue utilizada con los siguientes objetivos:

- Identificar los componentes de las costras, nódulos y eflorescencias observados visualmente durante la realización del mapeo de las formas de alteración.
- Determinar la estructura de las costras de alteración: Capas o dominios minerales, textura y porosidad.
- Estudio de los hábitos cristalinos y localización de los minerales de neoformación.
- Estudiar los componentes y la estructura de las costras biogénicas y las pátinas cromáticas.

Además se utilizó esta técnica para observar los procesos de alteración de las fábricas dolomíticas (lixiviación diferencial y/o dedolomitización), y su frecuente asociación con eflorescencias, principalmente de sulfatos, así como la posible neoformación de carbonatos cristalinos en las costras periféricas de sillar, tema que abordaremos en el capítulo siguiente.

Es muy importante señalar, que la mayoría de los componentes minerales que forman estas costras y eflorescencias, son muy difíciles de identificar con microscopía de polarización, tanto por su tamaño, como por la similitud que presentan bastantes especies de sales solubles, en cuanto a propiedades ópticas y hábito cristalino. Además es muy compleja la elaboración de una lamina delgada con estos componentes, pulverulentos, muy ligeros y solubles.

Por tanto para conseguir tales objetivos se necesita combinar la observación a una escala microscópica muy superior a la resolución óptica, con la capacidad de análisis puntual sobre elementos y cristales cuyo tamaño se sitúa en la mayoría de los casos entorno a pocas micras.

Por estas razones se eligió para la observación la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y para realizar el microanálisis (Saavedra, Martín Patino et al ,1988) la técnica analítica instrumental de la espectrometría de dispersión de energías de rayos x (Sistema Dispersivo de Energías: SDE , aunque creemos que seria más apropiado llamarlo Sistema Discriminativo de Energías como ya han sugerido algunos investigadores).

Este tipo de microscopía, se basa en el barrido continuo de la superficie de la muestra por un haz o un pincel de electrones. Este haz primario interacciona con un volumen determinado de muestra, produciendo fotones y electrones de variada naturaleza física (An-8/1), la captación y procesamiento de estas emisiones permite la obtención de imágenes o la caracterización analítica elemental de volúmenes muy reducido.

La emisión de electrones secundarios procede de una área con escasa profundidad, entorno a los 50 Angstrom, y es recogida por un detector y procesada como señal de video, lo que permite obtener una imagen topográfica de la muestra. Su rango teórico de trabajo va desde las cien micras hasta la milésima de micra, lo que permite observar como hemos indicado componentes y estructuras mucho más allá de la resolución de la microscopía óptica.

La técnica de análisis puntual SDE, también denominada de tipo EDS, se basa en la emisión característica de rayos X, la que se produce al ser bombardeada la muestra con un haz concentrado de electrones, esta emisión es captada por detectores según su nivel de energía, que se refleja en líneas espectrales características para cada tipo de elemento.

De esta forma cada elemento se identifica por una o varias líneas características del tipo K, L o M, que resulta de la interacción del bombardeo electrónico con las capas profundas del átomo.

La observación de éstas líneas espectrales, permite hacer un análisis cualitativo. Si se corrigen las intensidades por efectos de matriz, y utilizando patrones, se puede obtener análisis semicuantitativos o cuantitativos. En nuestro caso, dado que trabajamos con muestras rugosas, no se podían hacer análisis de tipo cuantitativo, así que el uso de esta técnica fue esencialmente para análisis cualitativo.

Por otra parte la técnica tiene problemas de detección para detectar elementos más ligeros que el sodio (o sea para $Z < 11$); teniendo en cuenta nuestros objetivos y el tipo de sales presentes en las muestras, estas características son en general suficiente.

El instrumental utilizado pertenece al "Servei Científic i Tècnic de la Universitat de Barcelona". Se han utilizado para este estudio dos tipos de aparatos de MEB:

- S-120 Cambridge Instrument.
- JEOL-JSM. 840.

El instrumental esta equipado con un software específico ya mencionado en el capítulo 4, el AN10000 -EDS, de la casa Link.

Se han realizado unas 40 sesiones con un total aproximado de 182 horas, durante unos cuatro años.

El tipo de muestras utilizadas son:

- Fragmentos milimétricos de costras (escamas).
- Eflorescencias y polvo superficial.
- Secciones de costras embutidas en resinas.
- Láminas delgadas petrográficas sin cubrir, algunas con pulido metalográfico.

Preparación de muestras:

La fijación de las muestras sobre el portamuestra se hace según tres modalidades:

- Solo con plata coloidal para las escamas
- Con membrana plástica adhesiva sobre portamuestra para eflorescencias
- Fijación con resina epoxídica sobre el portamuestra que posteriormente se impregnan con plata coloidal para facilitar su conductividad. Esta técnica se utiliza para embuticiones en resina y láminas petrográficas.

El recubrimiento de muestras que como en nuestro caso no son conductoras, se realiza con una delgada capa de material conductor, mediante evaporación térmica al vacío.

Se utiliza preferentemente el recubrimiento con Carbono en los casos donde el objetivo principal es el microanálisis, porque su número atómico es menor al sodio, por lo que este elemento de recubrimiento esta fuera de la capacidad de detección, y por tanto no interfiere en los espectros adquiridos, aunque da imágenes de peor calidad, ya que la emisión de secundarios es menor con este tipo de metalización.

En cambio el recubrimiento con oro mejora la conductividad de la muestra y genera más electrones secundarios, lo que produce una mejora substancial en la imagen, y en la obtención de fotografías de calidad, pero sus líneas de emisión L son numerosas y se solapan con las de otros elementos, para resolver esta dificultad en algunos casos se ha realizado unas primeras sesiones de microanálisis con "C", y posteriormente otras sesiones para realización de fotografías con un recubrimiento adicional de "Au" superpuesto al de "C".

8.1.2 Problemática Instrumental

Como nuestro objetivo no era la obtención de datos cuantitativos precisos, si no como hemos indicado, de carácter cualitativo para identificar componentes y estructuras microscópicas de las formas de alteración, no vamos a profundizar en los parámetros físicos e instrumentales que condicionan el microanálisis en el MEB, por otra parte solo recordar que los "software" acoplados al sistema analítico ya incluyen las correcciones del modelo cuantitativo tipo "ZAF" convencional (Philibert 1968) y sus modificaciones actualizadas según los autores del programa utilizado, cuestión en la que no vamos a entrar ya que se aleja de los objetivos marcados, pero si creemos que se deben puntualizar la influencia de los siguientes factores, que son también importantes para la caracterización cualitativa:

- La resolución espacial
- La incidencia del voltaje y el número atómico promedio en la difusión del haz en la muestra
- La problemática del relieve superficial

- La incidencia de los elementos del montaje y metalización

1- La resolución espacial

El área visualizada con el MEB es producto de la emisión de electrones secundarios y el análisis elemental de la emisión de rayos x. El problema reside en que el volumen de muestra que emite estos electrones secundarios es distinto, del que emite los fotones de los rayos x característicos (Goldstein, 1981; Adler, 1972) (An-8/2. F-1), dicho de otra forma el espectro obtenido es representativo de un volumen mayor y más profundo que el que da origen a la imagen de la pantalla. Esto implica que tenemos diferente resolución espacial cuando observamos electrones secundarios que cuando observamos rayos x.

2- La incidencia del voltaje y el número atómico promedio en la difusión del haz de electrones en la muestra

La penetración del haz electrónico en la muestra depende del voltaje aplicado al haz primario, pero también del número atómico promedio (Ducumb y Shields, 1963; Ducumb y Reed, 1968) (An-8/2. F-2)

Estos dos factores conducen a una serie de normas prácticas de uso instrumental:

- A- Utilizar el voltaje idóneo para excitar convenientemente los átomos presentes en la muestra, evitando una excesiva penetración del haz y la formación de una "gota" analítica de gran volumen. Se eligió 15 Kv en general y 12 Kv para analizar las eflorescencias con elementos más ligeros.
- B- Trabajar en el "modo" analítico en SDE, con un aumento superior al de observación, centrando el haz en una área más pequeña que el componente objeto del análisis, o utilizar la modalidad "Spot" que discrimina una área muy pequeña de lo barrido en pantalla, con una resolución de 1 a 2 micras.
- C- Variar la intensidad de corriente de la sonda electrónica según se realice microanálisis o fotografía, especialmente en los casos en que se este trabajando con bajo voltaje, (12 Kv). Esta forma de actuación tiene una explicación, ya que al trabajar con bajo voltaje y en superficies irregulares disminuye el numero de cuentas, y empeora el contraste (relación de pico sobre fondo). Para solucionar este problema sin variar las condiciones del voltaje, hay dos estrategias posibles:
 - a- Aumentar el tiempo de adquisición.
 - b- Variar la intensidad de la corriente de sonda.

La ultima (b) es la más practica ya que agiliza las sesiones de trabajo, asi pues variamos las condiciones de trabajo de la forma siguiente:

- A- Microanálisis: Si Aumentamos la intensidad de corriente de sonda, mejoramos la señal analítica, ya que aumenta el numero de interacciones y por tanto crece la intensidad de rayos

- x. Esto disminuye la resolución de la imagen, ya que aumenta el grosor del pincel electrónico.
- B- Fotografía: Disminuimos la intensidad de corriente de sonda, con lo que disminuye el grosor del pincel, y de esta forma aumentamos la resolución. Esto empeora la señal analítica y el espectro tendrá peor definición.

En la práctica vamos cambiando estas condiciones según sea el objetivo de la sesión de trabajo.

3- La problemática del relieve superficial

Hemos montado la mayoría de las escamas y costras tal y como fueron extraídas, sin seccionarlas o rebajarlas a una sección plana, porque lógicamente esto hubiera comportado la eliminación de sus componentes principales, hemos optado pues por mantener la muestra con su topografía original, tal como aparece en el monumento, contraviniendo las indicaciones recomendadas por Nigel Trewin en "Use of Scanning electron microscope in sedimentology" (1990), que señala que el montaje en "stub" para microanálisis debe realizarse sobre una sección plana.

Esta recomendación tiene su base en los estudios realizados sobre la influencia que tiene el ángulo de inclinación de la muestra, "tilt angle", sobre la difusión del haz y la deformación de la "gota" analítica, (An-8/2. F-3) produciendo un incremento o disminución de la captación de electrones secundarios según la orientación del detector, respecto al plano de incidencia del haz.

En general disminuye la representatividad de los espectros adquiridos, e incide de manera desigual en la calidad de imagen, pero a pesar de estas dificultades se puede realizar un análisis cualitativo bastante representativo, si se tiene en cuenta estos factores.

Por otra parte en secciones embutidas y láminas no cubiertas, el pulido dificulta a veces que se distinga bien los componentes por la falta de relieve, por lo que se ha decidido combinar los diferentes tipos de preparación de muestras, para realizar un estudio completo.

4- La incidencia de los elementos de montaje y metalización

El aluminio del portamuestras "Stub"

En algunos casos aparece la línea K del "Al", que no se corresponde con la composición de la muestra, si no con la del "stub", esto es especialmente posible en rocas muy porosas, o cuando el punto de análisis está cercano al borde de la muestra.

Pero cuando el "Al" pertenece a la mineralogía de la muestra analizada, el número de cuentas es muy superior, y dada la composición mineral de nuestras litologías, son siempre silicatos aluminicos (Feldespatos y/o minerales de arcillas), por lo que suelen estar asociados a picos de "Si".

La plata del montaje

La plata coloidal utilizada en la fijación y preparación de muestras, da problemas similares al "Al" de los "stub", pero dado que es un elemento claramente ajeno a la mineralogía presente tanto en las litologías estudiadas, como en las costras y eflorescencias analizadas, no produce confusión.

El oro de la metalización

Hemos indicado en los apartados anteriores, los problemas que genera esta metalización, pero en los casos en que hay cristales bien conformados y sueltos, como es frecuente en algunas costras o eflorescencias, el "S" es detectable a pesar de este recubrimiento, ya que la cantidad de este elemento es suficiente para ser observado en el espectro. (ver An-8/15.F-1 y An-8/31.F-1).

8.1.3 Metodología de interpretación de los espectros

Aunque este apartado podría ser considerado, al menos en parte, relacionado con la problemática instrumental, se ha de tener en cuenta que incluye decisiones propias del analista, no inherentes a la técnica utilizada. Como este tipo de espectrometría de rayos x solo detecta elementos químicos, debe realizarse una interpretación químico - mineralógica complementaria.

Para realizar este objetivo se deben correlacionar estos análisis elementales con los datos obtenidos con otras técnicas y en otras escalas de observación, incluye pues una determinación de la mineralogía y el quimismo tanto de la roca sustrato como de las costras y eflorescencias, tal y como se ha desarrollado en los apartados anteriores, y una observación en microscopía óptica.

Para interpretar los espectros obtenidos se ha tenido en cuenta la siguiente tabla, que indica la mineralogía detectada en difracción de rayos x y los elementos que pueden aparecer en un espectro adquirido, con el sistema de análisis por SDE acoplado al microscopio electrónico de barrido.

MINERALES DEL SUSTRATO ROCOSO DE LAS FACIES MIOCÉNICAS	
FÓRMULA MINERAL (XRD)	ELEMENTOS (MEB-SDE)
Ca CO ₃	Calcita Ca
Mg, Ca (CO ₃) ₂	Dolomita Mg, Ca
Si O ₂	Cuarzo Si
(Al Si ₃ O ₈) K	Ortosa Al, Si, K
Na x-1 Ca. x Al (Si _{3-x} , Al. x) O ₈ Na, Al, Si, Ca 0 < x < 1	Plagioclasa
Si 4-y Al y O ₁₀] (Al ₂ Fe ₂ Mg ₅) K ₂	Illita Mg, Al, Si, k, Fe
(Si ₄ O ₁₀) Al ₄ (OH) ₈	Caolinita Si, Al
(Mg, Fe, Al) ₆ (OH) ₈ (Si, Al) ₄ O ₁₀	Clorita Mg, Al, Si, Fe
(Si ₈ O ₂₀) (OH) ₂ (OH) ₄ Mg ₃ . 4 H ₂ O	Palygorskita. Mg, Si
Fe O OH	Goethita Fe

MINERALES DE NEOFORMACIÓN DE COSTRAS Y EFLORESCENCIAS	
FÓRMULA MINERAL (XRD)	ELEMENTOS (MEB-SDE)
Ca SO ₄ 2. H ₂ O	Yeso (1, 2, 3) S, Ca
Na Cl	Halita (1, 2, 3) Na, Cl
Mg SO ₄ 6. H ₂ O	Hexaedrita (1, 2) Mg, S
Mg SO ₄ 7. H ₂ O	Epsomita (2) Mg, S
Na ₂ Mg (SO ₄) 24. H ₂ O	Bloedita (2) Na, Mg, S
Na ₄ Ca (OH) ₆	Hidróxido Sódico Cálcico (2) Na, Ca
Fe ₂ (OH) ₂ (SO ₄) 27. H ₂ O	Hohmannita (2) S, Fe
C ₂ Ca O ₄ 2. H ₂ O	Weddellita (3) Ca
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hidroxilapatito (3) P, Ca
Na ₂ SO ₄	Thenardita (3) Na, S
Na ₃ H (CO ₃) ₂ 2H ₂ O	Trona (3) Na
K ₃ Na (SO ₄) ₂	Aftitalita (3) Na, S, K
Na ₂ Ca (SO ₄) ₂	Glauberita (2) * Na, S, Ca

MINERALES PROCEDENTES DE MORTEROS (ÁRIDOS), APORTES EÓLICOS Y PIGMENTOS DE CAPAS DE RECUBRIMIENTO PICTÓRICO	
FÓRMULA MINERAL (XRD)	ELEMENTOS (MEB-SDE)
Na Al Si ₃ O ₈	Albita ordenada (3) Na, Al, Si
(Na, Ca) (Si, Al) ₄ O ₈	Albita Calcica (3) Na, Al, Si, Ca
Fe 1-X. S	Pirrotina (3) S, Fe
Fe O ₄	Magnetita (3) Fe
C	Grafito (3) No Detectable
(Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Clinocloro Ferrico (3) Mg, Al, Si, Fe

Monumento donde ha sido detectado el mineral:

- (1): Muralla Romana de Tarragona.
- (2): Anfiteatro Romano de Tarragona.
- (3): "Arc de Berà".

* minerales que no han sido detectados en difracción de rayos X

TABLA 8.I: Correlación entre la composición mineral y los elementos detectados en MBE-SD

Para realizar lo mejor posible una interpretación de los espectros se ha de tener en cuenta, además los siguientes factores, que inciden en la intensidad o número de cuentas para una línea del espectro, para una misma concentración y condición de excitación.

- El Número Atómico: Cuanto mayor sea Z , mejor será la respuesta del elemento. Así por ejemplo el cobre, tiene mejor respuesta que el cloro. Si el sobrevoltaje está por encima de $2 E_c$ (Energía crítica, véase capítulo 4)
- Tipo de fase hidratada: Cuanto mayor sea la proporción molecular de agua en composición, menor será la intensidad de los elementos del compuesto.

Este efecto se ha observado experimentalmente, incluso aunque no tengan exactamente la misma composición, así por ejemplo en el caso del yeso ($\text{Ca}_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y de la hexaedrita ($\text{Mg SO}_{4,6} \text{H}_2\text{O}$), la línea del azufre aparece en los espectros de una eflorescencia de yeso más intensa que en un espectro de Hexaedrita, lo que ha dificultado la identificación de este último tipo de mineral.

8.1.4 Sustancias no detectables y problemáticas

Dentro de las múltiples tipos de sustancias que pueden ser difícilmente detectables con esta técnica, existen un reducido número de sustancias inorgánicas que han sido identificadas en las muestras de costras y eflorescencias por otras técnicas analíticas, pero que son difícilmente identificables con SDE (nitratos, óxidos, hidróxidos y oxalatos). En estos casos solo la morfología y el hábito cristalino observados pueden permitir en algún caso su identificación. Este criterio se ha aplicado especialmente en el caso de los oxalatos de las costras biogénicas, dado que los resultados de la difracción de rayos x , indicaban a estos minerales como componente principal y mayoritario.

También se ha encontrado alguna dificultad con el sodio, que tiene muy mala respuesta, incluso con los cloruros más frecuentes (halita), esto podía tener dos posibles explicaciones:

El recubrimiento de carbono de la metalización y la materia orgánica depositada por contaminación, producen un fenómeno de absorción sobre las radiaciones emitidas por los átomos de sodio, lo que disminuye sensiblemente su intensidad en el espectro y empeora el límite de detección.

La otra explicación es que no haya cloruros de sodio, si no solamente cloro procedente de los hidrocarburos de la costra negra. En algunas muestras se suman ambos fenómenos.

Merece un especial comentario las costras biogénicas y las esférulas de las cenizas volantes, así como las sustancias sintéticas utilizadas en tratamientos de restauración con consolidantes e hidrofugantes.

En las costras biogénicas se observa estructuras de órganos y tejidos como por ejemplo talos liquénicos, de composición orgánica que suelen dar bajos niveles de cuentas entorno a los 700 cps sin apenas líneas espectrales, excepto en algunos casos en los que el fósforo aparece como elemento asociado.

Las esférulas observadas suelen ser de composición silicatada o sulfatada, solo en raros casos dan los bajos niveles de cuentas y la ausencia de espectro propios de la composición orgánica y que suelen ser esporas. La mayoría de estas microesferulas contienen hierro y titanio lo que indica que tienen su origen en la polución atmosférica.

Los productos de tratamiento de restauración de piedra (consolidantes e hidrofugantes) de naturaleza organosilíceas (silicatos de etilo y polisiloxanos), dan un pico de silicio muy intenso y casi exclusivo, además presenta una morfología en escamas y láminas superficiales muy características, por lo que podemos afirmar que en los monumentos estudiados este tipo de sustancias no ha sido aplicado, al menos de forma generalizada.

Cuestión similar se presenta en los restos de pinturas plásticas, con algún componente silíceo u silicorgánico, dando espectros con una significativa presencia de silicio. En este estudio solo se ha detectado este caso en las costras grises pulverulentas de la muralla romana.

Es mucho más difícil identificar en cambio las sustancias de naturaleza exclusivamente sintética y orgánica, como las resinas y polímeros industriales (resinas acrílicas, epoxídicas, etc.), ya que no son detectables por este tipo de microanálisis, aunque pueda ser observada su morfología en láminas y escamas plásticas intragranulares, por eso es más aconsejable en estos casos la utilización de la fluorescencia de rayos x, mucho más sensible a los elementos minoritarios que indican el tipo de sustancia plástica utilizada, tal y como aconseja la norma RILEM T59 para productos hidrófugos comerciales (A. Martín, 1990), pero que en nuestro caso no se desarrolló, ya que como ya hemos indicado estos monumentos no han sido tratados con productos de este tipo.

Otro problema es discriminar entre minerales tipo filosilicatos (micas y minerales de arcillas) y los feldespatos, ya que ambos son silicatos aluminatos y tienen Si y Al, además muchos de este tipo de minerales también presenta picos K y Ca.

Se ha establecido como orientación analítica a partir de los resultados de las difracciones y del conocimiento petrológico general de este tipo de rocas, que los espectros: Si, Al, "k", suelen ser minerales de arcilla (caolinita principalmente) puesto que el feldespato K (ortosa) es mucho más escaso y los espectros Si, Al, "Ca" como feldespatos plagioclasas relativamente más abundantes.

Este criterio se intenta correlacionar con la forma del grano y su posible hábito cristalino, pero como suelen ser microcristales de la fracción detrítica, lo que se observa muchas veces son formas de fractura no cristalinas difíciles de identificar.

En general para estas interpretaciones ha sido muy valioso la información dada por la difracción de rayos x sobre el residuo no soluble por ataque ácido, ya que se ha identificado el tipo de minerales de la fracción arcillosa.

Un caso especial es la posible presencia de sílice amorfo no detectable por difracción y que en cambio es identificable por SDE en este caso es esta técnica instrumental la que completa y corrige las otras técnicas, aunque cuantitativamente en nuestro caso esta proporción es casi insignificante pues viene de las escasas microesferulas de vidrio posibles cenizas volantes procedentes de la combustión industrial y de vehículos.

8.2 DESCRIPCIÓN Y COMPOSICIÓN DE LAS FORMAS DE ALTERACIÓN

Este apartado es una descripción detallada y de síntesis, en la que se ha tenido en cuenta la descripción "de visu" realizado durante el "mapping" de las formas de alteración, los resultados del análisis mineralógico de costras y eflorescencias por difracción de rayos x y el análisis elemental de tipo puntual que se ha realizado en microscopía electrónica de barrido por el sistema SDE. Así la composición mineral que se cita es el resultado de la correlación de tres técnicas analíticas: El análisis químico de la extracción salina, la difracción de rayos x y la espectrometría de rayos x en microscopía electrónica de barrido, tipo SDE.

8.2.1 Muralla romana de Tarragona

8.2.1.1 Sector Paseo San Antonio

Las costras son escasas ya que la arenización y desagregación interna es tan intensa que no permite la estabilización de esta costras que se desprenden con facilidad, solamente se desarrollan en áreas más resguardadas o sobre los sillares más sobresalientes que proceden probablemente de sustituciones más modernas.

El estudio se centra en cuatro tipos de formas de alteración:

- Costras Gris oscura: Simples y dobles
- Costra gris pulverulenta
- Costras grises con áreas ennegrecidas.
- Nódulos salinos.

1. 1- Costra gris oscura simple

(An-8/3)

Tienen una morfología ondulada y rugosa, paralela a la superficie de la piedra; este relieve se debe a que la costa se ha desarrollado sobre una superficie de erosión anterior, producto de una intensa arenización y alveolización.

Su interés consiste en ser una forma de alteración superpuesta a otra fase de deterioro anterior, lo que indica la intensa dinámica de estos procesos, esta morfología unida a la cristalización

posterior de sales en la interfase costra-piedra favorece su desprendimiento. Las partes desprendidas son como una fina capa similar a una piel que mantiene como un molde la forma de la superficie del sillar, que podríamos considerar como una disyunción en películas o placas muy irregulares y combadas "contour scaling" (Zenhder, 1979; Martín, Alcalde, 1990)

- Composición: El Yeso y la calcita son mayoritarios, hay algo de cloruros. Además se observa la presencia de cuarzo, arcillas y dolomita, como componentes del sustrato interno de la roca, incorporados a la costra.
- Estructura y hábitos cristalinos: La costra presenta dos capas (An-8/3):
 - Capa tipo "A": Costra Superficial: tiene una textura granular y heterométrica, porosa, sin fábrica definida, con un tamaño medio entorno a los 8 o 9 μm , son casi todos cristales de minerales de neoformación o partículas de polvo atmosférico atrapadas en este entramado de cristales (An-8/4. F-2).
Se observan claramente algunos cristales idiomórficos microlenticulares de yeso dispersos entre cristales de calcita.
En algunos casos se observan algunas excrecencias compuesta por agregados de cristales lenticulares de yeso en forma de micro rosas del desierto. (An-8/5. F-1).
Los cristales de halita de hábito cúbico y/o prismático, se sitúan en tres tipos de posiciones:
 - En las paredes de algunos macroporos (An-8/5. F-2).
 - Sobre los cristales de yeso lenticular, especialmente en las microrosas del desierto, suelen ser microcristales idiomórficos (An-8/5. F-1).
 - En el fondo de las ondulaciones de la costra, en estos casos suelen ser agrupaciones irregulares de cristales interpenetrados de caras subredondeadas.
 - Capa tipo "B": Costra Interna (An-8/4. F-1): Presenta también una textura granular pero con notables cambios, en efecto su tamaño de grano es mucho mayor entorno a los 25 μm , los cristales de yeso tiene un hábito cristalino diferente, prismático y lanceolado, subverticales al sustrato rocoso configurando una tendencia al entrelazado que no llega a realizarse y en cuyos huecos se sitúan los otros cristales tanto de neoformación como otros de mayor tamaño como las dolomitas (40-50 μm) pertenecientes al sustrato.

1. 2- Costra doble gris oscura

Se localizan preferentemente en zonas resguardadas y húmedas, donde se combinan los efectos de la exfoliación y la descamación debidas al hinchamiento cíclico con una intensa alteración, con presencia y circulación de sales solubles especialmente de sulfatos (yeso).

En concreto hemos estudiado las costras del sillar No-200 junto al portal de San Antonio en su lado derecho.

Se trata en realidad de dos costras superpuestas entre las cuales queda los restos de una escama de roca, su estructura es la siguiente (An-8/6. F-1 y An-8/6. F-2):

- La externa: grisácea con numerosas partículas englobadas o fijadas por el crecimiento de la costra, de yeso con algo de cloruros, con estructura similar a las capas tipo "A" de las costras negras.

- La interna: Capa compacta blanquecina compuesta exclusivamente por yeso, macroscópicamente es una fina lámina de escasos milímetros, que recuerda las finas vetas de yeso fibroso que rellenan las fisuras de muchos yacimientos naturales.

A nivel microscópico esta textura fibrosa es también similar a la de los yacimientos geológicos pero con cristales micrométricos, se trata de dos hileras paralelas de cristales prismáticos de dirección de crecimiento opuesto, implantados en las paredes de la microfisura de la escama, son pues un típico ejemplo de agregados uniaxiales tipo "Drusa", producto de un crecimiento tipo "Wiskers" (Arnold, 1985), con formación de cristales filamentosos.

La capa intermedia es algo irregular de grosor muy variable y bastante porosa, rellena de cristales de sulfatos fundamentalmente, su composición (calcita, dolomita, silicatos) y textura indica claramente que se trata de los restos de una escama de la roca sustrato que ha quedado emparedada entre los dos tipos de costra.

Las dos costras tienen pues un origen algo diferente, la externa ha sido generada por aportes externos de polvo y sales, mientras que la costra interna es debida a la circulación interna de soluciones salinas especialmente ricas en yeso que se filtran por las microfisuras producidas por la descamación superficial.

2- Costra gris pulverulenta

(An-8/7. F-1)

Macroscópicamente se presentan como una capa pulverulenta de depósitos sólidos poco compactada, muy delgada, que recubre una superficie muy arenizada con fuerte retroceso superficial e intensamente alveolizada, lógicamente esta costra es muy inestable y la propia descamación de la roca la hace saltar, esta situación se localiza preferentemente en las calcisiltitas tipo "Llorito", que también componen la mayoría de los sillares en este lado izquierdo del portal de San Antonio; pero en las otras litologías esta costra pulverulenta también se instala, a veces superponiéndose a otras costras o capas de alteración más incrustantes similares a las ya descritas (An-8/7. F-1).

Microscópicamente su superficie tiene una topografía muy irregular y accidentada con macroporos rellenos de cristales sueltos donde se mezclan fragmentos arenizados de la roca con partículas subredondeadas de origen eólico, entre estos aportes destaca la presencia de microesferulas lisas y compactas que corresponden a vidrios silíceos productos de quemados y cenizas de origen industrial (An-8/9. F-2).

Podemos pues considerar que no se trata de una costra con una textura definida, si no un aglomerado superficial de partículas de polvo más o menos consistente, muy heterométrico.

Este tipo de estructura unido a una presencia significativa y predominante del silicio en los espectros, nos hizo pensar que los procesos de desagregación y lavado son muy activos, y esto produce un lixiviado intenso y superficial de carbonatos que son más solubles que la fracción detrítica y silícica de la roca, pero esta concentración de silicio en superficie, también se razona por los aportes de partículas externas, especialmente de la fragmentación por oxidación de los barrotos de las ventanas de la parte superior del muro, pues están recubiertas de una pintura plástica moderna.

Esta idea se confirmó por la detección de escamas irregulares, que frecuentemente daban escasa cuentas que indicaban la presencia o bien de materia orgánica o bien de polímeros plásticos. En todas ellas predominaba el silicio, acompañado frecuentemente de pequeños picos de hierro y titanio (An-8/7. F-2), que parecían pues confirmar la procedencia de estas partículas grises de una alterada capa de pintura plástica, y de protección, que aún recubre parcialmente algún barrote.

3- Costra gris ennegrecida con líquenes

(An-8/8)

Es muy similar a la costra gris oscura excepto que en la capa más externa presenta la intercalación o superposición de ciertos cuerpos liquénicos (*Lecania sp.*) que el polvo y los restos carbonosos recubren parcialmente, cuando la lluvia cae arrastra parte de este recubrimiento y empiezan aparecer manchas verdes producto de la revitalización del líquen.

En estado de vida latente los apotecios del líquen son como escamas ennegrecidas que a veces sobresalen del resto de la costra, incidiendo así en los cambios cromáticos estacionales.

4- Nódulos Salinos

Estos nódulos aparecen después de unos días de lluvia, especialmente en el otoño o en la primavera y hasta los primeros calores del verano, aunque en determinadas zonas están prácticamente todo el año (An-8/10. F-1).

En general parecen seguir un ciclo muy marcado:

- Humectación de la roca.
- Secado y evaporación rápida, cristalización salina y formación de los nódulos, estos no son siempre superficiales, también se presentan como subeflorescencias entre escamas.
- Lavado y arranque por:
 - Acción mecánica y/o disolvente del agua
 - Ciclos de hinchamiento (Humedad - Sequedad)
 - Dilataciones térmicas, debido a las fuertes oscilaciones de temperatura estacional.
- Formación de una microcavidad externa que da apariencia de un micropicado muy extenso, a nivel microscópico son como cráteres a veces de fondo plano pero otras con un macroporo central de perfil cónico bastante profundo.

Morfología y textura

Los nódulos tienen un contorno semiesférico, apoyados por su base circular en la superficie de la piedra, son de diámetro y forma irregular o variable (An-8/10. F-2).

Su textura es granular y heterométrica, son pues aglomerados irregulares de microcristales, de aspecto caótico, bastante compactos y en general poco porosos.

Se pueden subdividir en dos grandes grupos:

- Macronódulos con un diámetro entorno a las 800 μm . (An-8/11).**
Se trata en realidad de un aglomerado de Cuatro poblaciones de cristales de distinto tamaño:
 - Macrocristales del sustrato rocoso donde se significa notablemente los de dolomita entorno a los 40-50 μm . (An-8/12).
 - Cristales prismáticos y lenticulares de morfología y hábito diverso de 20-30 μm generalmente de yeso.
 - Microcristales lenticulares y subredondeados que rellenan los intersticios intracristalinos de los grupos anteriores, con un tamaño entre los 10-15 μm .
 - Finalmente una población numerosas de diminutos cristales de pocas micras (3-5 μm) que forma la matriz de fondo, pero que puede formar microexcrecencias de los otros cristales o situarse en su superficie corrosionada o alterada.

- Micronódulos con un diámetro medio que puede oscilar entre las 100-150 μm . (An-8/11).**
Son aún más irregulares en su perímetro pseudocircular, están muy encajados, posiblemente situados en alguna discontinuidad de la fábrica de la roca (microfisuras), son menos heterométricos, presentan muy pocos o ningún macrocristal del sustrato y su tamaño de grano medio es inferior a los macronódulos, se pueden distinguir dos subpoblaciones:
 - Prismáticos o lanceolados de unas 20 μm o más, casi todos de yeso (An-8/10. F-1).
 - Subredondeados y lenticulares aveces laminares entorno a las 10 μm de mineralogía más diversa.

En cuanto a composición todos estos nódulos tienen ciertas semejanzas con las costras de yeso, pues es este el mineral predominante y probablemente sea más abundante en los nódulos que en las costras observadas. También es muy frecuente ver cristales de dolomita bastante alterados con la cavidad interna rellena de microcristales de yeso y otros minerales.

8.2.1.2 Muralla Romana. Sector "Baixada del Roser"

Litológicamente el sustrato es diferente de la zona del Paseo de San Antonio, ya que en este sector predominan la facies tipo "Médol" en los sillares y los bloques ciclópeos de la base son unas biomicitas mesozoicas, en conjunto el sustrato de todas costras es muy calcáreo.

Cromáticamente se distinguen como ya hemos indicado en el capítulo 5, tres tipos de costras (An-8/7, F-1 y F-2):

- Costra gris oscura.
- Costra gris azulada.

- Costra negra líquénica

Costra gris oscura

(An-8/13)

La costra gris oscura presenta un gran porcentaje de compuestos procedentes de los inquemados, de la combustión de carburantes, ya que se ha extraído de un pasaje estrecho y muy circulado.

Es una costra de yeso muy desarrollada, que presenta cristales idiomórficos cúbicos de halita en los intersticios en forma de nódulos o aglomerados de perímetro irregular, con alguna cara curvada por disolución. (An-8/17. F-1 y F-2)

En sección transversal se detecta una estructura de dos capas (An-8/14), que tienen una composición muy homogénea de yeso, pero con texturas diferenciadas: la externa, más porosa, tiene una superficie irregular, la interna en cambio es más compacta.

Costra gris azulada

(An-8/13. F-2)

Se trata de una estructura de cuatro capas (An-8/15), producidas por dos ciclos superpuestos. Cada ciclo se inicia con una capa calcárea (Capa B) de estructura laminar, similar a los espeleotemas cársticos pero en este caso de carácter microscópico, producida por la precipitación carbonatada de aguas lixiviadas o de escorrentía de la muralla (efecto memoria). Algunos investigadores (Delgado Rodrigues, 1992) consideran en cambio que estos depósitos tienen un origen biológico.

La segunda lámina (Capa A) es una costra de alteración de yeso, porosa e irregular.

Una observación más detallada de la estructura de la capa de yeso más externa (Capa A), en todos los tipos de costra gris azulada, tanto los de dos como los de cuatro capas, nos indica lo siguiente: (An-8/16).

La capa A tiene una textura granular y se compone de varias poblaciones de cristales de tamaño diferente:

- La población mayoritaria es la que compone una fina matriz de un tamaño medio entorno a las 4 μm , con yeso y calcita de neoformación.
- Una población intermedia de cristales entorno a las 10 μm se sitúa dentro de la matriz anteriormente descrita, se compone mayoritariamente de cristales lenticulares irregulares de yeso y algún cristal de calcita.
- Una población de mayor tamaño pero menos abundante de un tamaño medio entorno a las 20 μm , que son mayoritariamente cristales de yeso lenticulares con excrecencias de calcita, arcillas y cloruros en pequeños cristales.

En esta textura general se insertan agregados cristalino de halita. Su tamaño oscila entre los 40 a 50 μm de longitud y unas 30 μm o menos de anchura, son pues algo alargados y de perímetro muy irregular pues se adaptan a la forma de una fisura o hueco de la costra. Estos cristales de halita son de hábito cúbico, con diverso de tamaño, en general inferior o igual a las 20 μm .

Muchos de estos cristales heterométricos crecidos en competencia de espacio presentan caras redondeadas o redisueltas.

También se observan cristales laminares de arcillas unidos a los depósitos de polvo, englobados en la textura granuda de cristales de yeso.

En las partes más salientes de este tipo de costra se observa unas pequeñas excrecencias columnares constituidas por microrosas de yeso (An-8/16).

Se ha detectado la presencia también de microesferulas de origen contaminante muy pequeñas entorno a las 5 μm , síliceas, lisas y compactas similares a las encontradas en otras áreas que sufren los efectos del intenso tráfico ("Arc de Berà").

La costra negra líquénica es muy similar a las observadas en el Paseo Torroja, que describiremos en el apartado 8. 3.

8.2.2 "Arc de Berà"

Todas esta formas de alteración tienen un sustrato rocoso común, que son los sillares del monumento. Tanto los de origen miocénico que son la gran mayoría, como los mesozoicos que proceden de otras canteras de la base de los hastiales son rocas calcáreas muy puras constituidas casi exclusivamente por calcita (véase capítulo 7).

Abundan en las partes bajas del edificio histórico costras negras, generadas por el intenso tráfico que le rodea.

En determinadas áreas la alveolización es muy intensa y asociada a gran cantidad de eflorescencias, que tienen una aparición cíclica o estacional durante el año. También son frecuentes depósitos de polvo y formas arenización.

8.2.2.1 Mineralogía de las eflorescencias

El yeso y la halita son los minerales dominantes, pero en este monumento la cantidad de halita es mucho mayor que en los otros edificios históricos estudiados, su distribución es muy irregular y depende de los siguientes factores:

- La orientación del paramento especialmente cara a mar o a los vientos marinos predominantes (SSE), ya que la aportación por aerosoles marinos es evidente
- La ciclicidad estacional muy marcada y que se manifiesta en la formación de abundantes eflorescencias en primavera o principios del verano, por la fuerte evaporación.
La influencia de estos parámetros climáticos se explica porque la halita esta muy asociada a la aparición de aglomerados eflorescentes, en cambio su presencia en las costras es muy minoritaria y superficial.

Estos aglomerados cristalinos son especialmente abundantes en las juntas de los sillares y en el fondo de los alvéolos.

- La altura, ya que en las zonas altas estas eflorescencias son escasas.
- La acumulación en zonas de sombra y resguardadas, poco lavadas, este factor es común a todas las sales solubles.

Además de estos factores ambientales un factor muy importante ha sido la utilización de morteros en reparación de juntas, que llevan sales en su composición, por errores en su elaboración, como es el posible uso de arenas de playa o contaminadas de cloruros o el uso más reciente de morteros de cemento rápido, que liberan álcalis y sales agresivas (tabla 7.V, y apartado 7. 4. 2)

Se observan en el análisis de las eflorescencias tres tipos de espectros por SDE:

- En algunos espectros la intensidad del Na es mayor que la del "Cl" ("Na">"Cl").
- Igual que el caso anterior pero sin la línea del "Cl" ("Na" sin "Cl").
- La presencia de "K" sin estar asociado a un pico significativo de "Si" (Sin silicatos).

Los dos primeros tipos de espectros son muy significativos pues el Na tiene muy mala respuesta, ya que en todos los cristales de halita el $Na < Cl$, por tanto esta inversión en la relación de intensidades indica pues la presencia de otros compuestos de sodio.

Estos espectros por SDE pueden subdividirse a su vez en dos casos diferentes:

- Espectros donde además de "Na" la línea del "S" es importante.
En estos casos la thenardita parece el mineral más probable pues ha sido detectado por difracción de rayos x en las eflorescencias salinas. (AB. M4, ver capítulo 7).
- Espectros donde no hay una línea significativa de "S".
Este problema es más complejo, ya que nos indica la presencia de minerales minoritarios pero muy significativos de los procesos de deterioro, en este caso los minerales más probables serían teóricamente Nitratos, Carbonatos, Hidróxidos de sodio.

Como en numerosas juntas se ha detectado diferentes tipos de morteros correspondientes a diversas intervenciones históricas y a veces muy recientes con cemento rápido, se ha pensado en estos morteros y sus fases cristalinas de alteración como origen de estas mineralogías.

Esta hipótesis se ve reforzada porque se ha detectado por difracción la presencia de "trona", carbonato de sodio hidratado, que se ha citado en numerosos artículos como un producto de la alteración de morteros, especialmente si son de cemento portland, debido a la interacción química con cloruros, (Charola, Lewin 1979). Finalmente esta fase mineral ha sido observada en MEB, entre las eflorescencias de halita (An-8/20. f-2), con aspecto geliforme irregular y con espectros con "Na" sin "Cl".

- La presencia de "K" asociada a presencia de pico de "S" y "Cl".
Estos espectros parecen indicar la presencia de un sulfato de potasio como la "aftitalita", detectada por difracción. Además la bibliografía consultada (Charola y Lewin, 1979; Sanchez Navas, 1992) indica su asociación frecuente con el mineral "trona", y que corresponde a una paragénesis salina que se forma frecuentemente cuando, un mortero hidráulico es atacado por disoluciones cargadas de halita y otras sales.

No se descarta la presencia de otros cloruros de potasio pero no tenemos evidencias, ya que no se ha detectado por difracción, muy probablemente porque si existe esta por debajo del límite de detección de esta técnica instrumental.

Además de estos minerales relacionados directamente con los procesos de deterioro ambiental y la presencia de sales solubles, aparecen en los análisis por difracción de las eflorescencias salinas un conjunto de minerales exógenos o ajenos al menos a la mineralogía del sustrato rocoso de los sillares (feldespato, albita, pirrotina, clinocloro, óxidos de hierro y grafito), cuya procedencia puede ser la siguiente:

- Áridos de los morteros de cal aérea.
- Aportes eólicos.
- Pigmentos utilizados en antiguas capas de pintura o tratamiento.

Es evidente que los óxidos de hierro pueden tener este último origen y en cambio los feldespatos y la pirrotina pueden proceder de los áridos de los morteros y en menor medida de aportes eólicos.

8.2.2.2 Estructuras de las costras

Las costras observadas parecen presentar dos capas:

- A. - La superficial: es una capa de cristales laminares y prismáticos alargados subparalelos a la superficie, constituidos por yeso y calcita fundamentalmente de neoformación, con algún que otro cristal o aglomerado intersticial de halita.
Esta capa incluye además partículas y escamas de origen eólico, un ejemplo claro de esta influencia es la observación de alguna microesférula porosa de unas 23 micras (An-8/19, F-1) correspondiente a las denominadas, cenosferas del tipo carbonáceo con una fuerte presencia de "S", también contiene "Ca", "Al" y "Si".
Aunque es imposible determinar su mineralogía, por el tamaño de la partícula y su escasa cristalinidad, la similitud morfológica y analítica con otras partículas similares descritas (Pat. Ausset, F. Bannery, R. Lefevre, 1992) la presencia de diversos tipos de óxidos e hidróxidos parece muy probable.
Además como hemos señalado aparecen entre estos minerales exógenos o alóctonos partículas fundamentalmente silíceas procedentes de morteros.

- B- La capa interna tiene una estructura granular bastante heterométrica, sin orientación preferente de la fábrica.

8.2.2.3 Hábitos y agregados cristalinos

- El yeso: se presenta en general como cristales lenticulares de perímetro irregular, con una gran diversidad de tamaños. Tanto en costras como en eflorescencias este tipo de hábito constituye la inmensa mayoría de la costras de yeso, y le da un aspecto granular. (An-8/20, F-1).
También se encuentran cristales prismáticos alargados y de mayor tamaño que se sitúan en los intersticios y poros de la costra, indicando claramente la existencia de varias fases o generaciones de cristales.
- La Halita: el mineral que se detecta en las eflorescencias, es idiomórfico, cúbico y bastante heterométrico, con alguna cara redondeada. (An-8/18, F-1).
En las costras la halita se presenta de tres formas diferentes:
 - Aglomerados irregulares situados en los espacios intracristalinos o en las microfisuras de las texturas superficiales, muy semejantes a los descritos en la "Baixada del Roser" (An-8/19, F-2).
 - Cristales de forma rectangular y tableado. Incluyen numerosos cristales micrométricos de yeso y calcita, su aspecto por tanto es bastante similar a una textura "poiquilítica" frecuente en rocas metamórficas (An-8/18, F-2).
Como en otros procesos similares de cristalización geológica, este mineral es producto de un crecimiento relativamente lento y con gran aporte de materia y espacio para crecer, pues lo hace dentro de una textura porosa, englobando los otros cristales más pequeños de la trama primaria de la costra de yeso y calcita.
 - Finalmente se observa láminas finas, a veces de contorno irregular que son restos de una removilización superficial, que en parte ha disuelto el cristal original. Estos cristales lógicamente se presentan en la capas más superficiales de las costras.

8.2.3 Anfiteatro

El estudio se ha centrado en los paramentos realizados con sillares tipo "opus quadratum", tal como ya hicimos en la Muralla Romana. Nuestro objetivo inicial era estudiar la composición y estructura de las costras y eflorescencias independientemente de la litología sobre la que se desarrollaran, pero en la práctica la mayor alterabilidad de la calcisilitas ha producido que la mayoría de los casos estudiados, corresponda a este tipo de facies.

También se ha analizado las formas de alteración de los sillares medievales, que se utilizaron en la construcción de la iglesia románica, situada en el foso, aunque el material es refracturación de los sillares del propio anfiteatro, la técnica constructiva y su uso ha sido muy distinto, en este sentido es muy importante señalar que sus paredes internas estuvieron revocadas con mortero, hasta hace poco tiempo.

Se ha escogido por tanto tres sectores significativos por su orientación, técnica constructiva y materiales empleados.

Sector A

Sillares tipo "opus quadratum" de los contrafuertes exteriores y de las arcadas del acceso meridional a la "Cavea", denominado en la memoria de excavaciones del TEDA, Sector "ACA".

Sector B

Sillares de los muros internos y de las columnas adosadas de la nave central de la iglesia románica "Ntra. Sra. del Miracle".

- Lados W y SW de los sectores II y III de dicha nave.
- Columnas adosadas de la denominada absidiola del brazo SE de la cruz.

Sector C

Sillares tipo "opus quadratum" de los contrafuertes exteriores de la puerta principal de acceso occidental al foso.

8.2.3.1 Costras salinas

Sector A

Los sillares tiene una litología variada correspondiente a los dos tipos de facies miocénicas estudiadas.

En general están muy arenizadas y con gran pérdida de volumen, pero se pueden distinguir tres tipos (An-8/21):

- Tipo A- intensamente alveolizadas, que no presentan una costra superficial, pero con criptoeflorescencias (An-8/22. F-1 y F-2).
- Tipo B- arenizadas con costras grises (An-8/22. F-1 y F-2).
- Tipo C- costras negras sulfatadas con hollín (An-8/26. F-1 y F-2).

Mineralogía

Los sulfatos aparecen como el componente principal tanto en los análisis químicos (ver capítulo 7) como por difracción de rayos x; estos resultados se ven confirmados por la observación y los microanálisis realizados por espectrometría de rayos x en MEB con SDE.

Pero esta técnica de análisis puntual revelan la posible presencia de otros tipos de sulfatos y minerales además del yeso. En efecto, en estas costras se detecta los siguientes casos:

- Espectros con: Na, S, Ca. El "S" es la línea más intensa
- Espectros con: Na, S, Ca. El "Na" es la línea más intensa

El primero es claro indicio, de que además del yeso, hay posiblemente sulfatos de sodio o de sodio y calcio (glauberita ?), pero en una proporción tan minoritaria que no ha sido detectada por difracción de rayos x..

El segundo tipo de espectro es más difícil de interpretar, pero ante la ausencia de la línea del "Cl", hemos de pensar en la presencia de otra sal de sodio, en un caso similar al "Arc de Berà" pero con composición mineral diferente. En efecto se trata de hidróxido de sodio, detectado por difracción y relacionados con restos de morteros y revocos.

Estructura y hábitos cristalinos

- Superficies tipo A: Superficies alveolizadas con criptoeflorescencias.
Las capas superficiales presentan una gran cantidad de macroporos, a veces bastante profundos, su diámetro oscila entre 70-140 μm , pero pueden alcanzar las 200 μm .
Estos poros según se observa en las secciones transversales, previa embutición en resina, están llenas de criptoeflorescencias capilares, con una disposición radial irregular, estas eflorescencias mullidas producto del crecimiento tipo "Wiskers" (Arnold, 1985) tapizan las paredes de los poros, y están compuestas por sulfatos, pero como hemos indicado, con una significativa presencia de sales de sodio (An-8/23).
- Costras tipo B: Superficies arenizadas con costras grises.
Son capas de alteración, con un grosor irregular que oscila entre las 200 y las 300 μm , es algo discontinua y recubre como ya se ha descrito en la muralla romana una superficie ya erosionada. (An-8/24) Son texturas granulares y microporosas (5-6 μm de diámetro de poro), lo que contrasta con la superficie alveolizada anteriormente descrita, de carácter macroporoso (An-8/25. F-1).
Estas costras están compuestas mayoritariamente por carbonatos, probablemente en su mayoría de neoformación, entre esta trama microcristalina se detectan pequeños cristales prismáticos tabulares e idiomórficos de yeso, con un tamaño entorno a las 4 μm . Se sitúan de forma dispersa, generalmente rellenando algún poro (An-8/25. F-2).
- Costras tipo C: Costras negras sulfatadas con hollín.
Se localizan en las dovelas de las arcadas del acceso meridional a la "Cavea".
Son costras compactas y duras con una capa de hollín superficial, la capa interna esta constituida por una trama microgranular de yeso con silicatos (arcillas y cuarzo), también hay cloruros, pero siempre localizados en las fisuras superficiales, o como subeflorescencias en los intersticios porosos. La presencia de fósforo es de origen orgánico relacionado con la presencia de líquenes y algas.
En corte transversal (An-8/27), se observa el predominio de los sulfatos de calcio (yeso) en la

composición. La textura esta constituida por cristales lenticulares de yeso de diverso tamaño y orientación, con áreas bastante porosas.

Sector B

Costras marrones con eflorescencias.

Solo se distinguen en este sector este tipo de costras, que se desarrolla exclusivamente sobre los sillares constituidos por las facies calcisilita, procedentes de las canteras de "Les Coves del Llorito". Se localiza preferentemente, en las zonas húmedas y cercanas al nivel del suelo.

Tiene un contorno sinuoso y festoneado con estrechas bandas de eflorescencias, blancas y amarillentas,, en concreto se pueden diferenciar tres zonas casi concéntricas: (An-8/28. F-1 y F-2).

- a- Área marrón: Constituye la parte principal y más extensa de la costra y compone el núcleo central.
- b- Áreas blancas: constituida por eflorescencias superficiales, se localiza en los bordes festoneados del área marrón y de forma más dispersa en la zona central encima de la costra marrón.
- c- Área amarilla: compuesta por eflorescencias grumosas amarillas, se sitúa en la periferia más externa de la costra bordeando la banda blanca de eflorescencias.

Mineralogía

Las áreas marrones tiene una naturaleza muy compleja, con predominio de los carbonatos, y con un porcentaje importante de carbonatos de pequeño tamaño de grano ,de forma subeuhédrica posiblemente de neoformación. Además hay un importante porcentaje de sulfatos, mayoritariamente de magnesio (hexaedrita) o de magnesio y sodio (bloedita) con algo de yeso, los cloruros son en cambio escasos.

La áreas blancas están constituidas por eflorescencias de sulfatos magnésicos y sódico - cálcicos, principalmente hexaedrita, con yeso y algo de bloedita y posiblemente también de glauberita.

Las áreas amarillas tienen una composición diferente a las anteriores, con un mayor porcentaje de carbonatos, pero sobre todo con la presencia importante de sulfatos de hierro, en concreto hohmanita, detectada por difracción de rayos x (ver apartado 8. 1. 3), que se refleja en una mayor intensidad de las líneas espectrales del hierro en SDE, cuando se analiza algunos cristales de esta zona. Este mineral es posiblemente la causa de esta coloración amarilla.

Además se detectan espectros tipo "Na, S, Ca", con una línea muy intensa del sodio, que este caso pueden ser debidos a la combinación de yeso con hidróxidos de calcio y sodio, detectados en difracción de rayos x, como en el sector A del Anfiteatro, procedentes de la alteración de restos de morteros y revocos.

Estructura y hábitos cristalinos

La costra marrón tiene un aspecto superficial botrioidal y esferulítico, que coincide con las descripciones de costras con sales magnésicas realizadas por otros investigadores (Arnold, Kueng, 1985). Es de escasos milímetros de grosor; presenta una textura finamente granuda, constituidas

por calcita y quizás algo de dolomita autígena con cristales lenticulares de yeso y otros sulfatos. El tamaño de grano que oscila entre lo 5 y los 21 μm , aunque algunos macrocristales idiomórficos de yeso pueden alcanzar algo más de 60 μm , incluso llegar a 200 μm (An-8/29. F-1 y F-2).

La mayoría de los componentes minerales tienen una disposición no paralela a la superficie de la piedra, pero con ángulos de contacto muy variables sin una orientación preferente, puede pues considerarse una típica costra salina, endurecida, compacta y microporosa.

Además sobre esta textura primaria o de base se implantan eflorescencias estacionales o secundarias de cristales aciculares, fundamentalmente de sulfatos de Ca, Mg, y Na, aunque es posible otros tipos minoritarios de sales de sodio, como ya hemos indicado.

Sector C

Las formas de alteración observadas son muy similares a las ya descritas, en otras áreas de la Muralla y el Anfiteatro Romano. La parte superior de los sillares de los contrafuertes que retienen agua de lluvia y las zonas de umbría, presentan un recubrimiento liquénico de color gris muy similar al observado en la Muralla Romana, con predominio de la *Lecania sp.*, *Verrucaria sp.* y con algo de *Dirina masseliensis* (ver apartado 8. 3).

También se observa los tipos de costras ya descritas en el sector A del Anfiteatro.

8.2.3.2 Eflorescencias

Estas formaciones superficiales tienen una distribución desigual, siendo más abundantes en determinadas litologías, especialmente en las calcisiltitas tipo Llorito, en áreas húmedas, y en zonas en contacto con morteros alterados que aportan sales por lixiviación. Su mineralogía es por tanto muy variada y compleja con numerosas especies minerales, algunas de ellas muy minoritarias y por tanto no detectadas en difracción, lo que complica la interpretación de los espectros.

Sector A y B

YESO

El yeso es el mineral que presenta una mayor variedad de hábitos y formas:

- Macrocristales idiomórficos de más de 40 μm , y que pueden alcanzar hasta unas 200 μm , acabados con caras piramidales (An-8/32).
- Lenticulares, muy heterométricos, con tamaños que oscilan entre las 15 y las 40 μm aproximadamente, constituyen la mayor parte de la textura granuda de la costra salina, junto con los otros carbonatos (An-8/29. F-2).
- Eflorescencias capilares (tipo "bristly"), en ocasiones como excrecencias de aspecto coraloide (Arnold, Kueng, 1985) implantados sobre otros cristales de la costra (An-8/28. F-1), de tamaño variable entre 10 y 20 μm .

También se observa eflorescencias mullidas (tipo "Fluffy") que suelen tener una disposición radial irregular (An-8/33).

BLOEDITA

La bloedita presenta siempre en este tipo de costras salinas, cristales bien conformados y poliédricos, pero con diferentes formas y modos de agrupación cristalina:

- Prismático corto, con escaso desarrollo de las caras de aspecto piramidal, pero que cristalográficamente son prismas de diversos ordenes, pues en el sistema monoclinico no hay caras piramidales, bastante isométricos, con un tamaño que puede oscilar entre las 7 y las 20 μm , interpenetrados con otros cristales de sales (halita y yeso principalmente), algunas caras parecen algo curvadas por disolución, constituyen parte de la textura granuda superficial de la costra, sobre la que se implanta las otras tipos de eflorescencias aciculares o mullidas (An-8/32).
- Prismáticos largos, pero también con caras prismáticas de aspecto piramidal, son de mayor tamaño de 20 a 40 μm aproximadamente, con un claro desarrollo de las caras prismáticas, presentan dos tipos de agregados cristalinos:
 - Agrupaciones subparalelas tipo drusa, implantados, de base ancha e independientes entre sí (An-8/31. F-1)
 - Agrupaciones columnares, esta compuesta por cristales prismáticos alargados subparalelos y sobrepuestos unos sobre otros, dando un aspecto general de cristales encadenados (An-8/31. F-2 y An-8/33).

HEXAEDRITA

En cambio las hexaedritas presentan menos variedad, ya que casi todos los cristales observados son prismáticos, acabados muchas veces en prisma, con un tamaño muy variable entre 15 y 50 μm de longitud y estrechos, de carácter acicular, más raramente se observan otro tipo de hábito más isométrico y prismático similar al ya descrito para la bloedita. Los cristales prismáticos constituyen agregados radiales, la mayoría irregulares pero, a veces, formando haces subparalelos. (An-8/30. F-1 y F-2).

GLAUBERITA

Se detecta en los sectores A y B del anfiteatro espectros con "Na", "S" y "Ca", donde el "S" es la línea más intensa. En las eflorescencias del sector B se observa a escala microscópica unos agregados radiales (An-8/33) con este tipo de espectros.

Consideramos que se trata de "glauberita" muy probablemente, por el hábito prismático tabular y la presencia de las formas S (110) y C (001), del sistema monoclinico (Dana 1949) sin caras piramidales, (An-8/33). Esta morfología cristalina le diferencia de la bloedita que suele presentar prismas cortos y con pinacoides bien desarrollados, y también de la thenardita con hábito dipiramidal.

Por otra parte aunque las formas y hábitos cristalinos de la glauberita se parece a la hexaedrita, se diferencian claramente por su composición y por tanto sus espectros son diferentes (ver tabla 8.1).

Sector C

Los sillares de este sector, especialmente los compuestos por la calcisilita tipo Llorito, presentan una intensa descostración (An-8/34. F-1), asociada a una abundante población de nódulos salinos (An-8/34. F-2). Estas agrupaciones cristalinas son muy similares a las observadas en la muralla, la observación en microscopio electrónico de barrido y el microanálisis confirman también la similitud de composición, con predominio del yeso (An-8/35. F-1 y F-2). La textura microgranular, con cristales lenticulares y prismáticos bipiramidales, es parecida a la descrita en el apartado 8. 2. 1. 1.

Es interesante hacer resaltar la existencia en estos nódulos de yeso de dolomitas zonadas alteradas (An-8/36. F-1 y F-2), proceso también observado en la Muralla (An-8/12), que se han generado por dedolomitización-disolución diferencial.

8.3 COSTRAS BIOGÉNICAS Y PÁTINAS CROMÁTICAS TIPO "SCIALBATURA"

Existen en el área monumental romana de Tarragona una serie de pátinas y costras, de cromatismo variado, que en muchos casos puede asociarse, sin dificultad y fundamentalmente al desarrollo de líquenes. Pero además existen otras pátinas cromáticas de origen más discutible. Estas capas superficiales, de color anaranjado a beige claro, recubren de forma "parcheada" algunas áreas de los monumentos: ("Arc de Berà" y Torre de los Escipiones). Su aspecto y composición se parecen al tipo "Scialbatura", descrito en numerosos monumentos italianos, especialmente construidos en época romana, tal como la columna de Marco Aurelio de Roma, estudiada por D. Camufffo (1985), o el Arco de Tito de Roma estudiado por L. Lazzarini, O. Salvadori (1989). El origen de estas pátinas ha sido objeto de una amplia polémica que procuraremos centrar en la discusión de los resultados de esta investigación.

Las costras liquénicas y pátinas cromáticas estudiadas, han sido las siguientes:

"Arc de Berà"

- Costras blanco-grisáceas
- Pátina cromática anaranjada

Muralla Romana de Tarragona (Paseo Torroja)

- Costras negras liquénicas
- Costras grises liquénicas

Las costras de la muralla romana presentan claramente estructuras y elementos característicos de líquenes, tanto en observación óptica sencilla como en microscopía electrónica de barrido (MEB).

En cambio en el "Arc de Berà" se observan, cromáticamente, tres tipos de costras (negra, verde-amarillenta y blanco-grisácea), con estructuras líquénicas vivas o con restos calcificados, y además la pátina cromática de color anaranjado.

8.3.1 Taxonomía

La observación de muestras, tomadas de las costras líquénicas desarrolladas en la cara norte del "Arc de Berà", han permitido la identificación de, los grupos siguientes.

La costra gris corresponde al líquen de la especie *Dirina massiliensis*, líquen crustáceo endolítico de apotecios hundidos que coloniza rocas. Junto a este encontramos, otros tipos de especies que forman pequeños grupos acompañando y formando una pequeña colonia, se trata de los también líquenes crustáceos *Lecania sp.*, *Caloplaca sp.*, y *Xantoria parietina*. (An-8/37. F-1 y F-2, An-8/38. F-1 y F-2).

Se ha de señalar respecto a lo morfológico que según la situación en el monumento, estos grupos de líquenes desarrollan costras más o menos incrustadas y gruesas, como sucede de forma natural sobre las rocas según el microclima de la zona.

En cuanto a las muestras tomadas en la Muralla Romana de Tarragona, se ha observado que la costra gris clara esta asociada a la presencia de *Verrucaria sp.* con *Dirina massiliensis*, pero esta última que es igual a la encontrada en el "Arc de Berà" está mucho menos desarrollada en la muralla, en cambio las costra gris oscura o casi negra se debe a la presencia del género *Lecania sp.* y *Peltula Euploca*.

8.3.2 Descripción

Muralla Romana (Paseo Torroja)

A- Costra Líquénica Negra

- Taxonomía: Predominio de la *Lecania sp* y *Peltula euploca* acompañada de algas (An-8/39. F-1 y F-2).
- Observación óptica de detalle (lupa binocular):

Su superficie está cuarteada, dando fragmentos de perímetro irregular que encajan entre sí como las piezas de un puzzle, constituidas por los apotecios del líquen (Capa A).

Cada fragmento de la costra líquénica es como una meseta, que sobresale sobre un sustrato, y está separado de los demás por hendiduras en las que encajan fragmentos de cuarzo detrítico o cristales romboédricos (de neoformación) de carbonatos.

En estas micromesetas constituidas en gran parte por los apotecios del talo líquénico, de color grisáceo, hay pequeñas partículas de color negro, que constituyen posiblemente cuerpos fructíferos.

Tanto en perfil como frontalmente, se observan pequeños montículos blanquecinos, compuestos por un aglomerado de microcristales de carbonatos de neoformación, correspondientes a la capa interna de la costra (Capa B) y desprovistos del recubrimiento grisáceo del talo líquénico. Son, pues, elementos del sustrato de la costra que han perdido, por causas diversas fundamentalmente por alteración la capa superior (Capa A).

Observación y análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB):

La observación realizada a esta escala (300/400 aumentos) confirma la estructura descrita anteriormente (An-8/40.F-1).

Estas micromesetas del talo líquénico (Capa A) presentan dos tipos de espectros diferenciados por el predominio de uno u otro elemento, pero el conjunto total es siempre el mismo: (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe).

Los dos tipos de espectros son los siguientes:

- a) Áreas con espectros donde predomina el "Si". En estos casos el pico del Fe, es más intenso.
- b) Áreas donde predomina el S. En estos casos los picos más intensos que van asociados al S son el P y en algunos casos el Mg.

Dado que estas áreas, de composición diferenciada no parecen corresponderse con diferencias estructurales o anatómicas del líquen, pensamos que pueden tener dos posibles orígenes:

- a) Incorporaciones de material exógeno, dentro del talo líquénico (esto sería especialmente válido para las áreas A, con predominio del Si).
- b) Bioelementos de los compuestos orgánicos de las células vegetales o subproductos del metabolismo del líquen, esto sería especialmente probable para el "P" (en este caso serían las áreas b donde predomina el S).

Lo más significativo de esta observación es el perfil de las costras, ya que en sección se observan claramente dos capas (An-8/40. F-2):

- A) Parte superior, (Capa A) constituida por las mesetas o fragmentos de los talos líquénicos, con o sin recubrimientos de partículas exógenas.
- B) Parte inferior, más profunda, que constituye la base microcristalina del talo líquénico, y esta formada por cristales idiomórficos muy probablemente de neoformación, de calcita y dolomita (Capa B). Su tamaño oscila en torno a las 50-60 μm (excepcionalmente pueden pasar de las 100 μm). Los espacios intercristalinos los ocupa una matriz más fina, también

carbonatada. En esta capa es dónde se sitúa el entramado de hifas (las cuales envuelven numerosos cristales idiomórficos) que sirve de sostén del talo superficial, se trata pues del resultado de la transformación mineral y textural del sustrato rocoso por la actividad liquénica. Finalmente el paso de la capa B a la roca inalterada es gradual y algo difuso.

B- Costra liquénica gris (An-8/39. F-2)

Taxonomía: Predominio de la *Verrucaria sp.* con *Dirina masseliensis* y *Lecania sp.*

Observación óptica de detalle (lupa binocular):

A diferencia del caso anterior, superficialmente no se aprecian estructuras del talo fácilmente reconocibles. Ello es debido, a que se trata de un liquen muy incrustante, de carácter endolítico. Su superficie tiene poco relieve y es suavemente ondulada, con un cuarteado muy difuso y con una textura grumosa. Es, en general, de color blanquecino, con moteados amarillentos a veces algo anaranjados.

Además hay motas negras pulverulentas, situadas preferentemente en las fisuras, y cristales de cuarzo incrustados, así como algún cristal idiomórfico de carbonatos.

Observación y análisis en microscopía electrónica de rastreo. (MEB):

La estructura es similar a la descrita para la costra negra, pero con unas diferencias importantes:

- La capa "A" (An-8/42. F-2), superficial, es muy delgada y no se diferencia demasiado de la capa inferior o capa "B".
- Esta capa "B" (An-8/42. F-1), presenta una gran abundancia de hifas, que a modo de entramado muy espeso envuelve numerosos cristales idiomórficos romboédricos de calcita/dolomita (siempre con predominio de la calcita). Apenas se ve una matriz más fina como en el caso anterior.
- En el contacto entre esta capa "B" y el sustrato rocoso, se detecta una concentración de cristales lenticulares de yeso distribuidos irregularmente, sin constituir una textura definida, los cuales pueden ser los responsables de los continuos desprendimientos y decostraciones que se observan en la muralla. (An-8/42. F-1)

"Arc de Berà"

A- Costras liquénicas y costras blanco grisáceas de oxalatos

Taxonomía: Conjunto de *Dirina masseliensis*, *Lecanora sp.*, *Caloplaca sp.* y *Xantoria parietina* (An-8/43, An-8/39. F-1 y An-8/44. F-1 y F-2)

Cromáticamente, las costras asociadas al desarrollo de líquenes tienen distintos colores y tonos, pero predominan tres: negra, verde - amarillenta y blanco-grisácea. Esta diversidad se debe a dos factores:

- Poliespecificidad. Esto es las costras son una asociación de distintas especies de líquenes, algunas parasitando sobre otras más crustáceas o endolíticas. Se debe considerar a estas costras como una comunidad vegetal compleja, cuyo color quizás refleje el predominio territorial de una especie sobre otra.
- Los cambios estacionales y la polución: Estos factores ambientales condicionan un desarrollo territorial que parece sufrir oscilaciones, pues en época húmeda se extienden y reverdecen, y en cambio se retraen o pierde vitalidad en épocas secas, lo que modifica su visualización según la época del año. Este recubrimiento liquénico parece claramente asociado a la formación de una costra blanquecina, y superficialmente de aspecto pulverulento con restos de líquenes calcificados, pero que internamente es compacta y está bien adherida. Además esta pátina fácilmente se confunde y se mezcla con otros líquenes de color grisáceo.

Constatamos, pues, que en el paramento septentrional hay amplias superficies cubiertas por líquenes, formándose costras incrustantes que constituyen lo que denominaremos pátinas blanquecinas.

La mineralogía de estas costras y pátinas blanquecinas ha sido analizada por difracción de rayos X. En todos los casos el resultado ha sido similar, incluso en las eflorescencias salinas que se forman estacionalmente en primavera sobre estas costras biogénicas y pátinas cromáticas, esto permite concluir que la composición mineral es la siguiente:

- La composición mineral predominante es la "WEDDELLITA" ($\text{Ca C}_2 \text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). OXALATO CÁLCICO HIDRATADO.
- Contienen, además calcita (posiblemente de neoformación) y una proporción muy variable de sales solubles (yeso y halita).
- Se detecta óxidos de hierro (gohetita), con características muy parecidas a la pátina cromática, posiblemente correspondientes a restos de pigmentos pictóricos.
- No se detectan fosfatos, lo cual constituye una diferencia significativa con las pátinas cromáticas anaranjadas.

Su estructura es similar a la costra gris de la muralla ya descrita.

B- Pátinas cromáticas anaranjadas (An-8/45. F-1 y F-2)

En general, tanto en microscopía convencional como en microscopía electrónica de barrido (MEB), no se observa en esta pátina la presencia de estructuras liquénicas. Solo en pequeñas áreas, observadas con esta última técnica, se detectan estructuras sinuosas bajo el film anaranjado, que pueden ser restos de líquenes antiguos, recubiertos por la pátina cromática.

Esta pátina cromática, por su composición, estructura y disposición sobre la roca del sillar, con escasos restos de estructuras liquénicas, parece indicar un origen artificial. La hipótesis de que se trata de una antigua capa de pintura no afectada por el recubrimiento liquénico, se ve también apoyada por lo siguiente:

La presencia de hierro, concentrado solo en el film superficial anaranjado, de naturaleza muy cristalina, según se deduce de la forma del pico en difracción de rayos X, señalan que se trata

muy probablemente de un pigmento pictórico. Pero esta identificación en difracción apenas se refleja en el análisis puntual por SDE sobre el film pictórico, donde apenas se detecta hierro. Este fenómeno se puede deber en parte a su gran dispersión dentro de la matriz de la capa pictórica, puesto que este pigmento tiene un gran poder de coloración (reflectancia), y por otra parte a efectos matriz de la técnica instrumental poco conocidos (Prada y Vilaseca 1995). Pero hay que resaltar que las trazas de hierro detectadas por SDE siempre se localizan en el film pictórico superficial.

- La estructura vista en sección, tanto en lámina fina petrográfica (An-8/48. F-1, F-2 y F-3) como en embutición microestratigráfica (An-8/49. F-1), corresponde a una técnica de aplicación de una capa de pintura, con una fina base porosa sobre la roca y un fino film pictórico pigmentado con óxidos de hierro. Las investigaciones histórico-documentales y de carácter arqueológico realizadas por el Dr. Dupré en la elaboración de su tesis doctoral, cuyo tema monográfico era el "Arc de Berà" (Octubre de 1992). Según esta información, en la intervención restauradora de 1840 (en tiempos del general Espartero), que modificó notablemente el aspecto y estructura del arco, y se aplicaron parece ser capas de revestimiento pictórico. Además también es muy posible la existencia de una capa de recubrimiento pictórico de época romana, realizada inmediatamente después de su construcción.

Una observación en microscopía electrónica de barrido (MEB) permite diferenciar en estos recubrimientos pictóricos dos capas (An-8/46.F-1 y F-2, y An-8/47.F-1 y F-2): la superficial silícico-cálcica, con algo de Al, P y K, así como trazas de Fe, de color anaranjado pero de mineralogía imprecisa, con un grosor inferior a las 10 μm . La interna bastante porosa y cristalina, que constituye un sustrato bastante continuo fosfato-carbonatado de "hidroxilapatito" ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) y, a veces, con calcita, por debajo de esta capa se ha observado frecuentemente la presencia de algas clorofíceas y cianofíceas, situadas por tanto en la interfase entre la pátina cromática y el sustrato rocoso del sillar.

Apenas se han detectado trazas de oxalatos (Weddellita $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Un análisis posterior más detallado, realizado mediante la combinación de técnicas de microestratigrafía pictórica y de microscopía electrónica, en colaboración con L. Vilaseca profesor de la Escuela de Artes y Oficios de la Diputación de Barcelona, ha permitido distinguir la existencia como mínimo de dos tipologías diferentes.

Un primer tipo (An-8/50. F-1) presenta un estrato cromático relativamente tenue pero de textura granulosa, coincidente con el habitual en una pintura mural con cal, y con un pigmento tipo ocre, que parece penetrar dentro del sustrato rocoso. En la mayoría de las muestras se detecta mediante DRX un estrato inferior de hidroxilapatito, a veces con algo de calcita.

Ante la posibilidad de que hubiese podido emplearse una técnica de pintura mural en seco, a base de caseinato, en lugar de la anterior, se ha procedido a la determinación del caseinato mediante un autoanizador de aminoácidos, "Pharmacia LKB biotechnology, alpha-plus serie two", con separación cromatográfica por cambio iónico, según el método ideado por Spackman/Moore/Stein (1958), con derivación post-columna, y detección colorimétrica por reacción con ninhidrina. La relación de intensidades del ácido aspártico, prolina y alanina del cromatograma resultante (An-8/51. F-1) no se corresponden con la presencia de caseinatos, pero aunque los resultados de estos análisis dan pocas probabilidades de que se haya aplicado este producto como ligante, no

debe descartarse que el largo tiempo transcurrido lo haya transformado tanto que no sea actualmente reconocible.

La segunda tipología (An-8/50. F2) muestra un verdadero film pictórico, más grueso que el anterior, con una textura superficial de tacto untoso y continuo lo que sugiere la presencia de un ligante graso. Esta hipótesis se vio confirmada por la identificación mediante espectroscopía de infrarrojo (realizado por F. Dorrego y P. Luxán. Instituto Eduardo Torroja, Madrid) de una grasa o aceite (posiblemente secante) medianamente polimerizada y oxidada, sin jabones, siempre más abundante en las partes más externas de la cromatización (An-8/51. F-2). También presenta una fina capa de preparación de naturaleza mayoritariamente fosfatocarbonatada, pero que consideramos no pertenece a esta último recubrimiento pictórico, sino que corresponde a los restos del primero, sobre el que se ha aplicado la pintura con ligante graso.

El pigmento de este segundo tipo de film presenta inicialmente la misma mineralogía que el recubrimiento pictórico anterior. Pero en este film (An-8/49. F-2) se ha detectado mediante análisis por SDE, la presencia de trazas de bario, acompañado de azufre; como además estas trazas dan tonos muy brillantes en las imágenes de contraste químico por retrodispersados ("Back Scattered"), lo que indica indirectamente un elevado número atómico medio, se han interpretado como impurezas de baritina del pigmento.

Debido al deterioro de la primera capa y la naturaleza de la segunda, sin capa de preparación, se produce una superposición de films pictóricos, que impide determinar el límite entre ambas y por tanto observar de forma nítida la superposición entre los dos tipos de recubrimiento.

A pesar de estas dificultades, todas estas observaciones nos permiten interpretar la presencia de al menos dos recubrimientos pictóricos diferentes:

La capa pictórica más antigua (posiblemente de época romana, aunque no tenemos datos objetivos) esta realizada como una pintura mural con cal, donde no se ha detectado la presencia de caseinato. Actualmente la capa de cal está muy deteriorada de tal forma que se ha transformado, en gran parte, en hidroxilapatito. Esta diferencia de técnica se ve confirmada por la ausencia de trazas de bario en el film pictórico.

Posteriormente, probablemente durante la restauración del siglo XIX se aplicó otro recubrimiento pictórico con técnica diferente, sin capa de preparación, con un aglutinante graso y un pigmento ocre, que contiene trazas de bario posiblemente baritina.

8.3.3 Discusión

De esta forma llegamos a concretar las principales cuestiones que presenta este estudio:

- 1- El origen de los oxalatos.
- 2- La naturaleza de las pátinas cromáticas anaranjadas y su composición fosfato-carbonatada.

Creemos que estas dos cuestiones están relacionadas entre sí y con la polémica que existe en la comunidad científica especializada sobre la procedencia de las costras de oxalatos y las pátinas denominadas "Scialbatura".

Para un sector de los especialistas, cuyos representantes más significativos son: M. del Monte y C. Sabbioni (1986), de la Univ. de Bologna, y D. Camuffo, (1985) de La Univ. de Padova, estas costras de oxalatos son exclusivamente de origen liquénico, tratándose de un biodepósito, postura que fue especialmente defendida por M. del Monte en la ponencia "Microbioresions and biodeposits on Stone Monuments", en el congreso de Pavia (Italia) en septiembre de 1990.

En cambio, otros investigadores de reconocido prestigio como L. Lazzarini y O. Salvadori (1989) de la Univ. de Roma, son partidarios de un origen más diversificado y no exclusivamente liquénico. Así, opinan que hay ciertos revestimientos pictóricos antiguos, realizados con sustancias como la caseína o derivados proteicos similares.

Estos autores piensan que la transformación del caseinato en oxalato es muy posible, debido a la actividad de microorganismos.

Pero en contra de este origen proteico, están los experimentos realizados por Rossi Manaressi y su equipo (1989).

Algunas "Scialbatura" y costras liquénicas estudiadas, relacionadas con la presencia de oxalatos, también presentan estructuras minerales fosfatadas, tipo apatito, tal y como ha sido descrito por M. del Monte y C. Sabbioni (1986). En cambio, L. Lazzarini (1989) encuentra en esta asociación y en la presencia de fósforo una prueba más de la biodegradación de revestimientos pictóricos o de las capas de protección antiguas que contenían productos orgánicos o derivados.

En el caso de las "Scialbatura" del Arco de Tito, en Roma, estudiadas por L. Lazzarini y O. Salvadori (1989), la anómala acumulación de fósforo se deben a la actividad metabólica de algas (cianofíceas y clorofíceas) sobre un sustrato artificial o pátina de protección.

Por último hay la hipótesis de que los oxalatos sean simplemente el residuo de una capa de protección aplicada, o el envejecimiento "natural" de una capa de pintura (Gidobaldi y otro 1984, Gratzu y Vaccaro 1989), cuestión bastante refutada de forma independiente por M. del Monte (1990) y Rossi Manaressi (1989).

Existen por tanto tres tipos de teorías para explicar el origen de este tipo de pátinas de oxalatos:

- A: Exclusivamente de origen liquénico natural (biodepósitos).
- B: Origen no biológico, tratamiento de protección o acabado artificial, restos de antiguas capas pictóricas.
- C: Origen mixto y diversificado, biológico y no biológico incluso por contaminación, pero no exclusivamente liquénico, aunque la mayoría de los investigadores, considera que el factor biológico de una u otra forma como el más frecuente.

Nuestras propuestas van en el sentido de intentar explicar la presencia de oxalatos y fosfatos en las costras y pátinas cromáticas estudiadas, sin generalizar en exceso, entre otras cosas porque no tenemos suficientes datos de otras áreas monumentales del mismo entorno geográfico - histórico y carecemos de la experiencia de investigadora de los autores citados.

1- El origen de los oxalatos

La primera cuestión es constatar que no todas las costras liquénicas estudiadas en el área monumental de Tarragona producen biodepósitos de oxalatos, ya que las costras de la Muralla Romana (Paseo Torroja) o de la cantera de "Roda de Berà" no contienen cantidades significativas de este tipo de compuestos, ni, por supuesto, conforman un sustrato compacto y diferenciado como en el

caso de la pared N del "Arc de Berà", sin embargo presentan especies líquénicas similares. Esto es especialmente cierto para la "*Dirina massiliensis*", que aunque es minoritaria en la muralla de Tarragona, es una especie muy abundante en el "Arc de Berà" y frecuente en la cantera de origen de los sillares. En el primer caso la mayoría de las costras de oxalatos están asociadas a este género, en cambio en la cantera no se detectan este tipo de biodepósitos.

Esto no, quiere decir que, en algunos casos fuera del "Arc de Berà" no se produzca la formación ac. oxálico, así como que se generen pequeñas cantidades de oxalatos cálcicos, ya que se detectan líneas de escasísima intensidad en los difractogramas de rayos X de los sectores de la muralla, pero insistimos no forman nunca costras o acumulaciones minerales como el detectado en el "Arc de Berà".

Esto descarta pues que esta acumulación de oxalatos se deba solo a la presencia de un recubrimiento biogénico de líquenes.

Por otra parte, las costras de oxalatos del "Arc de Berà" están claramente relacionadas con la presencia de líquenes, ya que incluso sus hifas esta "enraizadas" íntimamente con este sustrato blanquecino (An-8/44 F.1 y F.2), y no se detectan oxalatos donde no ha habido recubrimiento líquénico.

Así pues el origen artificial, en este caso del "Arc de Berà", también se descarta, ya que la pátina cromática no contiene oxalatos, ni puede argumentarse que los líquenes han protegido su lixiviado, pues es de sobra conocido su insolubilidad.

Pensamos que esta aparente contradicción podría explicarse de la siguiente forma:

Esta costra de oxalatos del "Arc de Berà" se debe a la suma de al menos dos factores:

- El desarrollo de una abundante capa o comunidad de líquenes.
- La existencia de un sustrato de preparación de una capa de recubrimiento pictórico, sobre la que se ha desarrollado la costra líquénica.

Consideramos por tanto que es la existencia de esta fina capa de preparación del recubrimiento pictórico, inicialmente de cal, que actualmente esta transformada en gran parte a un mineral fosfocarbonatado, una de las principales causas de estos depósitos de oxalatos, junto con el desarrollo de recubrimientos líquénicos muy específicos y adaptados como es el caso de la *Dirina massiliensis*.

En efecto se ha comprobado experimentalmente (Pinna, 1973; Willian et al, 1974), que los líquenes en medios fuertemente alcalinos producen grandes cantidades de ácido oxálico para disminuir estos elevados valores de ph y favorecer su desarrollo. Dado que la cal produce durante el fraguado un ambiente fuertemente alcalino, se puede justificar la anómala acumulación de oxalatos, por la aplicación sobre la superficie del sillar de una capa de preparación de pintura a base de cal. Esta hipótesis no contempla la necesidad de un compuesto de tipo proteico como el caseinato, en la capa de preparación, como base de estas reacciones, y que además nosotros no hemos detectado. Por tanto nuestro modelo de formación de oxalatos estaría más en consonancia con los experimentos de Rossi Manaressi (1989), que no considera a estos aditivos de caseinatos como ligantes

de capas de pintura como base de la formación de oxalatos, sin entrar a evaluar estos experimentos, lo cierto es que en nuestro caso de haber existido y no ser actualmente detectable por su alteración, habría sido a nuestro juicio una posible vía paralela, a lo que consideramos la causa principal: una respuesta de una comunidad líquénica a la presencia de una capa de cal como un medio fuertemente alcalino.

2- La naturaleza de las pátinas cromáticas anaranjadas y su composición fosfato-carbonatada

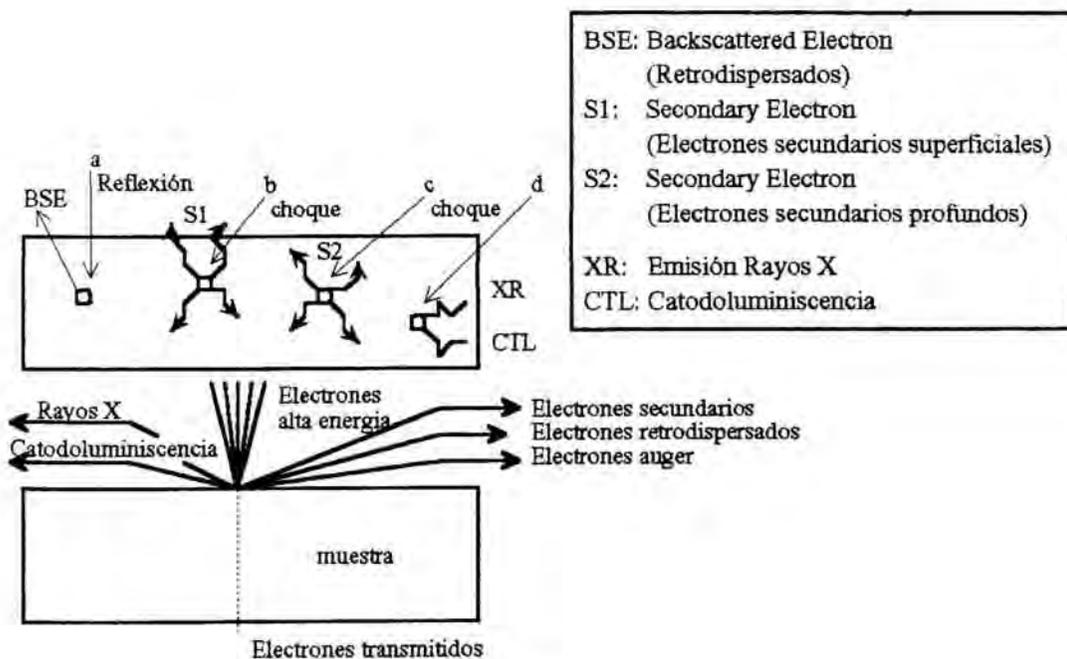
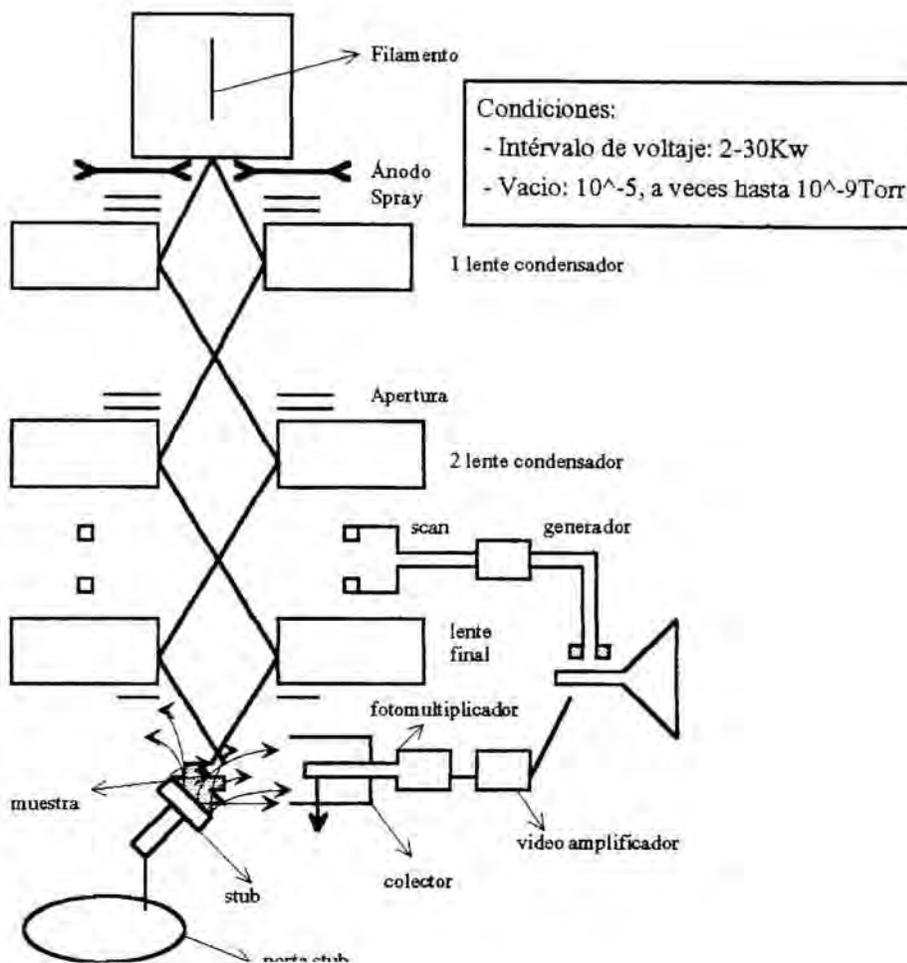
Como se ha indicado en la introducción de este capítulo, la presencia de fosfatos carbonatados con estructura cristalina tipo apatito, es frecuentemente detectada en las pátinas tipo "Scialbatura" estudiadas en Italia. En muchos casos están asociados a oxalatos, pero, precisamente en nuestro caso, esto no es así. Las costras de oxalatos no contienen fosfatos ni las pátinas anaranjadas contienen cantidades significativas de oxalatos; son costras totalmente distintas tanto por su aspecto, como por sus componentes y estructura.

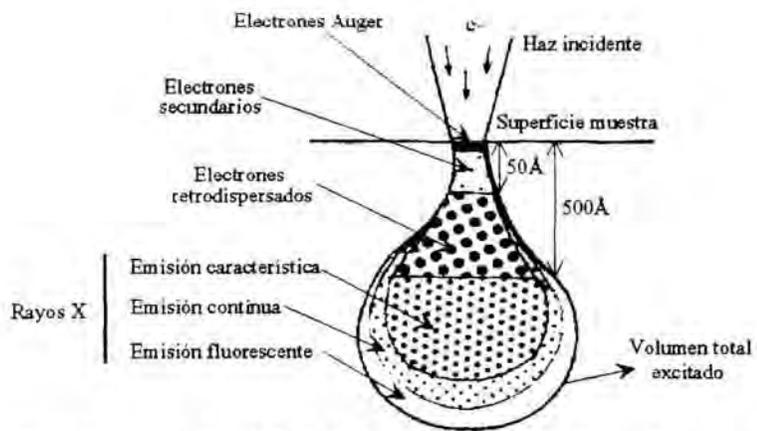
Por otra parte se ha detectado la presencia de fósforo en las otras costras líquénicas de la Muralla Romana estudiadas con MEB y microanalizadas con SDE, pero solo en niveles muy superficiales y muy disperso. Además, en difracción de rayos X no se detecta ninguna estructura mineral con este elemento.

En definitiva, pues, en ninguna costra líquénica del área estudiada se detecta este sustrato mineral y cristalino fosfatado, lo que indica que su origen a diferencia de los oxalatos no es líquénico.

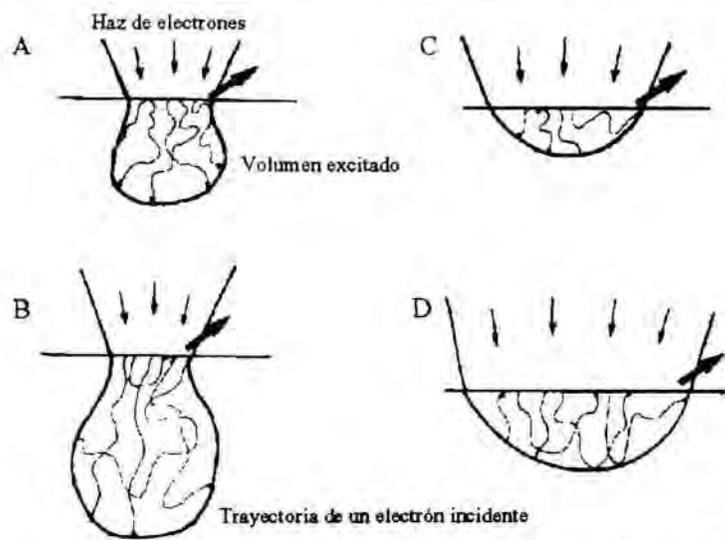
Los trabajos realizados en colaboración con la bióloga R. Rocabayera, permitieron identificar, como ya hemos mencionado, la presencia de comunidades de algas clorofíceas y cianofíceas incrustadas en el sustrato interno y en la interfase roca - costra. La localización que presentan estos organismos parece, pues muy relacionada con el sustrato fosfato-carbonatado.

Por otra parte la presencia de esta capa mineral tipo apatito, bajo un film pictórico, y asociada a comunidades de algas, sin prácticamente oxalatos, coincide con la descripción de la "scialbatura" pardo oscura del Arco de Tito en Roma, descrita por L. Lazzarini, O. Salvadori (1989), por tanto reafirma la hipótesis de un proceso de biodeterioro algal, pero no líquénico de la capa de preparación del film pictórico. Desgraciadamente no tenemos evidencias experimentales del desarrollo de este proceso biológico, ni tan siquiera pruebas documentales bibliográficas. La otra alternativa posible es que la presencia de hidroxilapatito se deba a la incorporación o componente fosfatocarbonatado de la cal original. Pero tampoco tenemos datos objetivos en este sentido.





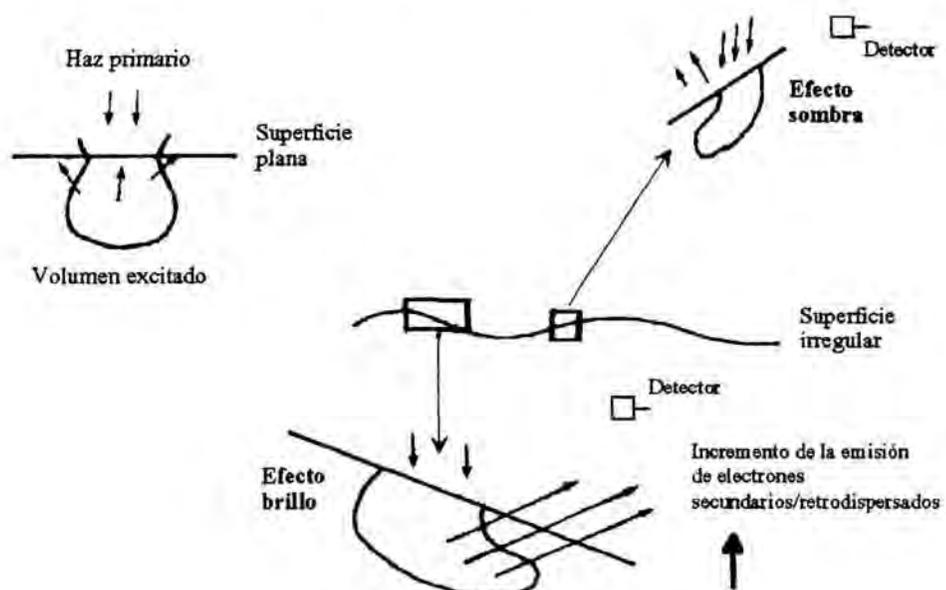
Distribución en profundidad de los tipos de emisión. Resolución Espacial En M.E.B: Goldstein (1981), Adlen (1972)

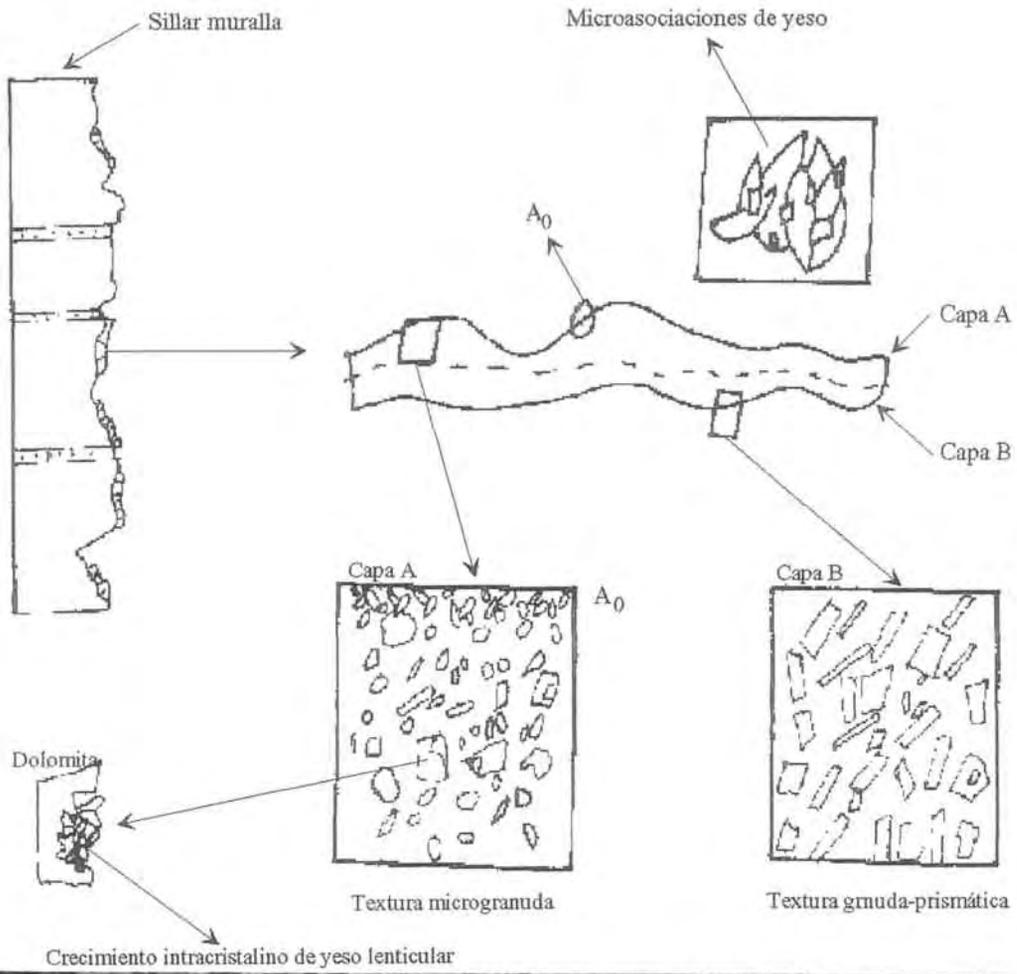


	Elementos ligeros		Elementos pesados	
	A	B	C	D
Número Atómico (Z)	bajo	bajo	alto	alto
Voltaje	bajo	alto	bajo	alto

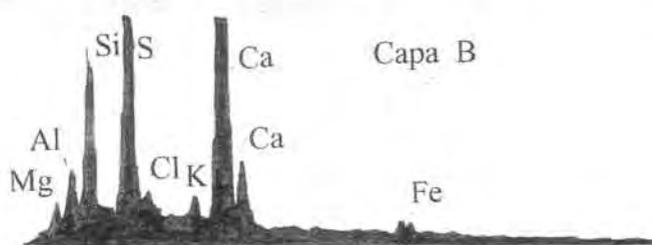
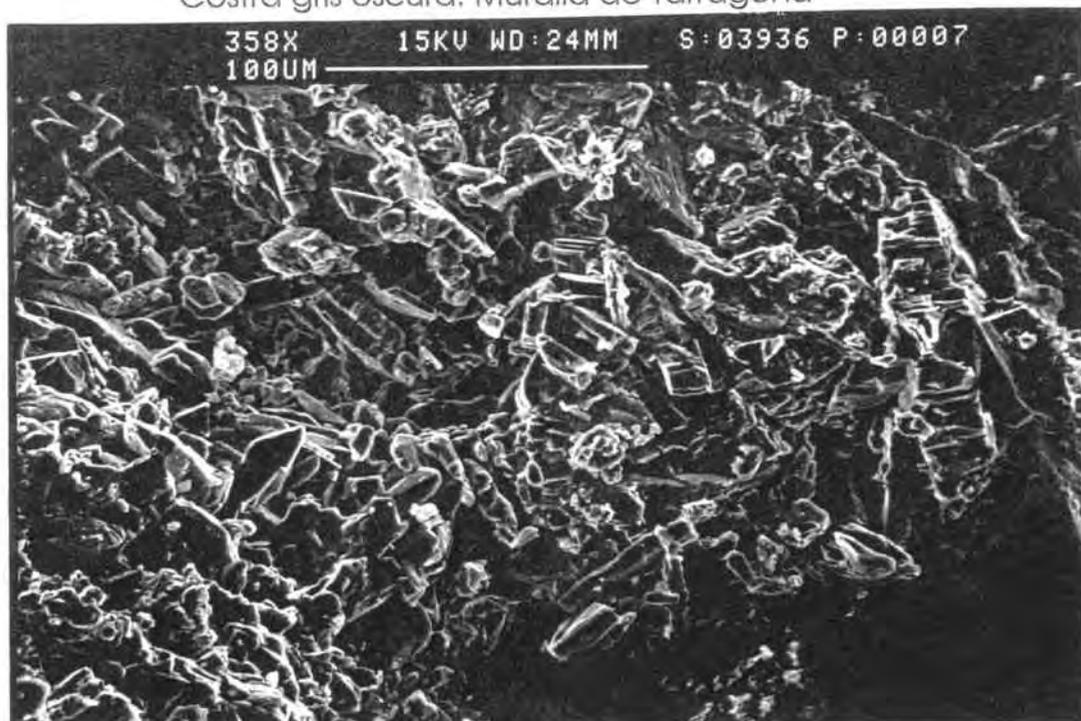
Factores que influyen en la difusión de electrones: número atómico, voltaje

Ducumb & Shields (1968)

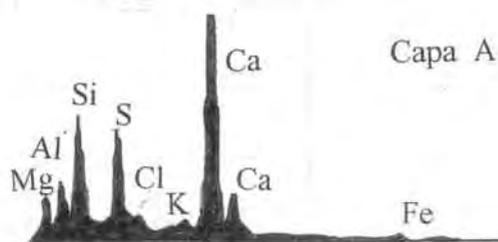
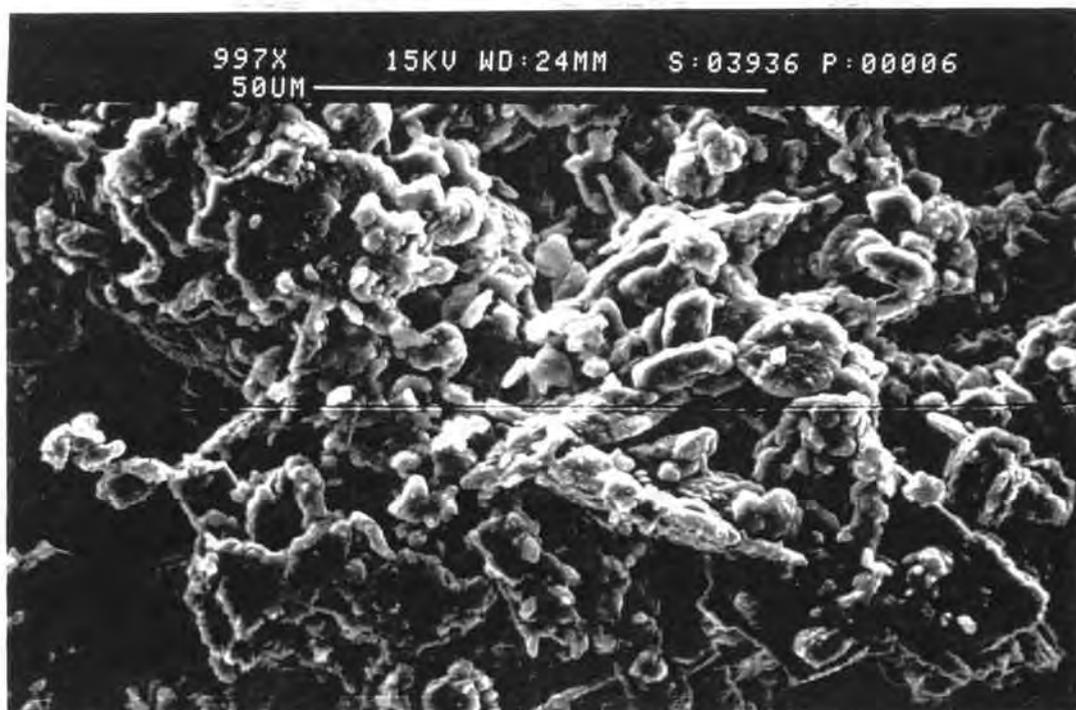




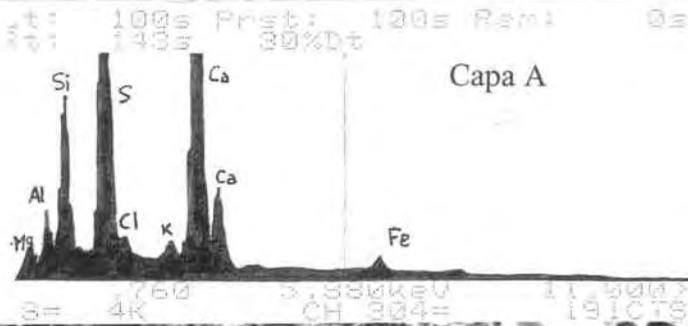
CGO: Costra gris oscura



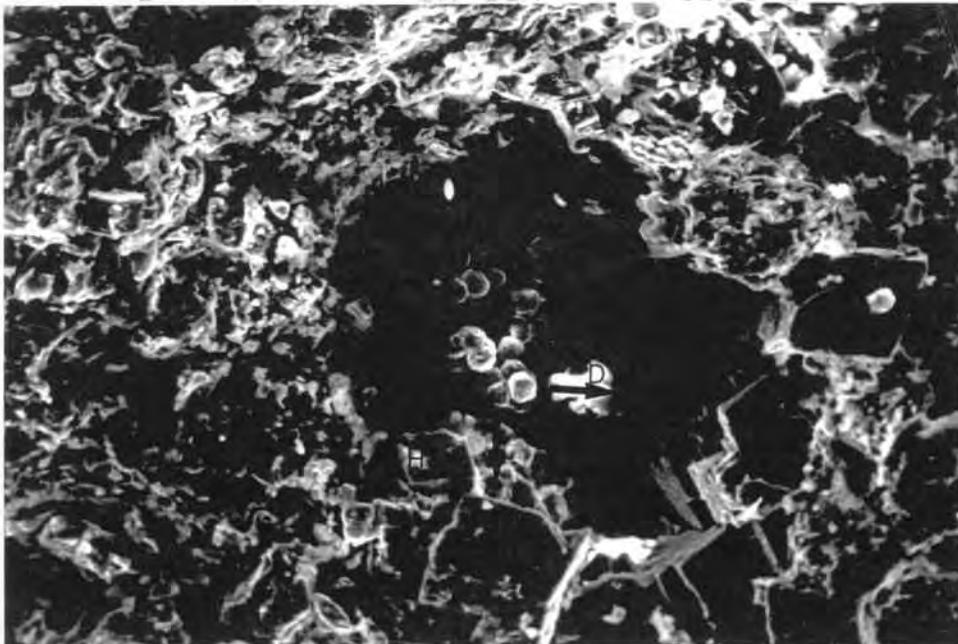
An-8/4.F-1



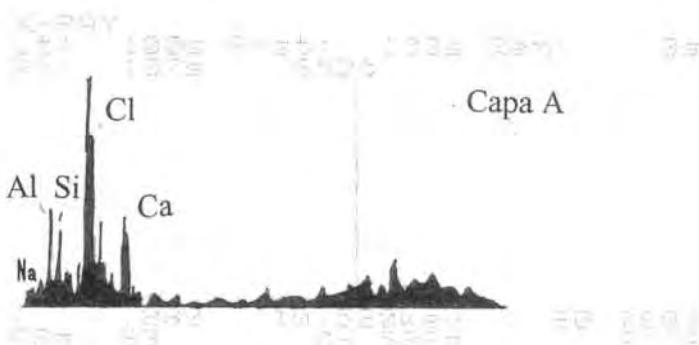
An-8/4.F-2

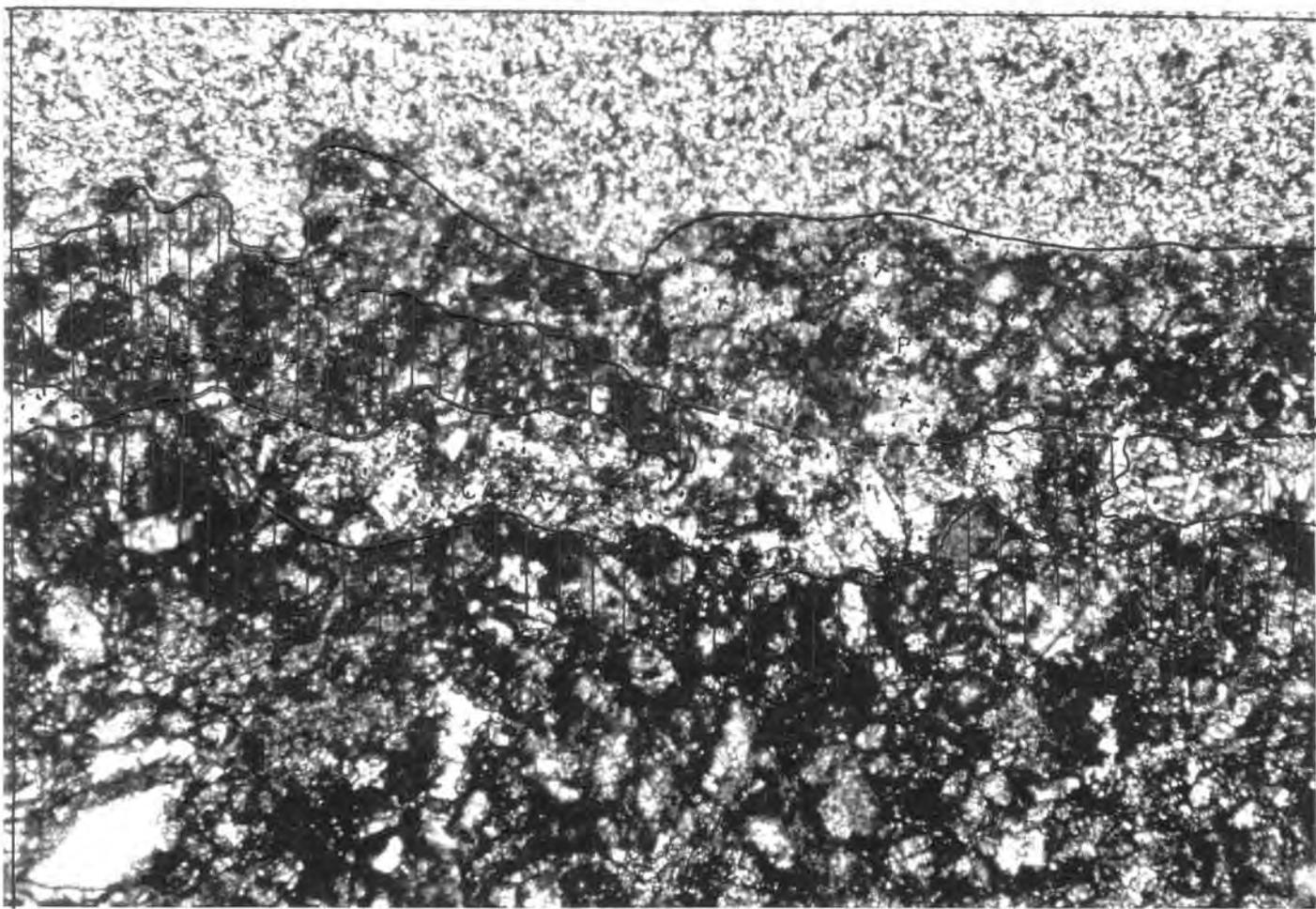


An-8/5.F-1
H: Halita
Y: Yeso

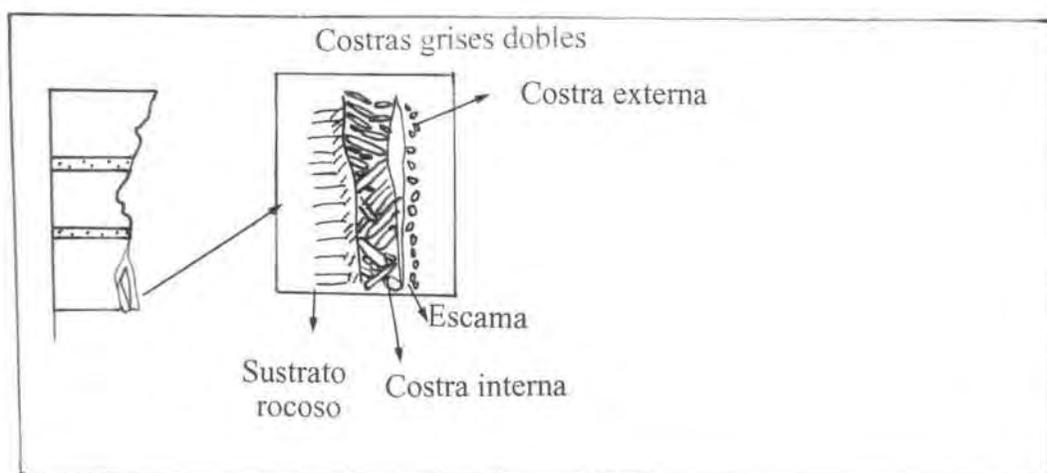


An-8/5.F-2
D: Diámetro poro (83 μm)



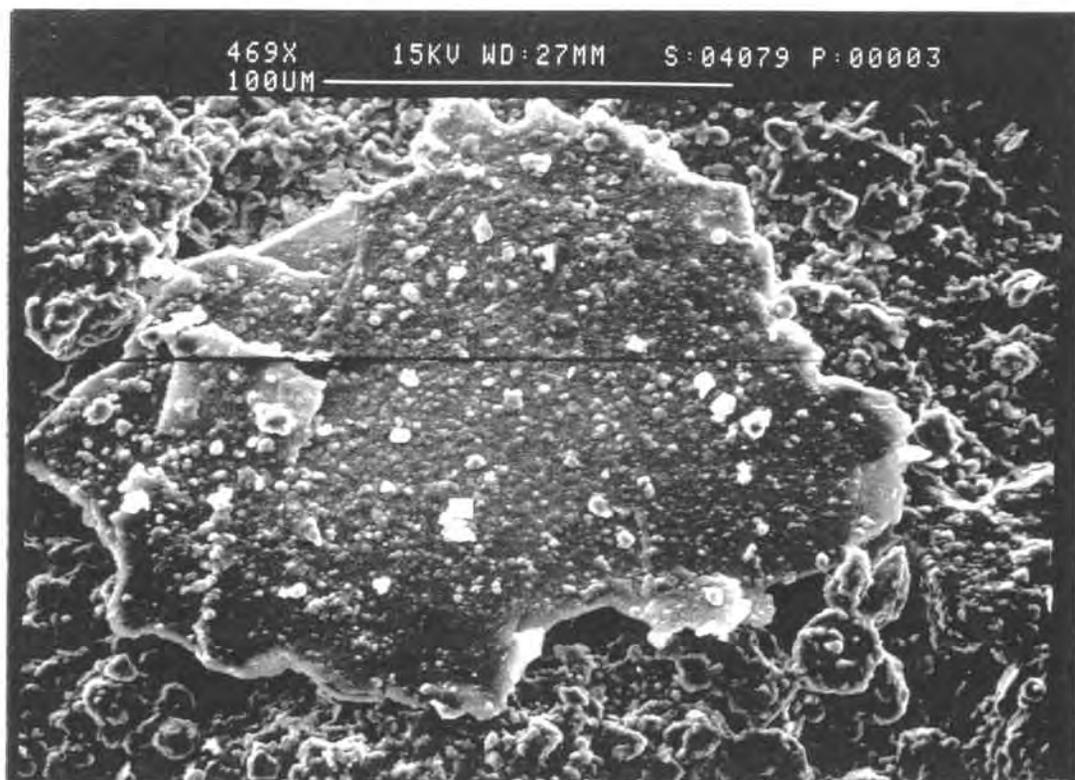


An-8/6.F-1 Muestra 040042 del sillar 300 de la Muralla Romana, Paseo Sant Antoni NP (x 100)

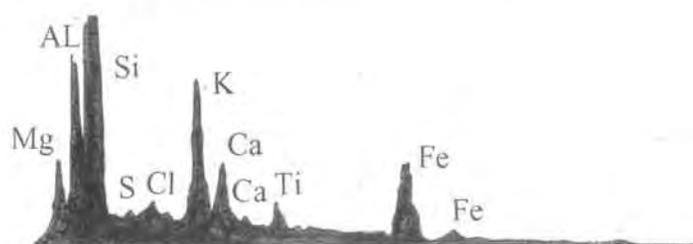




An-8/7.F-1 Costra gris pulverulenta

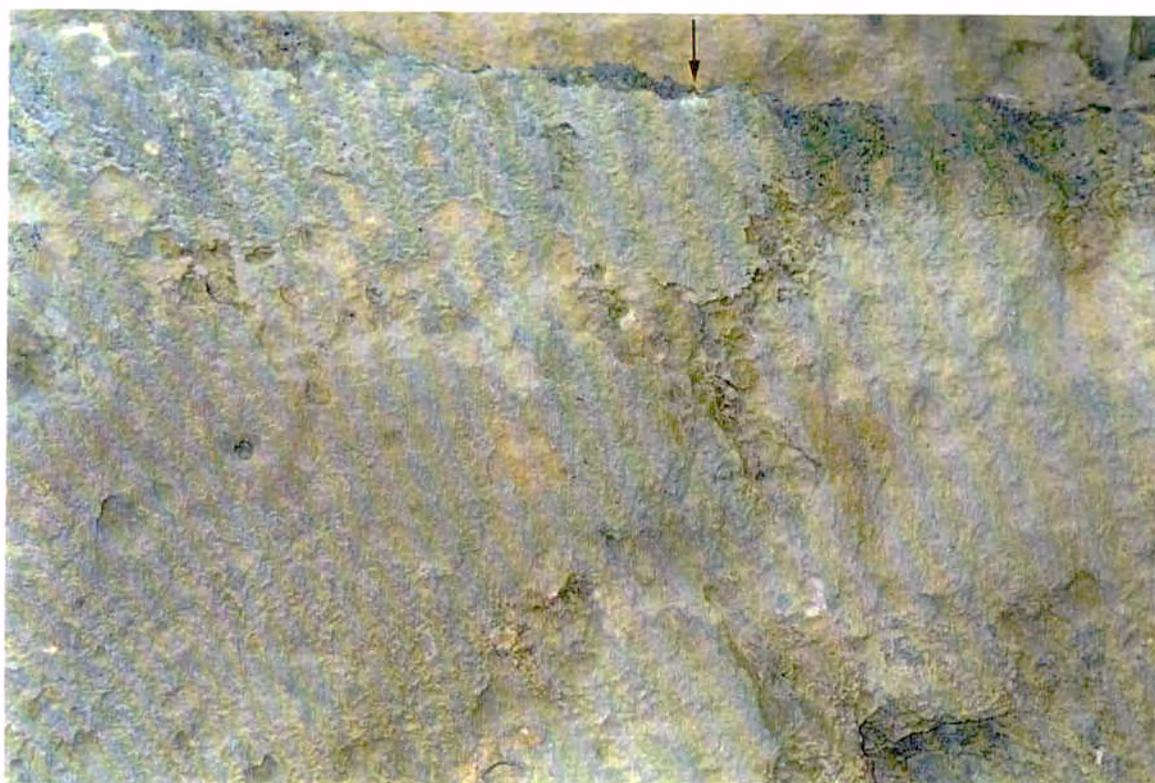


An-8/7.F-2 Escama de pintura pástica silícica



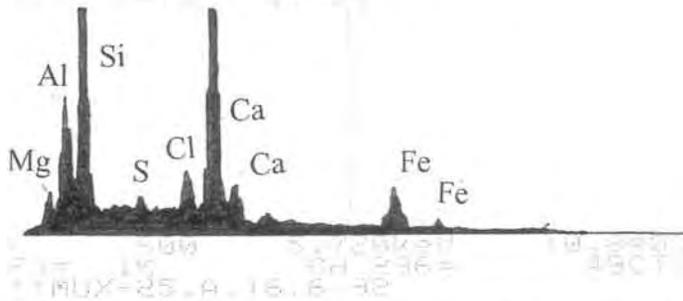
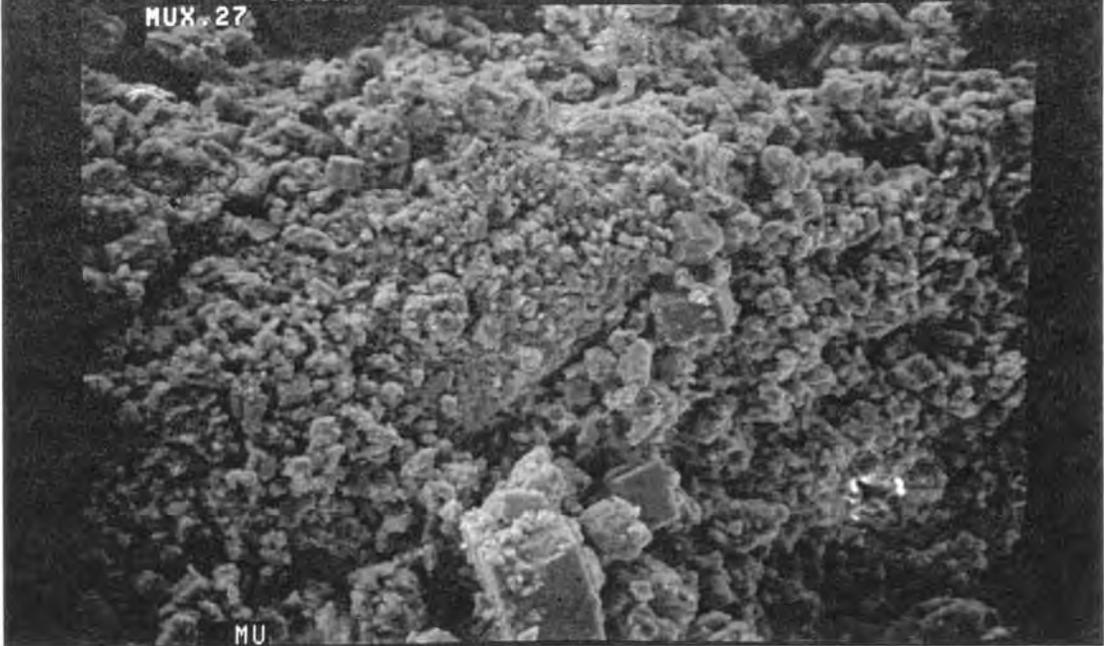


An-8/8.F-1 Costra gris con áreas ennegrecidas
An-8/8.F-2 Detalle de la foto anterior



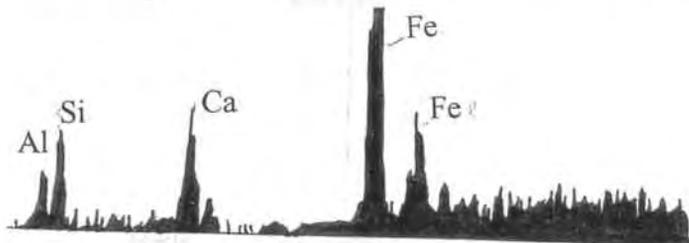
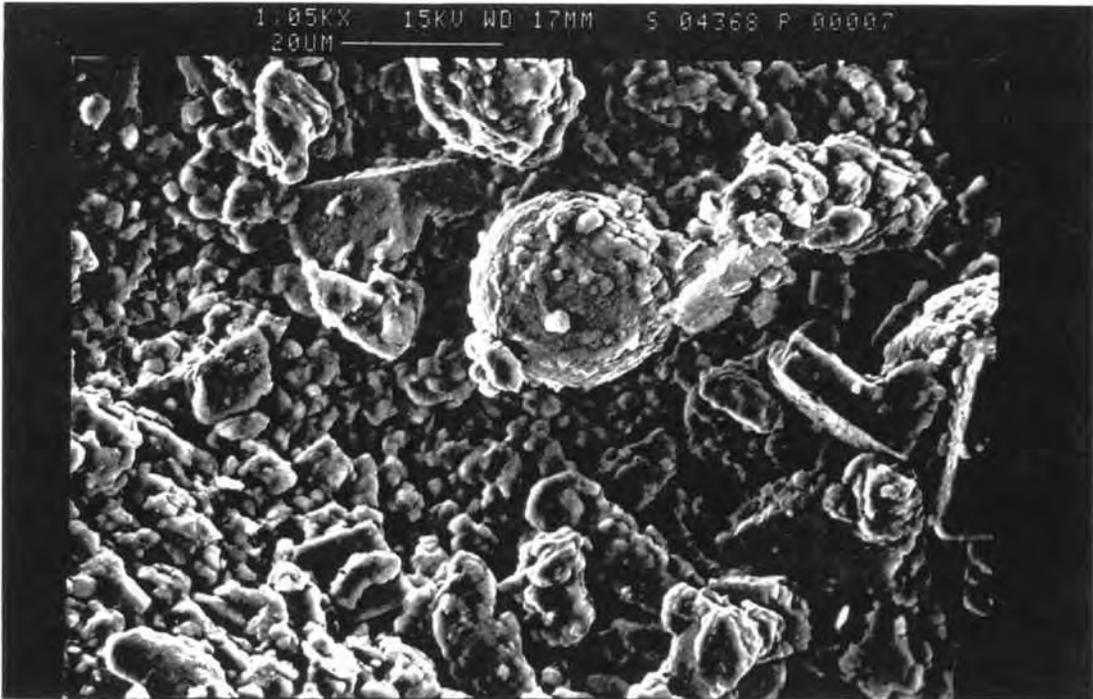
515X 15KV WD:18MM S:04367 P:00002
MUX-27

An-8/9

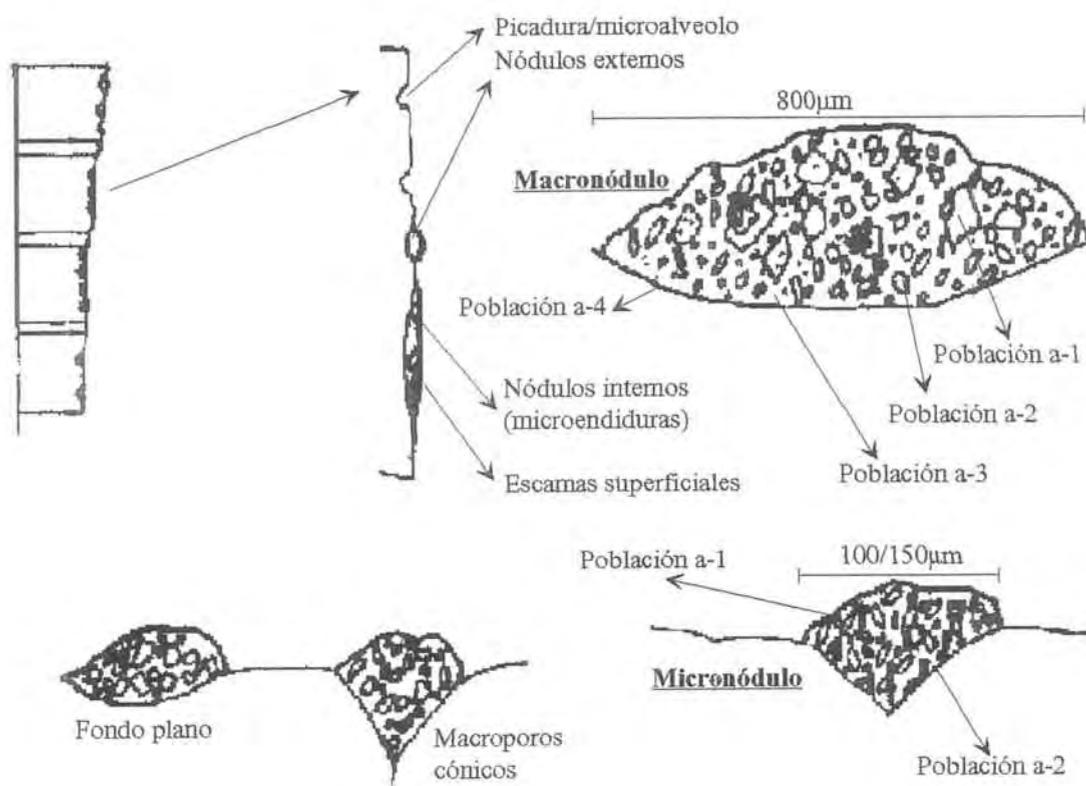


An-8/9.F-1

1.05KV 15KV WD:17MM S:04368 P:00007
20UM



An-8/9.F-2

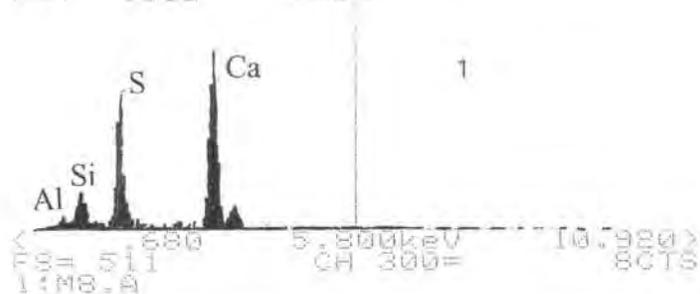


An-8/10.F-2 Nódulos salinos en la Muralla Romana

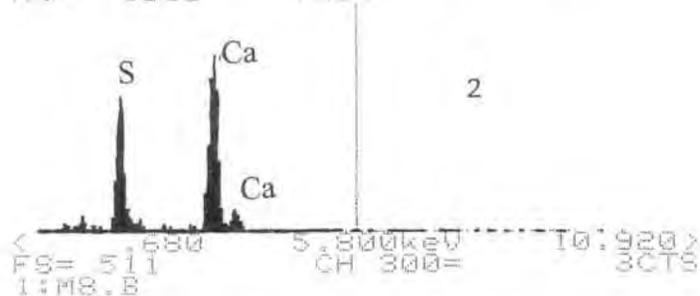
Nódulos salinos en la Muralla Romana



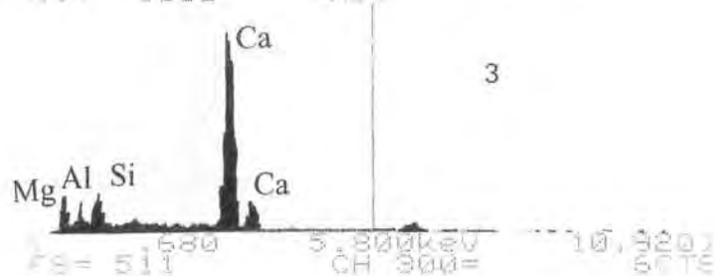
X-RAY
Rlt: 100s Prst: 100s Rem: 0s
Rct: 100s 7%Dt



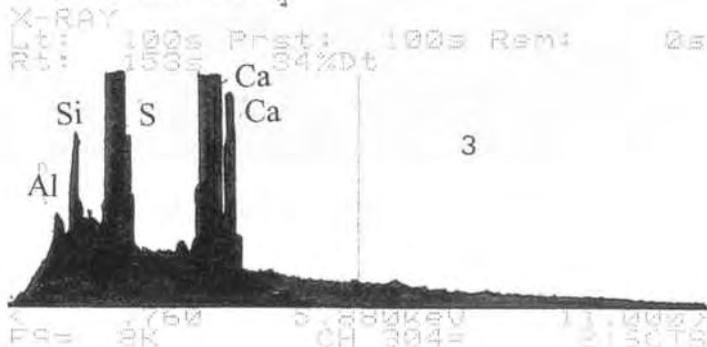
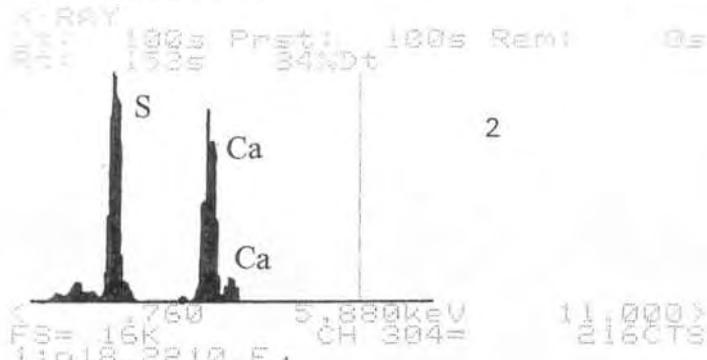
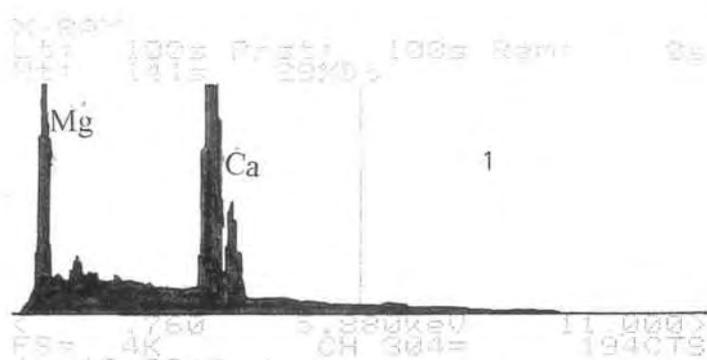
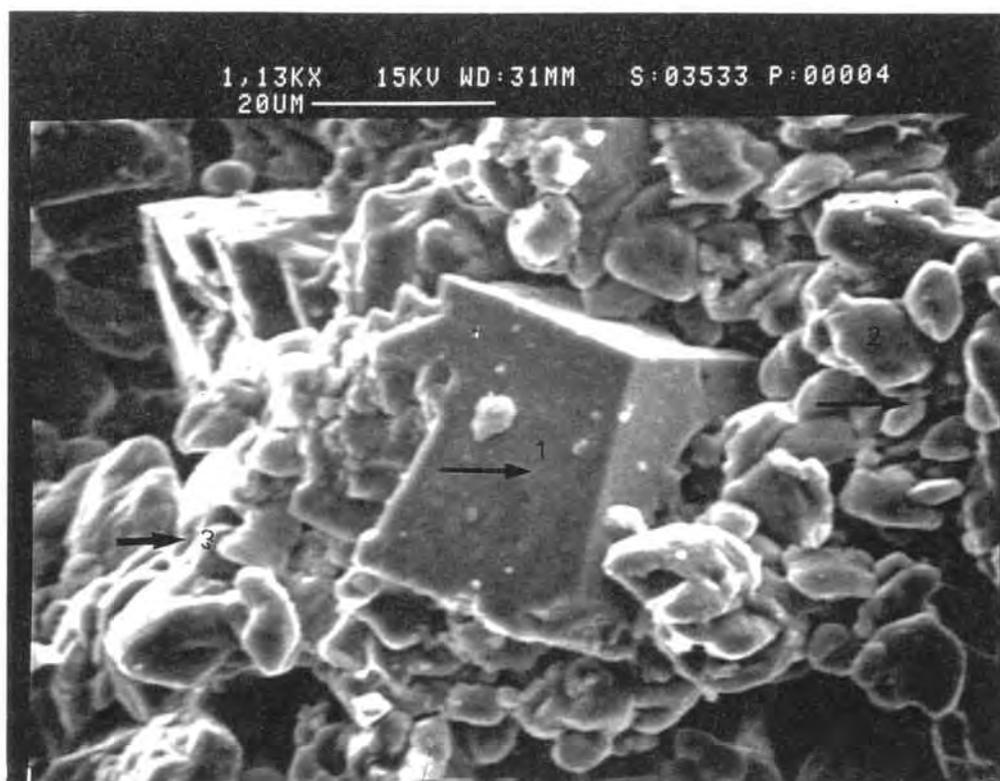
X-RAY
Rlt: 100s Prst: 100s Rem: 0s
Rct: 100s 7%Dt



X-RAY
Rlt: 100s Prst: 100s Rem: 0s
Rct: 100s 7%Dt



Nódulos salinos en la Muralla Romana

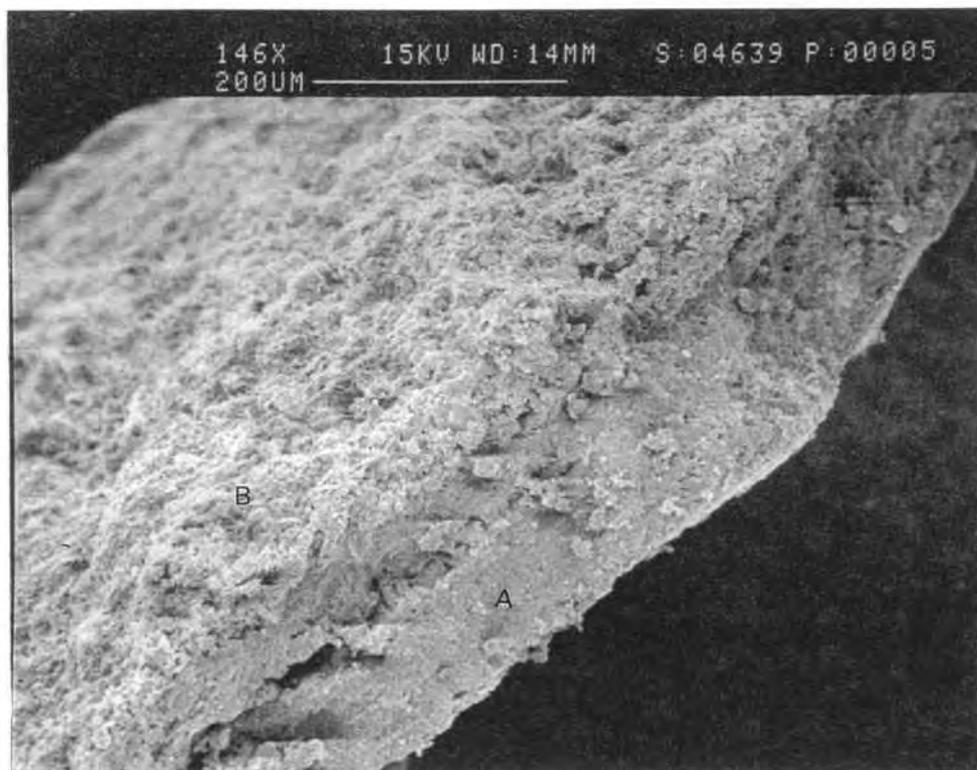




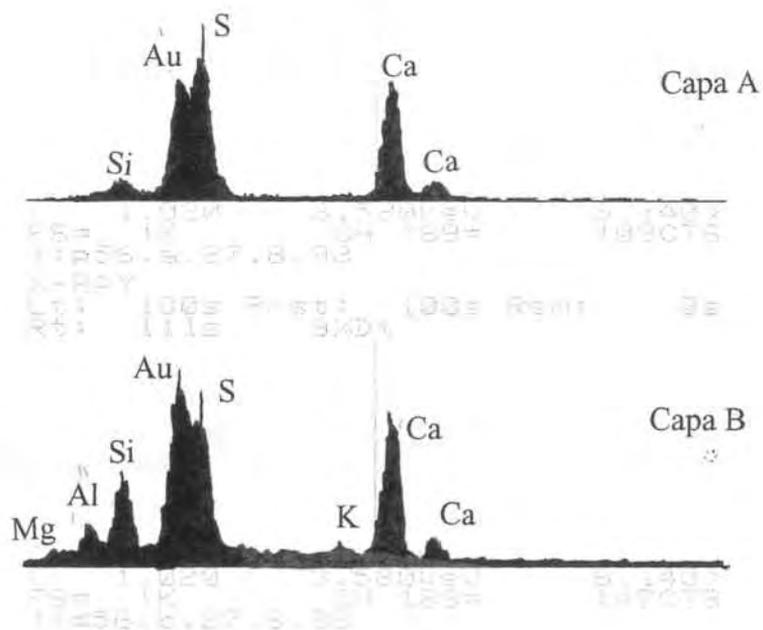
An-8/13.F-1 Costra gris oscura, en la "Baixada del Roser"
Tipo A: BRY 1



An-8/13.F-2 Tipo B: BRY 2

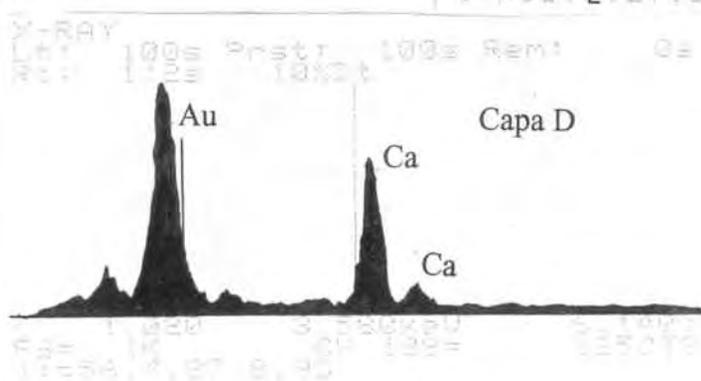
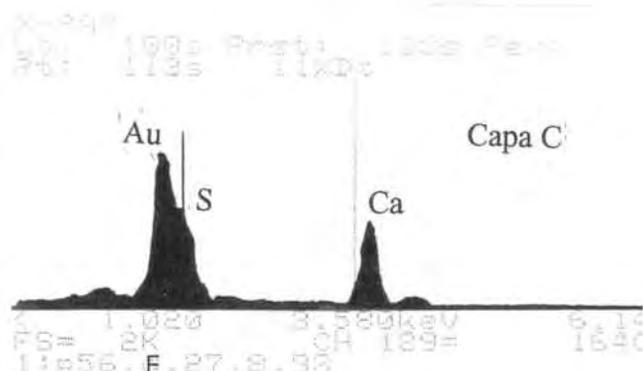
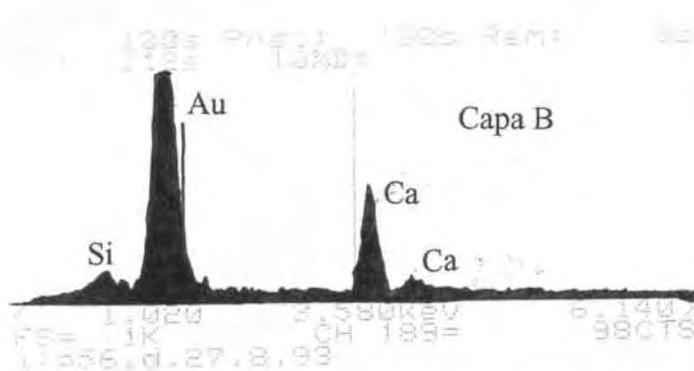
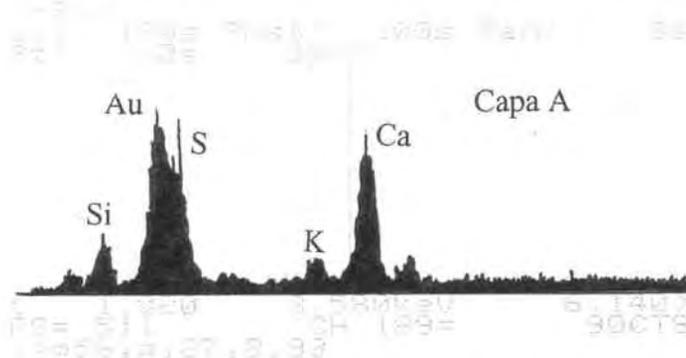


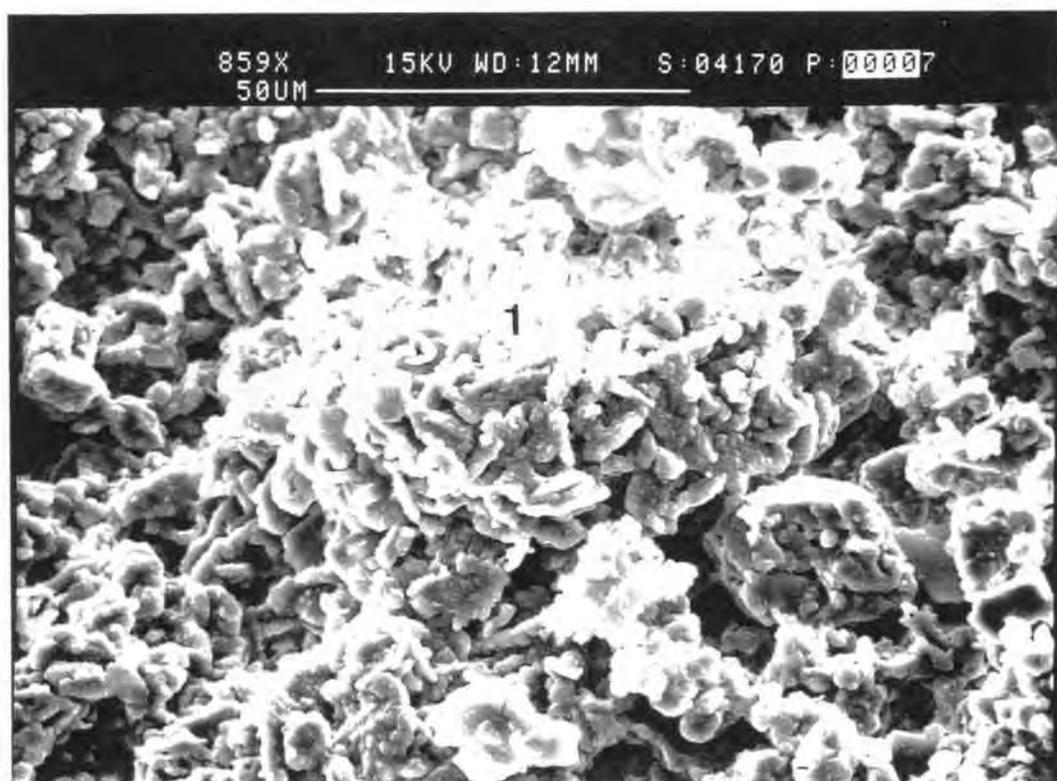
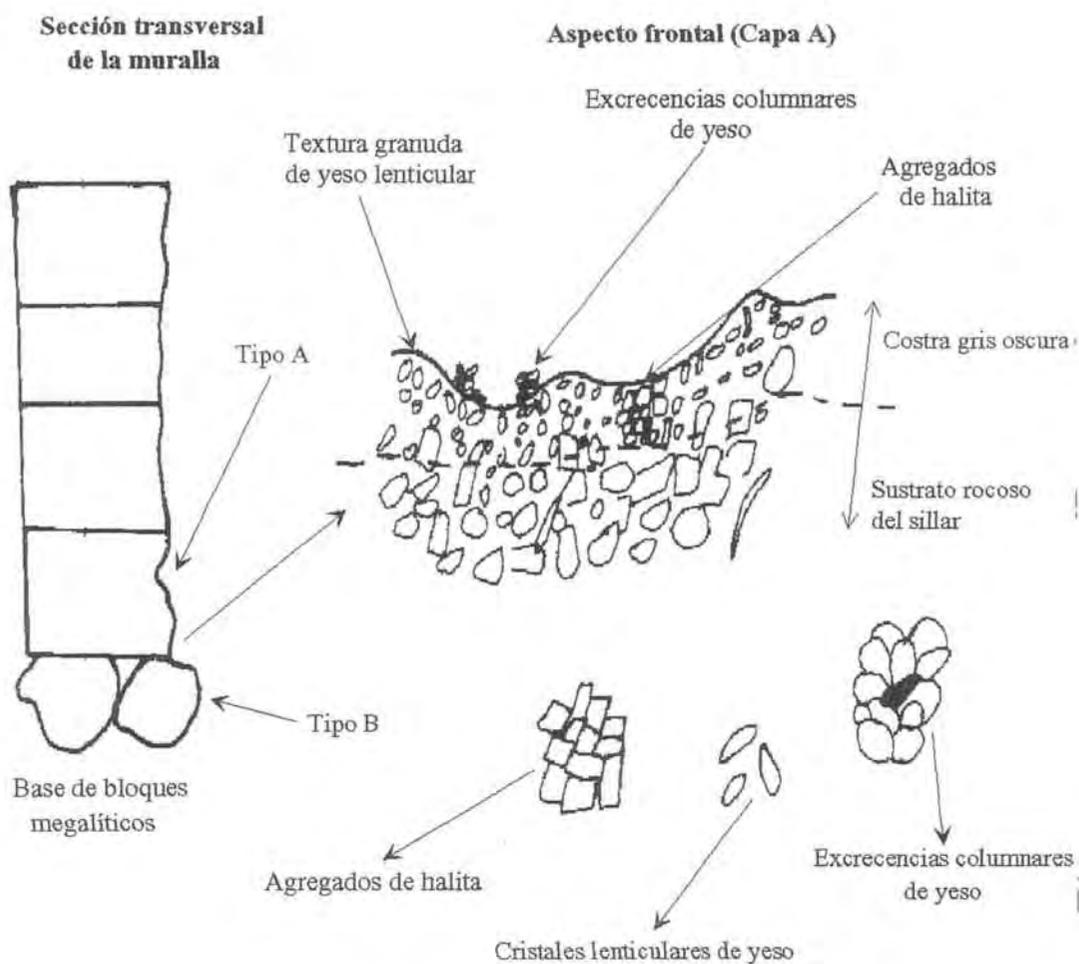
An-8/14 Costra gris oscura tipo A: BRY 1

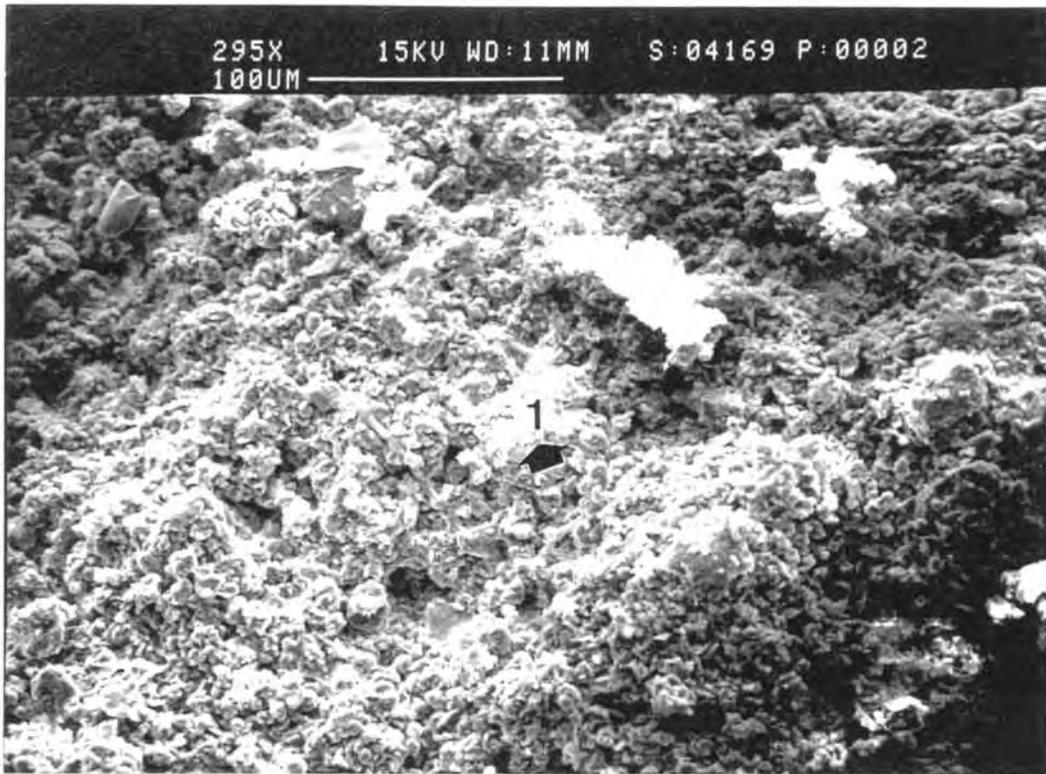




An-8/15 Costra gris oscura tipo B: BRY 2



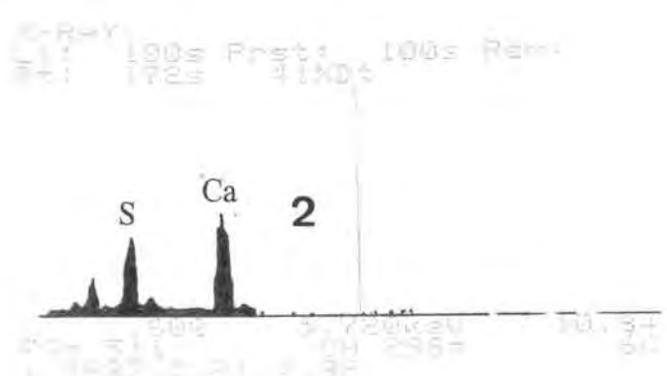
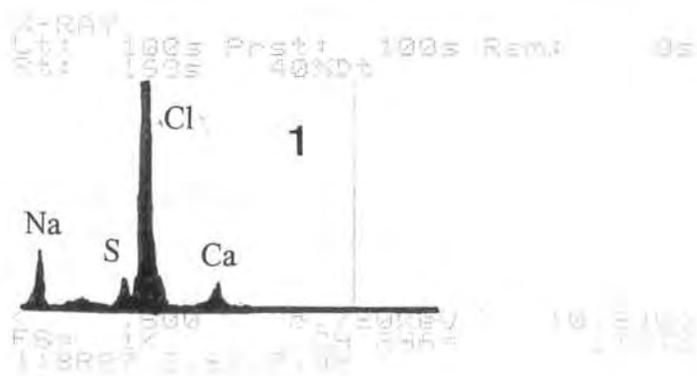




An-8/17.F-1



An-8/17.F-2

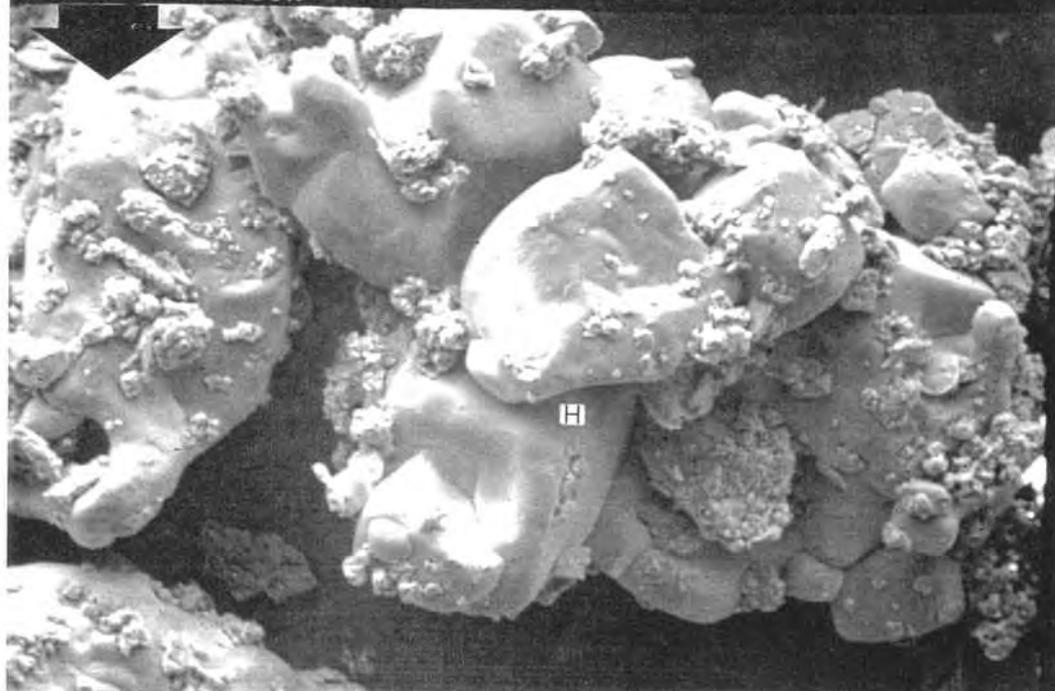


410X
100UM

10KV WD:29MM

S:04434 P:00002

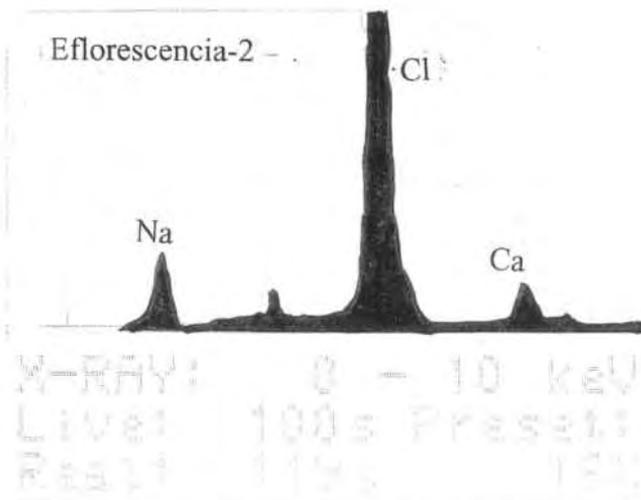
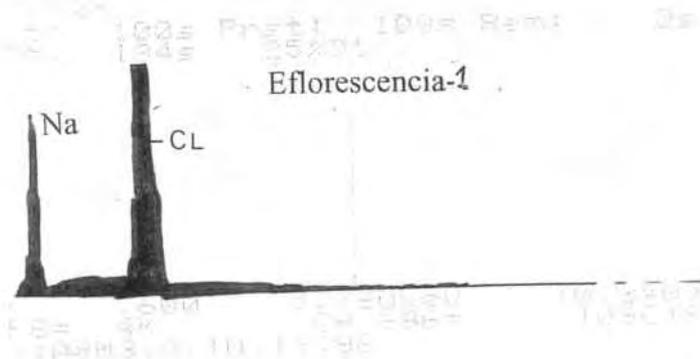
An-8/18

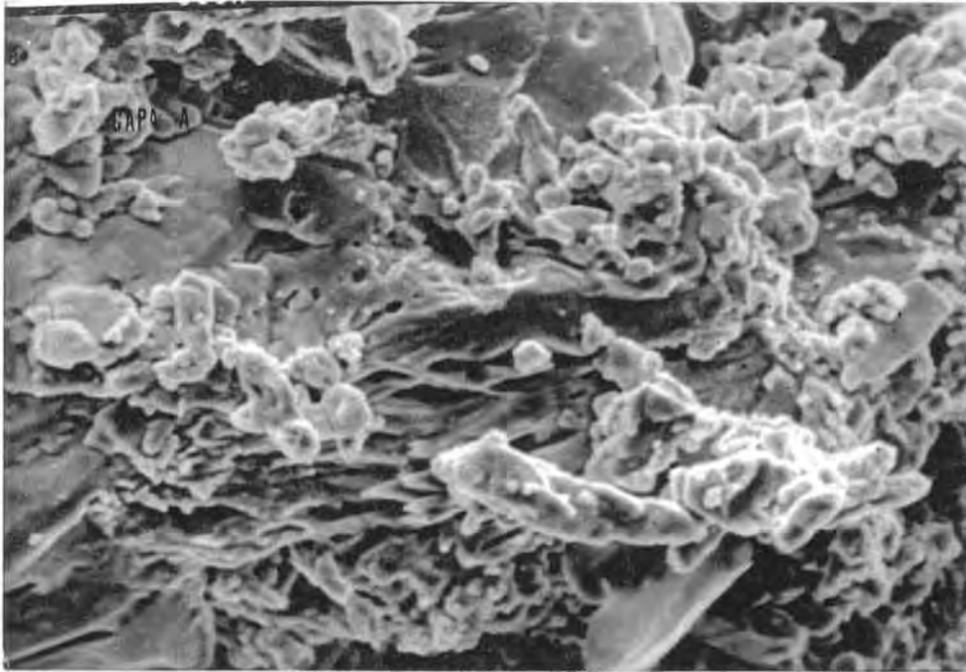


An-8/18.F-1 Eflorescencia 1



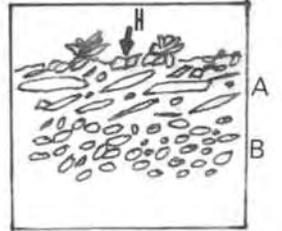
An-8/18.F-2 Eflorescencia 2



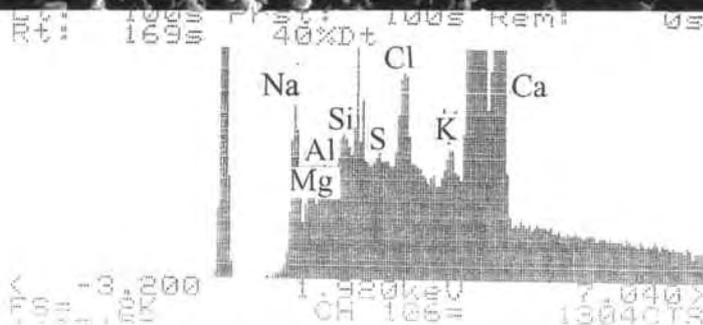
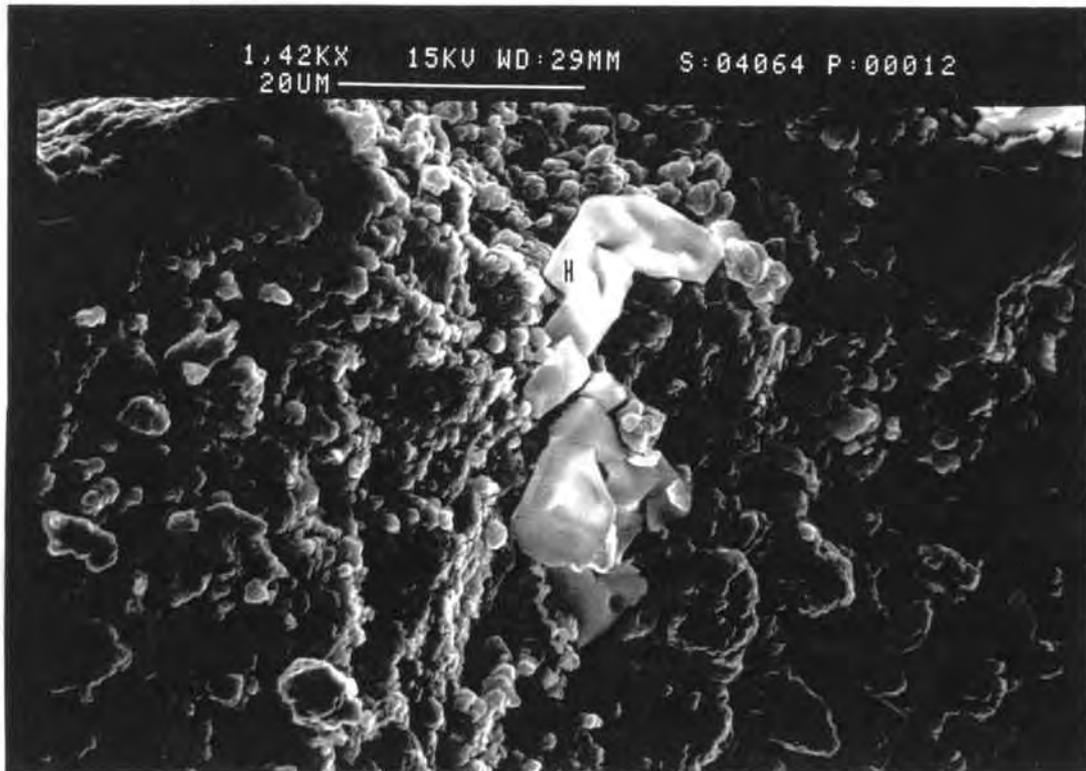
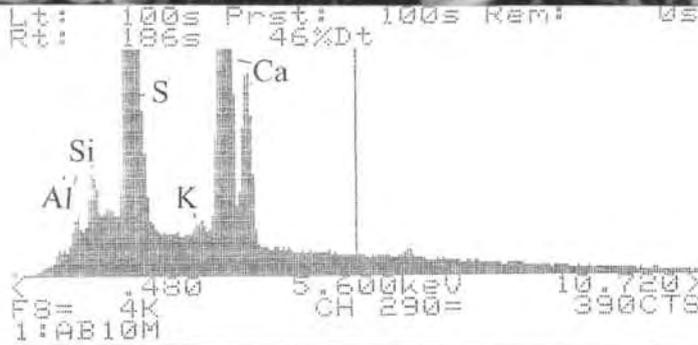


capa A(superficial)

Costra Yeso

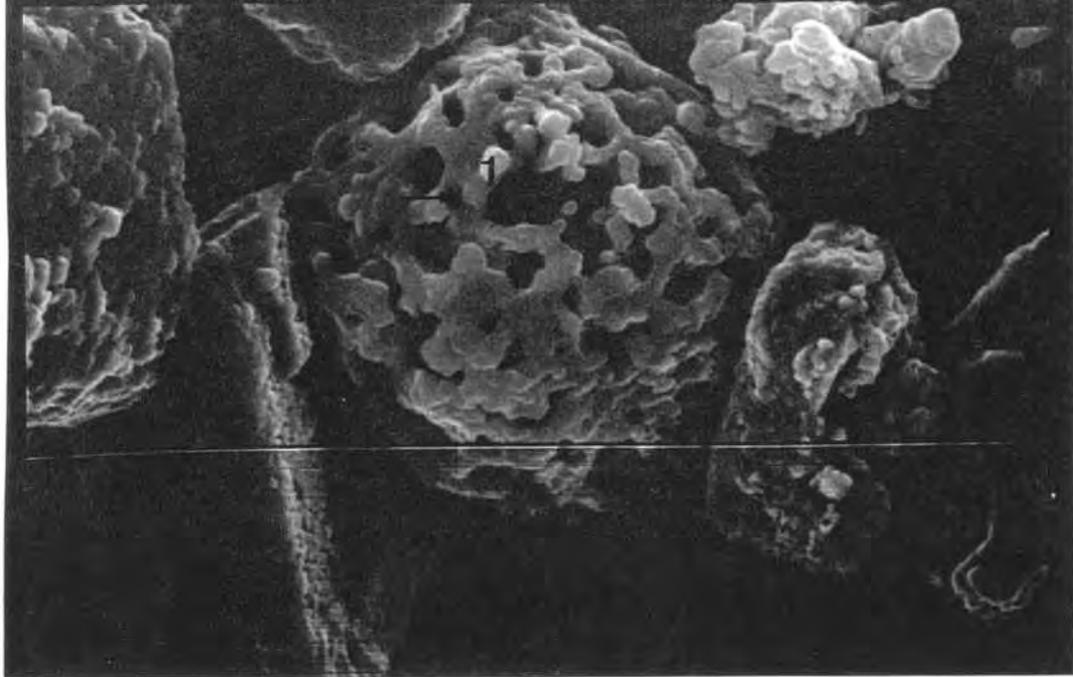


- H: Halita
- A: Capa A
- B: Capa B

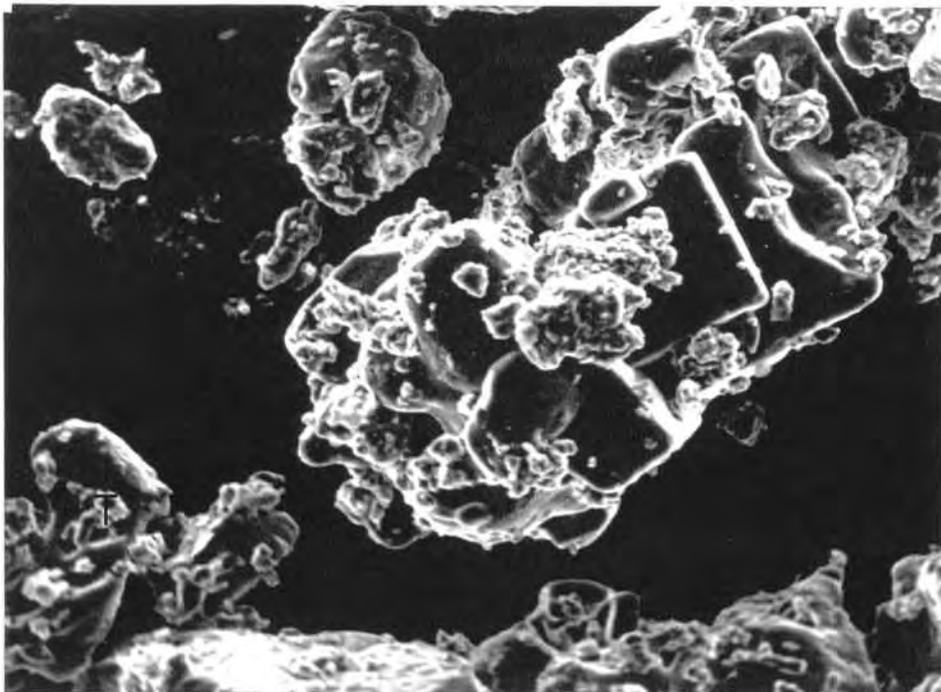
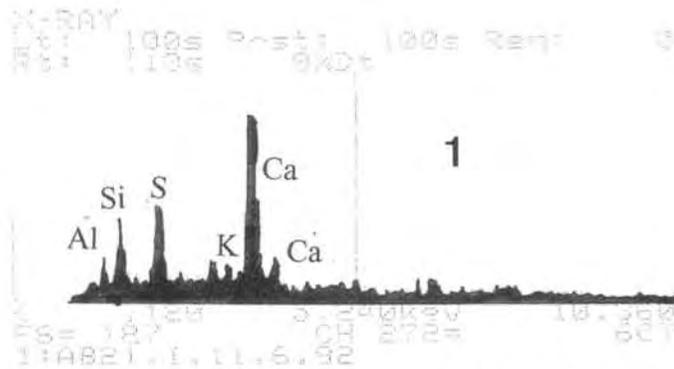


2.45KX 15KV WD:26MM S:04064 P:00013
20UM

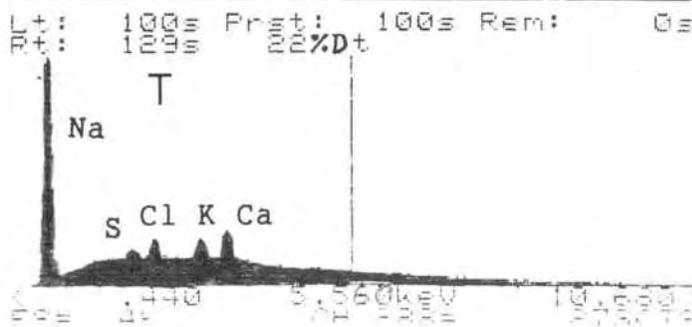
An-8/20



An-8/20.F-1

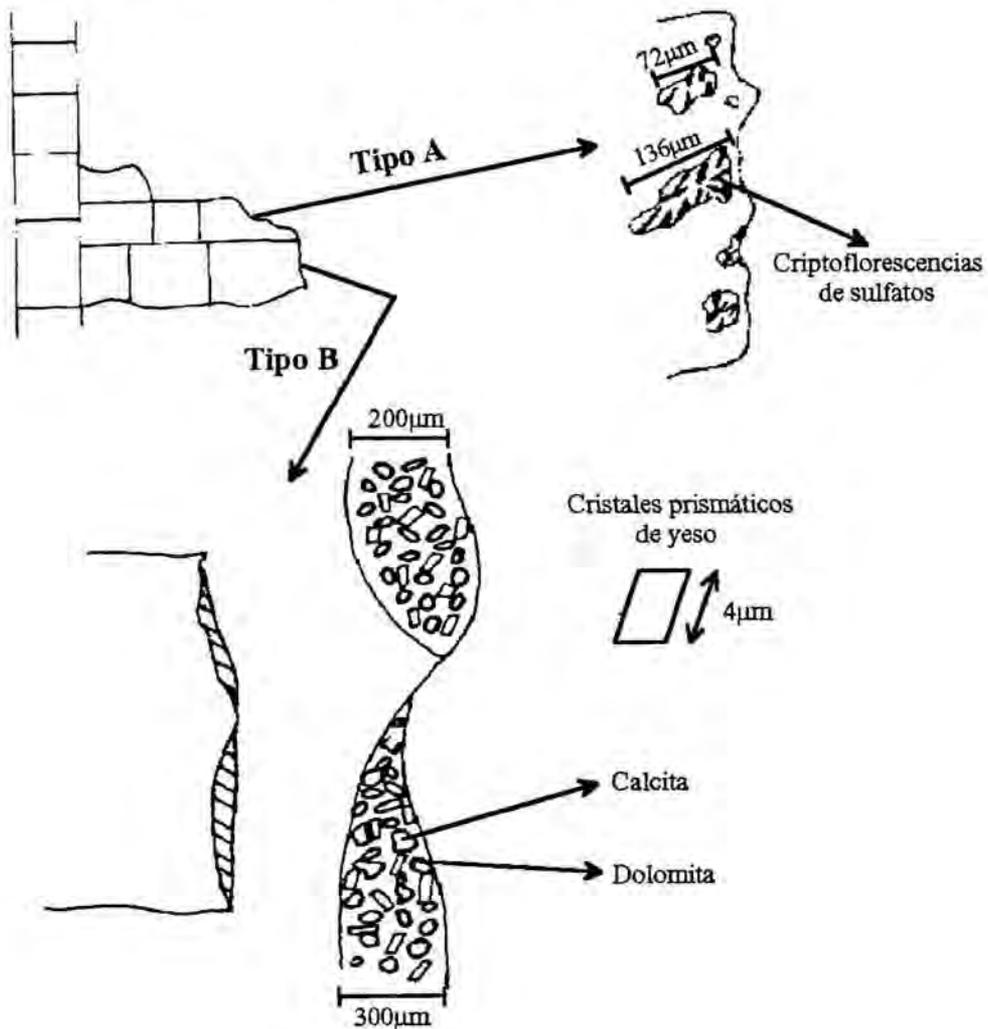


An-8/20.F-2

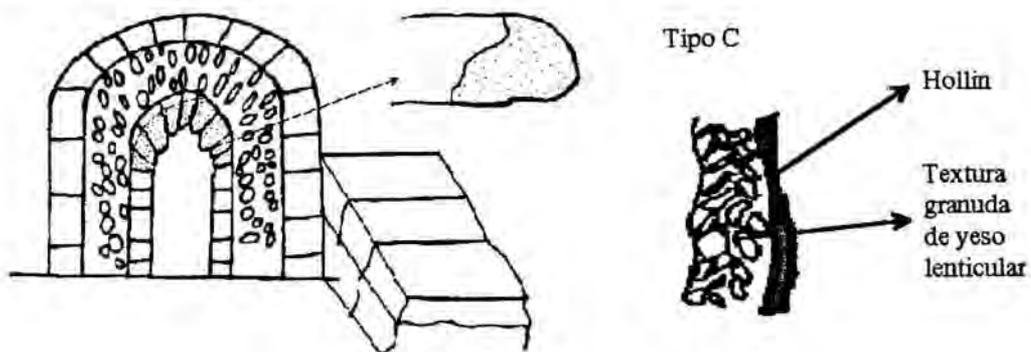


ANFITEATRO ROMANO DE TARRAGONA

Sector A: contrafuertes acceso meridional



Sector A: arcadas de subtracción

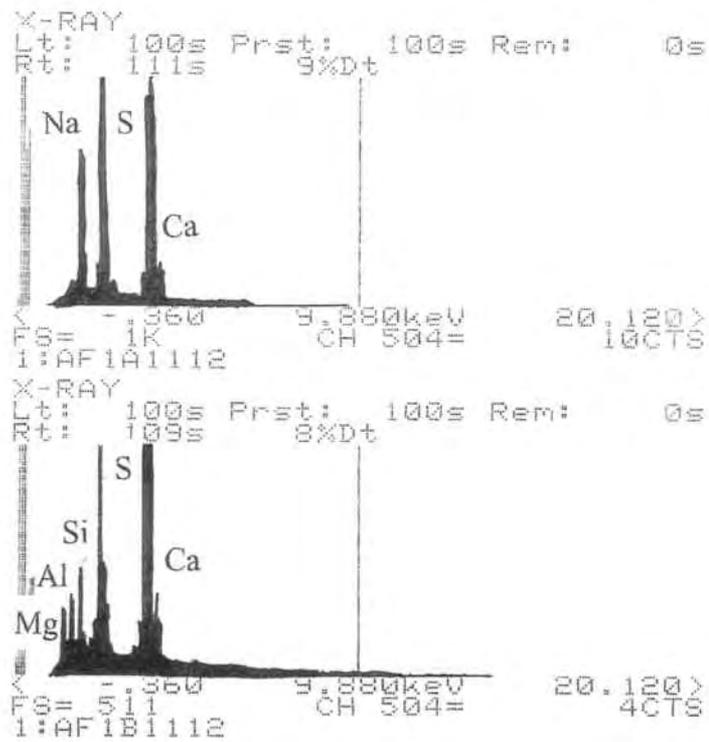


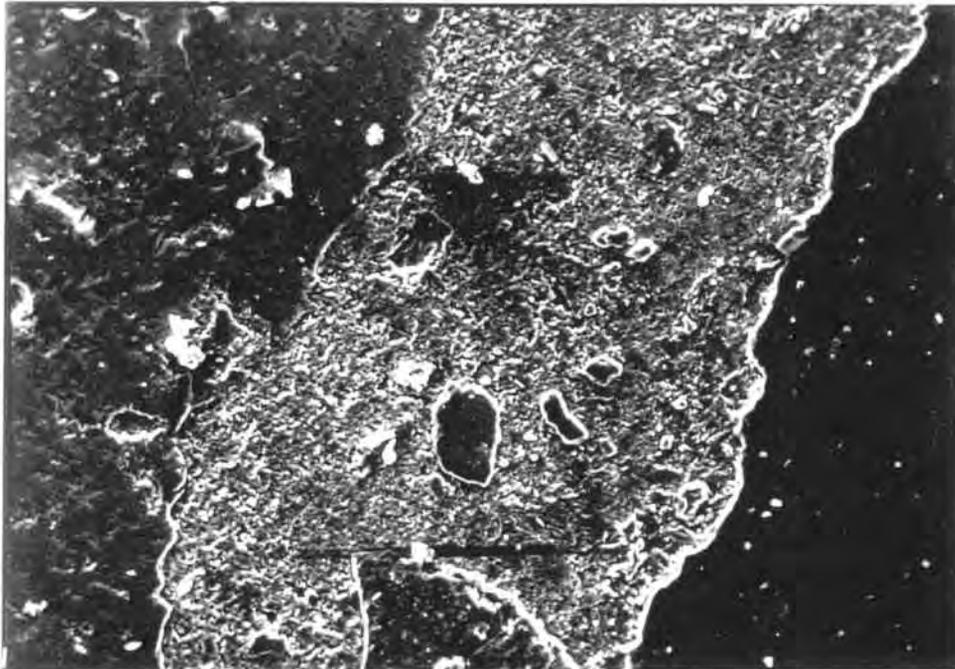


An-8/22.F-1 Superficie alveolizada, criptoflorescencias (A) y costra gris (B)

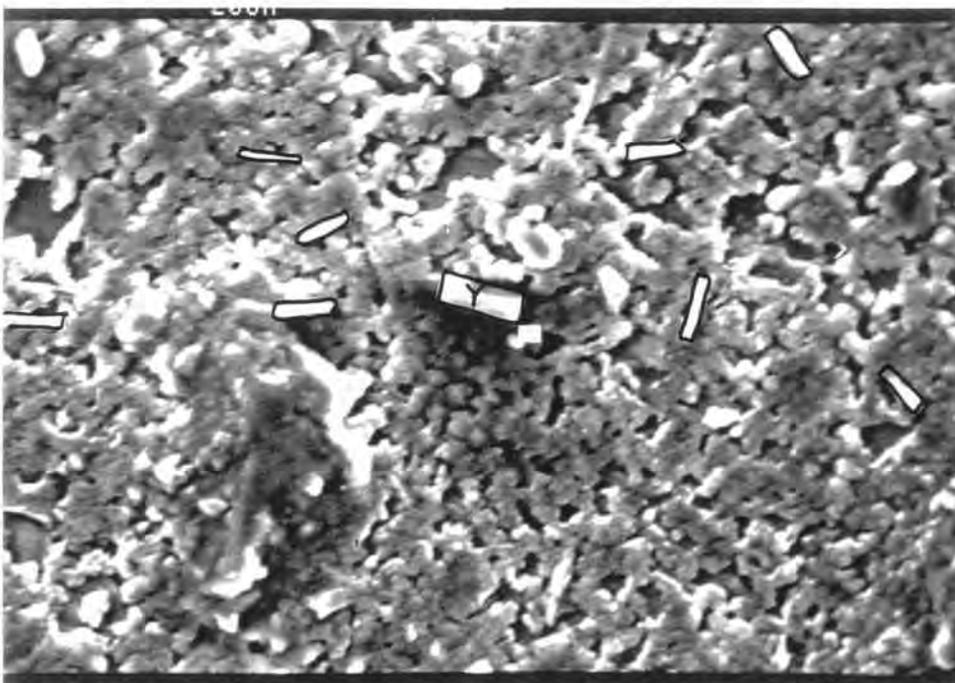
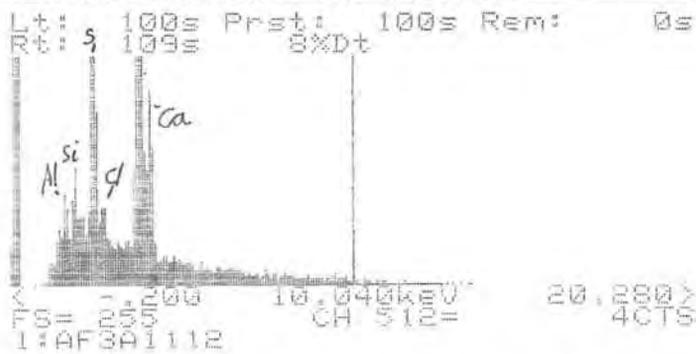


An-8/22.F-2 Contrafuertes de acceso medifional (Sector A) al Anfiteatro Romano

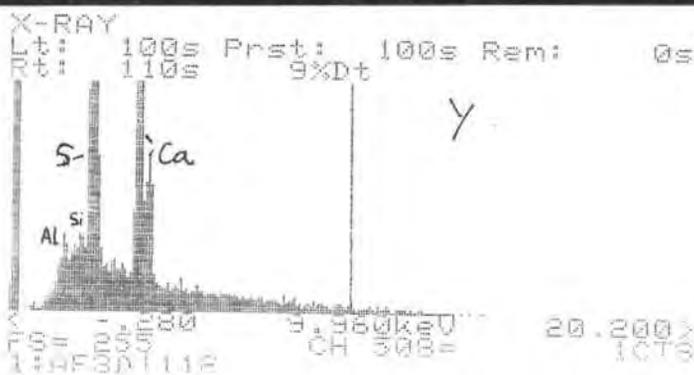




An-8/25.F-1
(x 276)



An-8/25F-2
(Kx 1,35)

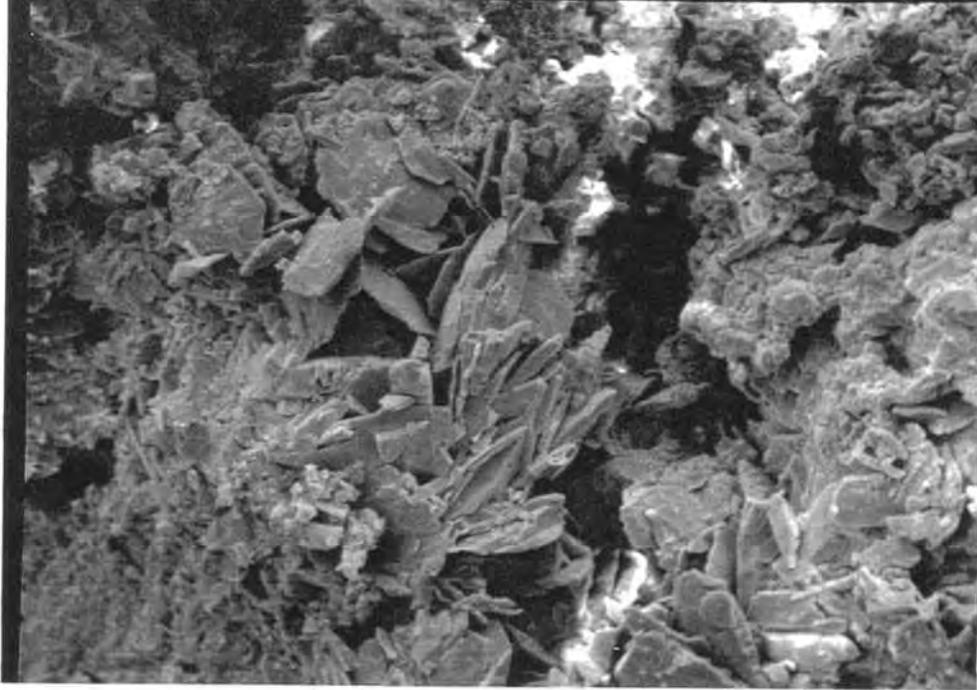




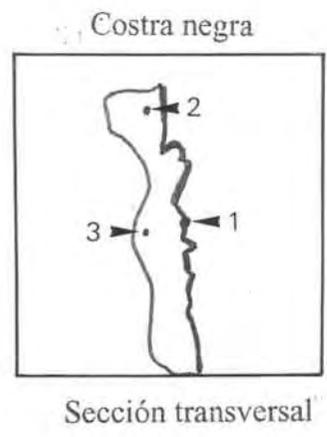
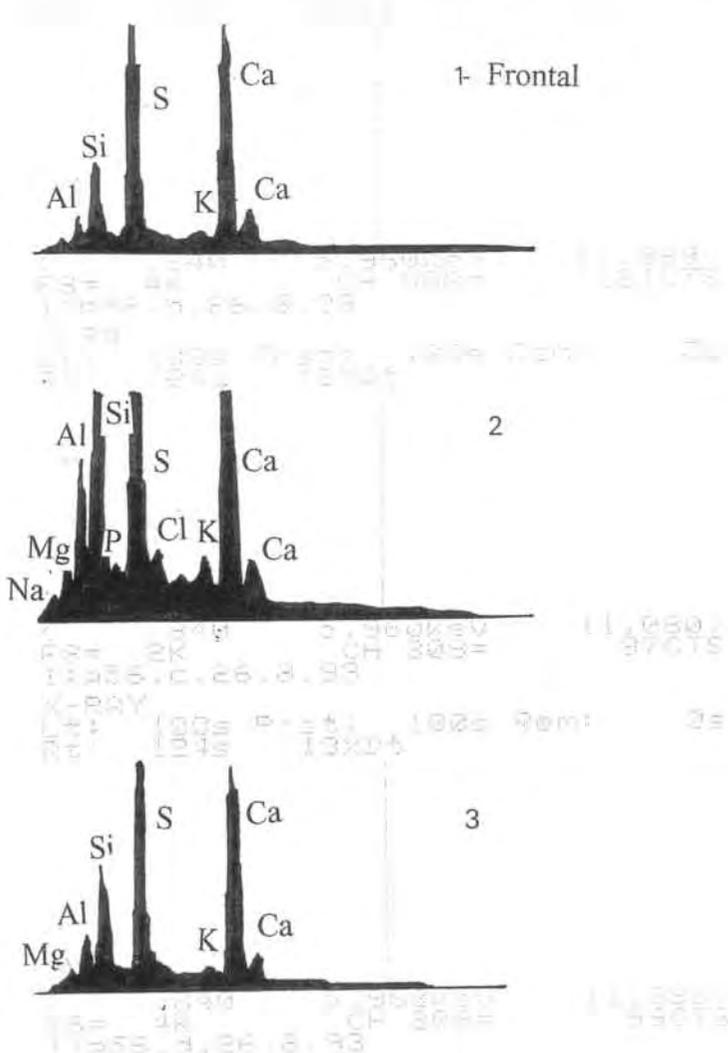
An-8/26.F-1 Anfiteatro Romano, sector A.
Costra negra en las arcadas de acceso a la "Caved"



An-8/26.F-2 Detalle de la foto anterior

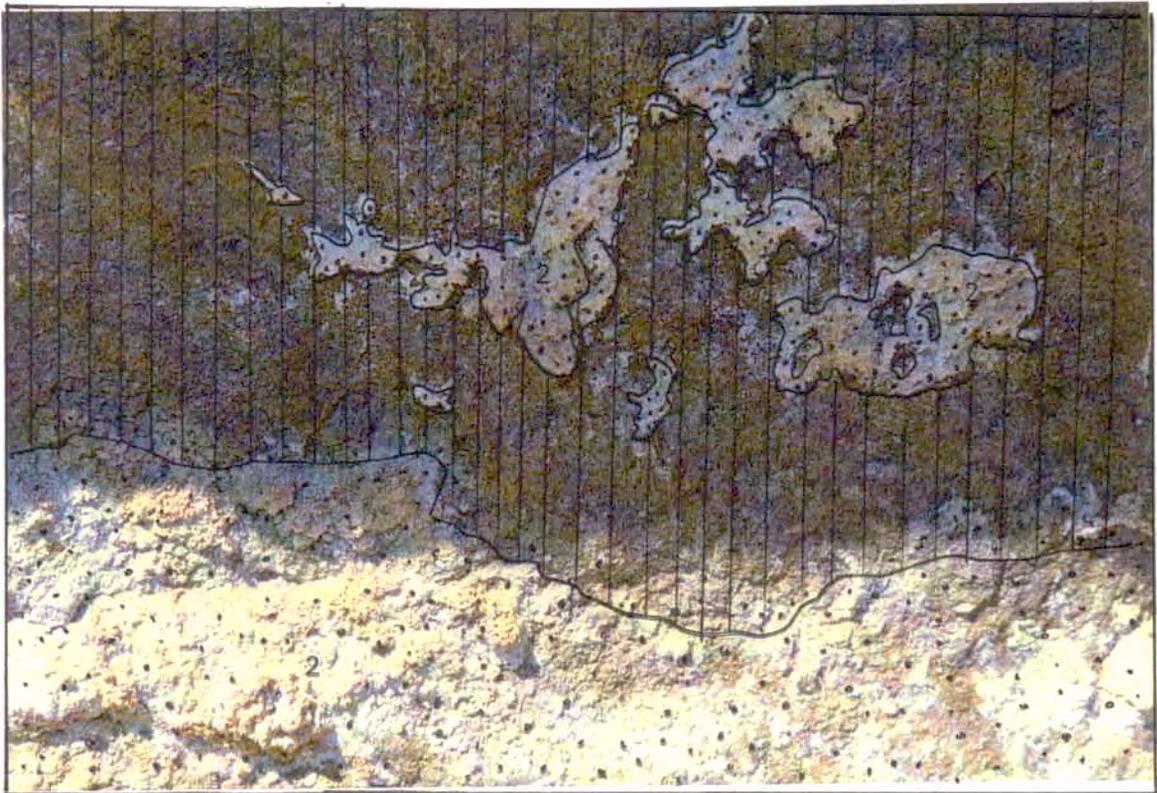


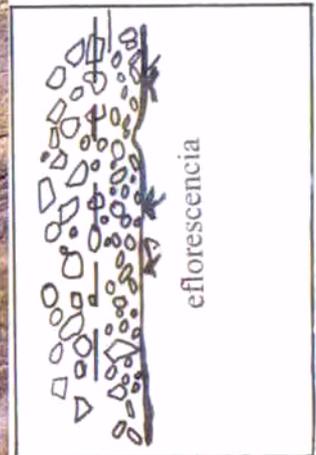
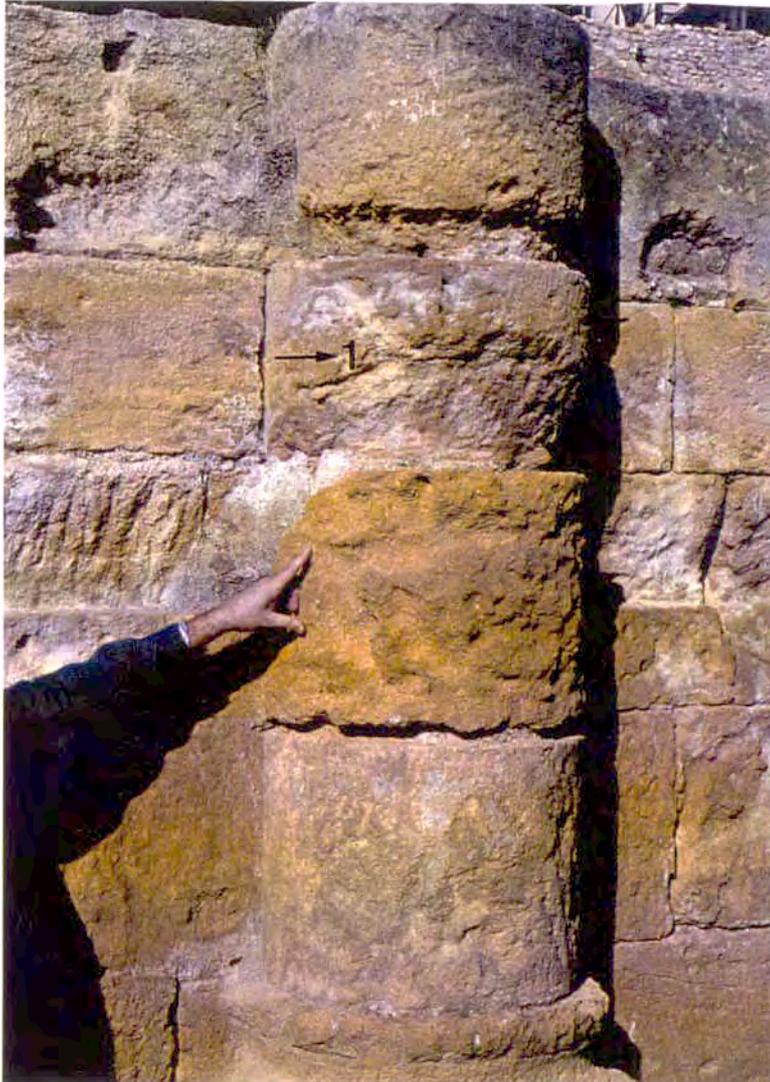
Costra negra a M.E.B.



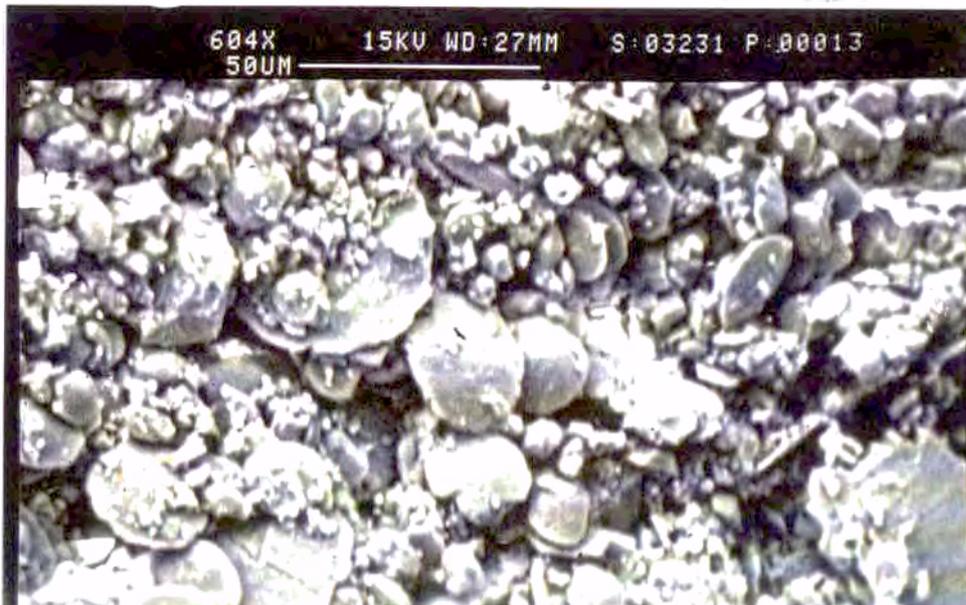
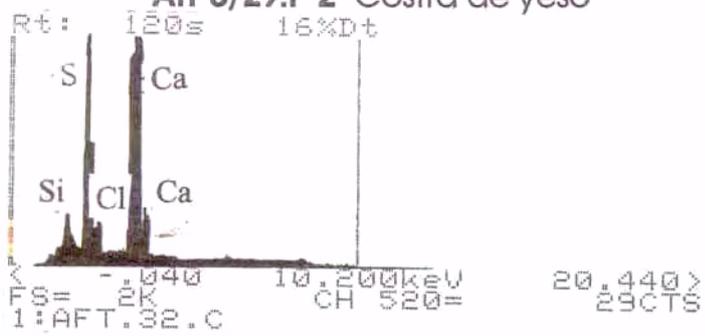


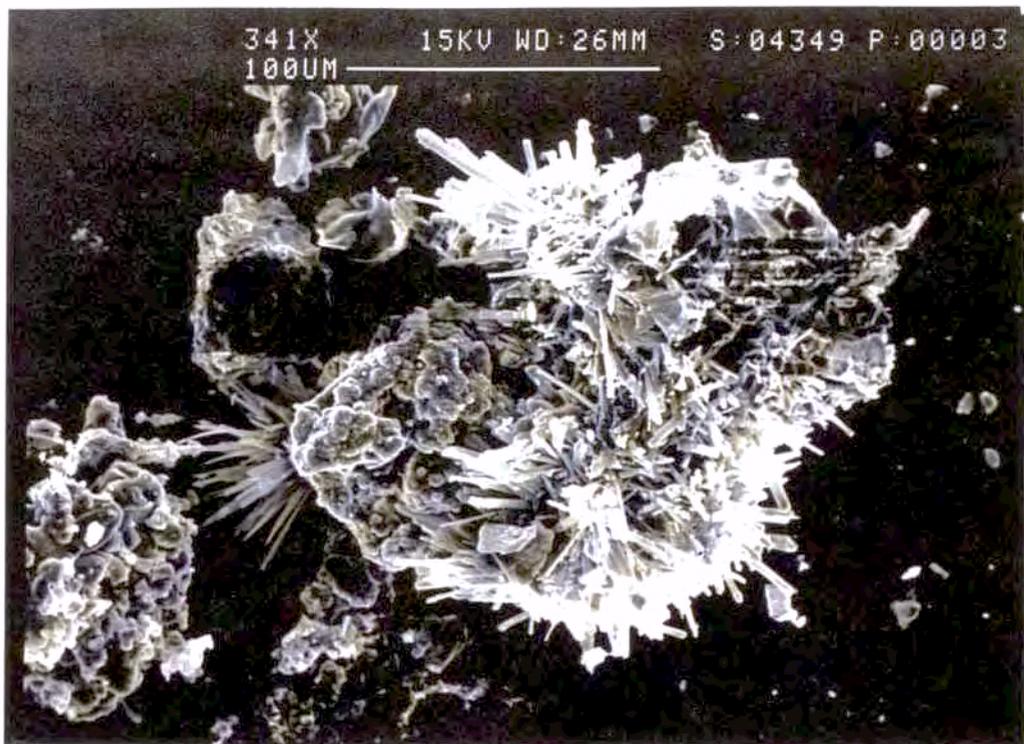
An-8/28 Anfiteatro Romano, sector B. Costra marrón con eflorescencias
1: Área marron 2: Área blanca 3: Área amarilla





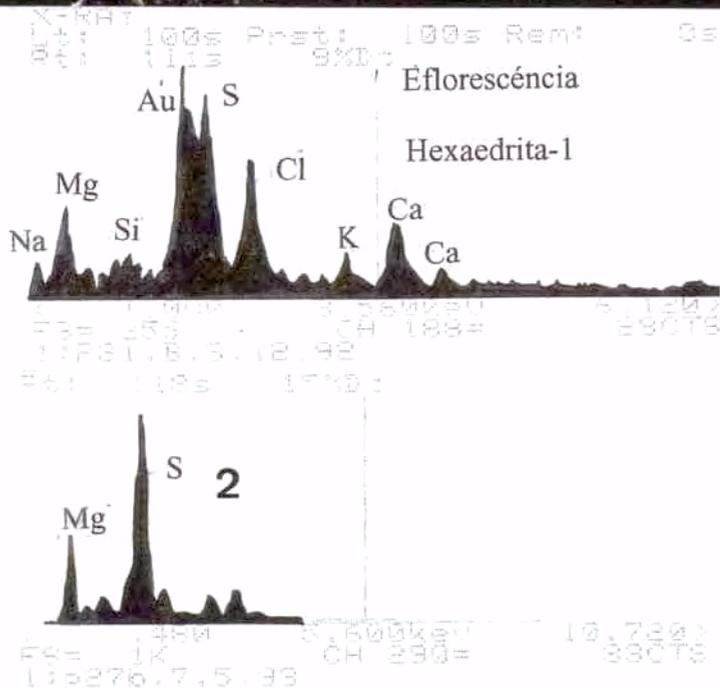
An-8/29.F-1 Eflorescências
An-8/29.F-2 Costra de yeso



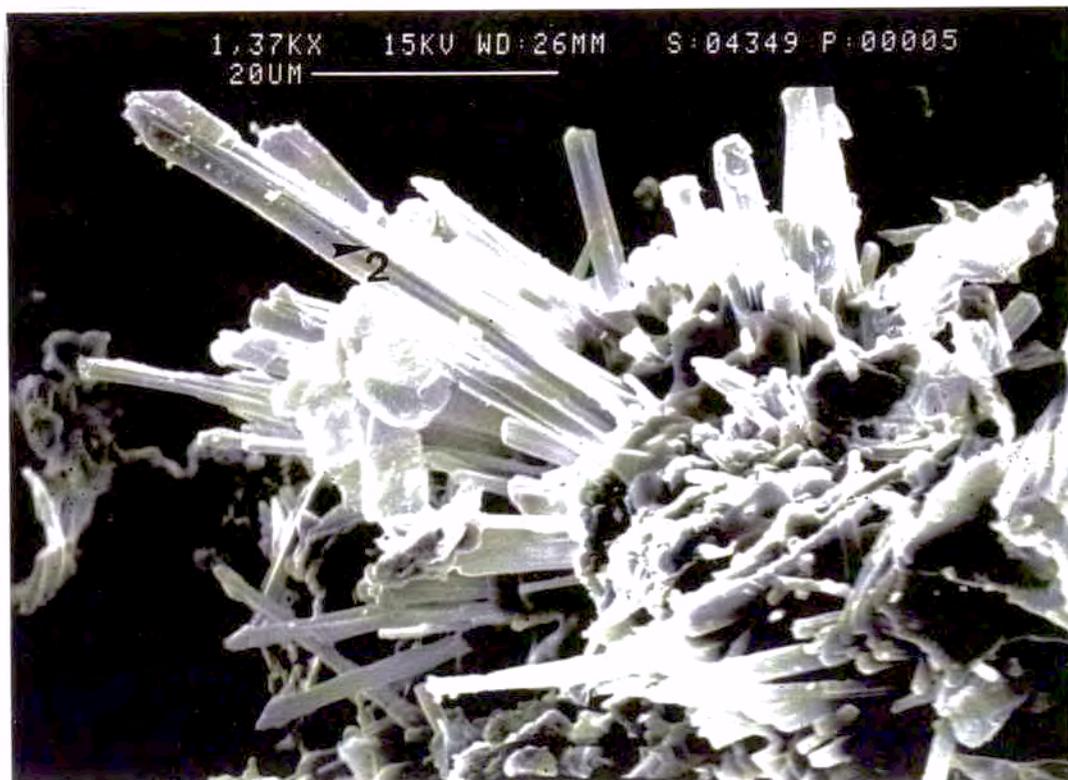


An-8/30

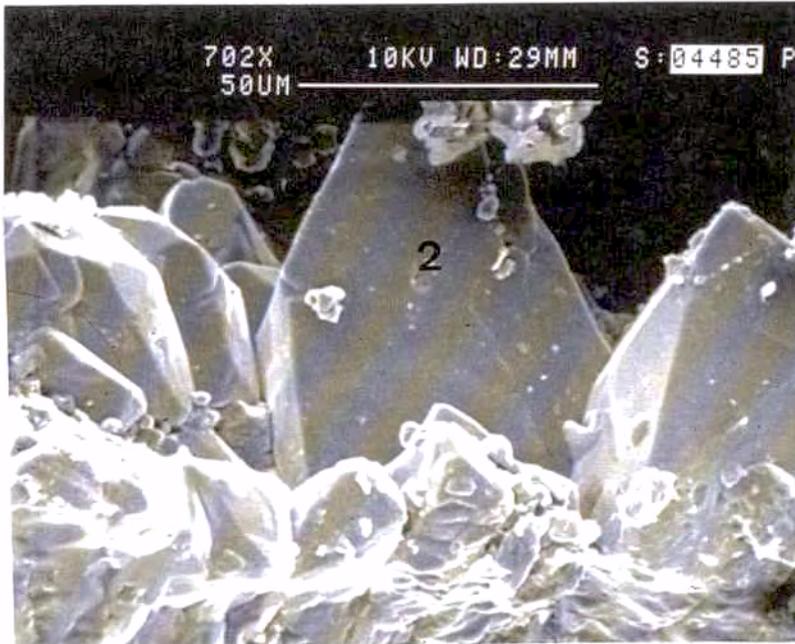
An-8/30.F-1



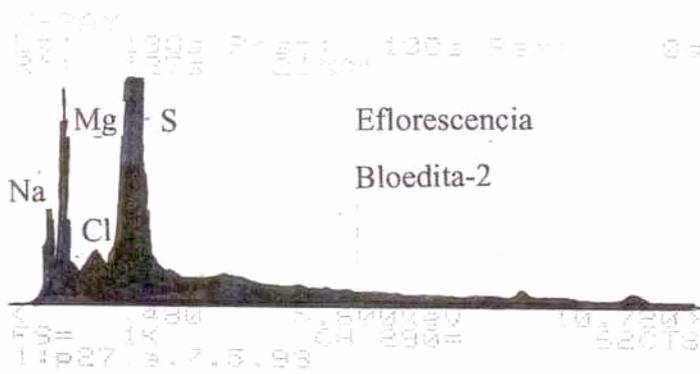
An-8/30.F-2



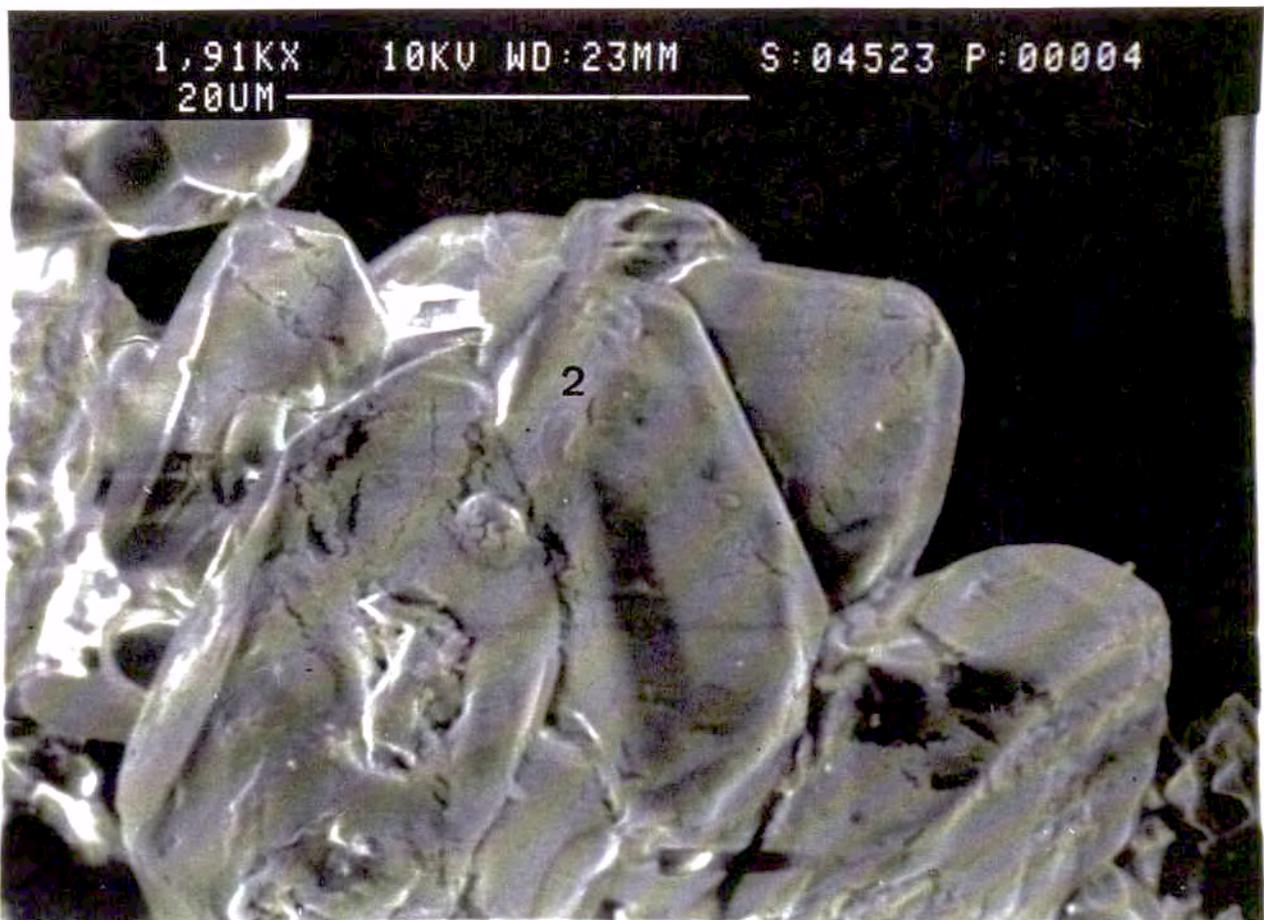
An-8/31



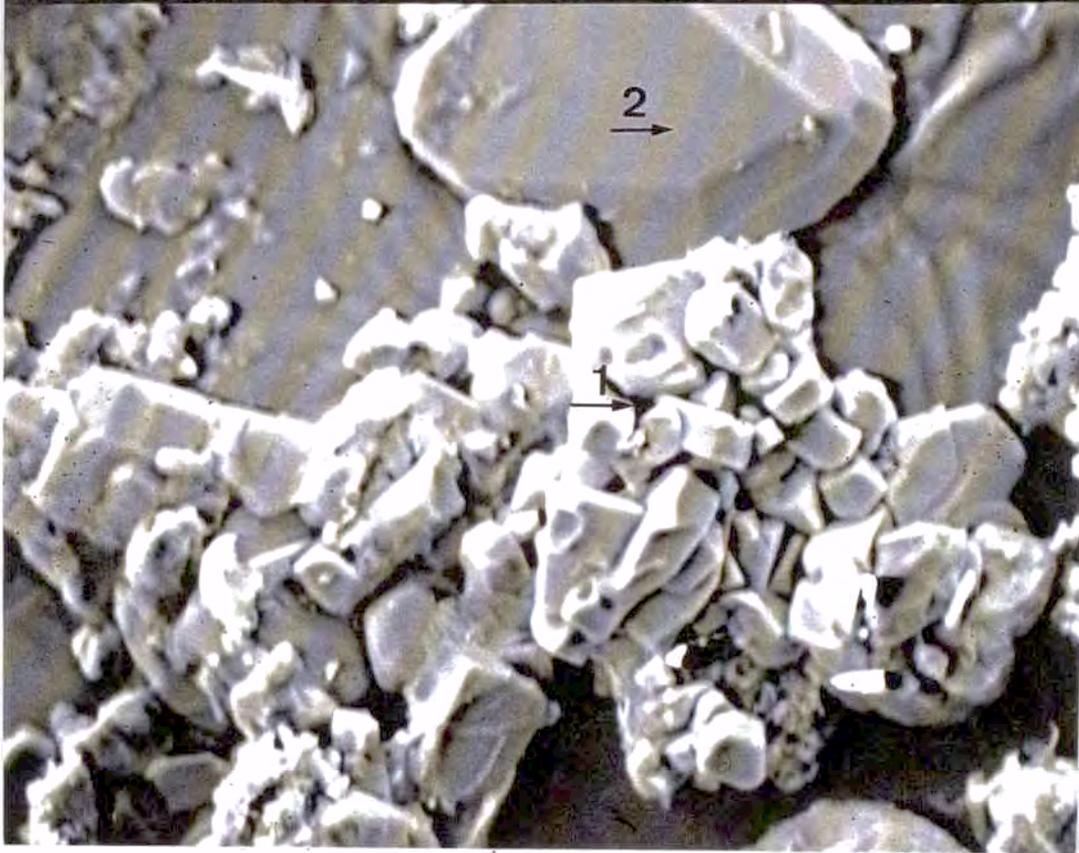
An-8/31.F-1



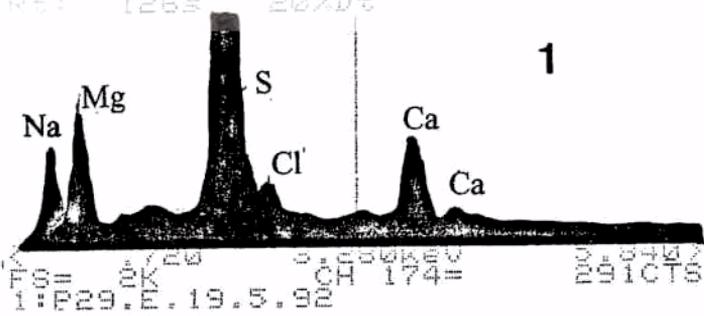
An-8/31.F-2



717X 15KV WD:23MM S:04012 P:00002
50UM

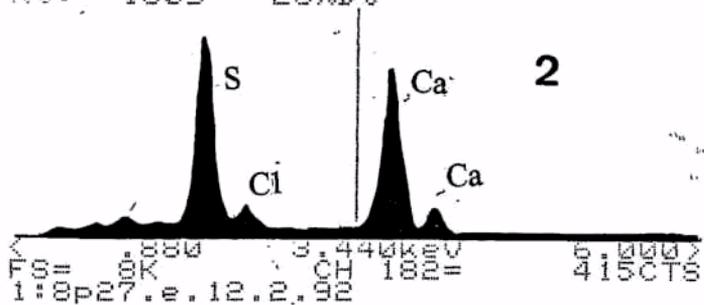


EDS
Prt: 100s Prst: 100s Rem: 0s
Rt: 126s 20%Dt



1- Bloedita
2- Yeso (macrocristales idiomorfos)

EDS
Prt: 100s Prst: 100s Rem: 0s
Rt: 130s 20%Dt

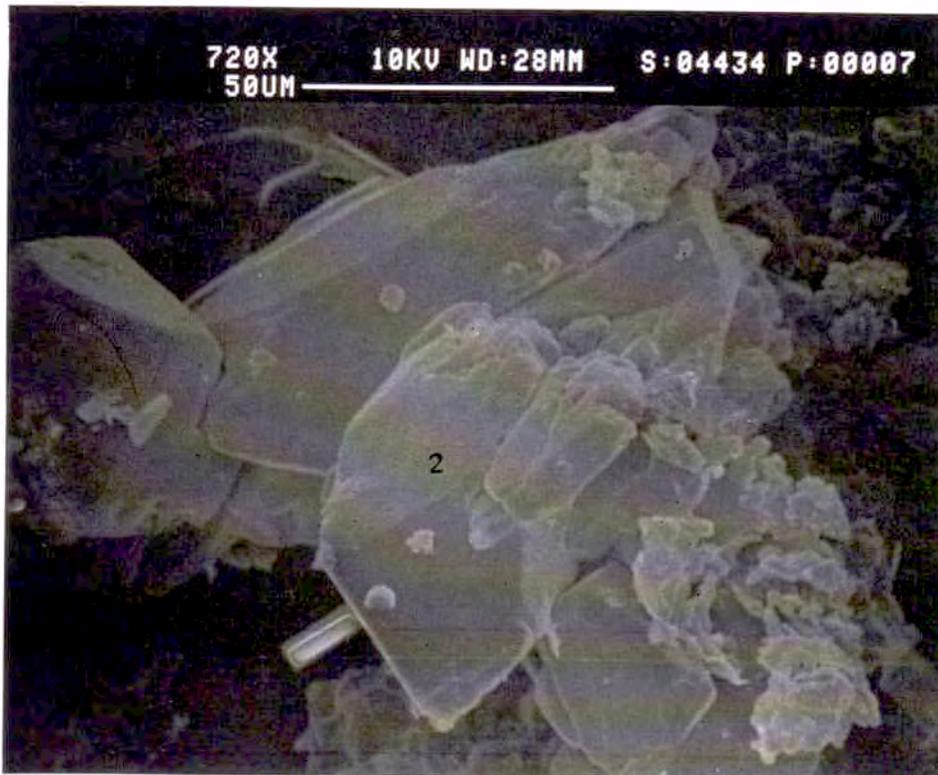
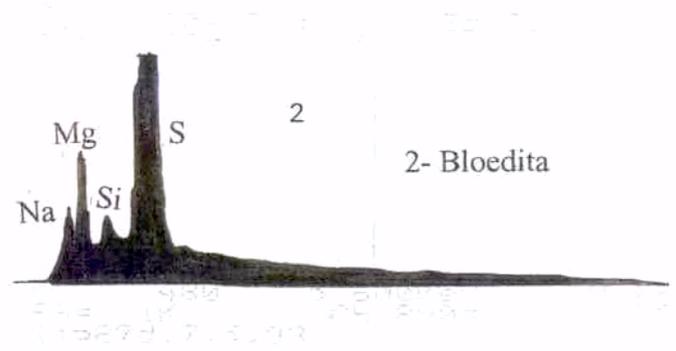
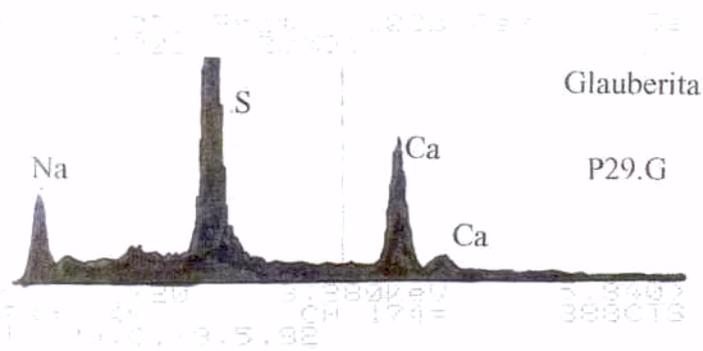


1,32KX
20UM

15KV WD:23MM

S:04012 P:00003

An-8/33





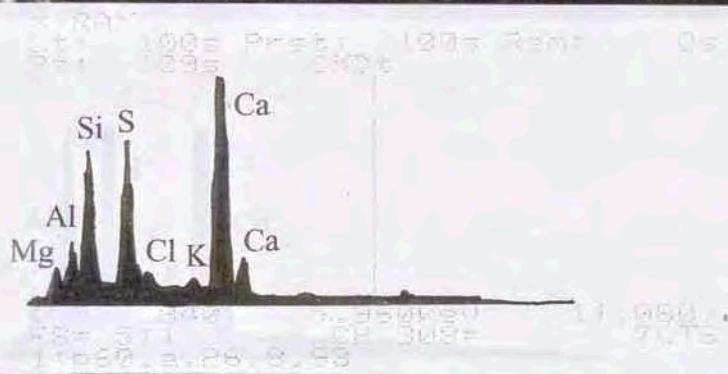
An-8/34.F-1 Anfiteatro, Sector C. Nódulos salinos sobre un contrafuerte



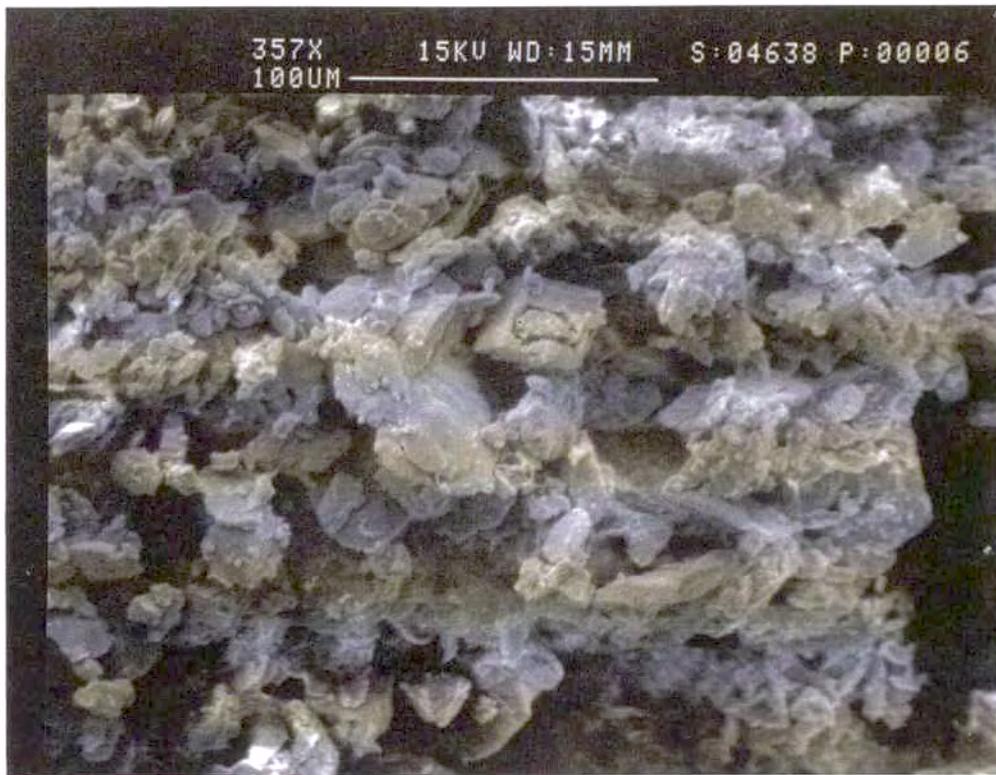
An-8/34.F-2 Detalle de la foto anterior



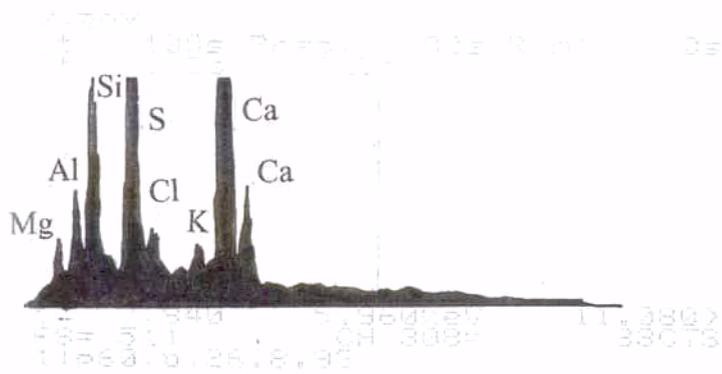
An-8/35.F-1



An-8/35.F-2



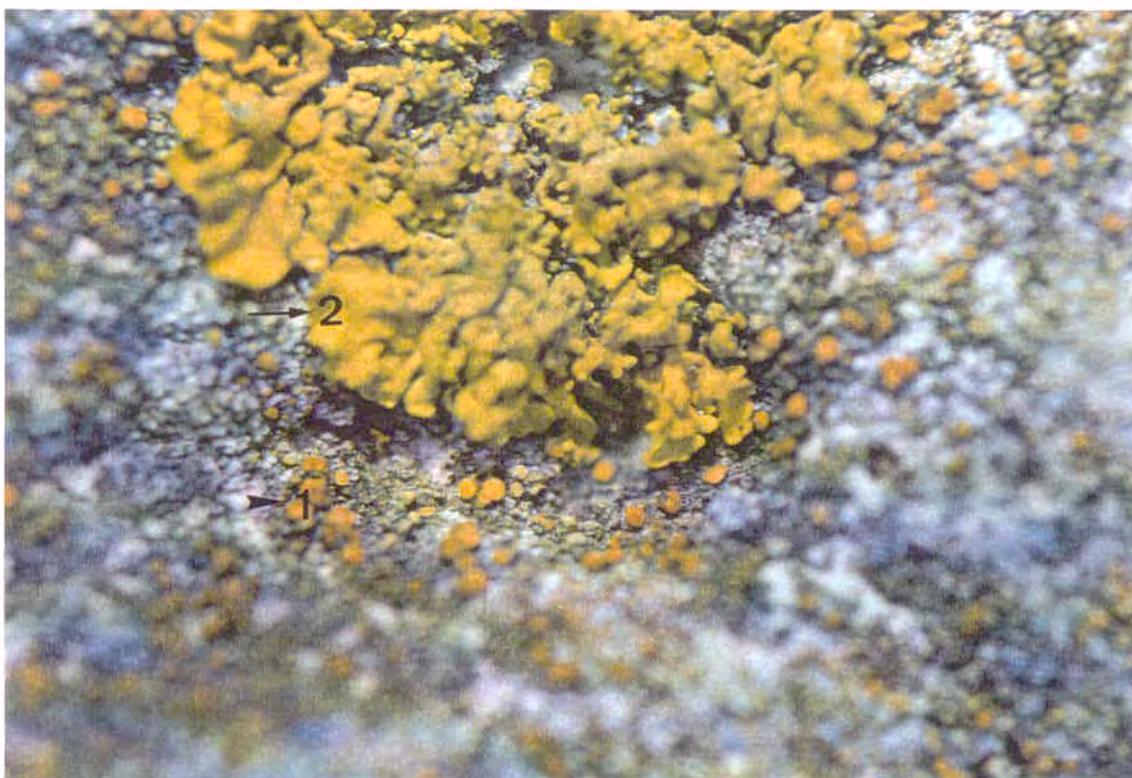
An-8/36.F-1



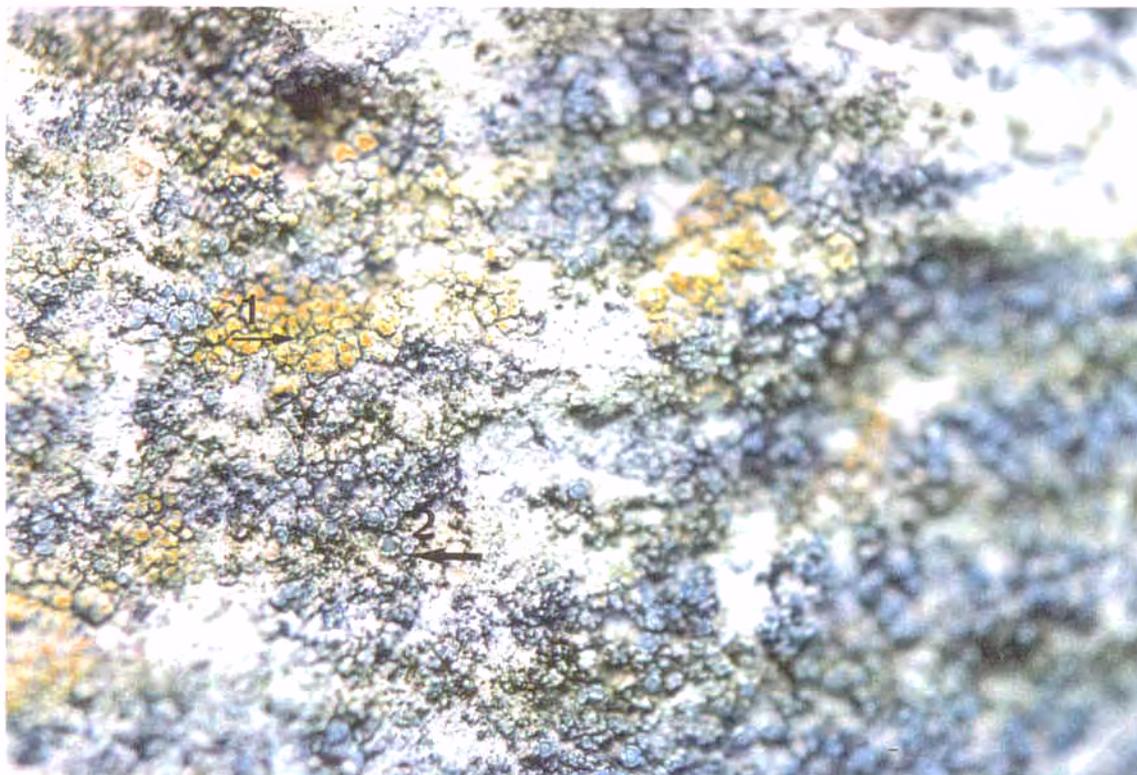
An-8/36.F-2



An-8/37.F-1 Anfiteatro, Sector C. 1- Caloplaca Sp.; 2- Xantoria Parietina

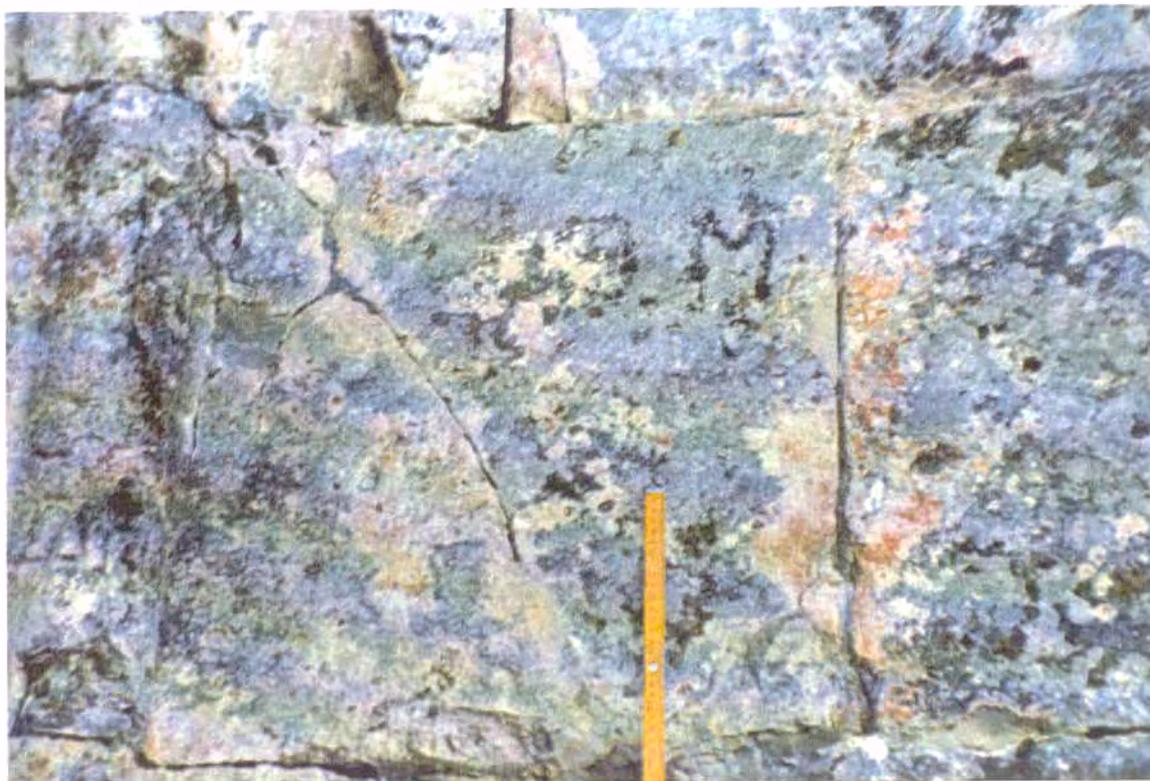


An-8/37.F-2 Detalle de la foto anterior



An-8/38.F-1 y 2 Anfiteatro.

1- Caloplaca Sp.; 2- Lecanora Sp.; 3- Dirina Masseliensis; 4- Pátina cromática





An-8/39.F-1 Arc de Berà. 1- Caloplaca Sp.; 2- Lecanora Sp.; 3- Dirina Masseliensis

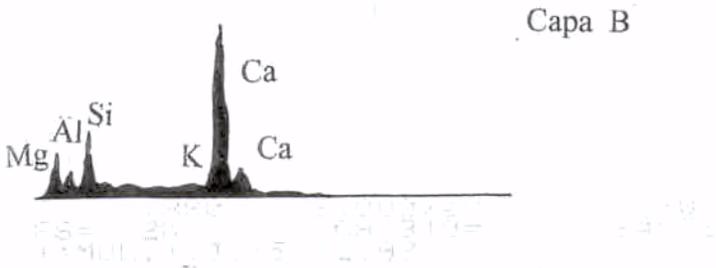
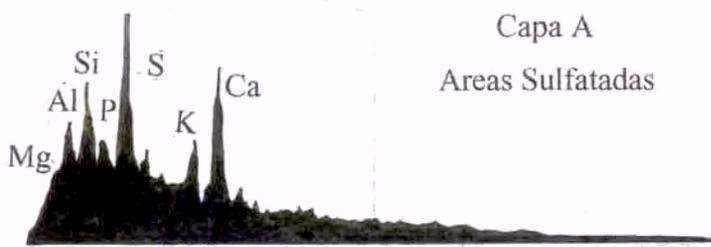


An-8/39.F-2 Muralla Romana.
Paseo Torroja

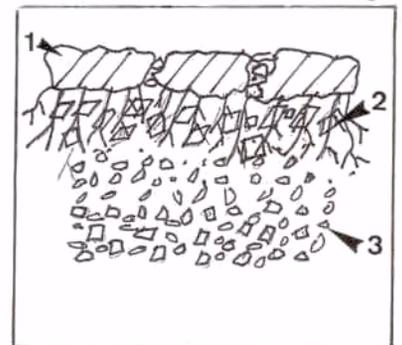


D:Dolomita

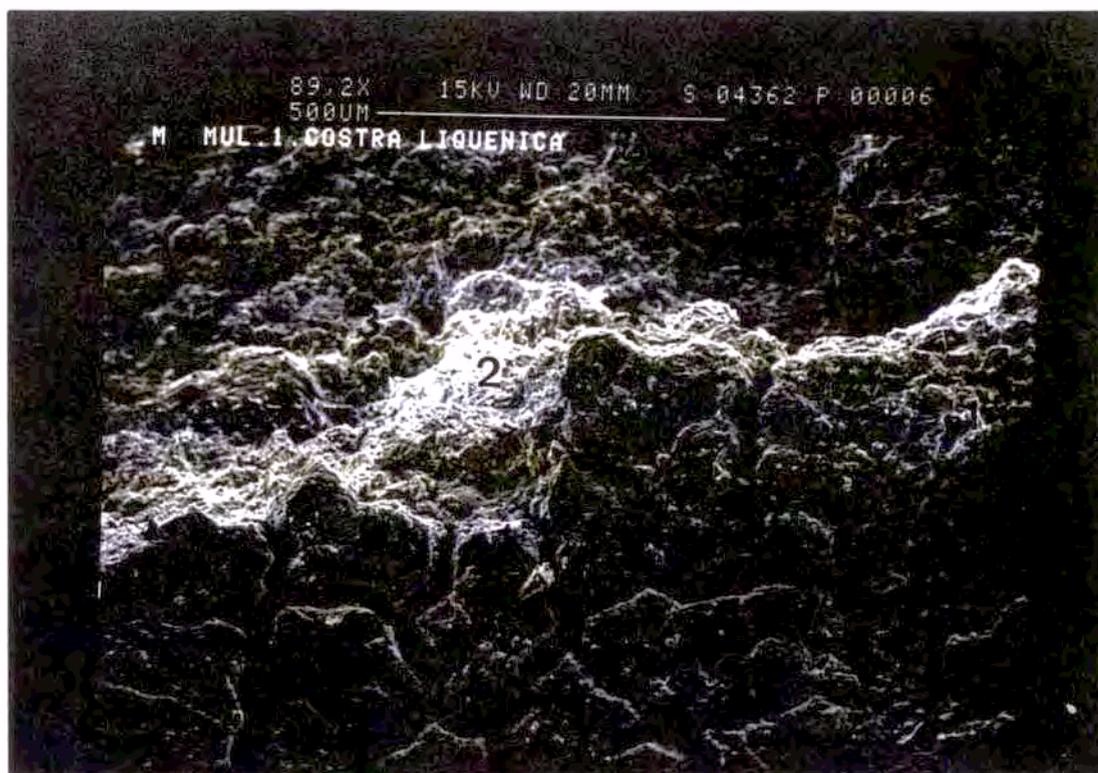
An-8/40.F-1



Paseo Torroja An-8/40.F-2
Estructura Costra líquénica negra

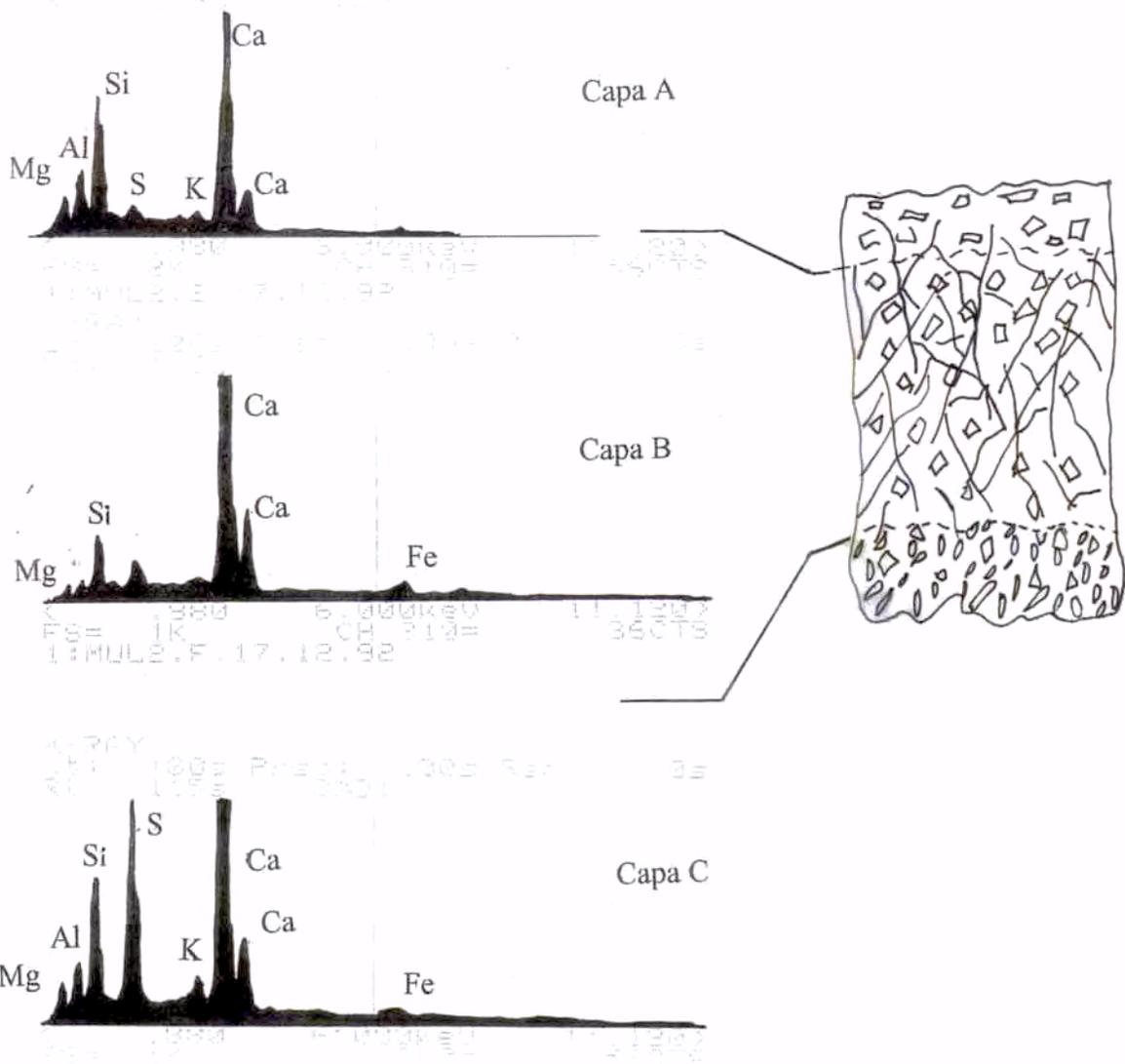
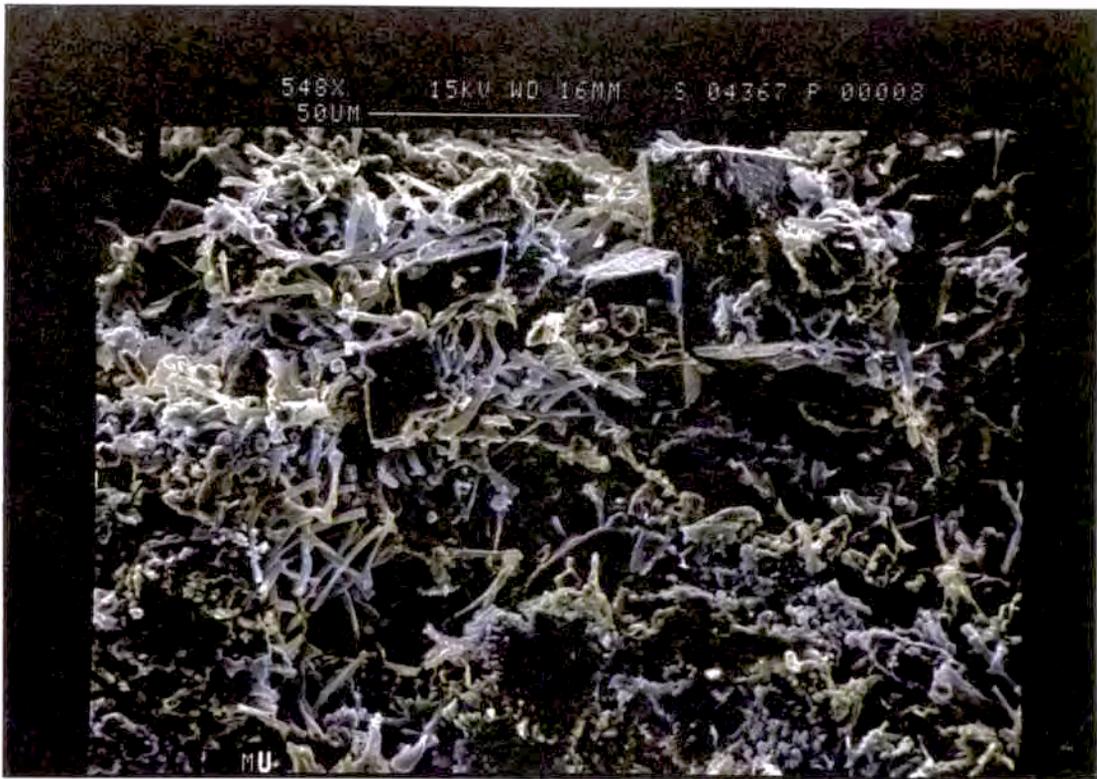


- 1-Capa A
- 2-Capa B
- 3-Sustrato rocoso del sillar



Paseo Torroja. Estructura de la costra líquénica negra
1- Capa A; 2- Capa B; 3- Sustrato rocoso; D- Cristales de Dolomita

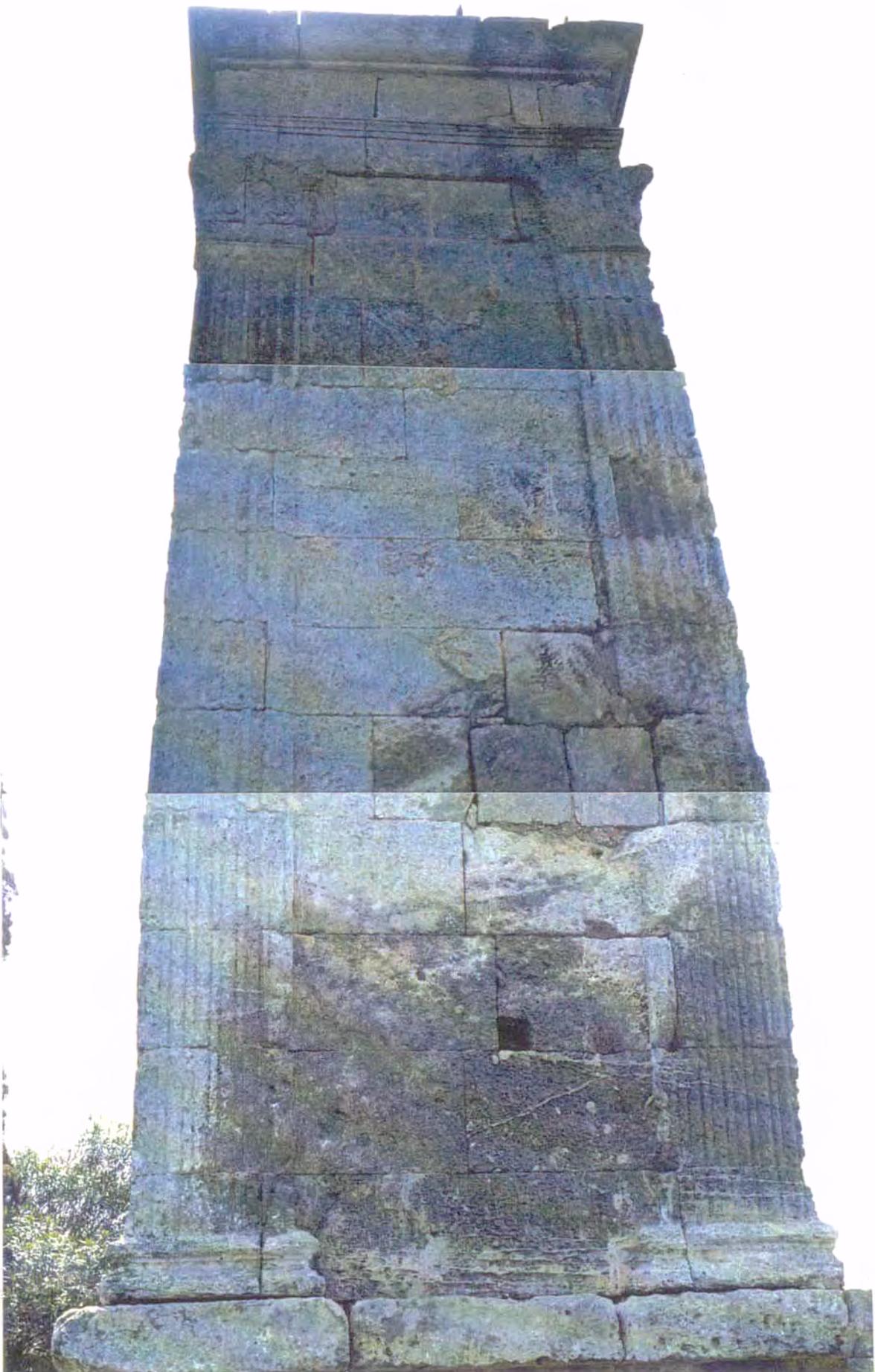


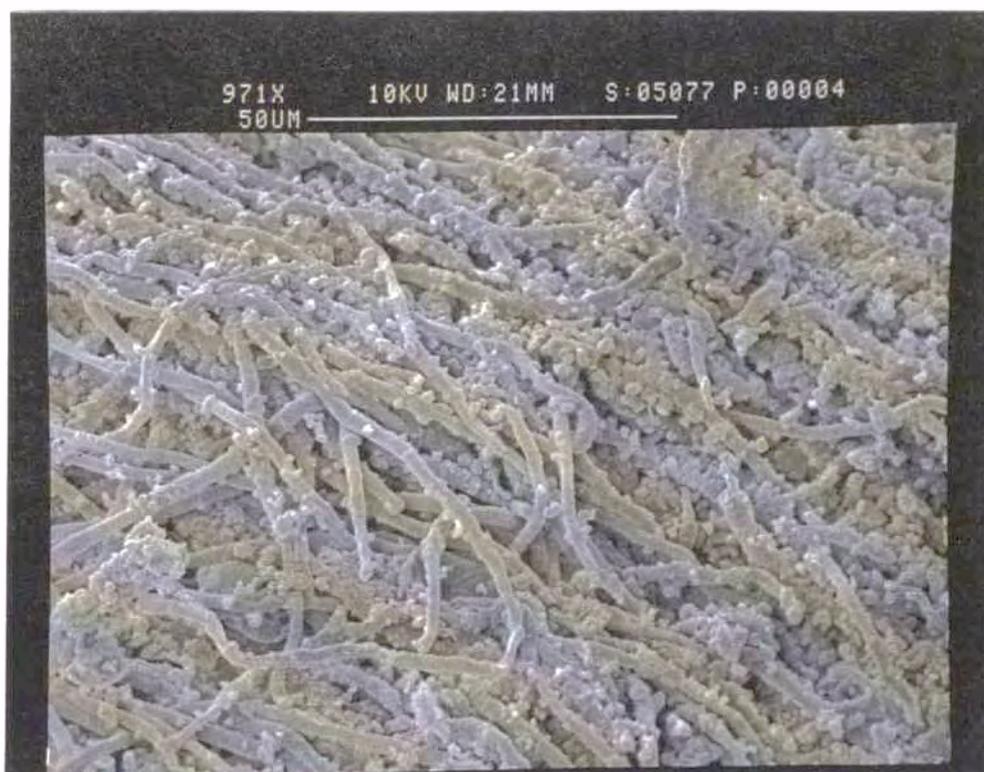


"Arc de Berà". Pared NW.

Colonia de *Dirina masseliensis* (Pátina de oxalatos)

An-8/43





An-8/44.F-1 Hifas de la costra líquénica gris-blanquecina del "Arc de Berà" con microcristales de oxalatos (Weddellita)



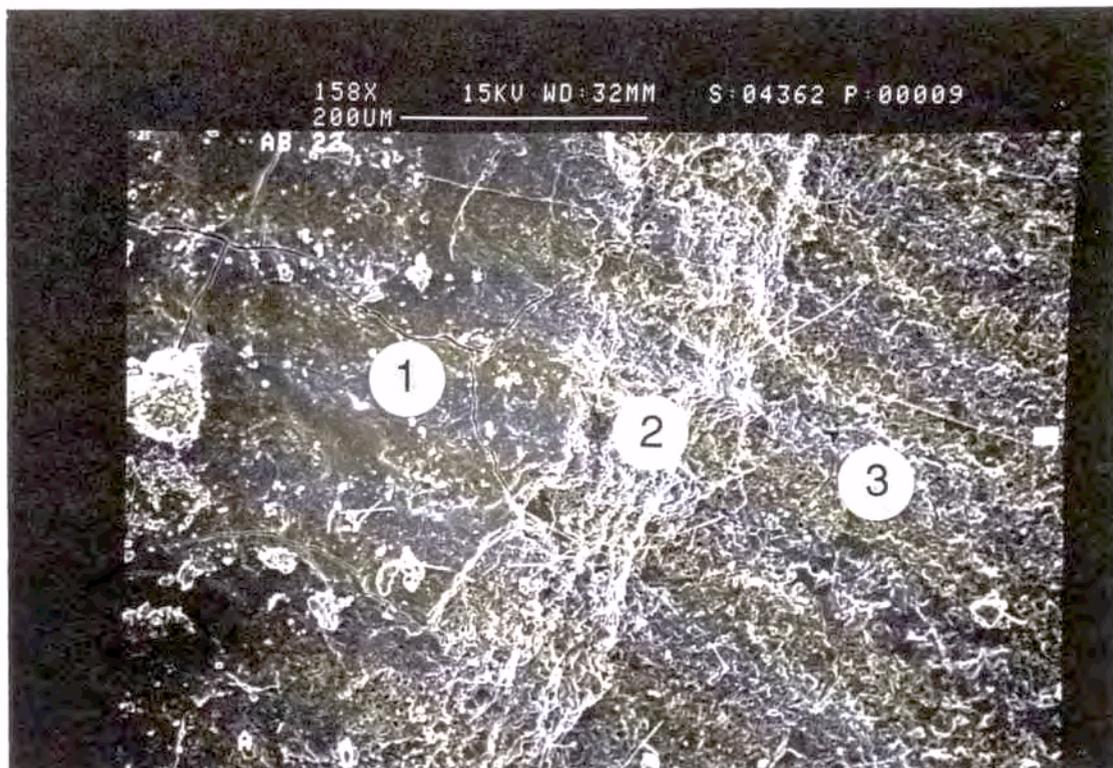
An-8/44.F-2 Observación por retrodispersados (BSE) en M.E.B. de un conjunto de hifas de la costra líquénica gris-blanquecina del "Arc de Berà"



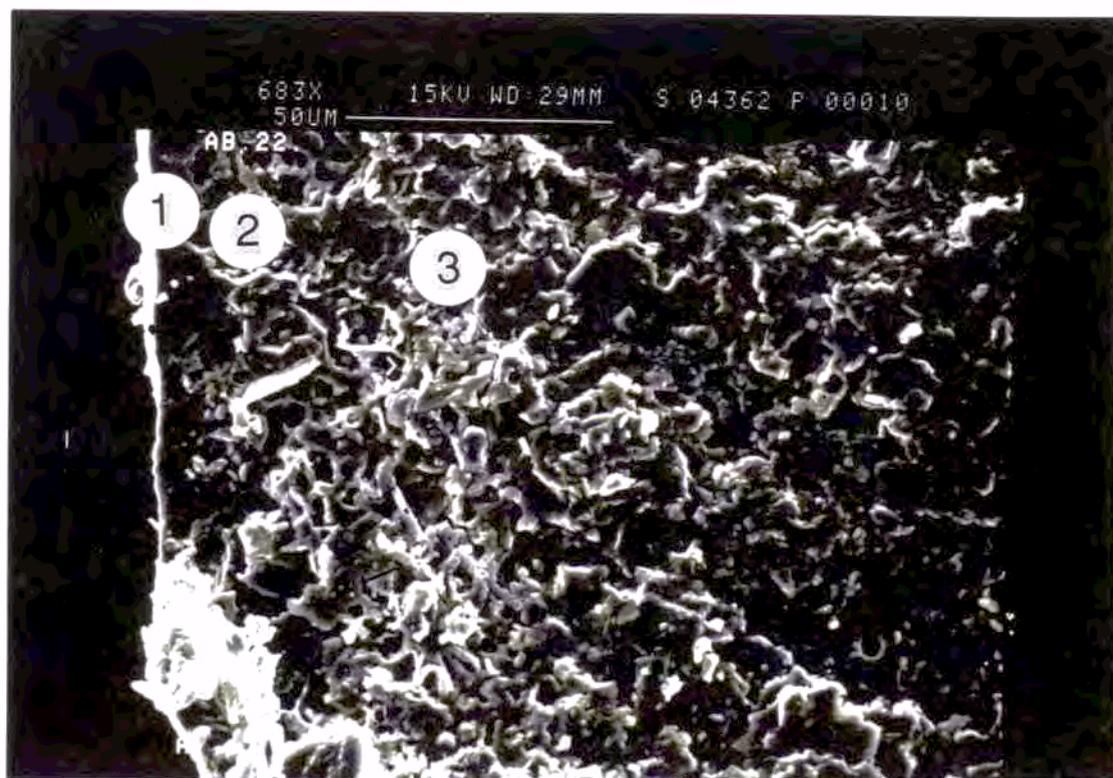
An-8/45.F-1 "Arc de Berà"



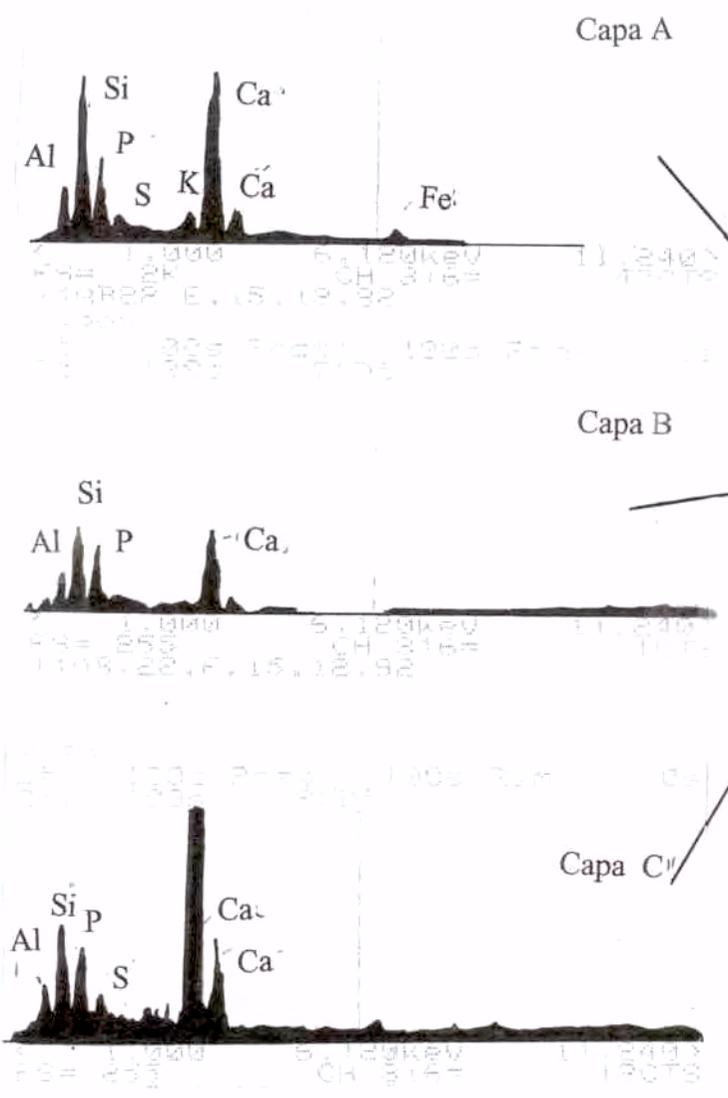
An-8/45.F-2 Pátina cromática anaranjada



An-8/46.F-1 Ver esquema An-8/47.F-1



An-8/46.F-2 Ver esquema An-8/47.F-2



Capa A

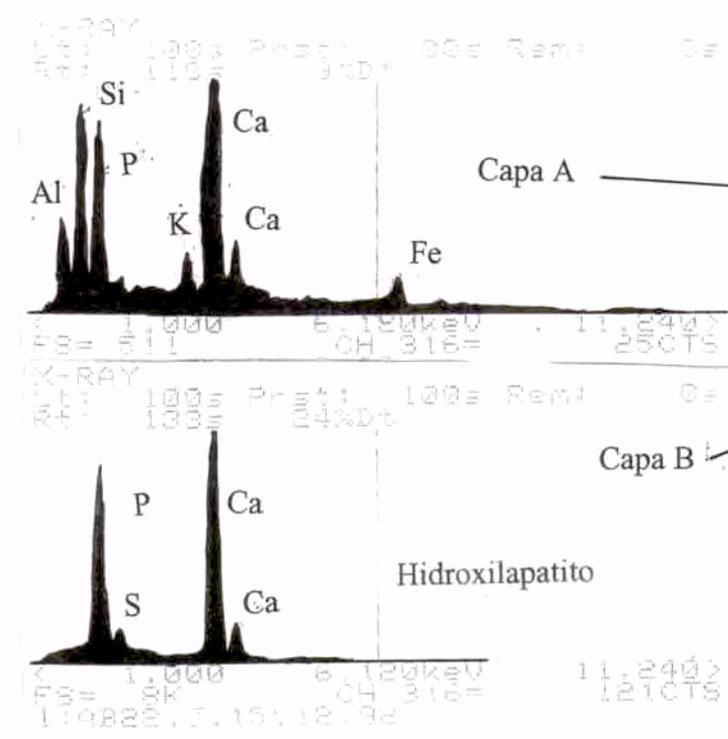
Esquema An-8/47.F-1

Capa B

Capa C



Esquema An-8/47.F-2

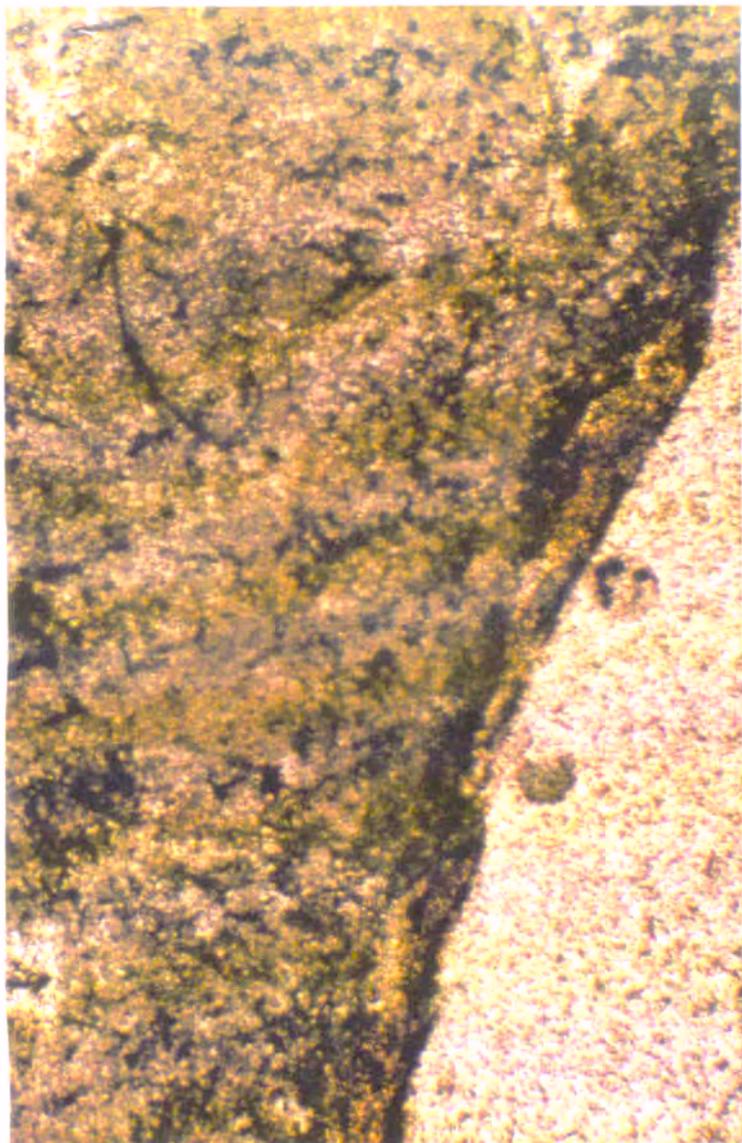


Capa A

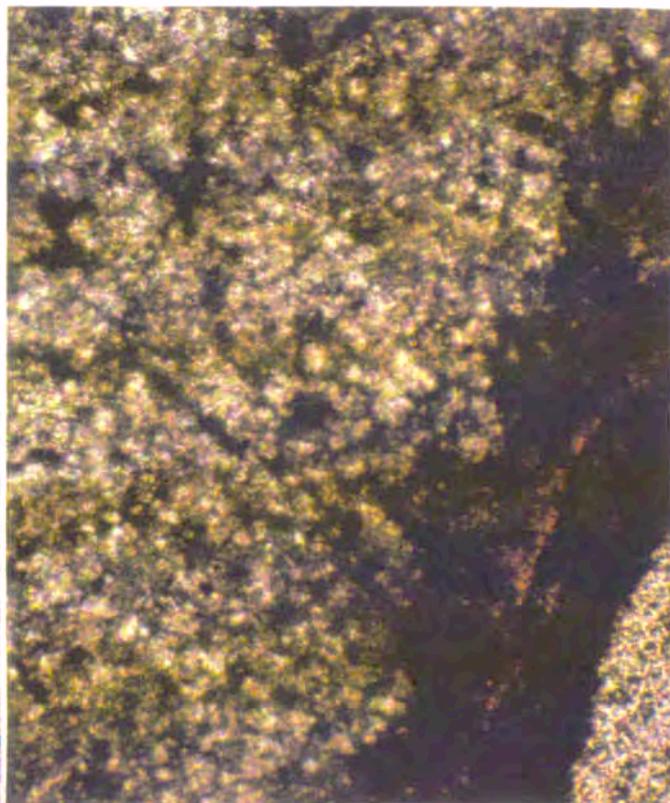
Capa B

Hidroxilapatito





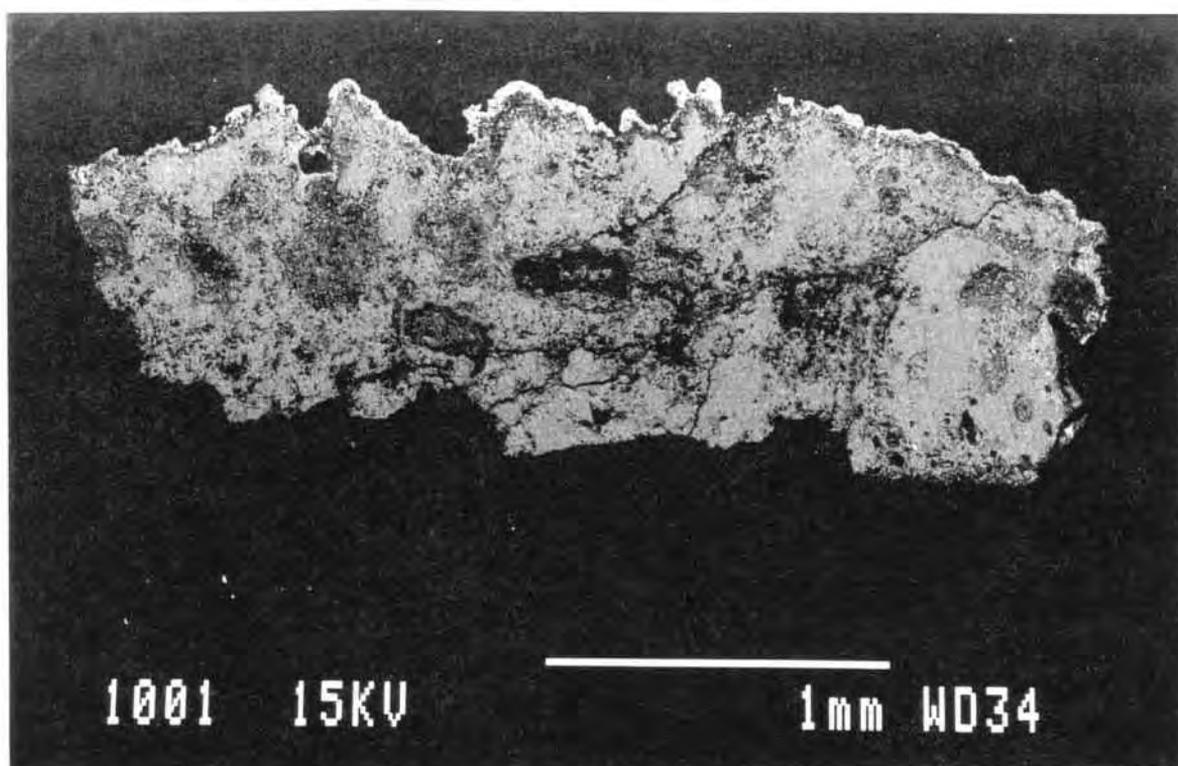
An-8/48.F1 Pátina anaranjada
(NC/ x 50)



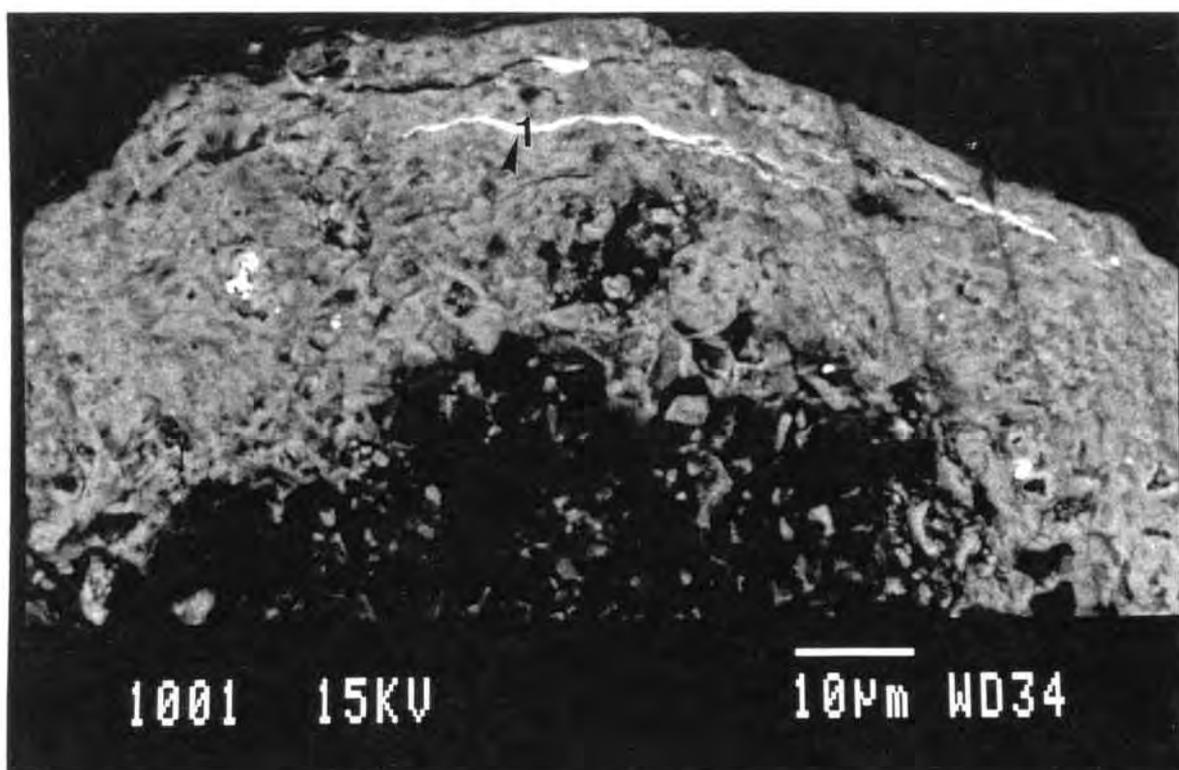
An-8/48.F2 Detalle del film pictórico
(NC/ x 100)

An-8/48.F3 Sección de la cromatización
(NC/ x 125)



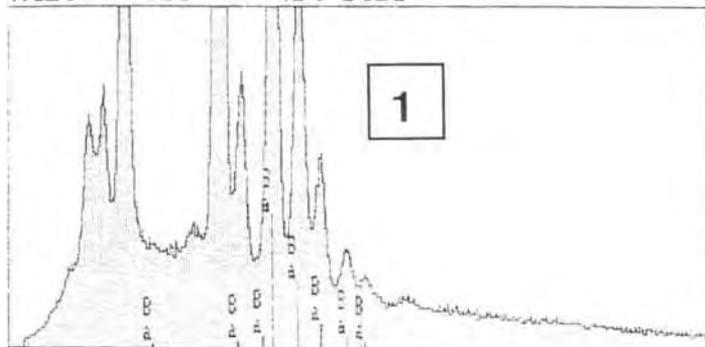


Detalle del film pictórico observado en MEB mediante retrodispersados (BSE), donde se observa las trazas de bario (1) en líneas brillantes ,posiblemente baritina.

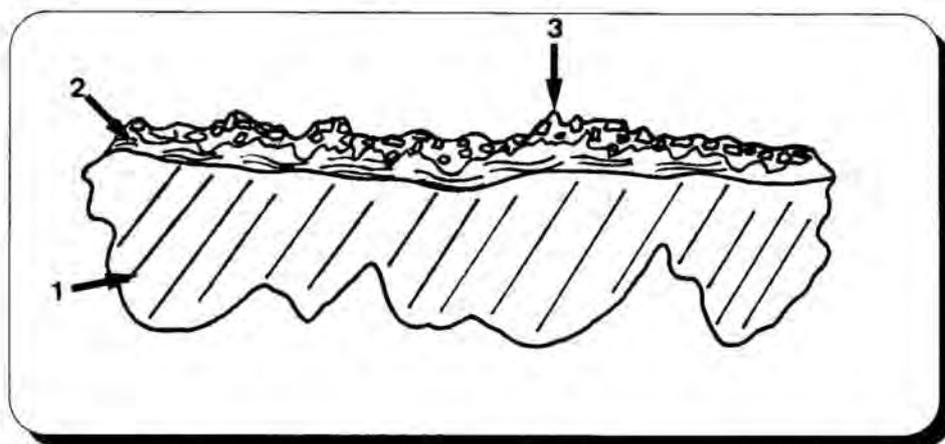


Preparación microestratigráfica observada en MEB, mediante retrodispersados, donde destaca la línea festoneada blanca del film pictórico y la línea más oscura de la capa de preparación.

X-RAY: 0 - 20 keV
 Live: 100s Preset: 100s Remaining: 0s
 Real: 183s 45% Dead

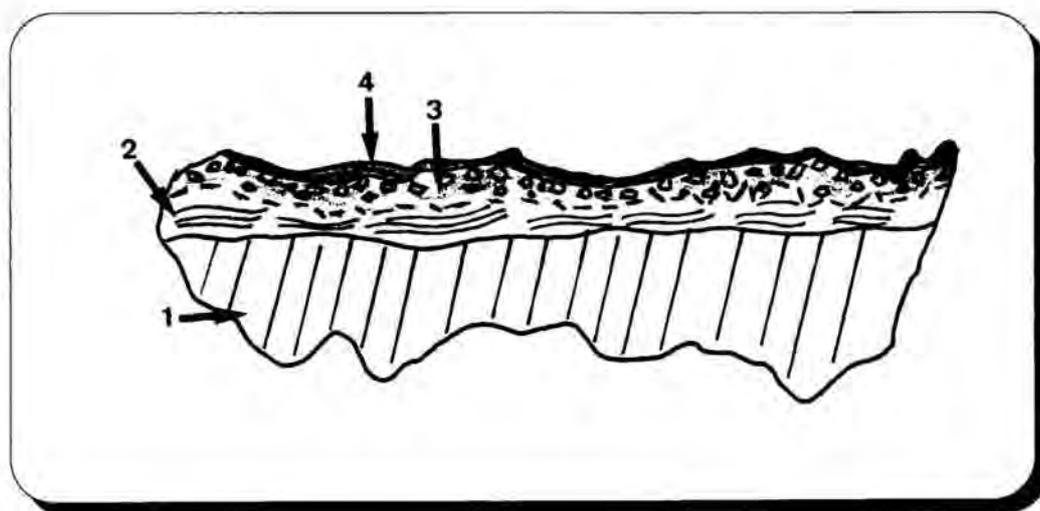


< .6 5.740 keV 10.9 >
 FS= 4K OS= -8 ch 297= 858 cts
 MFM1:RR69R

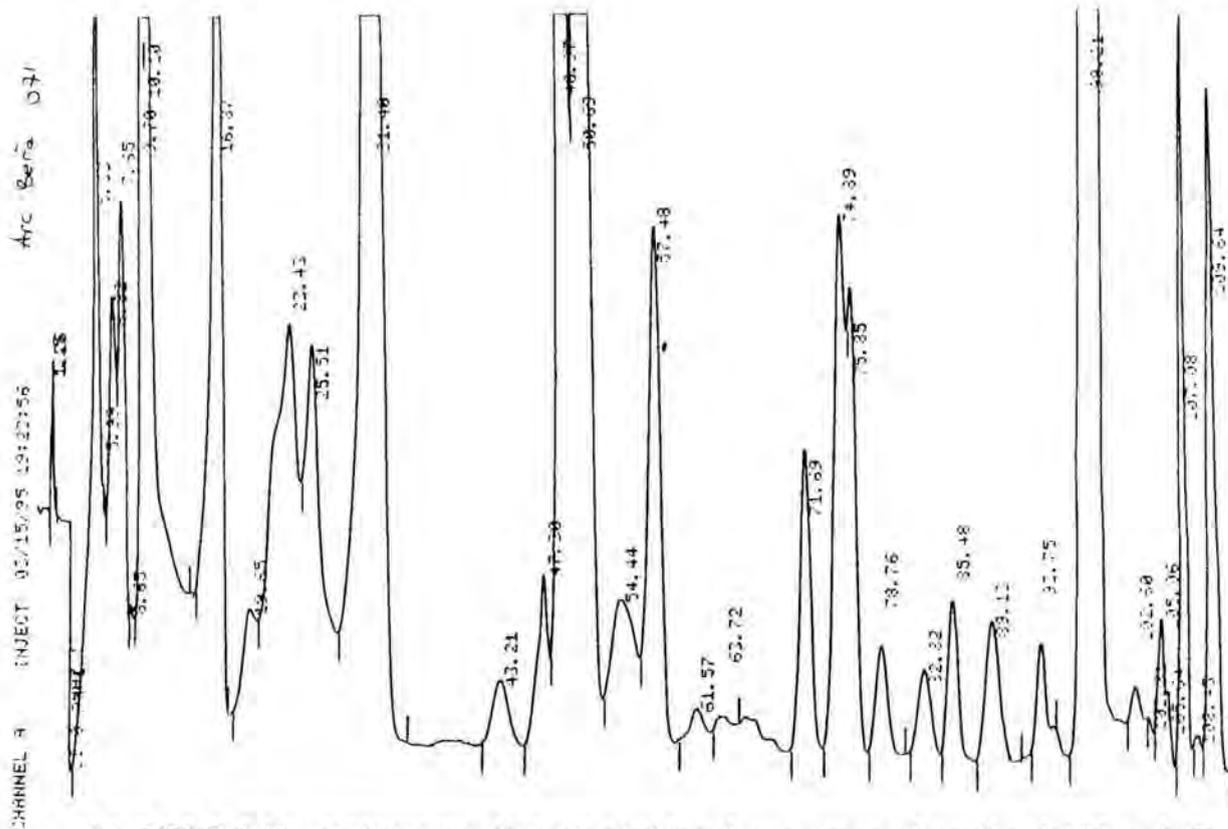


An-8/50.F-1 Esquema de una cromatización tipo A, posiblemente de época romana

- 1- Sustrato rocoso; 2- Capa de preparación; 3- Primer film pictórico de época romana;
- 4- Segundo film pictórico del siglo XIX



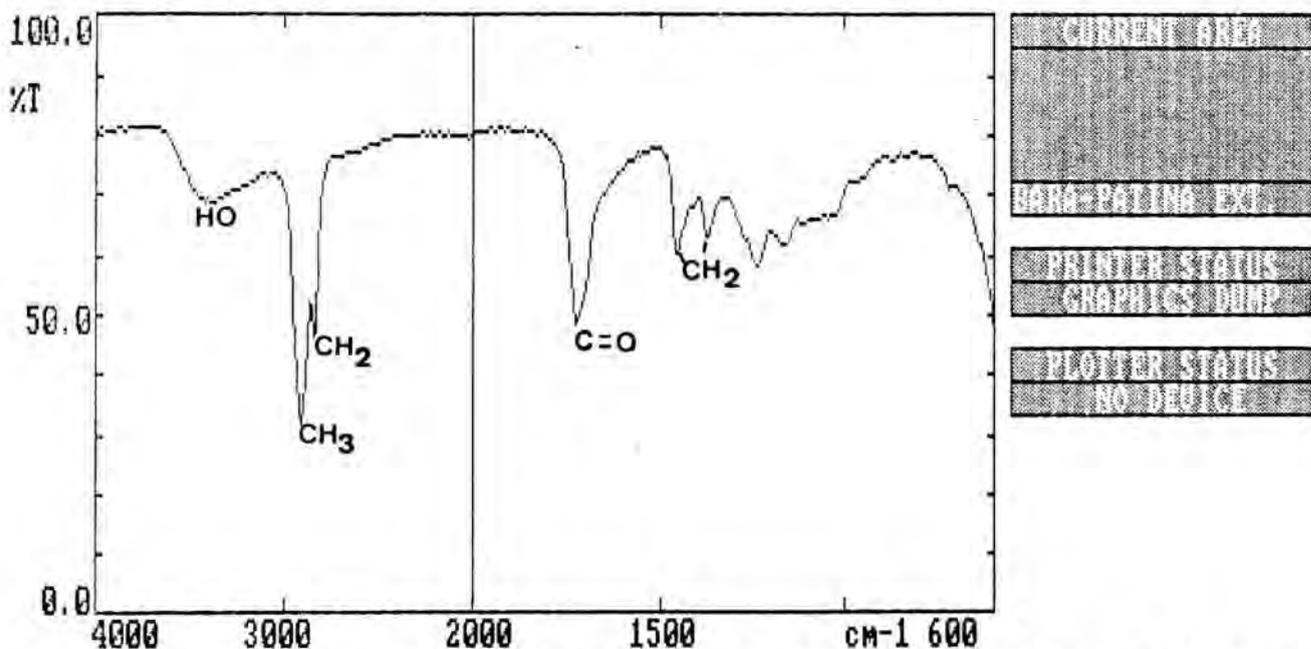
An-8/50.F-2 Esquema de una cromatización tipo B, de época posterior al siglo XIX



An-8/51.F-1 Cromatograma de aminoácidos de una cromatización del "Arc de Berà". No se identifica la presencia de caseinato

PHILIPS INFRARED DATA STATION

DATE 20:03:95 TIME 17:09:13



An-8/51.F-2 Espectro de infrarrojo de una cromatización perteneciente a la tipología más moderna con trazas de bario. Los picos corresponden a grupos y enlaces tipo C=O, CH₂ y CH₃ que indican la presencia de una grasa como posible ligante de la capa pictórica

9 ALTERACIÓN Y NEOFORMACIÓN DE FÁBRICAS DOLOMÍTICAS EN LOS MONUMENTOS ESTUDIADOS

9.1 INTRODUCCIÓN

El grado de avanzada alteración, que presenta este tipo de roca, difiere del que existe en el resto de materiales utilizados en los sillares de estos edificios históricos, lo cual hace pensar que existe un proceso de degradación, muy específico, que se genera en las condiciones de la obra por razones intrínsecas, pero que se acelera por razones extrínsecas, ya que solo en determinadas áreas de los monumentos estudiados el proceso se manifiesta, de tal modo que la mayor parte del sillar ha desaparecido, con pérdidas de más del 60 o 70% de volumen. Nos referimos, lógicamente, a la roca procedente de la cantera del "Llorito".

Así pues, sin que exista aparentemente diferencias significativas de tipo petrológico, hay un grado muy desigual de deterioro entre los distintos sectores del monumento.

En este apartado se explica cuáles son esos mecanismos de degradación internos de la roca de sillar, los cuales constituyen, por tanto, unos factores de tipo intrínseco. Dejamos, para la discusión final, las causas extrínsecas, de carácter estructural o debidas a la compatibilidad de los materiales empleados.

Se han utilizado, para estas investigaciones, las técnicas instrumentales ya reseñadas en la caracterización de materiales (capítulo 4). Primero se ha llevado a cabo una observación con microscopio óptico petrográfico y posteriormente con microscopía electrónica de barrido. Tras esta fase se han realizado una serie de microanálisis de las fábricas cristalinas alteradas con sonda de electrones, sistemas SDE y/o WDS en MEB (JEOL-JSM 840) y microsonda CAMECA. X50.

Dada la importancia que tienen la presencia de sales solubles y la formación de costras y eflorescencias, en estos mecanismos de degradación de la roca, se han comparado los datos analíticos de las fábricas dolomíticas alteradas con los análisis químicos y con los resultados de difracción de rayos x de estas sales y eflorescencias. También se ha tenido muy en cuenta el estudio realizado con microscopía electrónica de barrido de las formas de alteración (capítulo 8).

La investigación se ha complementado con un análisis de las variaciones de la red porosa mediante inyección de mercurio, escogiendo y comparando los resultados sobre tres tipos de muestras:

- Roca de cantera
- Roca de sillar alterada
- Roca alterada por ciclos de cristalización de sales

Los resultados aportan datos significativos sobre los mecanismos de degradación selectiva intracristalina, que sufren algunas fábricas dolomíticas.

En definitiva se trata pues de evaluar la posibilidad de que la destrucción de estas fábricas se acelere en las condiciones estructurales y medioambientales en que se hallan estos edificios históricos.

9.2 FORMAS DE DETERIORO INTRACRISTALINO DE LAS DOLOMITAS ZONADAS EN EL LITOTIPO "LLORITO"

Observación con microscopio petrográfico

Para observar la porosidad original, se han impregnado las muestras, previamente con una resina, para evitar el desmoronamiento o la rotura. Con ello pueden verse, en las láminas delgadas de los sillares de la muralla (Paseo San Antonio) y del anfiteatro (sectores A y B), unas texturas de alteración, que sobre todo se centran en los cristales euhédricos de dolomita (fábrica idiotípica; An-9/1. F-1 y F-2) y que dan lugar a un incremento de porosidad. En cada cristal desaparece el núcleo, generándose un poro central que, al ir creciendo, acaba por dejar reducido el romboedro a su armazón externo. Esta porosidad intracristalina, así formada, la llamamos móldica, ya que en el caso extremo coincide con los "moldes" de los cristales romboédricos desaparecidos, que han quedado marcados en la roca. El poro, a nivel del plano de la preparación, tiene un contorno rómbico.

El incremento de porosidad móldica se produce en todos los casos, incluso en algunos sectores de la cantera. En los edificios monumentales se produce una aceleración del proceso, incluso en los sillares de sectores menos degradados, habiendo una clara correlación entre esta alteración intracristalina y el grado de retroceso superficial del muro.

También puede observarse que no solamente la dolomita está afectada por este proceso de disolución. En cristales romboédricos, teñidos de rojo por la mezcla de ferricianuro potásico con alizarina (Dickson, 1965, 1966), lo cual indicaría que se trata de calcita, también se observa el mismo fenómeno. Pero en realidad se trata de cristales de dolomita idiotípica, que han sufrido procesos de calcificación o sustitución por microesparita, y que también se disuelven. En definitiva, habría ya una estructura de la cantera que posteriormente sufre en el paramento una segunda disolución, más activa y acelerada.

Por otra parte, como se ha comentado en el apartado 6. 5, las probetas de este litotipo que han sufrido ciclos de cristalización de sales, también presentan poros móldicos producidos por disolución selectiva (An-9/10).

Observación con microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis mediante dispersión de energías (SDE)

Las imágenes obtenidas confirman que, en la roca de sillar, se acelera y generaliza la alteración intracristalina de los núcleos de las dolomitas zonadas de la fábrica idiotípica. (An-9/2. F-1 y F-2, y An-9/5).

El microanálisis por espectrometría de rayos x mediante dispersión de energías (SDE), de las carcadas residuales de los poros rómbicos, que se han generado por disolución diferencial intracristalina, detecta diferencias composicionales muy significativas entre las distintas carcadas.

- Tipo X: Carcadas dolomíticas de composición uniforme, con un alto contenido en Mg. El núcleo ha desaparecido y el poro intracristalino está totalmente vacío (An-9/2. F-2).
- Tipo Y: Carcadas dolomíticas con alto contenido en Mg, pero el poro intracristalino está parcialmente relleno de un micromosaico de calcita (tamaño del cristal de 1 a 3 μm ; An-9/5 y An-9/6).
- Tipo Z: Carcadas de composición heterogénea (An-9/2. F-1 y An-9/3). La distribución de Ca y Mg es irregular, y podríamos denominarla tipo puzzle. La disolución del núcleo puede tener diversos grados de desarrollo.

Las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados (An-9/4) ("back scattered") en estas carcadas de composición heterogénea (tipo Z), son muy significativas, ya que presentan mayor contraste de grises, (mayor zonación química o variación del número atómico medio, que los cristales de cantera).

Estas características cristaloquímicas también se han detectado con microsonda de electrones, ya que se realizaron varios perfiles transversales de análisis elemental en las carcadas residuales (An-9/4). De esta forma se observan, en varios casos, distribuciones irregulares de Ca y Mg, tipo puzzle.

Esta imagen analítica parece coincidir con la observación, en microscopio petrográfico, de carcadas residuales o cristales parcialmente teñidos de rojo por el método de tinción selectiva de la calcita ya reseñado anteriormente. Las áreas calcificadas, según esta tinción, son zonas irregulares que afectan las esquinas y las partes más externas de la carcada del cristal.

Así, podemos concluir que tanto la observación óptica como el microanálisis intracristalino confirman una calcificación progresiva de las carcadas residuales, posterior a la formación de los poros móldicos de dolomita. Dado que predominan los cristales tipo X, con carcadas residuales ricas en magnesio, la disolución parece desarrollarse primero o con mayor velocidad que la calcificación.

En general los procesos se desarrollan, de forma similar a lo observado en cantera pero con más intensidad y generalización, sobre el conjunto de la fábrica cristalina.

9.3 VARIACIONES EN LA RED POROSA DEL LITOTIPO "LLORITO" EN LOS PROCESOS DE ALTERACIÓN

(tablas 9.I.A y 9.I.B)

Se han realizado una serie de medidas mediante inyección de mercurio (la técnica esta explicada en el capítulo 6), para observar las variaciones que producen los procesos de deterioro en la red

porosa tanto en laboratorio como en obra. Se ha seleccionado, por tanto, un grupo de muestras de tres procedencias:

- Roca de cantera ("Coves del Llorito")
- Roca alterada de sillar
- Roca alterada por ciclos de cristalización de sales

Los ensayos se realizaron con un porosímetro Carlo Erba, serie 2000 Ws, de la Universidad de Oviedo. En estos ensayos solo se realizó una inyección, pero se midió la distribución del volumen de su retroceso, lo que permite establecer de una manera bastante aproximada, la porosidad libre y atrapante (porosidad accesible a los fluidos pero que posteriormente los retiene, dada la estrechez de su acceso: tabla 9.I.A).

Con otro porosímetro, también de la serie Carlo Erba 2000, del "Instituto de Chimica Aplicata, de la Fac. de Ingenieria", (Cagliari-Italia), se realizaron otros ensayos con una sola inyección, sin medir la distribución de volumen en el retroceso. Estos ensayos solo se realizaron sobre muestras procedentes de los sillares más alterados de los monumentos (tabla 9.I.B, An-9/8 y An-9/9), ya que este aparato puede trabajar con muestras fragmentadas e irregulares.

Se observa en los resultados que el volumen de poro de los sillares alterados es mayor que el de la roca de cantera (tabla 9.I.A). Este aumento de la porosidad es ligero o escaso en los sillares procedentes del Paseo Torroja de la muralla, pero es significativamente mayor en las muestras procedentes de los sillares del sector del Paseo San Antonio (An-9/7). Como en el caso de la observación microscópica, estos valores se corresponden con el grado de alteración y pérdida de volumen del sillar.

En efecto. En las muestras procedentes de los sillares más alterados, tanto del anfiteatro como de la muralla en el Paseo de San Antonio (muestra CL-ANF, no= 40%; CL-MU, no= 35% respectivamente. Tabla 9.I.B, An-9/8 y An-9/9), es donde se detecta el mayor incremento de volumen de poro respecto a las muestras de cantera (CL3Y-A no= 26%).

También se observa, en estos estudios porosimétricos que la media y la moda de la distribución del rango de acceso al poro, tienen tendencia a aumentar con el grado de deterioro (An-9/7). Este incremento del tamaño medio de acceso al poro no conlleva, en general, un incremento de la fracción macroporosa. Este tipo de porosidad solo aumenta, y de forma notable, en los casos más extremos y degradados (CL-ANF, Macro=25%; tabla 9.I.B), lo cual indica, por tanto, que la alteración de estas texturas se inicia a partir de los poros de acceso pequeño, que van aumentando su radio y su volumen.

Es muy importante señalar que esta tendencia de incremento del tamaño de acceso al poro paralelamente la alteración, conlleva, de forma contradictoria, un descenso de la porosidad libre o efectiva, de difícil explicación.

Por supuesto los resultados del estudio porosimétrico no son una demostración directa de la formación de la porosidad móldica intracristalina de dolomita en la fábrica idiótipica, debido a dos razones:

- La técnica instrumental solo mide el radio de acceso al poro, que es mucho más estrecho que el radio interno de la porosidad intracristalina.
- Al observar los poros con técnicas microscópicas, se constata que existen diferentes grados de desarrollo y que tiene lugar sobre una fábrica cristalina idiotípica polimodal (esto es, sobre dolomitas de diferente tamaño), lo que produce a su vez una gran diversidad en el tamaño real del tipo de poros. Todo ello hace imposible asignar a este grupo morfológico de porosidad móldica intracristalina, un rango concreto en el histograma porosimétrico.

A pesar de estas limitaciones existen suficientes pruebas, proporcionadas por observación con microscopio óptico y electrónico, de que la creación de porosidad móldica intracristalina es paralelo al progreso de la alteración y el retroceso superficial (An-9/7).

Esto significa que existe una clara asociación o relación entre los procesos de deterioro de estas fábricas idiotípicas zonadas y el incremento del volumen de poro y su tamaño medio.

Además, existe otra posible prueba en el incremento de la porosidad atrapante, ya que si el aumento de volumen de poro, detectado en porosimetría de mercurio, es debido a la formación de porosidad móldica intracristalina, sus características morfológicas y de mala comunicación explicarían que este volumen fuera de carácter principalmente atrapante.

En definitiva el espectro porosimétrico de la roca de cantera (esto es, la porosidad intrínseca) no justifica su elevada alterabilidad. En cambio el hinchamiento, y especialmente la destrucción preferente de sus fábricas dolomíticas, sí lo justifican ya que cuando este proceso se desencadena se genera un nuevo espacio poroso que modifica, de forma irreversible, su textura.

Los ensayos de cristalización de sales con mirabilita (sulfato sódico) parecen provocar el mismo tipo de evolución de la textura porosa que el que tiene lugar cuando se alteran los sillares. Este paralelismo creemos que es debido a que en ambos casos el mecanismo predominante es la destrucción preferente de los núcleos cristalinos de la fábrica idiotípica zonada.

9.4 MECANISMOS CRISTALOQUÍMICOS DEL DETERIORO: DEDOLOMITIZACIÓN-DISOLUCIÓN SELECTIVA

Una vez aclarado los hechos buscamos las causas y sobre todo los mecanismos consecuentes. Este apartado intenta discutir las diferentes posibilidades consecuentes. En concreto vamos a discutir los mecanismos de dedolomitización y de disolución selectiva que parecen que existen. Para la realización de estas investigaciones hemos contado con el asesoramiento del químico Sr. D. L. Vilaseca. Para simplificar el modelo no entramos a estudiar la incidencia de la actividad bioquímica de los organismos presentes en el monumento, ni tampoco la presencia de iones Ca^{++} , CO_3^- , HCO_3^- , en las aguas de escorrentía de los paramentos, procedentes de la disolución de tipo carstico de los sillares compuestos por rocas carbonatadas.

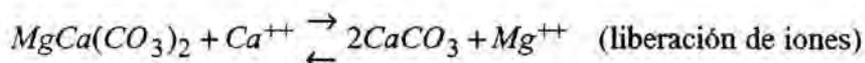
La dedolomitización es la reacción inversa de la dolomitización, y, según Groot (1967), tiene lugar en determinadas condiciones geoquímicas:

- Con un flujo elevado de aguas de percolación; esto es, al estar en contacto con aguas meteóricas (filtraciones).
- Con una relación Ca^{++}/Mg^{++} en disolución, constantemente elevada.
- Con una presión parcial de CO_2 ($PpCO_2$) considerablemente inferior a 0.5 atm.
- Con temperaturas no superiores a los 50 °C.

En cuanto a las condiciones de pH, si bien no es posible fijar un umbral del mismo, dado que la estabilidad termodinámica de la dolomita (su producto de solubilidad) depende de las actividades de los iones calcio y magnesio en solución así como de la $PpCO_2$, si fijamos esta última (por ejemplo en $10^{-3.5}$ atm., que es la normal en la atmósfera) y aceptamos que se mantiene en un valor elevado y constante la relación de actividades de los iones calcio y magnesio, resulta obvio que la solubilidad de la dolomita se incrementará con la disminución del pH. Si se acepta que el equilibrio de la disolución del carbonato cálcico en agua, a un $PpCO_2$ de $10^{-3.5}$, tiene un pH igual a 8.4 (Garrels et al, 1960), tomando este valor como referencia se hace razonable suponer que la dolomita se inestabilizará a valores de pH inferiores al indicado. Puesto que a igualdad de pH, el producto de solubilidad de la dolomita será siempre superior al de la calcita, su inestabilización, por tanto, se producirá en un medio más ácido.

La ecuación clásica que describe este proceso es de Morlot (1848)

dedolomitización



dolomitización

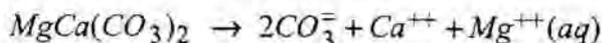
Tatarsky 1949 encontró la primera evidencia de campo en la Plataforma rusa. Observó que las aguas percoladas, a través de las evaporitas del Pérmico bajo, producían una costra de sulfato magnésico sobre unas dolomías infrayacentes del Carbonífero. Estas capas inferiores sufrían una intensa dedolomitización superficial.

Posteriormente Yamat'Eva (1955) y de Groot (1967) analizan la físico-química del sistema $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - H_2O . y establecen dos tipos de disolución de la dolomita:

- 1- La congruente, que no deja residuo de calcita, y que se realiza preferentemente a una $PpCO_2$ relativamente elevada (en torno a 1 atm), si bien puede producirse a presiones notablemente inferiores (en torno a $10^{-3.5}$) en función del contenido en iones calcio y magnesio de la solución acuosa. Luego, si el contenido de iones calcio y magnesio presenta un ratio muy favorable al ion calcio, la disolución congruente de la dolomita únicamente se producirá a $PpCO_2$ elevadas, es decir, no cercana a la superficie.
Este proceso no es una dedolomitización "sensu estricto", pues no hay formación de calcita ni reemplazamiento mineral alguno, solo hay disolución.

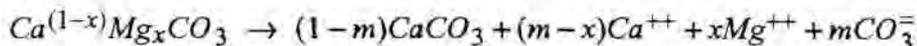
En efecto, según Plummer y otros (1974 y 1977), un proceso de disolución congruente sería aquel en que la relación Ca/Mg, correspondiente al seno de la disolución, permaneciese constante durante todo el proceso disolvente. Esto es debido a que ambos tipos de iones, Ca y Mg, provienen en proporciones iguales del cristal que se solubiliza.

Disolución congruente:



- 2- La incongruente. La dolomita se disuelve dejando un residuo de calcita. Tiene lugar con una presión parcial de CO_2 algo superior a 0.3×10^{-3} atm. (presión propia del interior de los poros, en rocas en condiciones subsuperficiales, que no es muy elevada). Esta última disolución se realiza con una T inferior a 50°C , en un medio algo oxidante, cuando hay procesos diagenéticos subsuperficiales. En este caso la relación Ca/Mg de la disolución permanece constantemente elevada, y el proceso podría describirse con más detalle como:

Disolución incongruente:



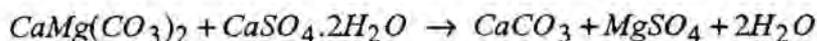
siendo la fracción molar de magnesio en la fase disolvente:

$$x\text{Mg} = \frac{1}{\left[\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}} + 1\right]} = \frac{x}{m}$$

Además estos investigadores demuestran que la presencia de sulfato cálcico (yeso) aumenta el "ratio" de esta disolución incongruente, ya que aporta iones Ca^{++} de origen evaporítico, con el consiguiente lixiviado de los iones magnesio por el flujo elevado y constante de aguas de percolación.

En cualquier caso resulta obvio que, si hubiese de precipitar en la solución, lo haría como sulfato magnésico hidratado.

La reacción en presencia de yeso sería la siguiente:



(Condiciones: P. CO_2 baja y pH neutro o ligeramente alcalino)

Este tipo de dedolomitización con yeso produce, por tanto, sulfato magnésico y calcita residual.

Por otra parte, para algunos investigadores (Evamy, 1967) este lixiviado selectivo de la fábrica dolomítica se produce después de una calcificación de la estructura cristalina de las dolomitas y la formación de un mosaico de microesparita inestable, esto es, describe un proceso de disolución congruente después de una calcificación, cuando la dolomita ya se ha transformado.

Pero muchos autores no especifican la diferencia entre calcificación y disolución, denominando al conjunto dedolomitización en sentido amplio (Holail y otros 1988).

La observación microscópica y la serie de microanálisis realizados sobre los poros móldicos intracristalinos de la fábrica idiotípica zonada, indican que, en este caso, la calcificación se desarrolla sobre las carcassas residuales, quedando bastantes de ellas con un alto contenido de magnesio, lo que indica que el proceso se inicia con la desaparición del núcleo cristalino por disolución congruente, sin residuo de calcita, y que en fases más tardías algunos poros se rellenan parcialmente con un mosaico de microcalcita. Por tanto el proceso de destrucción de la fábrica idiotípica zonada es de calcificación, después de una disolución parcial.

En cantera el proceso de dedolomitización sobre esta fábrica idiotípica es similar, y presenta la combinación ya descrita de disolución preferencial de los núcleos cristalinos y de calcificación parcheada de las esquinas del cristal (ver apartado 4. 4), pero está menos desarrollado que en los sillares del paramento, lo que confirma la naturaleza intrínseca de este tipo de alteración.

Por supuesto, existen otras variables que influyen en el proceso como son las características del agua que percola o circula por la red porosa de la roca, la acidez/basicidad, contenido en sales y velocidad de flujo de la humedad, pero lo que nos interesa es determinar la naturaleza en sí del proceso.

Parece, por tanto, que este caso es diferente a los descritos por otros autores (Evamy, principalmente), pues en nuestro caso la disolución congruente es anterior a la calcificación. La originalidad del proceso reside en que se desarrolla sobre cristales con bandas de crecimiento, de carácter polifásico y con diferente contenido de magnesio en la estructura cristalina (un 5% menos que la dolomita estequiométrica, ver capítulo 4). Existe, pues, paralela a una zonación cristalina una zonación química que hace más soluble el núcleo y las áreas de interfase del cristal, ya que son pobres en magnesio.

El proceso de destrucción de esta fábrica es inicialmente un proceso de disolución, independiente de la calcificación. Es por tanto, una disolución congruente, pero en exposición subaérea.

Este modelo de alteración de las fábricas idiotípicas zonadas indica que las condiciones termodinámicas predominan sobre las cinéticas; es decir, que la disolución de núcleos inestables se produce básicamente por pérdida energética de los mismos al disolverse (estabilización termodinámica), antes que por imperativos cinéticos como la velocidad de flujo de las aguas percolantes o el proceso de difusión en el seno de la disolución. La estabilización del sistema será, pues, la fuerza motriz inicial de la transformación; y la intensidad del proceso termodinámico dependerá del cambio energético que se produzca al disolverse los núcleos inestables.

Debemos concluir, en consecuencia que el proceso más efectivo de destrucción de las fábricas idiotípicas zonadas es la disolución selectiva de los núcleos cristalinos termodinámicamente inestables, seguida por una calcificación progresiva de las carcassas residuales ricas en magnesio.

El proceso de dedolomitización consta, pues, de dos partes bien definidas y perfectamente diferenciadas:

- A- Una etapa de disolución
- B- Una etapa de calcificación

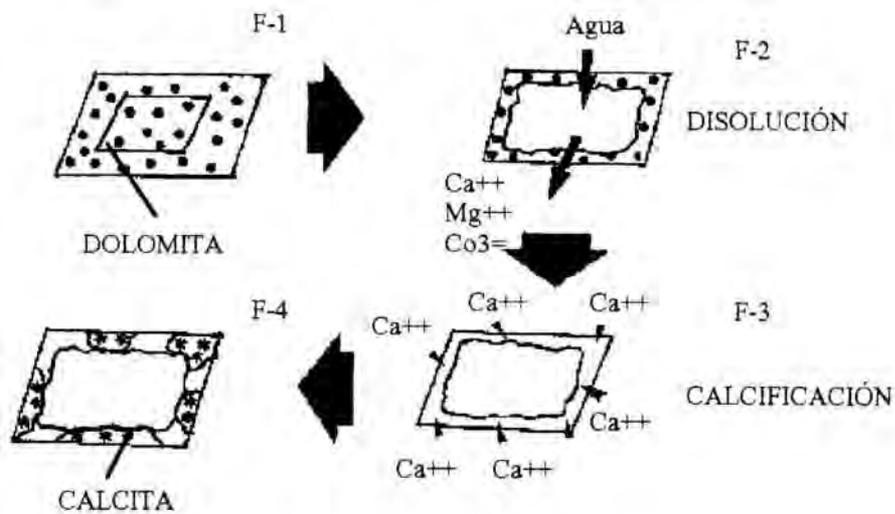


Fig. 9.1: Proceso de alteración de la fábrica idiotípica

La etapa de disolución, consta, a su vez, de dos partes:

- F. 1: Estabilización termodinámica de las carcasas residuales por disolución de los núcleos inestables.
- F. 2: Transferencia de masa a la solución, básicamente en función de tres variables: l presión parcial de CO_2 ($PpCO_2$), la temperatura y la velocidad de flujo.

La etapa de calcificación también se puede desglosar en dos partes:

- F.3: Transporte de los iones calcio, por difusión, desde el seno de la solución hasta la fase sólida.
- F.4: Nucleación y crecimiento de la calcita en la superficie de las carcasas residuales.

La disolución de tipo congruente (F. 1 + F. 2) consiste simplíficadamente en:

Dolomita -----> iones ($CO_3^{=}$, Ca^{++} , Mg^{++}). No hay residuo de calcita

La disolución incongruente que corresponde al proceso de calcificación (F. 3 + F. 4), consiste en cambio:

Dolomita -----> iones ($CO_3^{=}$, Ca^{++} , Mg^{++}) + $CaCO_3$. Hay calcita residual.

La explicación de cada etapa es la siguiente:

- F 1: La fuerza motriz del proceso reside en la primera etapa, y es de tipo termodinámico. La estabilización termodinámica es función de la solubilidad intrínseca de la especie química en cuestión, y por consiguiente de su constante de estabilidad termodinámica (constante de disociación, K_d , y producto de solubilidad, K_{ps}); para el caso de la dolomita:

$$K_{ps.D} = [Ca^{++}][Mg^{++}][CO_3^-]_2$$

Con lo que, además de con la temperatura, el pH y la $PpCO_2$, esta etapa inicial dependerá también de la concentración de iones calcio y magnesio. Es decir, en definitiva, de las condiciones iniciales de la solución.

- F. 2: La segunda etapa, será la difusión, por el seno de la disolución, de las especies disueltas; es decir, la transferencia de masa desde la fase sólida a la fase líquida, seguido, de su difusión hasta el seno de la disolución. Esta es una etapa de carácter cinético, en la cual van a influir variables como la temperatura o el flujo de aguas percolantes, así como los gradientes de concentración.
- F.3: La tercera etapa que posibilita la posterior calcificación de las carcasas residuales, ha de ser también de carácter cinético. Corresponde a la difusión de los iones calcio desde el seno de la disolución hasta la interfase sólido-líquido. Dependerá de las mismas variables que la etapa anterior.
- F.4: La cuarta etapa consiste en la calcificación de las carcasas residuales por la cristalización de los iones calcio. Esta etapa implica la nucleación y el crecimiento de los cristales de calcita, en función del grado de sobresaturación de la interfase sólido - líquido, y por tanto, del producto de solubilidad de la calcita. Desde un punto de vista cinético, hablaríamos de velocidad de nucleación, que vendrá delimitada por la velocidad con que las moléculas se enlazan en la superficie sólida.

9.5 RELACIÓN ENTRE LA PRESENCIA DE SULFATOS Y LOS MECANISMOS DE DETERIORO DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS DEL LITOTIPO "LLORITO"

9.5.1 Mecanismos posibles en presencia de yeso y de thenardita

A- Por Presencia de yeso

En las conclusiones del capítulo 7, ya indicábamos la abundante presencia de sulfatos en las áreas más alteradas de estos edificios históricos, que contrastan con su escasez en cantera. También hemos comentado, en capítulos anteriores, que hay un alto contenido de sulfatos en la argamasa de relleno interno de la muralla, detectado precisamente en el Paseo de San Antonio.

Es muy importante señalar que la destrucción de las fábricas dolomíticas es más intensa donde este mineral es más abundante.

Además se ha de constatar que las sales solubles y eflorescencias con magnesio (hexaedrita, bloedita y epsomita) solo se detectan en los sillares construidos con la calcisiltita tipo "Llorito", lo que indica, de manera indiscutible, un aporte de magnesio por destrucción de estas fábricas dolomíticas, fundamentalmente por disolución y su interacción con el yeso.

Esta paragénesis salina de las eflorescencias magnésicas coincide con las descritas en otros monumentos que tienen materiales dolomíticos que han sufrido alteración, siempre con presencia de yeso, o procesos de sulfatación urbana. En concreto, nuestro caso presenta claras similitudes con el de la "Mezquita Grande de Divrigi", en Turquía (Caner 1985) y la Catedral de Jaén (Sebastián y otros 1992), ya que la mineralogía y los procesos de degradación descritos son muy parecidos.

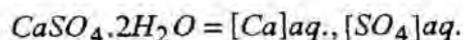
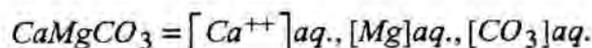
Por otra parte el estudio de las formas de alteración en microscopía electrónica de barrido (ver capítulo 8), nos ha permitido comprobar esta importante coincidencia:

- Presencia de yeso
- Sustrato rocoso de calcisiltita tipo "Llorito", muy alterado
- Eflorescencias secundarias de sulfatos magnésicos

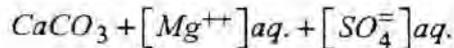
Estas eflorescencias magnésicas (hexaedrita, epsomita, bloedita) se sitúan encima de las costras de yeso, lo que parece indicar que se generan después de que el yeso haya favorecido la destrucción de las fábricas dolomíticas del sillar, y que aporten el magnesio necesario para formar las eflorescencias de carácter secundario.

En el caso del yeso, siendo el carbonato cálcico el compuesto más insoluble que hay en la disolución, y habiendo además iones calcio, todos los iones carbonato precipitarán como calcita. En consecuencia, e indefectiblemente, los iones magnesio serán neutralizados por iones sulfato.

Condiciones iniciales:



Condiciones finales:



Luego la presencia de yeso garantiza un exceso de iones calcio en solución, acentuando las condiciones de sobresaturación de la calcita y favoreciendo, por tanto, la nucleación de cristales de la misma.

B- En presencia de sulfato sódico (mirabilita - thenardita)

En cambio, la calcificación o sustitución de magnesio por calcio en la fase sólida mineral de la dolomita, no se puede producir interactuando con sulfato sódico en los ensayos de cristalización de sales, ya que no aporta iones Ca^{++} a la solución. Luego el proceso de destrucción de la textura dolomítica solo puede generarse, teóricamente, por disolución congruente de la dolomita, independientemente su posible efecto disruptivo.

El comportamiento de estas fábricas cristalinas de la facies calci-dolosilita, en ciclos de cristalización de sales, con sulfato sódico al 34%, es muy agresivo y dispar, pero especialmente intenso en el litotipo "Llorito", observándose, entre otras formas de alteración, poros móldicos de cristales de dolomita (An-9/10). Esto parece indicar que, además del posible efecto disruptivo de la cristalización-hidratación de las sales, que actúa sobre la red porosa (ver capítulo 4), hay un proceso añadido que consiste en la disolución selectiva de la fábrica idiomórfica zonada.

Se han analizado, por medio de difracción de rayos x, las eflorescencias generadas en diversas probetas y no se han encontrado sales magnésicas (An-9/10) en cantidades significativas; en cambio se detecta la presencia de thenardita (sulfato sódico).

Por otra parte, Caner (1985), también experimentó con disoluciones de sulfato sódico (0.1 molar), sin que obtuviera resultado alguno como proceso de dedolomitización, y no detectó que se formaran sulfatos de magnesio.

Todo ello nos lleva a la conclusión que, en estos ensayos de cristalización, no se produce una dedolomitización o disolución incongruente con la calcificación consiguiente. En cambio, dadas las especiales características de las dolomitas zonadas, éstas se disuelven, de forma congruente, sin dejar residuo de calcita, ni de sales magnésicas.

Este proceso podría explicar el paralelismo que se observa en las formas de alteración entre los sillares de la muralla, en presencia de yeso, y las probetas ensayadas en laboratorio con sulfato sódico (mirabilita-thenardita).

9.5.2 Modelización del proceso de dedolomitización con el programa PHREEQE

Visto lo que precede, concluimos que, hay un resultado claramente diferenciado entre la acción del yeso y la de la thenardita, generándose en un caso sulfato magnésico por evaporación en sequedad y en el otro no.

Para corroborar estos datos y la relación que hay con los procesos de calcificación y disolución, observados en las fábricas de dolomita, se ha realizado una modelización mediante el programa PHREEQE (Parkhurst DL. 1984). Este programa simula una serie de interacciones químicas desde un punto de vista exclusivamente termodinámico, entre una disolución salina de yeso o thenardita

y una roca modelo, cuya composición mineral hemos ajustado a los resultados obtenidos por difracción de rayos x de la muestra de cantera (calcita 70%, dolomita 19%, cuarzo 10%, arcilla 1%).

La solución salina, tanto del yeso como de la thenardita ha sido del 5% en peso para cada una de las especies minerales, lo que permite que dicha solución salina tenga en ambos casos una fuerza iónica (I) baja, aunque en el caso del yeso está sobresaturada.

El programa tras la toma de datos de la disolución problema y de la roca y su composición mineral, describe los parámetros de la disolución resultante tras un número determinado de interacciones; después indica la distribución de especies iónicas en solución y la concentración de cada especie mineral; finalmente establece un listado de distribución de especies, producto de la interacción y de su evolución química, que permite deducir la probabilidad de formación de determinadas fases minerales o especies salinas.

Se ha de tener en cuenta que este programa únicamente tiene en cuenta los condicionantes termodinámicos, no considerando la cinética del proceso disolutivo ni la anómala estequiometría de las fabricas dolomíticas estudiadas. En efecto, el logaritmo de la constante de equilibrio, a 25°C, $\log K_{eq} = -17$, corresponde a una dolomita estequiométrica ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + 2\text{CO}_3^-$).

Otra limitación, impuesta por el programa, es que se trabaja con la ecuación Debye-Hückel, lo cual restringe la modelización a situaciones con soluciones de fuerza iónica baja ($I < 0, 1$), y por tanto de concentración muy limitada.

Ahora bien, a pesar de estas limitaciones, los resultados son significativos, ya que los datos generados por esta modelización, que analiza la interacción química entre soluciones salinas (yeso y thenardita) y dolomita, se ajusta a la estequiometría prevista por la teoría cristalocímica en cada uno de los dos tipos de reacción.

PHREEQE: SIMULACIÓN 1

Solución inicial:

- Yeso al 5% en peso (3.23×10^{-1} molal)
- Composición de la roca: calcita, dolomita, cuarzo, caolinita, y sepiolita.
- Condiciones iniciales: pH (7.18), I (0.57), T (25°C)

Solución final (molalidades):

- Elementos: Ca (1.82×10^{-1}), Mg (1.4×10^{-1}), S (3.23×10^{-1}), C (1.12×10^{-1})
- Especies: CaSO_4 (9.9×10^{-2}), MgSO_4 (8.7×10^{-2}), CaCO_3 (4.9×10^{-6}), MgCO_3 (2.06×10^{-6}).
- Condiciones finales: pH (7.8), I (0.54), T (25°C)

Calcita Precipitada: 2.81×10^{-1} molal

Dolomita disuelta: 1.4×10^{-1} molal

PHREEQE: SIMULACIÓN 2

Solución inicial:

- thenardita al 5% en peso (7.41×10^{-1} molal en Na)

- Composición de la roca: calcita, dolomita, cuarzo, caolinita, y sepiolita
- Condiciones iniciales: pH (9.82), I (0.87), T (25°C)

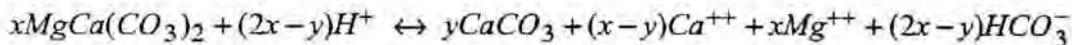
Solución final (molalidades):

- Elementos: Ca (7.9×10^{-4}), Mg (6.14×10^{-4}), Na (7.41×10^{-1}), S (3.7×10^{-1}), C (2.14×10^{-3})
- Especies: CaSO_4 (4.88×10^{-4}), MgSO_4 (4.25×10^{-4}), NaCO_3 (4.8×10^{-4}), NaHCO_3 (1.67×10^{-4}), NaSO_4^- (1.17×10^{-1})
- Condiciones finales: pH (9.06), I (0.87), T (25°C)

Calcita precipitada: 5.6×10^{-4} molal.

Dolomita disuelta: 1.35×10^{-3} molal.

Los resultados de la primera simulación demuestran que efectivamente el yeso favorece la disolución incongruente de la dolomita en este tipo de roca. En efecto si tenemos en cuenta la expresión más general de la dedolomitización, la reacción con x moles de dolomita e Y moles de calcita, sería:



Se puede deducir de la propia estequiometría de la reacción que en exceso de Ca, se formarían, dos moles de calcita por cada mol de dolomita disuelta, lo que coincide con los resultados de la simulación 1 y que no se cumple en el caso de la segunda simulación con thenardita.

También esta primera simulación indica la posible formación en presencia de yeso de sales magnésicas como producto de la reacción de dedolomitización. En efecto la distribución final de especies de la primera simulación da una concentración de MgSO_4 teórico del orden de 8.7×10^{-2} molal, muy superior al segundo caso con thenardita donde la simulación da un resultado de MgSO_4 teórico de 4.25×10^{-4} . Aunque se trata de concentración de MgSO_4 teórico en la solución final, como está en disolución, también se podría dar como molalidades de los elementos, pero entonces sería:

Mg (1.4×10^{-1}), S (3.23×10^{-1}), para el yeso

Mg (6.14×10^{-4}), S (3.7×10^{-1}), para la thenardita.

Conceptualmente viene a ser lo mismo, dado que al precipitar (por ejemplo, por evaporación) darían la cantidad teórica de la especie indicada, corregida, en tal caso, por los fenómenos propios de la modificación de la fuerza iónica.

En el caso del yeso, es evidente cual es el mecanismo de precipitación y formación de eflorescencias magnésicas. En efecto como el carbonato cálcico es la especie mineral más insoluble y el calcio está en exceso, esto provoca que el magnesio sea neutralizado por los iones de sulfato, ya que apenas quedan iones carbonato en solución (todo el CO_3^- está neutralizado por el Ca^{++}).

Así, pues, los resultados de la simulación con yeso coinciden con los análisis de eflorescencias salinas, realizados por DRX en varios sillares dedolomitizados donde se detecta sulfatos de magnesio (hexaedrita y bloedita) con presencia de yeso (ver capítulo 7).

Es más difícil explicar la sucesión de precipitación en presencia de thenardita, pero puede establecerse los siguientes puntos:

Lo primero a destacar es la presencia escasa de magnesio en solución. Esto podría justificarse, en principio por la ausencia del ion Ca^{++} , que favorece la disolución incongruente de la dolomita. Pero hemos de tener en cuenta que si se produce, en cambio, una disolución congruente de las dolomitas, por razones de inestabilidad (y por tanto de carácter termodinámico), la escasez de magnesio puede deberse, también en este otro caso, a que la disolución se realiza de forma preferente sobre unos núcleos cristalinos muy deficitarios de magnesio, por lo que, en definitiva, la cantidad de este ion en solución será relativamente escaso.

Otro factor que señala la simulación con el programa PHREEQE, es que se forman diversas especies pero con concentraciones de un orden de magnitud muy bajo (10^{-4} molal), debido a que no hay suficiente Ca^{++} y Mg^{++} en solución, ya que al no precipitar la calcita no contribuye está a aumentar el grado de disolución de la dolomita que, en estas condiciones, es el único proceso que se lleva a cabo.

En los resultados del análisis mineralógico de las eflorescencias por DRX se detectan, precisamente, estos compuestos, principalmente thenardita y sin sulfatos de magnesio.

Por lo tanto debemos concluir que existe una notable coincidencia entre los resultados que presenta la modelización, respecto a las fases resultantes de la interacción química, y los que se obtienen por difracción de rayos x, tanto en muestras de sillares alterados con presencia de yeso, como en probetas sometidas a la acción de cristalización del sulfato sódico. Esto refuerza la hipótesis de que se combinan los procesos de calcificación y disolución congruente, los cuales son factores de la destrucción de estas fábricas dolomíticas, inestables desde el punto de vista termodinámico.

YESO EN DISOLUCIÓN

DOLOMITA: $[\text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{CO}_3^-]$

YESO: $[\text{SO}_4^-, \text{Ca}^{++}]$

THENARDITA EN DISOLUCIÓN

DOLOMITA: $[\text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{CO}_3^-]$

THENARDITA: $[\text{SO}_4^-, 2 (\text{Na}^{++})]$

ORDEN DE SOLUBILIDAD

(Respecto al proceso de disolución acuosa en condiciones normales y solución ideal)

$\text{MgSO}_4 > \text{MgCO}_3 > \text{CaSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{NaSO}_4 > \text{NaCO}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{MgCO}_3 > \text{CaSO}_4 > \text{CaCO}_3$

MODELO DE PRECIPITACIÓN

$\text{CaCO}_3 \text{ SO}_4^- \text{ Na}^+$

FUERTE DESCENSO $[\text{Ca}^{++}]$ Sólo $\text{Na}_2 \text{SO}_4$
(thenardita)

$\text{SO}_4^- \longrightarrow \text{Mg}^{++}$ (FORMACIÓN DE SULFATOS MAGNÉSICOS)

LOCALIZACIÓN	MUESTRA	no (%)	Macro (%)	Micro (%)	n.ab. (%)	n.at. (%)	Moda	Media
Cantera "Coves del Llorito"	CL3Y-A	26.4	3.27	96.73	10.37	89.62	1-2	1.67
Muralla Romana (Paseo Torroja)	CL3MU. A	27.55	1.01	98.99	11.08	88.9	1-2	1.68
Muralla Romana (Paseo San Antonio)	CL3MU. Y	30.06	2.17	97.83	5.73	94.27	4	3.35
Probetas del ensayo de cristalización de sales	CLS-A	32.01	6.89	93.11	5.6	94.4	4-5	3.35

- CL: CALCISILTITA DOLOMITIZADAS TIPO "LIORITO"
- no: Porosidad accesible al mercurio en tanto por ciento
- MACRO: Porcentaje de volumen de poro superior a 7 μm
- MICRO: Porcentaje de volumen de poro inferior a 7 μm
- n. ab.: Porosidad libre
- n. at.: Porosidad atrapante
- Moda: Rango de radio de acceso correspondiente a la moda (μm)
- Media: Media del radio de acceso al poro (μm)

Nota:

- El porcentaje de porosidad libre y cerrada son valores bastante aproximados, pero no los más precisos que puede dar la técnica, pues se calcularon a partir de la curva de retroceso, sin una segunda inyección.

TABLA 9.I.A: Ensayos porosimétricos - alterabilidad (porosímetro CARLO ERBA SERIE 2000 WS)

LOCALIZACIÓN	MUESTRA	no (%)	Macro (%)	Micro (%)	Rangos más frecuentes
Anfiteatro Romano (sillares muy alterados)	CL-ANF	40.31	25.15	74.85	7.5 μm 37%
Muralla Romana (sillares muy alterados)	CL-MU	35	5.32	94.68	3.5 μm 26.6% 7.5 μm 14.07%

- CL: CALCISILTITA DOLOMITIZADAS TIPO "LIORITO"

- no: Porosidad accesible al mercurio en tanto por ciento
- MACRO: Porcentaje de volumen de poro superior a 7.5 μm
- MICRO: Porcentaje de volumen de poro inferior a 7.5 μm
- RANGOS MÁS FRECUENTES: Tamaño en micras - frecuencia

TABLA 9.I.B: Ensayos porosimétricos - alterabilidad (porosímetro CARLO ERBA SERIE 2000 WS)

9.6 NEOFORMACIÓN CRISTALINA DE CEMENTOS CARBONATADOS EN LAS COSTRAS PERIFÉRICAS DE SILLAR, CON CARÁCTER DOLOMÍTICO

9.6.1 Composición y fábricas cristalinas de neoformación

OBSERVACIÓN Y DESCRIPCIÓN

En muchos sillares de la muralla de Tarragona, sector Paseo San Antonio, y en algunos del interior de la iglesia románica del Anfiteatro, se observan costras periféricas. Estas costras tienen un grosor irregular, que puede oscilar entre unos pocos mm hasta unos 2 cm., y están constituidas por la propia roca del sillar. En general tienen el aspecto de una carcasa endurecida que envuelve lateralmente todo el volumen del bloque de piedra. Sus características son las siguientes:

- a- Es una capa dura y compacta, con escasa porosidad, generalmente de aspecto sacaroideo y granudo.
- b- Es de color diferente a la roca del sillar, con una tonalidad marrón oscura.
- c- Solo se desarrolla en los bloques de paramentos realizados con calcisiltitas tipo "Llorito".
- d- Se observa solo en los casos en que la piedra esta en contacto con morteros de junta de sillar (An-9/12. F-1 y An-9/11. F-1), y en algún caso más aislado si ha estado recubierta por revoques. Por eso en las zonas romanas (Paseo Torroja por ejemplo), donde la junta no tiene mortero, no se presenta este fenómeno.

Su mayor dureza favorece la erosión diferencial. La acción mecánica del lavado de las aguas, arrastra el material más deleznable y descementado del interior del sillar dejando, una carcasa residual periférica.

La observación en microscopio petrográfico permite señalar lo siguiente:

- Se confirma una reducción importante de la porosidad, ya detectada en el aspecto macroscópico (a simple vista).
- La matriz tiene tonos oscuros y marronáceos, que parecen indicar una mayor presencia de óxidos de hierro.
- En la observación óptica con microscopio petrográfico, no se detectan cambios sustanciales en las fábricas dolomíticas de cantera (ver capítulo 4). Esto es, no se ven sobrecrecimientos ni un aumento significativo de cristales de la fábrica idiomórfica.

Podemos, por tanto concluir que a escala óptica no se observan cambios sustanciales de las fábricas dolomíticas ni existe neoformación de otros tipos similares, excepto que la fina matriz marronácea no se tiñe como calcita, lo que hace sospechar que la dolomita de neoformación es de tamaño micrita (dolmicrita), con un tamaño de grano de pocas micras.

COMPOSICIÓN MINERAL

Se han estudiado tres tipos de muestras mediante difracción de rayos X: (tabla 9.II y tabla 9.III): costras periféricas de sillar, piedra del interior del sillar y mortero de junta. La mayoría de ellas proceden, lógicamente, de la muralla (sector del Paseo de San Antonio), aunque también hemos escogido algunos sillares romanos del Anfiteatro y algunas costras superficiales de los paramentos internos de la iglesia románica de ese mismo monumento que como hemos dicho, han estado recubiertos por revoques (muestra Aft-65 - tabla 9.II).

Los resultados de estos análisis permiten deducir lo siguiente:

- El porcentaje de dolomita aumenta en las costras periféricas de sillar.
En efecto. En el espectro de difracción son más intensas las líneas de la dolomita que las de la calcita, en la misma muestra. Solo en un caso (muestra 040040) son algo inferiores, pero siempre se detecta un aumento de dolomita con respecto al interior del sillar. Por si hubiera alguna duda, los análisis posteriores, realizados con patrones de dolomita (tabla 9.III), confirmaron esta diferencia de composición de las costras periféricas, con porcentajes de 57 y 67 % de dolomita, muy superiores a los niveles de cantera, que se sitúan en torno al 20%, o del interior del sillar, que oscila entre el 16 y el 23%.
- Las muestras procedentes de las costras superficiales, de sillar de paramentos con revoques (Aft-65) también están compuestas mayoritariamente por dolomita (ver tabla 9.II), cuestión confirmada por fluorescencia de rayos X, ya que dan un contenido de Mg superior al de las muestras de cantera.
- La línea Id. 104 de estas dolomitas sigue estando en torno a 2.90 Å, y no presenta ningún tipo de desdoblamiento, lo que indica que se mantiene la misma estequiometría anómala y deficitaria en magnesio que en los minerales de cantera, como dolomitas cálcicas no estequiométricas.

Así, pues, la microscopía óptica no permite determinar de una manera concluyente el tipo de neoformación cristalina que conlleva la formación de las costras periféricas de sillar, aunque existen fundadas sospechas que sea una fina matriz de dolmicrita. Pero los análisis por difracción de rayos x si que evidencian la neoformación de dolomita, ya que todas las muestras presentan un aumento espectacular en su contenido y en la mayoría de ellas es el mineral predominante, a diferencia de la roca del interior del sillar.

Muestra	Procedencia	Calcita d104: 3.04 Å	Relación	Dolomita d104: 2.90Å
040033 (MTPSA)	costra periférica	5765	D>C	11394
040035 (MTPSA)	costra periférica	5336	D>C	14389
040036 (MTPSA)	costra periférica	6128	D>C	8245
040043 (MTPSA)	costra periférica	3479	D>C	11834
040040 (MTPSA)	costra periférica	6666	C>D	5983
040041 (MTPSA)	mortero de junta	3153	C>D	529
040037 (MTPSA)	interior sillar	6356	C>D	3696
M-5 (MTPSA)	interior sillar	3995	C>D	2795
M-9 (MTPSA)	interior sillar	4379	C>D	2564
AFT-65 (AR)	costra revoque	1580	D>C	5812
AFT-5 (AR)	interior sillar	3498	C>D	997
AFT-50 (AR)	interior sillar	4968	C>D	1889

Nota:

- El cuadro indica la relación de intensidades en DRX, entre las líneas de reflexión d104 de los carbonatos, correspondientes a la calcita (3.04 Å) y a la dolomita (2.90 Å).

- D>C ---> dolomita mayor que calcita
- C>D ---> calcita mayor que dolomita
- MTPSA: Muralla Romana (Paseo de San Antonio)
- AR: Anfiteatro Romano

TABLA 9.II: Resultados de los análisis por DRX de las costras carbonatadas, de los sillares, realizados con calcisiltitas tipo "Llorito"

Muestra	Procedencia	Calcita	Relación	Dolomita
40030	costra periférica	43%	D>C	57%
40032	costra periférica	33%	D>C	67%
40043	costra + capa yeso	89%	C>D	11%
40037	interior sillar	84%	C>D	16%
40046	interior sillar	83%	C>D	17%
SX-MU	interior sillar	77%	C>D	23%

Nota:

- El cuadro muestra los resultados realizados por difracción de rayos x (DRX) de carácter cuantitativo, con patrones calcita (0.94) y dolomita (1.44).
- Es importante señalar que la única costra que presenta una composición mayoritaria de calcita (040043) es una costra frontal de aspecto carbonatado, no periférica, que esta asociada a una capa de alteración de yeso.

TABLA 9.III: Resultados de los análisis por DRX de las costras carbonatadas de los sillares realizados con calcisiltitas tipo "Llorito" (Muralla Romana Sector Paseo San Antonio)

9.6.2 Estudio de Morteros

Hemos llevado a cabo la determinación de las características físico-químicas de los morteros y de la argamasa del relleno interno de la muralla (Sector del Paseo de San Antonio). Los análisis han sido realizados por el Dr. Gomà en el laboratorio del Dpto. de Construcciones Arquitectónicas de la E. T. S. de Arquitectura (U. P. C.). Los análisis y ensayos realizados se basan en normas nacionales e internacionales, especialmente en las del " CETIC" (Comité de Estudios Técnicos de la Industria del Cemento), constituido en 1971, por las principales empresas cementeras de Europa. También se utiliza para algunos parámetros las normas ASTM. A nivel nacional se aplican las normas UNE y sobre todo las normas NELC, del Laboratorio Central de Ensayos.

El esquema es el siguiente:

- Tipos de morteros
 - Junta de sillar
 - Argamasa de relleno interno
- Análisis físicos

- Capacidad de absorción de agua
- Densidades
- Porosidad total
- Materia arcillosa y limos
- Agua de constitución

Análisis químicos

- Sílice soluble - Fases SCH
- Residuo insoluble
- Vateritas: fases carbonatadas
- Contenido $Mg CO_3$
- Composición ponderal
- Composición mineral
- Contenido en iones solubles

Estas fases se concretan en los ensayos y análisis siguientes.

- 1- Ensayos de caracterización física de morteros para obtener densidad másica (densidad impermeable), densidad aparente y porosidad total.
- 2- Análisis de los carbonatos por análisis térmico diferencial (ATD), para discriminar el carbonato aglomerante de cal, del carbonato de origen mineral (árido) a partir de los picos endotérmicos 720 y 850°C, respectivamente. Entre 720 y 750°C se rompe el enlace más débil del carbonato cálcico, procedente del fraguado de la cal (Vateritas), y a 850°C se rompe el enlace más fuerte de la calcita mineral de origen natural o geológico (Mackenzie, 1970).
- 3- Determinación de la sílice soluble y el residuo insoluble por ataque químico en medio controlado, esto permite conocer las fases aglomerantes (fases SCH-Silicato cálcico hidratado) y su interacción de tipo puzolánic. Cuestión que es fundamental en un estudio de morteros ya que incide directamente sobre sus prestaciones mecánicas y su durabilidad (Gomà 1979).

La determinación de sílice soluble mediante una disolución ácida (HCl) fue publicada en 1926 por D. Florentín. Posteriormente en 1973 el "CETIC" publica una norma completa, con una nueva determinación por colorimetría. En España desde 1947 este compuesto se determina según la norma NELC.5.01-a (Normas del Laboratorio Central de Ensayos) desarrollada por Juan María Coronas (1947). También estos componentes pueden determinarse con la norma ASTM-C-85 del "Standar Test Method for Cement Content of Hardened Portland of Cement Concret".

- 4- Contenido en arcillas y limos. Primero se selecciona por ataque ácido con HCl la fracción inferior a 88 μm de finos no hidráulicos o calcáreos, posteriormente con absorción de azul de metileno (norma 83/130. UNE) se determina de forma aproximada la fracción arcillosa.
- 5- Contenido en carbonato magnésico.

- 6- Contenido en iones solubles (sulfatos, cloruros, Na⁺ y K⁺, estos últimos cationes dados como óxidos).
- 7- Composición mineral-cristalina por difracción de rayos X (DRX).

Los resultados obtenidos están expresados en las tablas correspondientes:

- Tabla 9.IV: Densidades - Porosidades - Absorción agua
- Tabla 9.V: Determinación de arcillas y limos
- Tabla 9.VI: Composición ponderal
- Tabla 9.VII: Contenido en iones solubles
- Tabla 9.VIII: Composición mineral-cristalina (DRX)

Todos los morteros antiguos de junta y la argamasa de relleno interno de la muralla, son morteros de cal sin cemento portland.

En ellos es difícil determinar ciertos parámetros y su composición, dada la dispersión que incluso existe en la misma muestra (especialmente el contenido en agua y las condiciones de compactación), pero pueden precisarse otros, muy significativos, tales como la porosidad, la capacidad de absorción de agua, agua combinada, cal y sílice aglomerante, carbonato magnésico, sulfatos, cloruros, etc.

- Las porosidades son elevadas cercanas al 30%, tanto en los morteros de junta como en la argamasa de relleno.
- La capacidad de absorción de agua es también elevada: entre un 17 y un 20%.
- La dosificación de los morteros se ha deducido a partir del porcentaje de finos, no hidráulicos, que es inferior al 20%. Su valor medio es próximo a 330 Kg/m³, lo que indica la elevada proporción de arcillas que, además, confiere una importante suciedad a los áridos.
- Esta abundancia de arcillas se confirma por elevado valor de la cantidad de fracción arcillosa, entendiendo como tal la cantidad de partículas de diámetro inferior a 88 µm de composición no calcárea (residuo del ataque ácido por HCl) y posteriormente fijadas por el azul de metileno (norma 83/130 UNE). En alguna muestra de mortero de junta llega a alcanzar 1529 mg / 100 gr. (T-3). Pero es más baja en la argamasa interna de la muralla (T-6: 681 mg / 100 gr.).
- Los valores del agua combinada confirman también la presencia de material arcilloso, pues es agua que se desprende por encima de determinada temperatura lo que indica que se halla incorporada en la red de los filosilicatos.

- La cal aglomerante, determinada por ATD, como vaterita oscila entre el 39 y el 51% para morteros de junta, y es de 36% para la argamasa. Estos valores pueden considerarse normales para morteros antiguos de cal.
- La determinación de la sílice aglomerante (Fases SCH- Silicatos cálcicos hidratados) obtenida a partir de la sílice soluble, multiplicada por dos indica el efecto puzolánico entre la cal aglomerante y la sílice activa del mortero (áridos), y permite evaluar la resistencia mecánica. Los resultados dan valores variables, pero siempre en torno al 3% de la composición ponderal del mortero. Esto puede considerarse un valor bajo, pero aceptable respecto a los valores habituales en morteros antiguos de cal, y es un índice de durabilidad según las normas citadas al inicio del apartado.
- El contenido en carbonato magnésico es bajo (5-6% de la composición ponderal del mortero). Por tanto aunque el contenido de dolomita no pueda ser discriminado por este método químico, debe ser forzosamente bajo.
- El contenido de otras sales constitutivas de los morteros de junta, es escaso, tanto en sulfatos como en cloruros. El aporte de este último tipo de ión parece estabilizarse en un valor cercano al 1%, que puede considerarse como el resultado del equilibrio entre las aportaciones exteriores, principalmente de aerosoles marinos, y el lixiviado pluviométrico, lo que indica una escasa incidencia patológica.
- Sin embargo, en la argamasa de relleno de la muralla (T-6) hay un importante contenido en sulfatos, próximo al 5% en peso.
- Los resultados de la difracción de rayos x sobre el mortero de junta (muestra T5) indican que en la composición mineral de los morteros antiguos hay predominio del cuarzo y la calcita, con algunos feldespatos potásicos. Esta mineralogía es característica de un mortero de cal con áridos predominantemente silíceos.

La dolomita es escasa, confirmando los resultados de los análisis químicos.

Como minerales componentes de la fracción arcillosa, hay illita, clorita y caolinita. Así mismo se detecta una abundante presencia de halita y algo de yeso, como sales solubles de neoformación.

Así, pues los resultados de la difracción confirman en general el análisis químico efectuado.

Es interesante señalar que los espectros de difracción de las dolomitas de los morteros de junta, indican que éstas son muy estequiométrica ($d_{104} = 2.879 \text{ \AA}$), a diferencia de las dolomitas de los sillares del litotipo "Llorito", de carácter cálcico no estequiométrico ($d_{104} = 2.9 \text{ \AA}$; ver capítulo 4).

La interpretación de los anteriores resultados nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

- Es más que probable que existan varias generaciones de mortero de junta, pudiéndose diferenciar claramente, a partir composición ponderal (tabla 9.VI), entre el tipo correspondiente a la muestra T-3 y el correspondiente a T-7. Por otra parte parece evidente que el mortero de la argamasa (T-6) de relleno interno también corresponde a una dosificación propia durante su

puesta en obra, dada su estructura con cantos y cascotes, aunque tenga una cierta semejanza con el T-5, por lo que a su composición ponderal se refiere.

- La abundante presencia de fracción arcillosa, unida a su elevada porosidad, justifica su capacidad de absorber y retener la humedad.
- Estos morteros están en general, alterados, ya que se arenizan con facilidad y presentan frecuentemente un lixiviado selectivo de la matriz. No tienen, por tanto excesiva resistencia mecánica. Pero su patología no parece proceder de su contenido en sales, que excepto en la argamasa de relleno es más bien escasa, sino de su abundante fracción arcillosa que aunque mineralógicamente no es de naturaleza expansiva, tiene importante capacidad de retención de agua que, a la larga, favorece la arenización del mortero.
- No forman una barrera impermeable, sino al contrario su elevada porosidad permite una humedad elevada.
- Su lixiviado puede aportar importantes cantidades de carbonatos y algo de sílice soluble, pero escaso Mg y algunos cloruros.

MUESTRA	DENSIDAD APARENTE (g/cm ³)	DENSIDAD MASA IMPERMEABLE (g/cm ³)	CAPACIDAD ABSORCIÓN DE AGUA (%)	POROSIDAD TOTAL (%)
T-3	1.7	2.56	19.2	33.6
T-6	1.76	2.53	17.2	30.4

- Morteros antiguos - (sector Paseo San Antonio)

TABLA 9.IV: Densidades - Porosidades - Absorción agua

MUESTRAS	FINOS NO CALCÁREOS	FRACCIÓN ARCILLOSA
T-3	12.5	1529
T-5	14	449
T-6	17	681
T-7	15.7	803

- Morteros antiguos - (sector Paseo San Antonio)
- Fracción arcillosa (fijada con azul de metileno)
< 88 µm en % < 88 µm. mgr / 100 gr.

Nota:

Según norma 83/130 UNE.

Bueno ---> Fracción arcillosa < 300 mgr / 100 gr.
Regular ---> 300 < Fracción arcillosa < 600 mgr / 100 gr.
Malo ---> Fracción arcillosa > 600 mgr / 100 gr.

TABLA 9.V: Determinación de arcillas y limos

MORTEROS	T-3	T-5	T-6	T-7
Materia limo-arcillosa < 88 μm	12.5	14	17	15.7
Arenas	20.2	29.4	25.4	22.1
Vateritas	51.4	39.1	36.1	42
Fases SCH	2.9	3.5	3	8
Agua de constitución	4.9	4.1	4	5.8
MgCO ₃	5.7	5.2	6.5	6.7

- Morteros antiguos - (sector Paseo San Antonio)

TABLA 9.VI: Composición ponderal (% en peso)

MORTEROS	T-3	T-5	T-6	T-7
Cl ⁻	0.82	0.9	0.89	0.38
SO ₄ ⁼	0.26	0.52	4.92	0.27
Na ₂ O	0.25	0.23	0.27	0.2
K ₂ O	0.1	0.11	0.23	0.19

- Morteros antiguos - (sector Paseo San Antonio)

TABLA 9.VII: Contenido en iones solubles (% en peso)

cuarzo	calcita	dolomita	feldespato	illita	clor/Kaol	halita	yeso
XXX	XXX	X	XX	X	X	XX	X

- Morteros antiguos - (sector Paseo San Antonio)
- En las muestras T-3 y T-7
- XXX: Muy abundante (componentes mayoritarios)
- XX: Abundantes (componentes minoritarios)
- X: Escaso (muy minoritario)

TABLA 9.VIII: Composición mineral-cristalina (DRX)

Relación de muestras tomadas en la muralla de Tarragona (sector Paseo de San Antonio)

- T-3: Mortero de junta (sillares 710-711)
- T-5: Mortero de junta (sillares fila 12)
- T-6: Argamasa de relleno interno (fila 14)
- T-7: Mortero de junta (sillares 323-324)

Todos los sillares durante los trabajos de restauración, se numeraron hasta la fila 10 , de arriba a abajo y de izquierda a derecha desde el portal de San Antonio hasta los jardines que están junto al Paseo Torroja.

9.6.3 Posibles mecanismos de formación de la costra periférica

Caner y otros (1985) describen la presencia de una capa de microdolomita, producida por la recristalización del material dolomítico del sillar cuando éste se halla en contacto con morteros de portland o de cal hidráulica. Esta costra, que describe como de neoformación dolomítica en la periferia de un sillar, se desarrolla paralelamente a un deterioro por dedolomitización-disolución de la roca interna de sillar y la formación de sales magnésicas de idéntica composición que las descritas en nuestro caso. Esto es: el citado artículo describe el desarrollo, en una misma roca, de dos procesos opuestos. En unos sectores la roca se dedolomitiza, especialmente en presencia de yeso; y en otros, en contacto con el mortero, recristaliza. Pero ambos los explica como fenómenos separados e independientes.

Por otra parte, está demostrado y descrito en varios artículos que en las costras de alteración de sulfatos, pueden incluirse cristales de dolomita autógena (Del Monte y Sabbioni 1980, Rodríguez y

Sebastián 1993) en condiciones medioambientales urbanas y en edificios históricos, lo cual constituye por sí un precedente de neoformación superficial de dolomita en rocas de características similares a las nuestras.

La formación de las costras periféricas de sillar, del litotipo "Llorito", se debe, fundamentalmente, a la neoformación de dolomita, o recristalización en contacto con los antiguos morteros de junta, de naturaleza carbonatada.

Pero a diferencia de los casos de formación de dolomita autógena, en presencia de costras de yeso (Del Monte y Sabbioni, 1980), la dolomita neoformada en estas costras periféricas de sillar no es más estequiométrica y se mantiene como dolomita cálcica, con casi idéntico espectro que la roca de cantera.

Como hemos indicado, esta neoformación de dolomita se detecta por medio de difracción de rayos X, aunque no se perciben cambios significativos, en microscopía óptica, de las fábricas dolomíticas. Una posible explicación es que se forme una fábrica de dolmicrita (de 1 a 3 μm de tamaño), de carácter intercrystalino y difícil identificación, pero que explicaría la disminución de la porosidad y la no tinción como calcita de la matriz.

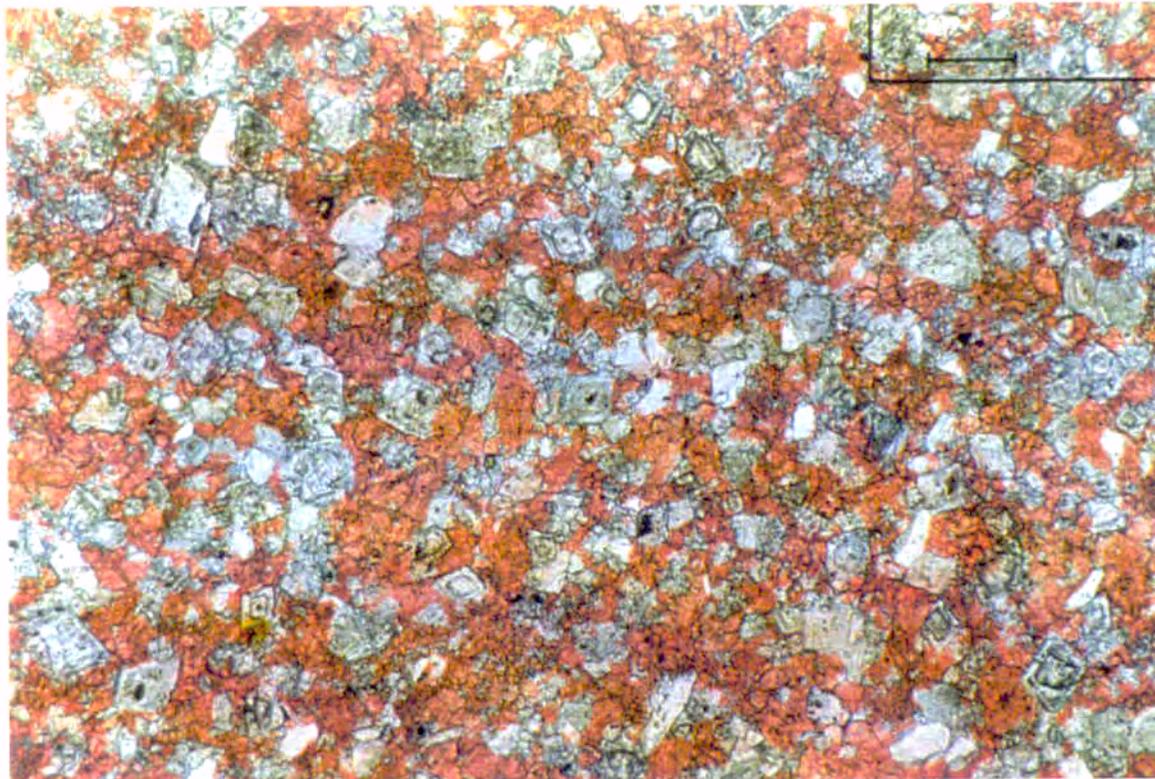
Podríamos hablar, por tanto, de una recristalización de la textura por nuevos aportes, especialmente de magnesio, con un pH alcalino adecuado (Del Monte y Sabbioni, 1980).

Para algunos autores (Rodríguez y otros 1993), es necesaria la precipitación de yeso, pues retira iones Ca^{++} de la solución haciendo descender la relación Ca/Mg por debajo de 1. Para otros, en cambio, no es posible tal asociación y es poco importante la presencia de minerales de arcilla (Del Monte, 1980).

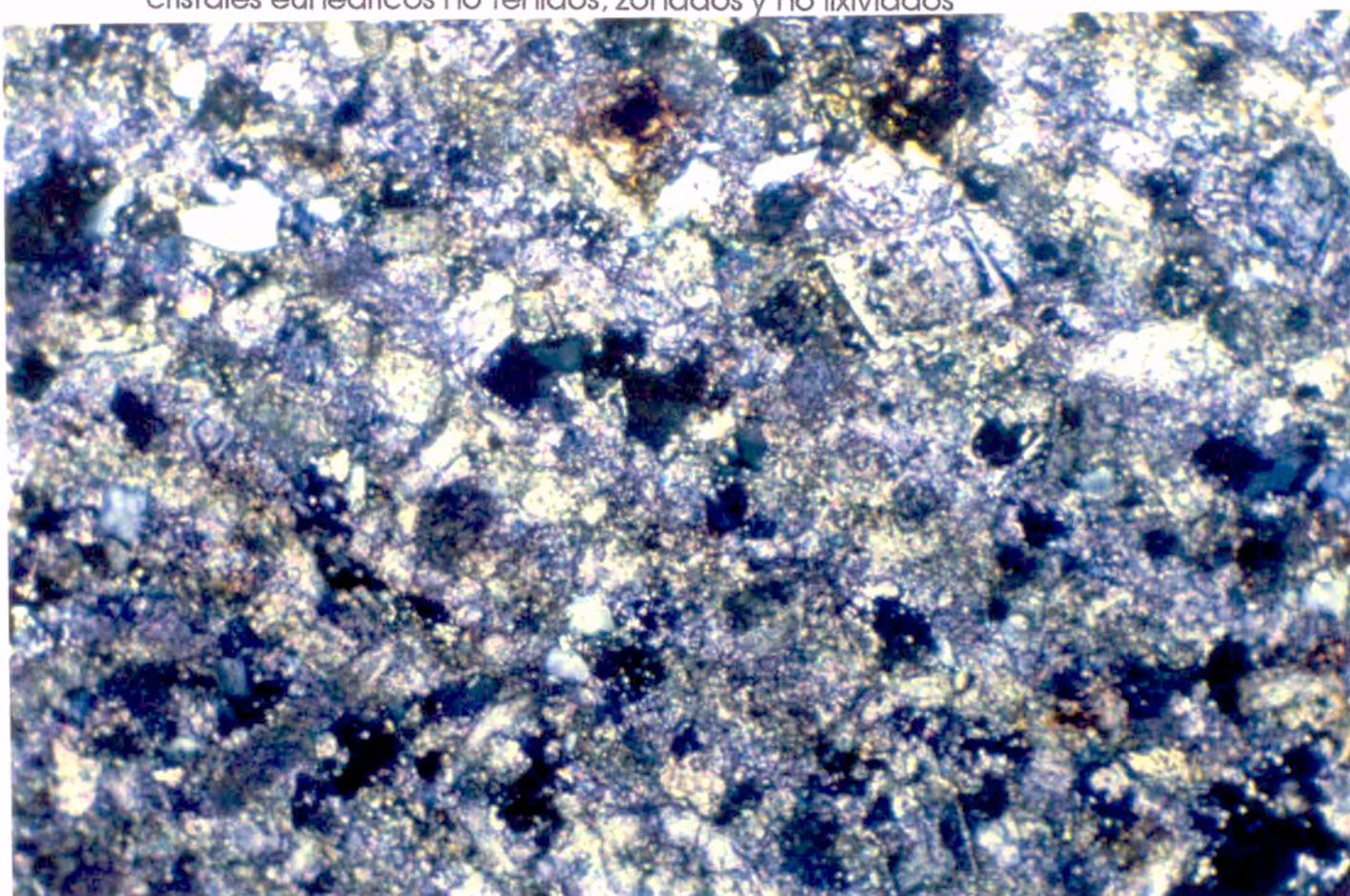
Tras estas referencias bibliográficas podríamos concretar nuestro modelo de formación de las costras periféricas de sillar, en los siguientes puntos:

- El aporte de Mg^{++} que llega a la periferia del sillar y que posibilita la neoformación de dolomita, proviene mayoritariamente de la destrucción de las fábricas dolomíticas del interior del sillar y no de los morteros de junta, donde este mineral es escaso y más estable y estequiométrico.
- La fuerte evaporación y el carácter divergente del secado arrastran, hacia la periferia del sillar, estas disoluciones ricas en magnesio.
- La dolomita neoformada, en contacto con los morteros de junta, tampoco es estequiométrica y es similar cristalquímicamente a las fábricas originales de cantera.
- Desconocemos, de momento, cual es el papel que ejercen estos morteros de cal antiguos, cara a la neoformación de dolomita en las costras periféricas. Pueden tratarse de cambios en el pH o en el aporte de elementos, pero es evidente que su desarrollo se realiza, casi exclusivamente, en el contacto de la roca con estos morteros.

Como ya hemos dicho en repetidas ocasiones, la que venimos denominando "costra periférica de sillar" está constituida por la misma roca madre, aunque haya tenido lugar las correspondientes transformaciones. Se trata, en consecuencia, de un resto del sillar, enriquecido por el aporte de iones, que han hecho variar su porosidad y compacidad, dando una especie de exoesqueleto, duro y resistente. Por ello, lo más lógico sería denominarlo, a partir de ahora "Esqueleto periférico de sillar", denominación más exacta y precisa, tanto en lo que se refiere a su génesis como en lo concerniente a su morfología.

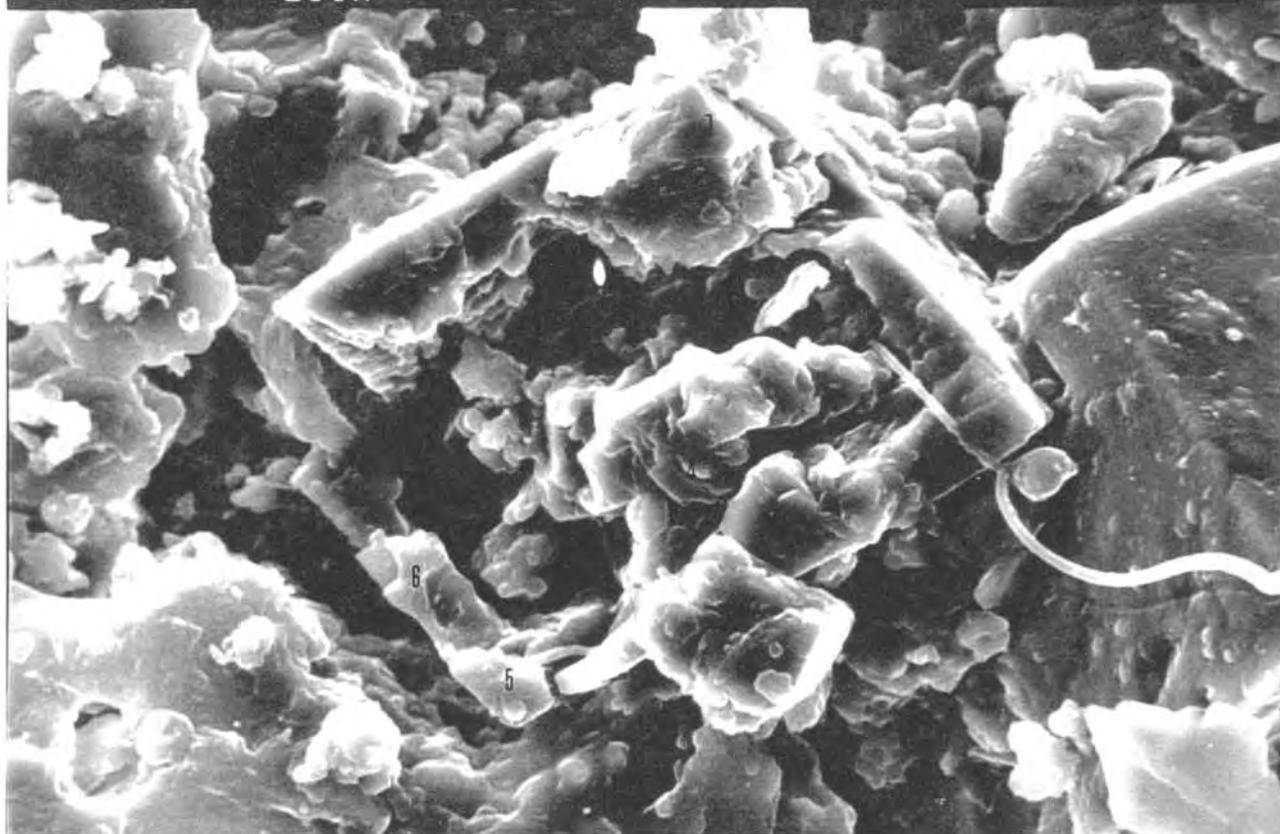


An-9/1.F-1 LCLZ.7/ NC. Fábrica Idiográfica no alterada procedente de cantera (Cova C de Les Coves del Llorito). Tinció selectiva de calcita; cristales euhédricos no teñidos, zonados y no lixiviados



An-9/1.F-2 LCLZ.7/ NC. Fábrica Idiográfica alterada procedente de la Muralla Romana(sillar 225). Sin tinció diferencial de sus núcleos. Formación de porosidad rómbica

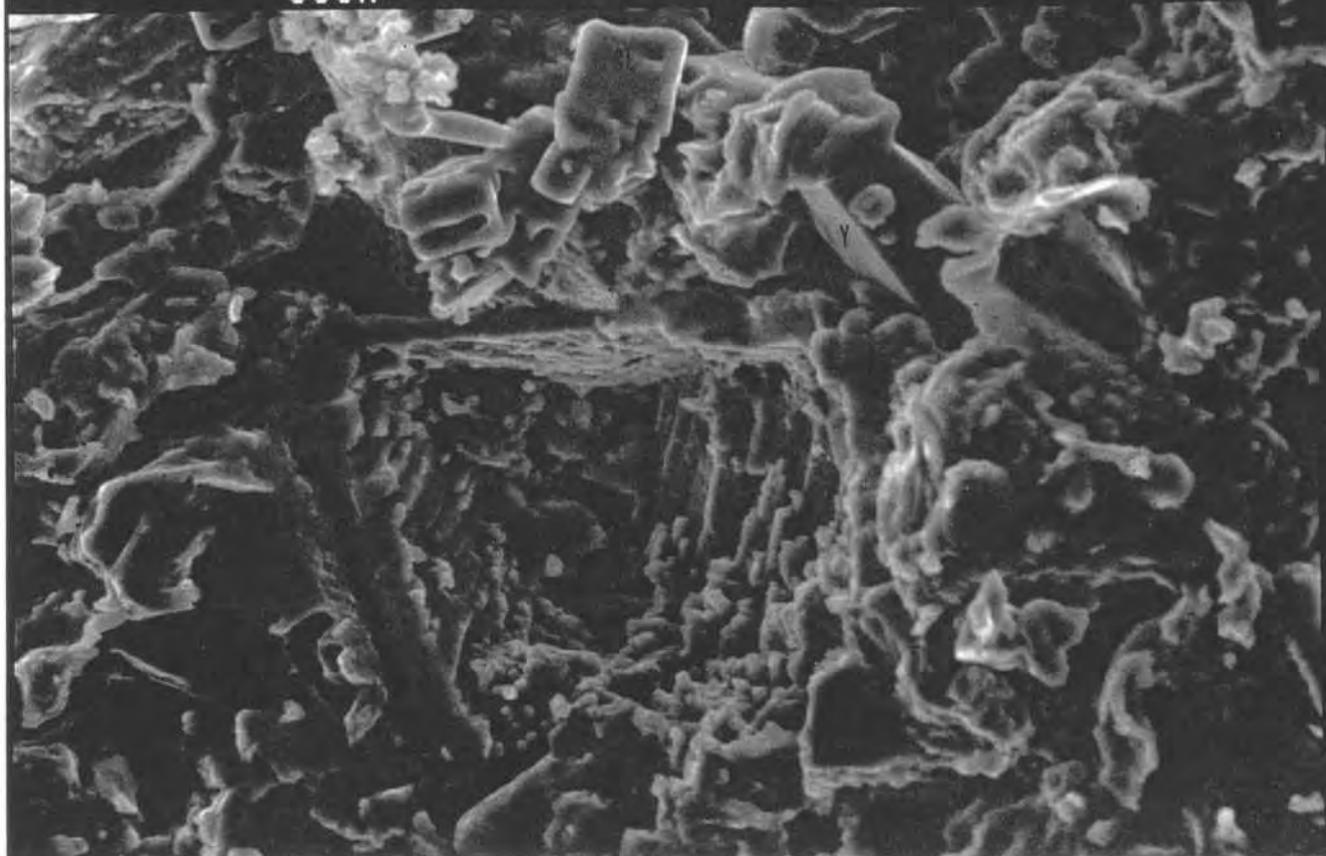
1,57KX 20KV WD:16MM S:04409 P:00001
20UM

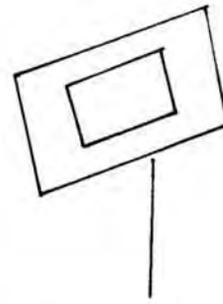
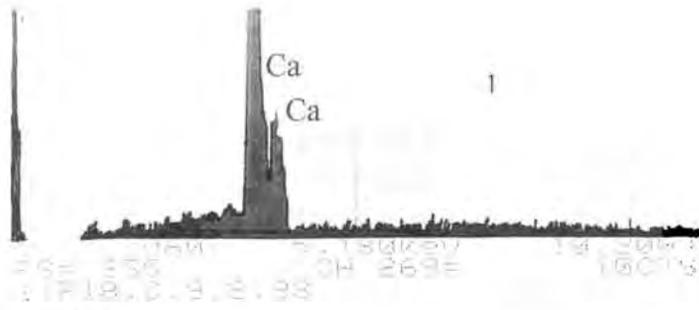


An-9/2.F-1 Lixiviación diferencial del núcleo y distribución irregular de elementos en la carcasa residual "cristal Puzzle". 1-6: Puntos de análisis

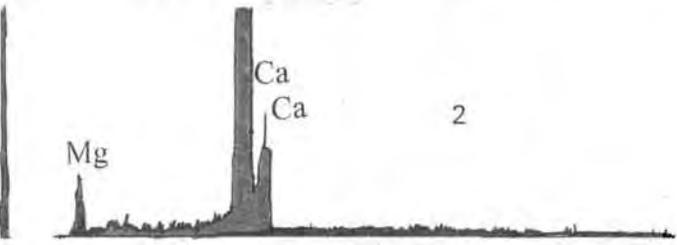
An-9/2.F-2 Lixiviación total, con escaso relleno de calcita. Presencia de yeso (Y) y halita (CL)

902X 15KV WD:12MM S:04024 P:00007
50UM



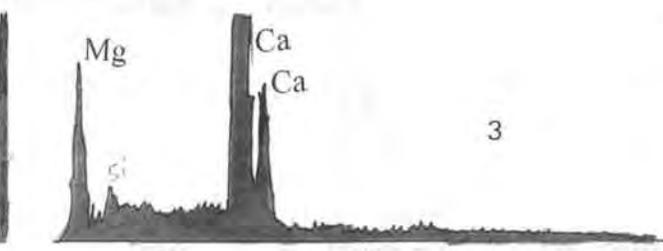
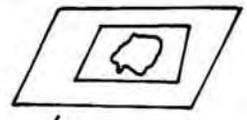
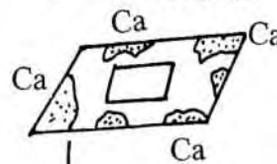


Procesos destructivos
y de alteración intracristalina



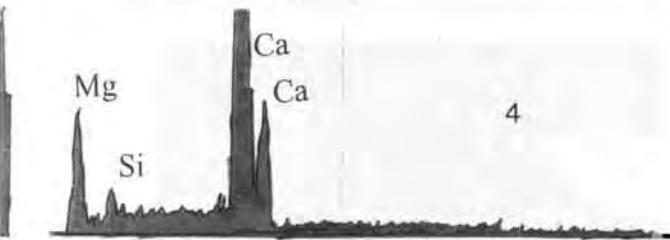
a) Calcificación

b) Lixiviación diferencial



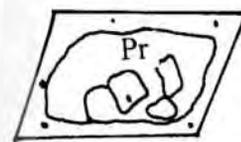
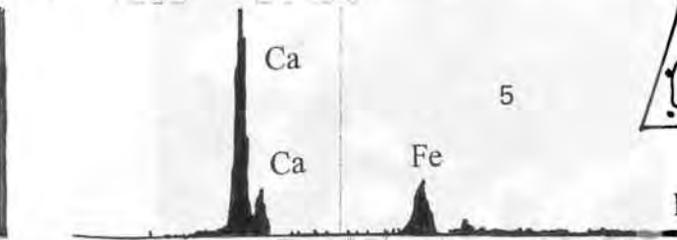
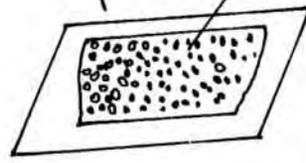
a

b



a+b

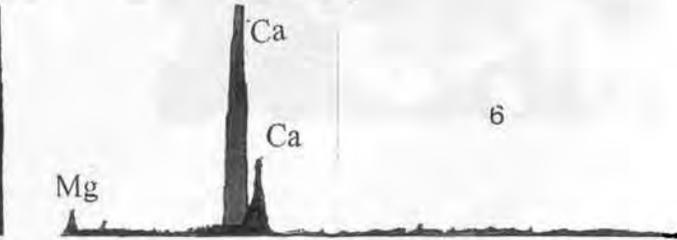
Relleno de nanoesparita



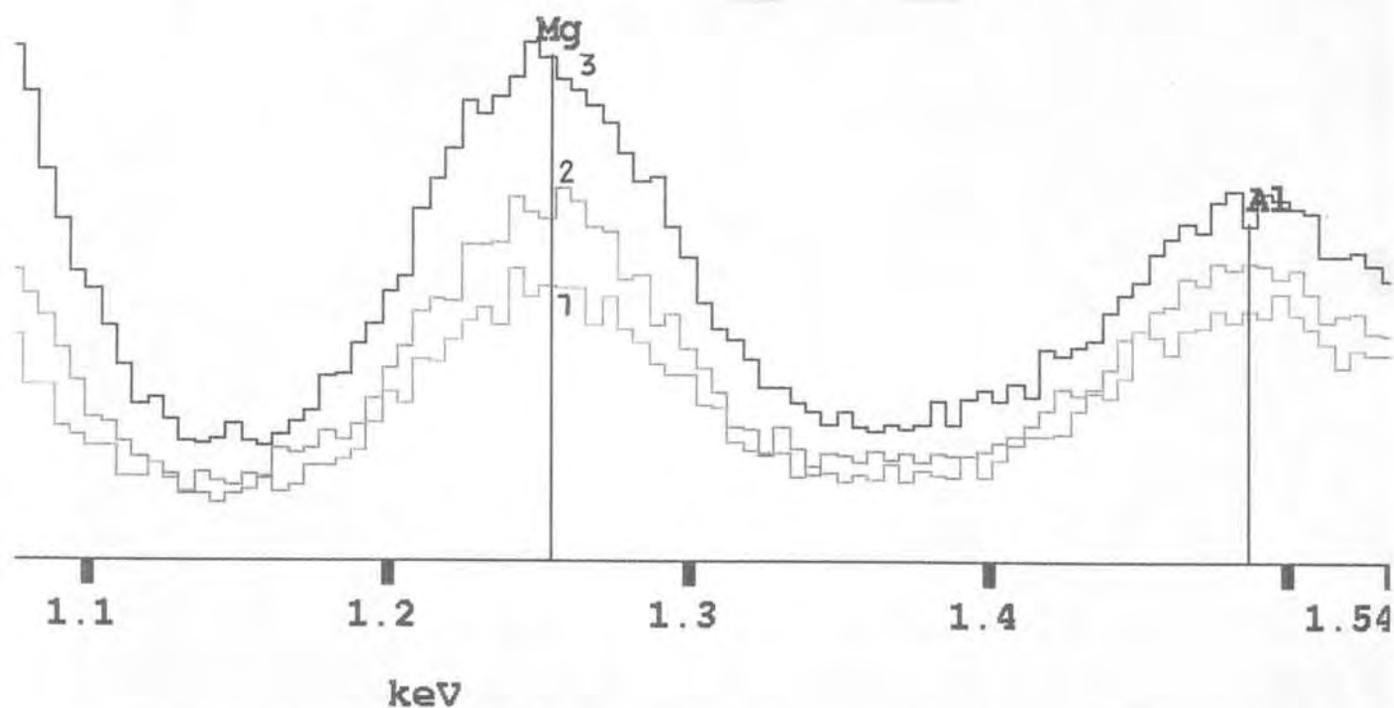
Resultado final: Lixiviación diferencial

Distribución irregular de elementos

"cristal puzzle".

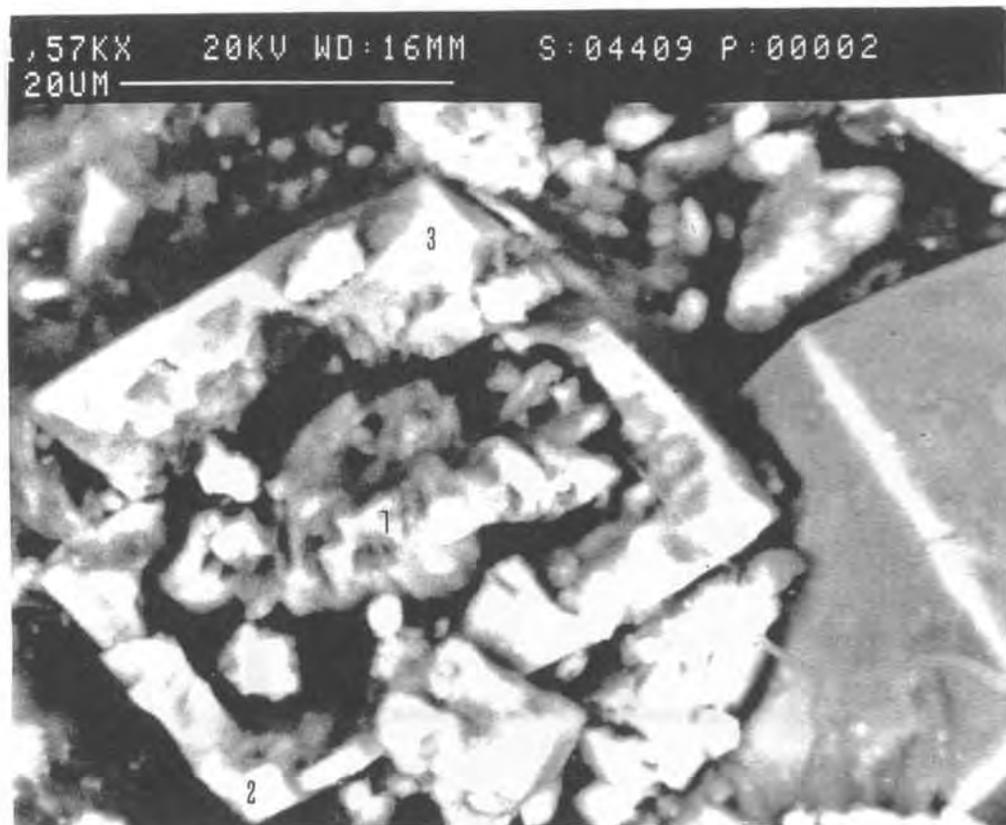


— ✓ prada4 cl_dolomitas"tipo lorito"
 — prada5 cl_dolomitas"tipo lorito"
 — prada6 cl_dolomitas"tipo lorito"

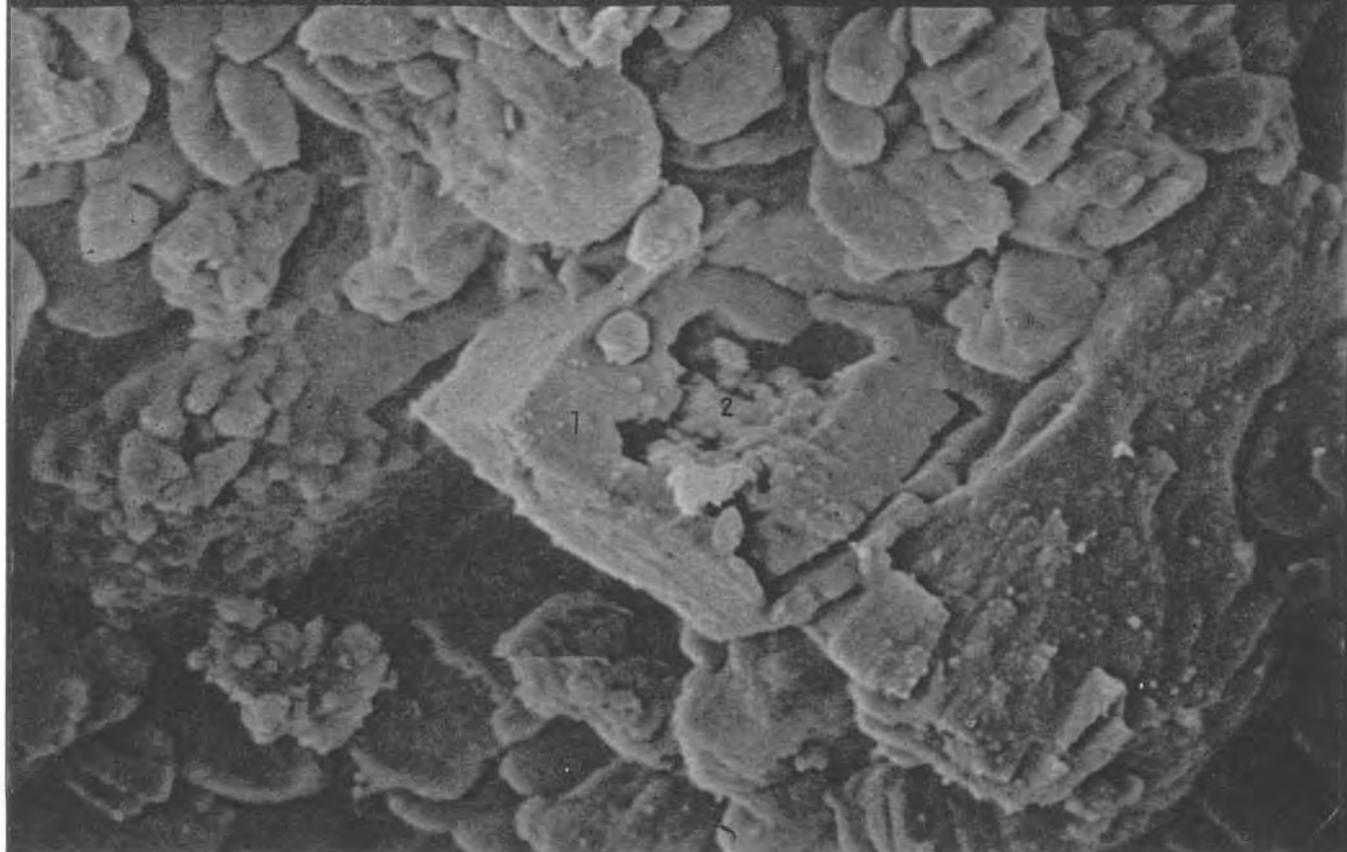


An-9/4.F-1 Perfil de "Mg" de un cristal Puzzle, realizado con microsonda electrónica (CAMECA x 50)

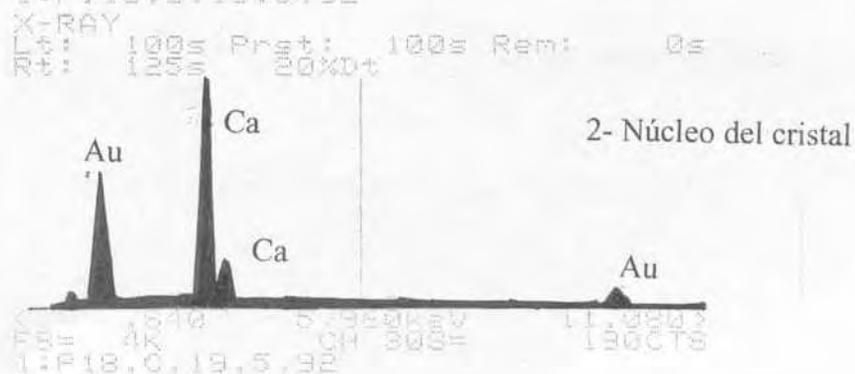
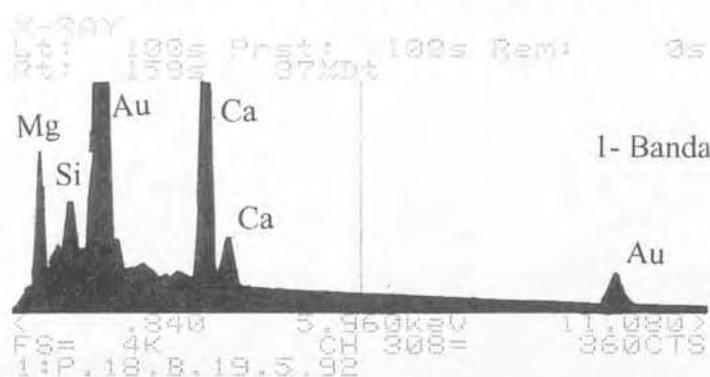
An-9/4.F-2 Imagen de contraste químico de Z de un cristal Puzzle, producto de la calcificación de la carcasa residual (Fábrica Idiotípica)

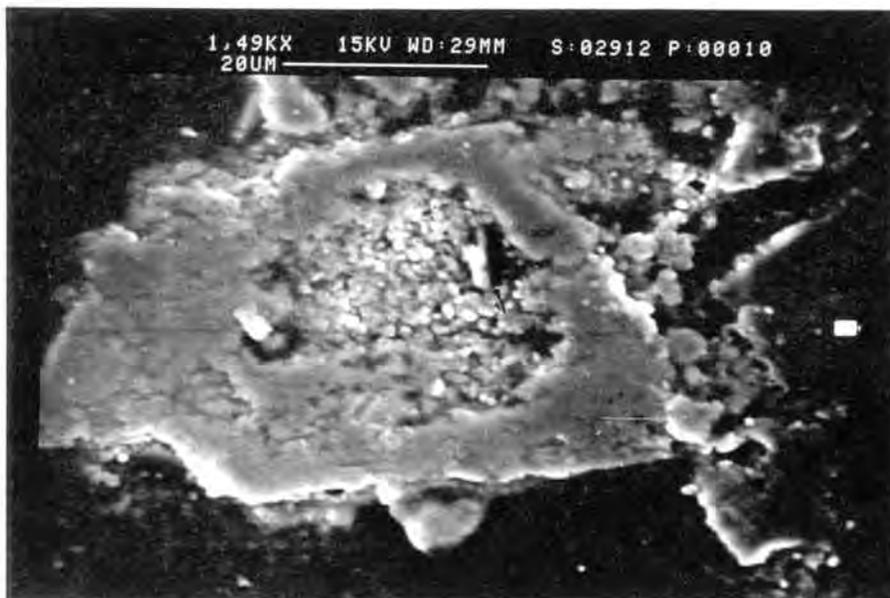


1.20KX 15KV WD:24MM S:04011 P:00004
20UM



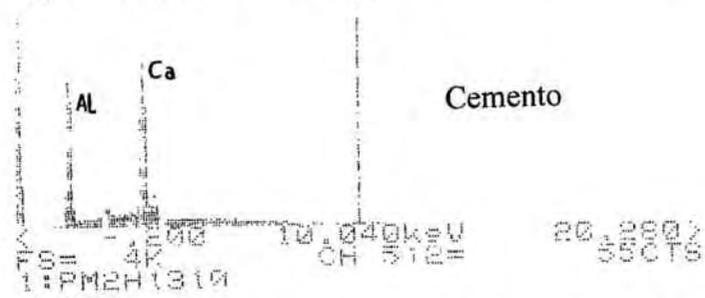
Dolomita zonada con el núcleo lixiviado (poro rómbico en formación)
(Muralla Romana - PaseoTorroja)





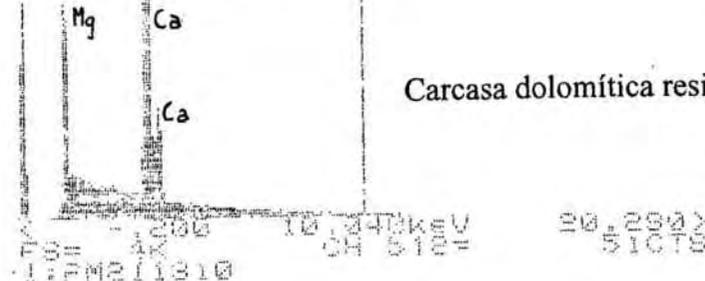
Dolomita lixiviada rellena de nanoesparita

X-RAY
100e Print: 100e Rem: 2e
136e CH 510e



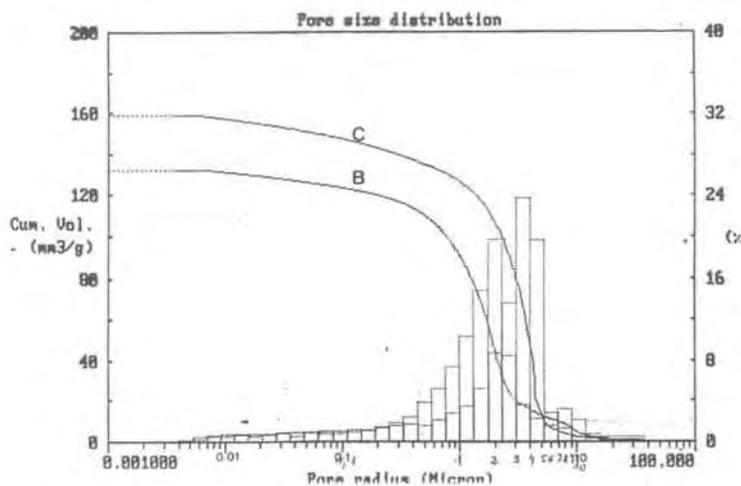
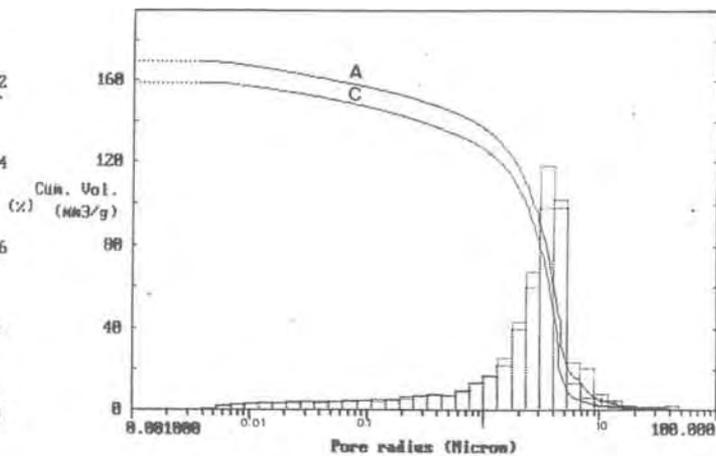
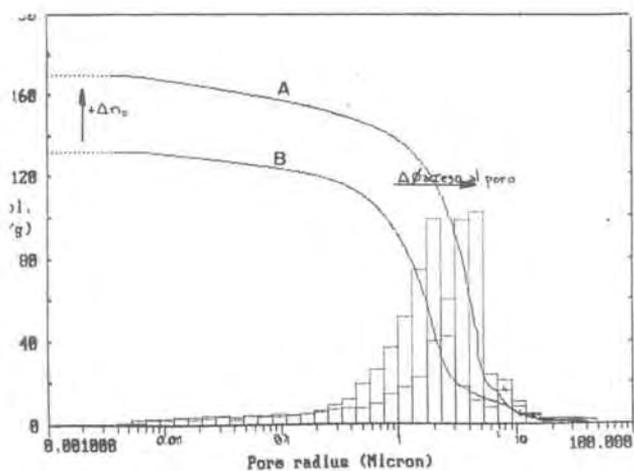
Cemento

X-RAY
100e Print: 100e Rem: 2e
136e CH 510e

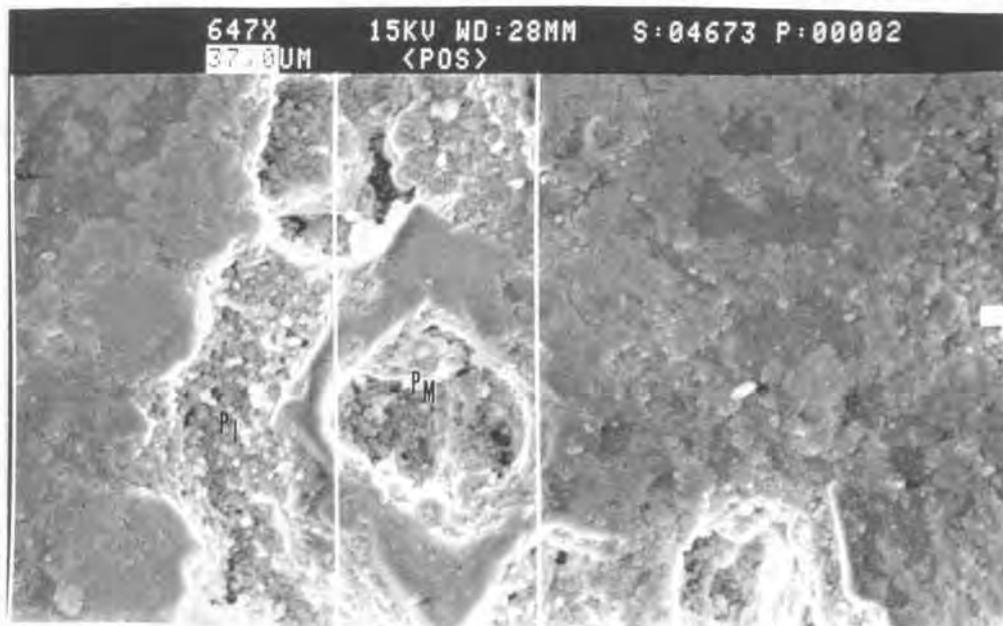


Carcasa dolomítica residual

Variaciones de porosidad en el litotipo Lorito.
 A: Cristalización de sales; B: Cantera; C: Muralla Romana

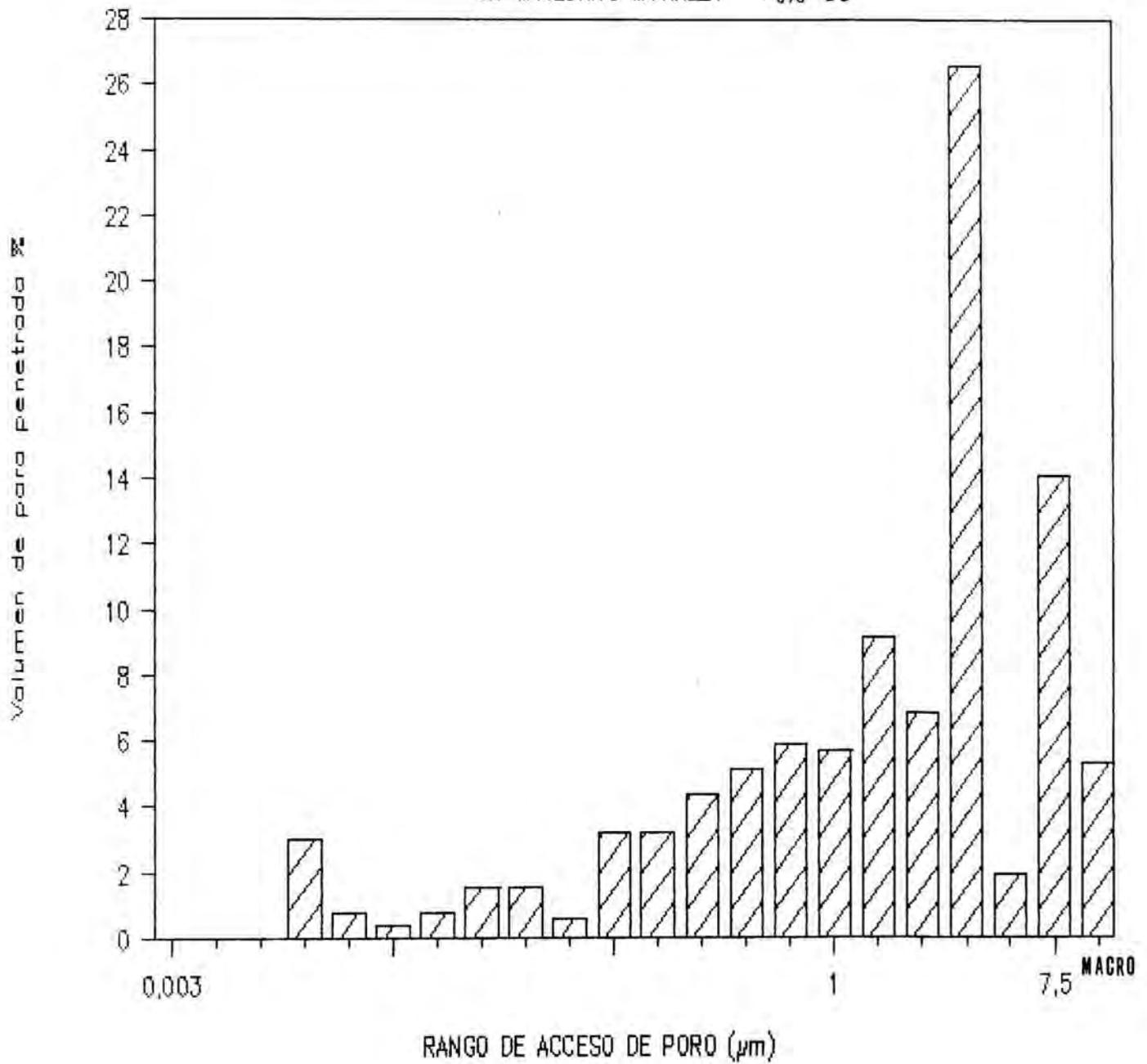


Sillar alterado: Formación de poros móldicos (PM) intracristalinos en las dolomitas zonadas de la fábrica Idiográfica del litotipo Lorito. Observación en M.E.B.



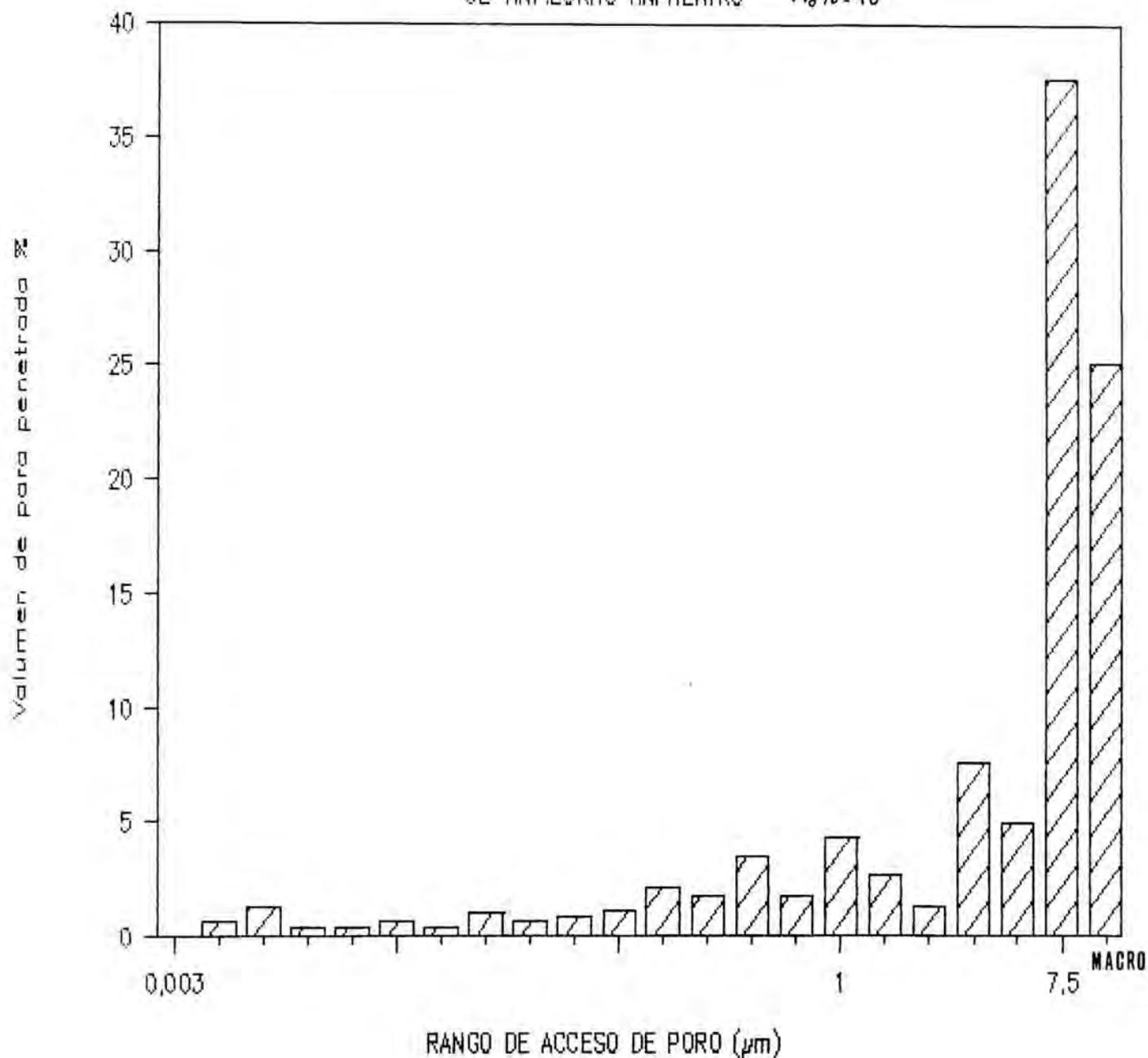
POROSIMETRIA DE MERCURIO

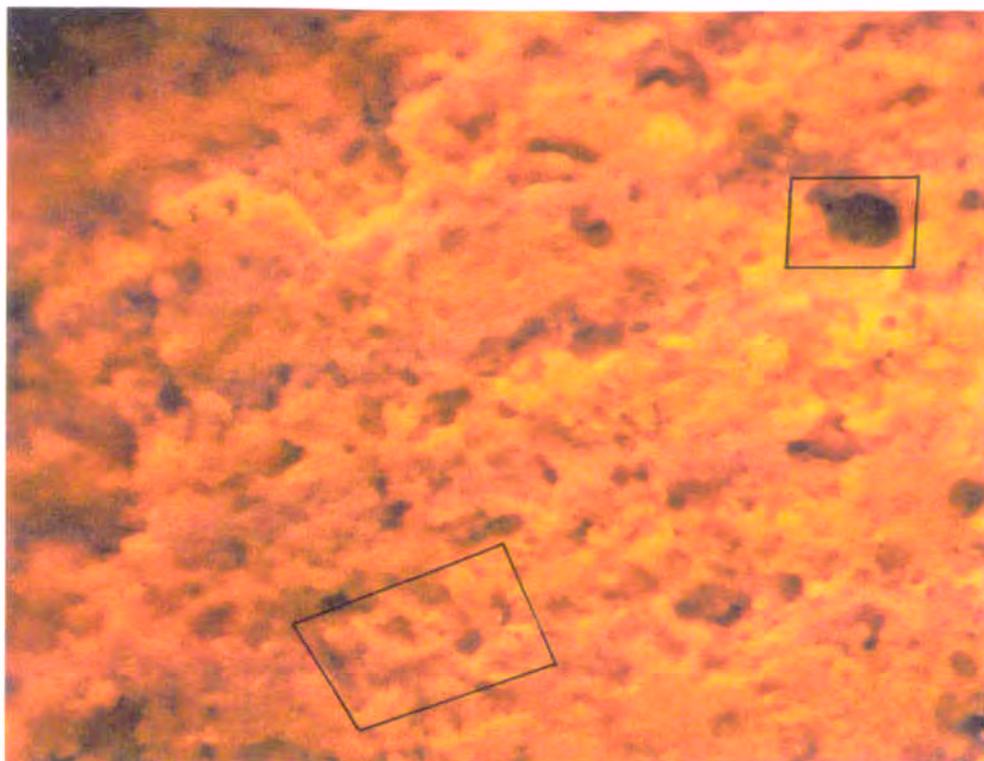
CL-MU.LORITO MURALLA $n_p\% = 35$



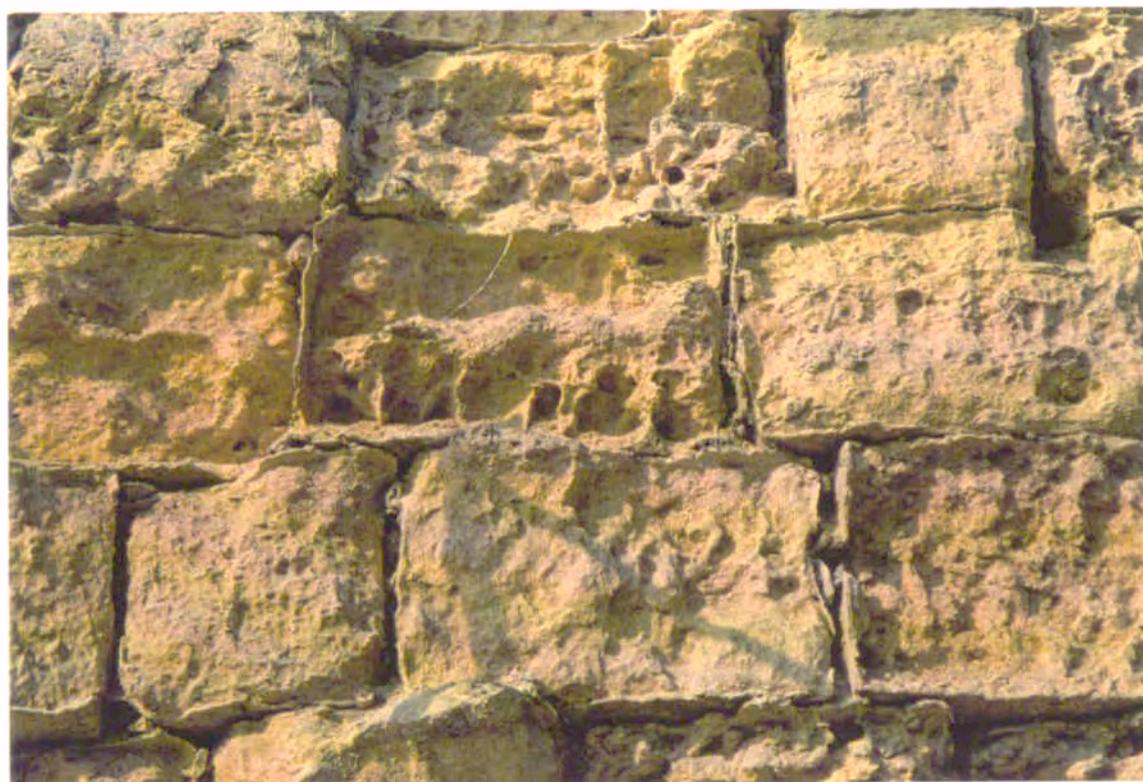
POROSIMETRIA DE MERCURIO

CL-ANF.LORITO ANFITEATRO $n_p\%=40$





An-9/10 Poros móldicos intracristalinos de dolomita idiotípica, como resultado de los ensayos de cristalización de sales con sulfato sódico



An-9/11 Costras periféricas de sillar en la Muralla Romana, Paseo Sant Antoni



A: mortero; B: Costra periférica (040040); C: Interior sillar (300);
D: Costra superficial carbonatada (040046,sillar 219)



10 CONCLUSIONES

ESTUDIO ESTRATIGRÁFICO Y PETROLÓGICO DE CANTERAS

- 1- Los materiales pétreos que integran la obra de sillería de los edificios históricos de época romana en Tarragona proceden de un amplia área cercana a la ciudad. El estudio se ha centrado en las 9 canteras más significativas y accesibles, que son las siguientes:
 - "El Médol"
 - "Mas del Marqués"
 - "Punta de la Creueta"
 - "Platja de l' Arrabassada"
 - "Roda de Berà"
 - "Els Munts"
 - "Mas dels Arcs"
 - "Les Coves de la Pedrera"
 - "Les Coves del Llorito"

- 2- El conjunto de estas explotaciones pertenece al Mioceno medio; en concreto, la cantera de "Els Munts" pertenece al Langhiense (Serie deposicional de Garraf), y el resto de las ocho canteras al Serravaliense inferior (Serie Depositional de Tarragona), Unidad Ardenya.

- 3- Las nueve canteras se pueden subdividir en dos facies:
 - Facies Calcarenita: Calizas composicionalmente muy puras, muy bioclásticas, con escasa proporción de fragmentos detríticos. Se localiza en las canteras:
 - "El Médol"
 - "Mas del Marqués"
 - "Punta de la Creueta"
 - "Platja de l' Arrabassada"
 - "Roda de Berà"
 - "Els Munts"
 - "Mas dels Arcs"

 - Facies Calci-dolosilita: Sedimentos de carácter mixto, calcarenitas y calcisilitas, con abundantes fragmentos detríticos de silicatos (siempre inferior al 15%) y un porcentaje significativo de fracción arcillosa (como máximo del 1%). Presenta diversos grados de dolomitización, desde el 20 al 90%. Se localiza en las canteras:
 - "Les Coves de la Pedrera"
 - "Les Coves del Llorito"

- 4- La facies inferior calci-dolosilitita se puede encontrar sobre dos tipos de substratos diferentes: Un latisol tropical del Mioceno inferior o el paleorelieve Mesozoico (Jurásico - Cretácico).

La facies superior de calcarenita yace sobre diferentes substratos: En la "Platja de l'Arrabassada" el sustrato inferior es una plataforma abrasiva preterciaria carstificada. En otras áreas como "Les Coves del Llorito" y "Les Coves de la Pedrera", se superponen a la facies calci-dolosilitita, mediante una discontinuidad más o menos marcada y localmente carstificada. Esta diferencia de contactos sugiere la posibilidad de un hiato sedimentario.

Además parece lógico suponer que el paleorelieve mesozoico que configura las colinas costeras, cercanas a Tarragona, subdividía la cuenca miocénica en dos áreas sedimentarias diferenciadas.

- 5- Estas dos facies pueden tener cierta equivalencia litoestratigráfica con las subdivisiones que se hace del Mioceno en la cartografía oficial del IGME, en su hoja N-473, escala 1: 50000, correspondiente a Tarragona, por sus características petrológicas y de contenido fosilífero. Así, la unidad denominada T. Bc3-/s11-12 se identificaría con la facies calci-dolosilitita y la unidad T. Bc3-Bc/11-12 con la facies calcarenita.

Pero esta equivalencia no se mantiene en la interpretación de su ambiente sedimentario y, lo que es peor, en su orden estratigráfico.

La facies calci-dolosilitita sí puede considerarse, en general, de ambiente costero - nerítico o de estuario, como indica la memoria de dicha hoja cartográfica; pero la facies calcarenita no es de ambiente arrecifal, sino que pertenece a diversos tipos de ambientes costeros, frecuentemente de tipo "barra", como es el caso del "Mèdol".

El error más importante es de orden estratigráfico ya que dicha cartografía del IGME presenta la facies calci-dolosilitita como posterior y superpuesta a la facies calcarenita, cuando la observación en las canteras estudiadas indica lo contrario. Esto es, la facies calcarenita pasaría lateralmente o se superpondría a las facies calci-dolosilititas hacia el norte, al alejarse de la línea de costa y de sus colinas precosteras.

- 6- La textura de estos materiales está claramente asociada al tipo de facies: La facies calcarenita presenta, en general, texturas tipo "packestone-wackestone", aunque localmente hay algún "grainstone" o "rudstone". Suele tener porosidad móldica, centrada en sus bioclastos, acompañada a veces de porosidad "vug", producto de procesos de disolución tardíos. Las fases de cemento son similares en todas las canteras, aunque con desigual desarrollo, predomina el tipo "drusy", aunque frecuentemente hay microesparita como producto de recristalización de la micrita. Localmente puede aparecer una fase tardía de cemento de óxidos de hierro, que rellena la porosidad intraparticular de algunos bioclastos.

La facies calci-dolosilitita tiene dos litotipos ("Coves" y "Llorito") ambos presentan dos tipos de fábricas dolomíticas, una fábrica idiotípica de cristales más grandes (entre 30 y 50 micras) y otra hipidiotípica de cristales más pequeños (en torno a 10 micras), además hay según los niveles cemento esparítico tipo "blocky" o microesparítico. Pero debido al desigual desarrollo que se ha producido en los dos yacimientos de estas fábricas y cementos sus texturas son bastante diferentes.

- 7- Atendiendo a la composición petrográfica, al lugar que ocupan en la sucesión miocénica, así como a las canteras explotadas, se puede establecer seis litotipos (cuatro en la facies calcarenita y dos en la facies calci-dolosilita):
 - Litotipo "Mèdol": canteras del "Mèdol", "Mas del Marqués", "La Punta de la Creueta" y "Platja de l'Arrabassada".
 - Litotipo "Berà": Cantera "Roda de Berà".
 - Litotipo "Mas dels Arcs": Canteras del "Mas dels Arcs".
 - Litotipo "Munts": Cantera de "Els Munts".
 - litotipo "Llorito": Cantera de "Les Coves del Llorito".
 - Litotipo "Coves": Cantera de "Les Coves de la Pedrera".

- 8- A nivel mineralógico todos estos litotipos están compuestos mayoritariamente de calcita y/o dolomita, pero presentan otros minerales que permiten clasificarlos en tres grupos:
 - Calizas muy puras: Litotipos "Mèdol", "Berà", "Mas dels Arcs" y "Munts".
 - Sedimentos mixtos siliciclásticos y calcisilitas parcialmente dolomitizadas: litotipo "Llorito".
 - Dolomías de grano muy fino, dolosilitas: Litotipo "Coves".

Solo el litotipo "Llorito" presenta un contenido arcilloso significativo, con illita, palygorskita y algo de motmorillonita.

CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA Y ALTERABILIDAD DE LOS MATERIALES DE CANTERA

- 9- La porosidad cerrada en los materiales estudiados es en general muy pequeña, (entre 0.5 y 2%), con la excepción del "Mèdol", que puede alcanzar el 5% debido al tipo de porosidad móldica y a su mala comunicación.

- 10- El litotipo "Mèdol" presenta una distribución trimodal de sus parámetros hídricos, claramente correlacionada con la existencia de tres tipos de texturas petrológicas bien definidas. De manera similar el litotipo "Berà" presenta una distribución bimodal debido a la presencia de dos texturas diferenciadas por su grado de cementación por microesparita.

"Les Coves de la Pedrera" también presentan una distribución bimodal, debido a la existencia de un cemento de calcita (tipo "blocky") en las partes altas de la serie.

"Els Munts", "Mas dels Arcs" y "El Llorito" son litotipos prácticamente unimodales: "Els Munts" presentan una textura homogénea con una porosidad finamente macroporosa. "El Llorito" presenta, en cambio, una gran diversidad textural, con diferentes fábricas dolomíticas y cementos de microesparita. Todas estas texturas convergen en un espectro porosimétrico muy parecido, lo que indica que es, en definitiva, la configuración de la red porosa quien controla el comportamiento hídrico. Consecuentemente el grado de comunicación entre poros regula el comportamiento por succión y el proceso de desorción.

- 11- Solo se detecta un comportamiento expansivo apreciable en el litotipo "Llorito", especialmente en los niveles estratigráficos inferiores con fracción arcillosa (palygorskita y algo de motmorillonita). El hinchamiento es marcadamente anisótropo, con una dirección máxima perpendicular a la estratificación, debido a la disposición preferente de las arcillas. Este comportamiento expansivo es muy rápido y sincrónico con la absorción de agua.

- 12- Para simular mejor el intenso ataque salino que sufren estas rocas de sillar en los monumentos estudiados, se ha utilizado disoluciones de sulfato sódico (mirabilita) al 32%. En general, la facies calci-dolosilita es más alterable que la facies calcarenita, por su tipo de porosidad y su composición mineralógica (arcillas expansibles y dolomitas cálcicas zonadas). Además, dentro de la misma facies, tiene tendencia a alterarse en mayor grado aquella roca que tenga un mayor porcentaje de microporosidad.

- 13- Cabe destacar que el litotipo "Mèdol" (facies calcarenita) presenta una pérdida de masa muy baja en ensayos de laboratorio, que no concuerda con el grado de alteración que se observa en general en los monumentos. Este efecto puede ser debido principalmente a dos causas:
 - En doce ciclos no se ha alcanzado el límite de resistencia físico-mecánico.
 - A una serie de mecanismos lentos y poco conocidos que comporten la disolución preferente del cemento esparítico tipo "drusy" y, que no son reproducibles en el tiempo del ensayo, ya que en observación microscópica se observan una significativa abundancia de poros mólidos con restos de este tipo de cemento.

- 14- Los litotipos más representativos de las facies calcarenita (el "Mèdol") y calci-dolosilita (el "Llorito"), presentan un comportamiento marcadamente anisótropo al esfuerzo de compresión. Esta anisotropía mecánica del litotipo "Mèdol" se debe a la disposición preferente de los restos de conchas de moluscos, subparalelas a la estratificación. Esta configuración produce poros alargados, con un eje menor y débil perpendicular a la estratificación. El resultado es que se observa una cierta "dilatancia" en esta dirección, que explica la anisotropía observada.

El litotipo "Llorito" tiene una escasa resistencia mecánica, pero también con una fuerte anisotropía. En este caso, a explicación está en la disposición sedimentaria de las arcillas y las fábricas dolomíticas, especialmente la idiotípica, paralelas a la estratificación.

- 15- La escasa resistencia mecánica a la tracción que presenta este litotipo "Llorito", concuerda muy bien con la intensa alteración que presenta en los ensayos de cristalización de sales, ya que, teóricamente, existe un paralelismo entre el comportamiento al esfuerzo de tracción y la resistencia al poder disruptivo de la cristalización de sales.

- 16- El litotipo "Mèdol", en los ensayos de propagación de ondas elásticas tipo p (ultrasonidos) en seco presenta una clara anisotropía, siendo el eje Z, perpendicular a la estratificación, la que muestra mayor velocidad de transmisión; además las probetas saturadas en agua presentan un incremento en su velocidad de más del 20%. Ambos comportamientos se deben al predominio de una porosidad fundamentalmente de carácter mólido, heterométrica y alargada según el

plano XY, paralelo a la estratificación.

En cambio el litotipo "Llorito" se muestra más isótropo en la propagación de este tipo de ondas elásticas, pero siempre dando valores más bajos que en el litotipo "Médol".

Lo más significativo es la fuerte disminución de la velocidad de transmisión (entre un 30 y un 50%) de la muestra saturada respecto a la roca seca, solo explicable por el comportamiento expansivo de la roca, ya comprobado en los ensayos de hinchamiento.

- 17- Podríamos pues establecer una especie de índice de transmisión de ondas elásticas (I_p) por ultrasonidos en rocas, por incremento de la velocidad de la roca saturada en agua respecto a la roca seca. Cuando no hay apenas porosidad este incremento tiende a ser cero ($I_p=0$); si, en cambio, es elevada y no equidimensional, los valores de este incremento serán altos, en la mayoría de los casos no supera el 50 o el 60%; por el contrario si hay un comportamiento expansivo, el incremento será negativo (I_p negativo). Solamente en el caso de poros equidimensionales y bien comunicados este índice será bajo y poco significativo.

FÁBRICAS DOLOMÍTICAS

- 18- La dolomitización, como proceso diagenético tardío, afecta de forma muy irregular las canteras de "Les Coves de la Pedrera" y "Coves del Llorito", con variaciones locales tanto horizontal como verticalmente.

Existen tres tipos de fábricas dolomíticas:

- Idiotípica, constituida por cristales euhédricos, de diverso tamaño, (entre 30 y 60 micras), zonados. No forman un mosaico continuo.
- Hipidiotípica, se trata de una fábrica de microdolomita de pequeños cristales subeuhédricos, de tamaño bastante uniforme, en torno a las 10 micras, se puede considerar como una dolmicroesparita.
- Dolmicrita, fábrica muy minoritaria, de tamaño micrita, que ha substituido la fábrica original de algunos bioclastos, principalmente restos de algas.

En la serie de "Les Coves de la Pedrera" predomina la fábrica hipidiotípica (un 90%), habiendo una representación de las otras fábricas. En la parte inferior de "Les Coves del Llorito", también es mayoritaria la hipidiotípica, pero el resto de la serie está dominada por la idiotípica.

En definitiva podemos afirmar que la distribución espacial de los dos tipos principales de fábricas es diferente. La idiotípica es más abundante, cuanto más nos acercamos al paleorelieve mesozoico de las colinas precosteras, hacia la parte superior de la serie. En cambio, la fábrica hipidiotípica domina en sentido contrario en los niveles inferiores y a medida que más nos alejamos de dicho paleorelieve.

- 19- Las relaciones geométricas que presentan estas fábricas dolomíticas y las fases de cemento de calcita observadas con microscopio, permiten establecer un orden temporal entre ellas: El proceso se inicia, probablemente con una primera dolomitización de carácter polifásico, representada por la fábrica idiotípica zonada. Posteriormente se produce una fase de cemento esparítico, que en algún nivel superior de la serie es de tipo " blocky ". Después se produce una

segunda fase de dolomitización, representado por la fábrica hipidiotípica, que sustituye total o parcialmente las fábricas y cementos anteriores. Finalmente se desarrolla, de manera desigual, otra fase tardía de cemento de calcita, que sustituye de una manera muy irregular todo lo anterior.

- 20- Las dolomitas de ambas canteras presentan un espectro de difracción de rayos x anómalo con la línea de máxima intensidad desplazada a 2.90 Å, con respecto a la de 2.88 Å y que corresponde al tipo más estequiométrico.
- Tras la aplicación de diversas técnicas analíticas instrumentales, se puede afirmar que estos espectros no son ankeritas (variedad ferrosa de la dolomita), sino de dolomitas cálcicas deficitarias en magnesio, por los siguientes motivos:
- No se tiñen con una disolución ácida de ferricianuro potásico pigmentada con alizarina, y permanecen con el color indefinido propio de las dolomitas.
 - El hierro detectado, especialmente en el litotipo "Llorito", pertenece a la gohetita diseminada en la fina matriz de tamaño arcilloso, ya que la cocción de la muestra a 300°C, permite no solo observar un desdoblamiento en la línea 2.68 Å de la dolomita, que solapa a la de la gohetita del crudo, sino también identificar al hematites, producto de la transformación mineral por el calor.
 - La diversas técnicas utilizadas de análisis puntual en MEB con SDE y en microsonda, no detectan la presencia de hierro en estos cristales, excepto en inclusiones aisladas de carácter silíceo.
- 21- Según las más modernas interpretaciones (Tucker Wright, 1990), estos desplazamientos del espectro de rayos X, se deben a la presencia de una dolomita cálcica que, según la ecuación de Lumsden (1980), tendrían una fracción molar de calcio en torno al 55% y serían, por tanto, claramente deficitarias en magnesio.
- 22- Además de esta anomalía estequiométrica, las dolomitas de la fábrica idiotípica presentan una zonación, que indican un proceso de carácter polifásico.
- 23- El estudio de esta zonación intracristalina por diversas técnicas instrumentales, permiten afirmar que la mayoría de los cristales de la fábrica idiotípica presentan un núcleo deficitario en magnesio y unas bandas periféricas más estequiométricas. Es decir, paralelamente a las bandas de crecimiento hay una marcada zonación cristalocímica, de origen diagenético.
- 24- Se observan en cantera procesos de disolución y/o calcificación selectiva de esta fábrica idiotípica, pero con un desarrollo muy desigual según el nivel estratigráfico y siempre mucho menos intenso que en sillares de monumento.
- Esta dedolomitización no es la causa de esta distribución de Ca/Mg intracristalina observada, puesto que esta distribución es claramente paralela a las bandas de crecimiento.

- 25- El origen de estas fábricas, especialmente la idiotípica, es complejo. Debería descartarse la hipótesis de una removilización, pues los cristales se hallan lo suficientemente bien conformados como para haber sido removilizados y, además, aunque sin formar un mosaico continuo, casi siempre están en contacto y no están sueltos. Por otra parte aunque se observe por catodoluminiscencia una discontinuidad en la zonación, ésta es debida a procesos de disolución entre fases de crecimiento.

- 26- De los diversos modelos de ambientes de dolomitización admitidos actualmente (Tucker 1990), creemos que podemos avanzar las siguientes hipótesis :Estos dos yacimientos miocénicos estudiados parecen corresponder al denominado "Mixing zone", donde tiene lugar un proceso de dolomitización generado por la mezcla, en la red porosa, del sedimento carbonatado de aguas freáticas continentales con aguas freáticas marinas. Estos procesos se ven favorecidos por las oscilaciones de los niveles freáticos, que se producen por movimientos eustáticos causados a su vez por movimientos geológicos y que, en este caso, han sido detectados por su registro sedimentario, durante el estudio estratigráfico.

- 27- Estas dos fábricas plantean dos cuestiones:
 - ¿Por qué la fábrica idiotípica es más abundante hacia el techo de la serie de "Les Coves del Llorito" y al acercarse al paleorelieve mesozoico, mientras que la hipidiotípica lo hace en sentido contrario (al descender en dicha serie y al alejarse de ese paleorreliue) ?
 - ¿Por qué dos fabricas que corresponden a dos fases separadas en el tiempo, presentan el mismo tipo de anomalía estequiométrica?.

Aunque puede haber diversas posibilidades, y nuestro estudio no esta suficientemente completo ,especialmente por la falta de datos isotópicos , podemos avanzar un modelo para resolver estas preguntas.

El modelo tipo "Mixing Zone " facilita la explicación, y sobre todo si tenemos en cuenta las diferencias de cota topográfica, que presentan actualmente ambas canteras, y que apenas han cambiado desde la época de formación durante el Mioceno. En efecto "Les Coves de la Pedrera" y "Les Coves del Llorito", son los restos de dos antiguas cubetas sedimentarias, separadas por un umbral isla. "Les Coves de la Pedrera", con un basamento más profundo, constituían una pequeña bahía y en cambio, "Les Coves del Llorito", correspondían a un pequeño estuario de menor profundidad.

La primera fase de dolomitización, más extensa y general, se produce con un nivel de mar muy alto, que cubre ambas cubetas. La inestabilidad de este nivel genera oscilaciones que repercuten en el carácter polifásico de la fábrica idiotípica.

La segunda fase de dolomitización se produce con un nivel de mar más bajo, que deja fuera de la influencia del nivel de mar la parte superior del yacimiento de "Les Coves del Llorito", lo que explica que esta fábrica idiotípica quede mejor conservadas en este nivel. Por otra parte, al estar "Les Coves de la Pedrera" en cota más baja, la influencia de los niveles marinos es más intensa y, por tanto, también este segundo proceso de dolomitización le afecta con mayor intensidad, lo que produce una casi total sustitución de la fábrica idiotípica anterior por la hipidiotípica.

El parecido estequiométrico es debido a una semejanza ambiental, pues la química de los fluidos mineralizadores, resultante de la mezcla de aguas marinas y continentales es similar en ambos casos.

ALTERACIÓN DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS EN LOS MONUMENTOS

- 28- En las muestra de sillares se observa, tanto en microscopía óptica como electrónica, (especialmente del Paseo San Antonio de la muralla) la formación de poros móldicos a causa de los cristales de dolomita zonada idiotípica, la mayoría de estos cristales presentan, además una carcasa residual de perímetro rómbico, correspondiente a las bandas de crecimiento más externas y ricas en magnesio.

- 29- El estudio de estos cristales residuales de dolomita, con microscopio electrónico de barrido y con microsonda, revelan otros dos fenómenos asociados:
 - El relleno parcial de algunos de estos poros por nano-esparita.
 - La distribución irregular de calcio y magnesio en algunas de las carcasas residuales, dando a las mismas un carácter cristalquímico parcheado o de puzzle.

- 30- El estudio de estas muestras de sillar con fábricas dolomíticas alteradas, mediante porosimetría de mercurio, demuestra un aumento importante del volumen de poro respecto a la roca de cantera, mayor cuanto más elevado es el índice de alteración y retroceso superficial de la roca del sillar. Además se detecta un aumento del tamaño medio de acceso al poro (media y moda de la distribución del rango).

Estos procesos de alteración no conllevan, inicialmente, un aumento de la macroporosidad. Solo tiene lugar en los casos más degradados, lo que nos lleva a la conclusión de que el proceso se inicia con el aumento de la microporosidad.

- 31- Esta variación de la porosidad no puede demostrar de forma directa, de la formación de poros intracristalinos en las fábricas dolomíticas, ya que esta técnica instrumental - la porosimetría de mercurio - solo puede medir el radio de acceso al poro y no su radio interno. Además esta porosidad móldica es muy heterométrica, pero es muy significativo que paralelamente a la observación óptica de la formación de este tipo de porosidad, se constaten cambios porosimétricos.

- 32- Todos estos datos nos llevan a la conclusión de que, paralelamente a los procesos más intensos de retroceso superficial, se produce la formación de una porosidad intracristalina a causa de la disolución preferente de una fábrica de dolomita cálcica zonada con núcleos deficitarios de magnesio, termodinámicamente inestables. Posteriormente, algunas carcasas residuales se van calcificando progresivamente, dando un parcheado cristalquímico.

- 33- En el proceso de dedolomitización, pues, habría dos etapas:
 - Etapa de disolución, previa
 - Etapa de calcificación, posterior

Cada una de ellas comprende, a su vez, dos mecanismos diferentes. Así, la disolución se inicia por una fase de estabilización termodinámica de las carcassas periféricas, por disolución de los núcleos inestables. Posteriormente tiene lugar una transferencia de masa a la solución, en función principalmente de tres variables; Presión parcial de CO_2 (PpCO_2), temperatura y velocidad de flujo, lo cual puede considerarse un condicionante cinético del proceso.

El segundo mecanismo, la calcificación, también consta de dos fases: primero hay un transporte de iones calcio por difusión, desde el seno de la solución hasta la fase sólida. Finalmente hay un proceso de nucleación y crecimiento de la calcita a partir de la superficie de la carcassa residual de la zona interna.

- 34- El yeso de las sales solubles circulantes por la red porosa del sillar favorece el proceso de destrucción selectiva de estas fábricas dolomíticas idiotípicas zonadas y la calcificación de las carcassas residuales, produciéndose como resultado secundario sulfatos de magnesio. Esto explica que en las zonas donde el yeso es más abundante (muralla romana-sector Paseo de San Antonio y sectores A y B del anfiteatro), la alteración y el retroceso superficial sea más intenso en los sillares constituidos por el litotipo "Llorito" que presentan este tipo de fábricas, y que además se suele producir sales magnésicas (hexaedrita y bloedita).
- 35- La acción del sulfato sódico principalmente como fase hidratada (Mirabilita), en los ensayos de cristalización de sales sobre estas fábricas dolomíticas, no favorece el proceso de calcificación ni la posterior formación de sales magnésicas, ya que no aporta iones calcio a la disolución. Eso no quiere decir que en dichos ensayos no se produzcan fenómenos de disolución congruente de los núcleos inestables de estas dolomitas, tal y como demuestra la formación de poros móldicos intracrystalinos en las probetas ensayadas.
- 36- La simulación por ordenador de la acción química de estos tipos de compuestos (yeso y sulfato sódico), mediante la modelización del proceso de dedolomitización con el programa PHREEQE, confirma la interpretación dada de los procesos observados.

La primera simulación demuestra que, efectivamente el yeso favorece la dedolomitización en general de las dolomitas, aunque no puede reproducir la particularidad de la zonación y su déficit de magnesio que les hace termodinámicamente inestables. Si, en cambio, coincide en la formación preferente de sulfatos de magnesio como producto secundario de este proceso de destrucción de las fábricas dolomíticas.

La segunda simulación confirma que el sulfato sódico no favorece la disolución incongruente de la dolomita ni la formación de sales magnésicas.

NEOFORMACIÓN MINERAL EN LOS ESQUELETOS PERIFÉRICOS DE SILLAR

- 37- En determinados paramentos, especialmente en el sector del Paseo de San Antonio, de la muralla, los sillares, constituidos por el litotipo "Llorito", presentan frecuentemente una "costra" dura y compacta de color marrón oscuro, y de pocos milímetros de grosor, que conforma la periferia de los bloques de sillar. Esta "costra" se desarrolla siempre en contacto con el

mortero de junta. La erosión diferencial hace que resalte y aparezca como una carcasa residual del sillar, que ha perdido un porcentaje considerable de su volumen. por tratarse una carcasa, precisamente residual. la denominamos: "Esqueleto periférico de sillar".

- 38- Los resultados del análisis mineralógico, realizados por difracción de rayos x, detectan en la mayoría de los casos, un aumento muy importante del contenido de dolomita, que en muchos casos pasa a ser el mineral mayoritario (57 o 67%, cuando en cantera no supera el 26%). Pero la posible neoformación mineral de dolomita no conlleva cambios respecto a la estequiometría, deficitaria en magnesio, propia de la roca de cantera, ya que la línea d.104 de los carbonatos sigue estando en 2.90 Å, sin que aparezca ningún nuevo desdoblamiento de dicha línea.
- 39- No se observan con técnicas microscópicas, pruebas definitivas de sobrecrecimientos de las fábricas heredadas de cantera, ni la formación de nuevas fábricas, pero la fina matriz (de tamaño micrítico) apenas se tiñe de rojo (como la calcita) con la disolución de ferricianuro potásico y alizarina, lo que hace sospechar que la neoformación mineral se realiza dentro de estos tamaños y por transformación del componente micrítico intercrystalino del sedimento original.
- 40- El análisis de los morteros de junta de sillares de la muralla, realizados por el Dr. Gomá (Lab. del Dpto. de Construcciones Arquitectónicas de la ETS de Arquitectura), ha detectado, como mínimo tres dosificaciones diferentes de morteros de cal aérea. El contenido en sales de los mismos es escaso con algunos cloruros. Solamente en la argamasa de relleno interno de la muralla, en el sector del Paseo de San Antonio se ha detectado un elevado contenido en yeso (un 5% en peso) de importantes consecuencias para explicar la elevada proporción de sales en el conjunto de este paramento y sus agresivos efectos sobre las fábricas dolomíticas.
- 41- Destaca, especialmente el escaso contenido en dolomita de estos morteros, puesto en evidencia tanto por análisis químicos ponderales como por difracción de rayos x.

Esto demuestra que los aportes de magnesio para la neoformación de dolomita en los esqueletos periféricos de sillar, proceden mayoritariamente de la destrucción interna de la roca y de sus fábricas dolomíticas inestables.

El transporte de estos iones de magnesio, del centro del sillar hacia la periferia, puede verse favorecido por el flujo de humedad interno del muro, que provoca un tipo de secado radial y divergente o centrífugo de los fluidos que lixivian el interior de la roca y arrastran, en disolución, los iones resultantes de la destrucción de las fábricas dolomíticas.

ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LOS MONUMENTOS ESTUDIADOS

- 42- "Arc de Berà": Sufre un grado de deterioro desigual, más acusado en las partes bajas y en las caras que miran al SW y SE, donde la alveolización y arenización son intensas.

Las causas son múltiples, es importante la incidencia de la contaminación ambiental, debida al

intenso tráfico del entorno, también existe las aportaciones de sales por aerosoles marinos, pero el intenso flujo de sales, especialmente de cloruros, es debido sobre todo al contenido en sales de los morteros de junta de sillar. Son destacables los efectos del agua de escorrentía por el mal diseño de la cornisa superior y que acentúa el efecto de la alveolización en ciertos sillares de la parte inferior del arco.

La roca al tener una porosidad muy variable, producto de una cementación desigual, responde de manera irregular a la alteración.

- 43- Las fachadas orientadas al NE y NW del "Arc de Berà" presentan extensas zonas recubiertas de costras líquénicas, destaca especialmente una costra blanquecina asociada generalmente a la presencia de *Dirina masseliensis*. Esta costra líquénica tiene un sustrato de oxalatos (Weddellita). La hipótesis más probable es que esta acumulación de oxalatos se deba a la reacción bioquímica de este tipo de líquenes para acomodar su metabolismo a un sustrato fuertemente alcalino, en este caso el sustrato sería la cal de la capa de preparación de los primeros recubrimientos pictóricos que se aplicaron a este monumento.

- 44- Se ha determinado la existencia como mínimo de dos tipos de cromatizaciones; la primera más antigua, probablemente de época romana, esta realizada como una pintura mural con cal, donde no se ha detectado la presencia de caseinatos. La capa de cal esta actualmente muy alterada y contiene abundantes cantidades de hidroxilapatito. El film pictórico contiene un pigmento tipo ocre, formado por tierras silíceas pigmentadas por la presencia de hierro.

La segunda tipología más moderna pertenece probablemente a una restauración del siglo XIX, muestra un verdadero film pictórico, más grueso que el anterior, de tacto untoso. Está realizada aplicando el pigmento tipo ocre mezclado con un aglutinante graso, posiblemente de carácter secante, esta cromatización presenta trazas de bario lo que la diferencia químicamente del anterior.

No tenemos una solución definitiva sobre el origen del hidroxilapatito del estrato de preparación de estas cromatizaciones, pero consideramos que hay dos posibles causas:

- La presencia de un elemento fosfatado en la composición de la cal original.
- La transformación mineralógica de la capa de cal original por biodeterioro algal.

- 45- Anfiteatro: No es posible hablar de una manera globalizada del conjunto del momento, dada su dimensión y su compleja estructura, donde además se ha hecho importantes obras de reconstrucción.

Podemos decir que son los sillares que forman los contrafuertes de las puestas de acceso tanto meridional como occidental, las que presentan un mayor grado de alteración, también las paredes internas de la iglesia románica de Nuestra Sra. del Miracle sufren importantes grados de deterioro.

La diversidad de la composición petrológica de estos sillares permite observar que el litotipo "Llorito" es el que presenta en todos los sectores del edificio el mayor porcentaje de pérdida de volumen y retroceso superficial, pero que no alcanza en general el grado de deterioro

observado en el Paseo de San Antonio de la muralla.

- 46- Muralla: Las dimensiones de la muralla y sus diferencias de edad y técnica constructiva, determinan que se deba evaluar su estado de conservación por sectores.

Los tres sectores estudiados: Paseo de San Antonio, Paseo Torroja y "Baixada del Roser", tienen cada uno características singulares, destacando de forma extraordinaria el grado de alteración del Paseo de San Antonio.

Las causas de estas diferencias son principalmente dos: la composición petrológica de la roca de sillar y la técnica constructiva, esta última a su vez controla la circulación del agua en el muro y consecuentemente la humedad y el flujo de sales. La orientación del paramento juega un papel secundario, pero no despreciable que resaltan aún más estas diferencias.

- 47- Se han realizado diversos estudios sobre el Paseo de San Antonio, señalando con diferentes matices que la causa principal es la orientación cara a mar y la aportación de sales, nuestra investigación nos lleva a la conclusión de que el deterioro, especialmente el grado de desarrollo tan extraordinario obedece a causas intrínsecas, esto es a la presencia de unas fábricas dolomíticas inestables que se solubilizan con facilidad. Esta tendencia se acrecienta debido al flujo de humedad y sales procedente del relleno interno de la muralla, y que se debe a la técnica constructiva empleada en el siglo XVIII, diferente de la romana original.

No creemos por tanto que sean los cloruros la clave del problema, aunque su efecto si existe, es limitado y se suma a los anteriores. Esta hipótesis de que es la naturaleza del material la causa principal del deterioro, se ve reforzada con la observación de que los paramentos internos de la muralla, que no miran cara a mar, sufren igual grado de pérdida de volumen.

Así podemos concluir que estos estudios han detectado materiales que por su naturaleza petrológica y su particular proceso diagenético, presentan unas fábricas dolomíticas especialmente alterables por su inestabilidad cristaloquímica y termodinámica.

La solución es difícil, pues cualquier contacto con el agua conlleva sea a medio o largo plazo su solubilización, la posible solución sería pues conseguir su total hidrofugación. Cuestión que ha sido comprobada mediante los ensayos de laboratorio, donde las probetas cúbicas que han sido hidrofugadas por las seis caras, resisten muy bien los ensayos de cristalización de sales. Desgraciadamente esta solución es casi impracticable en un lienzo tan grande, complejo y deteriorado como el del Paseo de San Antonio, por eso aunque no debe descartarse el tratamiento de cierto grupo de sillares, la sustitución de los más dañados ya casi de forma irreversible aparece como una solución práctica y estructuralmente necesaria.

11 BIBLIOGRAFÍA

- Adler. I, Sommer. S. E, Gershon. R, "Analytical methods related to building and monuments preservation" Conf. Nat. Acad. Sc. Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments Washington 1981.
- Aguirre. F, "Presentacion". Jornadas sobre restauración y conservación de monumentos", Madrid 1989.
- Agusti. J, Cabrera. L, Calvet. F, Macpherson. I, Porta. J, Ramos. E, "Neogene Sedimentary record and bioevents in the onshore Catalan half grabens (NE Sapin) ", IX Congress RCMNS. Barcelona. 1990.
- Albiñana J. F, Bofarull. A, "Tarragona monumental. descripción histórico-artística de todas sus antigüedades y monumentos celtas y romanos", Tarragona, 1849.
- Alcalde. M, Villegas. R, Vale. J, Martín. A. " Diagnosi y tratamiento de la piedra en los monumentos: I. -La alteración de la piedra en los monumentos. II. -Consolidantes e hidrofugantes. Productos para el tratamiento de materiales pétreos" Monografías del ICC. ET/CSIC, Madrid 1991
- Allen. T, "Particule Size measurement" Chapman and Hall, Londres 1974.
- Alonso. J. F, Suarez del Rio. L. M, "Velocidad de propagación de ondas en rocas carbonatadas", Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo, 1985.
- Alonso. J. F. "Caracterización petrofísica y de alterabilidad de calizas y dolomías", Tesis doctoral Dpto. de Petrología, Universidad de Oviedo (1986).
- Alonso. J. F, Esbert. R. M, Ordaz. J, "Caracterización del sistema poroso de calizas y dolomías" Boletín Geológico y Minero T: XCVIII-II, Madrid 1987.
- Alonso. J. F, Esbert. R. M, Ordaz. J, "Comportamiento hídrico de calizas y dolomías" Boletín Geológico y Minero T: XCVIII-IV, Madrid 1987.
- Alonso. J. F, Ordaz. J, Valdeon. L, Esbert. R. M, "Ensayos de alterabilidad: Revisión crítica del ensayo de cristalización de sales", Seminario de calidad en la edificación, Oviedo 1987.
- Álvarez. A "Estudio de los materiales lapideos, presentes en la epigrafía de Cataluña. Epigraphie hispanique", Problemes de methode et d'edition. Boccard, Paris 1984.
- Álvarez. A, Bru de Sala. E, "Les pedreres de l'Aqueducte roma de Tarragona". Información Arqueológica No- 42. Tarragona 1984.
- Álvarez. A, Argemí. M, Navarro. A, Prada. J. L, Gomá. F, "Muralla romana de tarragona: Problemas de consolidación y conservación". Pre-actes XIV Congres Internacional d'Arqueologia Classica, Tarragona 1993.

- Alvarez. A, Prada. J. L, Benet. C, Cabello. E, "Canteras romanas de Tarraco y sus alrededores" Pre-actes XIV Congres Internacional d'Arqueologia Classica, Tarragona 1993.
- Amoros. M, Dupré. X, Escarre. V, Prada. J. L, Rocabayera. R, Valenciano. V, "Degradation forms and weathering mechanisms in the Bera Arch (Tarragona, Spain), Proc. of the 3. rd. International Symposium, The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Venecia, 1994.
- Amoroso. G. G, Fassina. V, "Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection". Elsevier Sci. Pub. Amsterdam 1983.
- Anders. GN, Tronner. K, "Characterization of thin black layers" 7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Arnold. A, Kueng. A, "Crystallization and habits of salt efflorescences on Walls I y II", V th. Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone Lausanne 1985.
- Arnold. A, Zehnder. K, "Salt weathering on monuments" Advanced workshop. Analytical methodologies for the investigation of damaged stones, Pavia 1990.
- Arnould. M, Audiguier-Marcel. M, Delage. P, Pellerin. F. M, Struillon. R, Vayssade. B, "Etude de sols argileux par la porosimetrie au mercure-controle des variations de texture sous diverses conditions" Comite ICOMOS. Grupo petrografia, 1980.
- Ausset. P, Banner. F, Lefevre. R, "Les microparticules dans l'air et dans une croûte noire de Sainte-Trophinie d'Arles, 7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Baro. J, Ph. D. Thesis Universitat de Barcelona.
- Barnoles. T, Calvet. F, Marzo. M, Torrent. J, " Sedimentología de las secuencias deposicionales del Mioceno del Camp de Tarragona" X Congreso Nacional de Sedimentología 1983.
- Baudracco. J, "Etude experimentale de l'alteration de roches par percolation", V th. Int. Congress on Deterioration and conservation of stone Lausanne 1985.
- Bell. F. G, "Durability of carbonate rocks as building stone with comments on its preservation", Environmental geology, Vol 21, No-4, 1993.
- Bermudez. A, Arroyo. P, Menchon. J, Álvarez. A, Navarro. A, Argemí. A, Prada. J. l, Puges. M, Goma. F, "Intervencions a la muralla de Tarragona". III Simposi sobre Restauració Monumental, Barcelona 1992. Ed: Quaderns científics i tècnics No-5, Diputacion de Barcelona, 1993.
- Bermudez. A, Bent. C, Fabrega. X, Macias. M, Menchon. J. M, Remola. J. A, "El Circ Roma de Tarraco intervencions dels anys 1990-1992". Pre-actes XIV Congres Internacional d'Arqueologia Classica, Tarragona 1993.
- Blanck. E, Riesr. A, "Uber kerwitterungercheinungen an Bremer Rathause" Chemie der Erde IV, Berlin 1929.

- Bousquie. P, Pellerin. F. M, "La prise d'eau dans les pierres calcaires: rôle de la morphologie du milieu poreux", Colloque National sur problemes par l'eau dans les murs. La Rochelle 1978.
- Brekke. Tor L, "On measurement of the relative potential swellability of hidrotermal motmori-lonite clay fron joints and faults in Precambrian and Paleozoic rocks in Norway' Int. Journal of Rock Mechanics, Vol No-2. Pergamon Press, Oxford.
- Brindley. G. W, Phan thi Lang, "Structures chemical compositions and characteristics" Clays Clay Min. 1973.
- Brombet. P, Bocquier. G, "Donnes concernant l'alteration des gres des temples de Karnak (Egypte) ", V th. Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone Lausanne, 1985.
- Brooking. D. G, "Possible acumulation of authigenic expandible-type clay mienrals in the substructure of Tuttle Creek Dam, Kansas, USA" Engineering Geology, Vol No-6 No-4, 1972.
- Brunauer. S, Emmett. P, Teller. E "The adsorption of gases and vapor"Oxford University Press, I, 1938.
- Burdine. N. T, Gournay L. S, Reichertz. P. P, "Pore-size distribution of petroleum reservoir rockcs ", AIME Petroleum Trans. Vol. 189, 1950
- Cabrera. L, Calvet. F, "Sequential arrangement of the Neogene sedimentary record in the Va-llés-Penedès and Valls-Reus half grabens, Iberian Margins, NE Spain, The Valencia Trough: Geology and geophysics Mallorca", Blackwell Scientific Publications, 1990
- Cabrera. L, Calvet. F, Guimera. J, Permanyer. A, "El Registro Sedimentario Miocenico en los semigrabens del Vallés-Penedès y de el Camp: Organizacion secuencial y relacines tectonica-sedimentacion" I Cong. del Grupo Español del Terciario, Vic 1991. Libro guia Excursiones No-4 Barcelona 1991.
- Caillère. S "Mineralogie des Argiles ". Masson et Cie, Paris 1964.
- Calleja. L, Montoto. M, Perez Garcia. B, Suarez del Rio. L. M, Martinez. A, Mendez Villar. "An ultrasonic method to analyze the pogress of weathering during salt crystalization, labora-tory cycles". The Conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Bari 1989.
- Camuffo. D, "The Aurelian Columne in Rome-An Atlas of stone deterioration"The effect of air pollution on historic buildings and monuments, EUR. No-11626, Vol 3 No-2 (1985).
- Caner. E. N., Seely, "Dissolution and precipitation of limestone", Atti. del 3. er Cogresso In-ternazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia 1979.
- Caner. E. N, Demirci. S, Turkmemoglu. A. G, "Deterioration of dolomita by soluble salts in Divrigi Great Mosque-Turkey", V th. Int. Congress on Deterioration and conservation of stone Lausanne 1985.
- Caneva. G, Nugari. M, Salvadori. O, "Biology in the conservation of Works of art". ICCROM Roma 1991.

- Casteing. R, Descamps. J, J. Phys. Radium No-16. Proc. 4th Int. cong. on X-Ray optics and Microanalysis, Paris 1955.
- CETIC (Comité de Estudios Técnicos de la Industria del Cemento) "Análisis de Hormigones Endurecidos-Comisión Química" . Revue des Materiaux N° 679 .Paris 1973.
- Charola. A. E, Lewin. S. Z, "Example of stone decay to salt efflorescence" Atti. del 3. er Congresso Internazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia 1979.
- Charola. A. E, Weber. J "The hydration-dehydration mechanism of sodium sulfate" 7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Chiari. G, "Relazione sui materiali lapidei e sulle malte delle costruzione romane di Tarragona, Spagna" Informe inedito, Torino 1991.
- Chiari. G, Sampó, Torraca. G, Int. Symp. on the oxalate films, Milan 1989.
- Choquette. P. W, Pray. L. C, "Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates" Am. Ass. of Pet Geol. Bull, Washington (EEUU) 1970.
- Choquette. P. W, Steinen. R. P. C "Mississippian nonsupratidal dolomite, Ste. Genevieve Limestone Illinois Basin: evidence for mixed-water dolomitization" In. Concepts and Models of Dolomitization. Spec. Publ. Soc. Econ. Paleont. Miner. (EEUU) 1980
- CNR-ICR, "Assorbimento d'acqua per immersione totale, capacità d'imbibizione, Doc. Normal 7/81, Roma.
- CNR-ICR "Assorbimento d'acqua per capillarità, coefficiente di assorbimento capillare. Doc. Normal 11/85, Roma.
- Coronas.J.M, "Normas de Ensayo del Laboratorio Central" Publ.N° 42 de los Laboratorios Centrales de Ensayos .Instituto E. Torroja . Madrid 1947.
- Duncan. N, "Engineering geology and rock mechanics Vol. 1", L. Hill, Londres, 1969.
- Dunham. , "Classification of carbonate rocks according to depositional texture". W. E Hamm (Ed). Symp. Asso. Pet. Geol. Tulsa-Oklahoma (EEUU) 1962
- De Castro. E, "Evaluation de l'hygroscopicité des pierres", Atti. del 3. er Congresso Internazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia 1979.
- De Laorden. V, Blazquez. F, Prada. J. L, Valenciano. A, "Estudio sobre la alteración de las lápidas romanas empotradas en el casco antiguo de Tarragona" VIII Congreso de conservación y restauración de bienes culturales- Valencia 1990.
- Del Amo. M, "Aportacion al estudio de las canteras romanas de la zona arqueológica de "Els Munts"" , Estudis Altafullencs, Altafulla (España) 1981.
- Del Monte. M, Sabbioni. C "Authigenic dolomite on marble surface" Nature Vol. 288 1980.

- Del Monte. M, "Stone decay and air pollution", The effect of air pollution on historic buildings and monuments, EUR. No-11626, Vol 3 No-2 (1985).
- Del Monte. M, Sabbioni. C "Chemical and biological weathering of an historical building: Re-gio Emilia Cathedral". The Science of the total Enviroment 50, Elsevier Sciences Publishes 1986.
- Del Monte. M, "Microbioerosions and biodeposits on stone monuments: pitting and calcium oxalate patinas " Advanced Workshop. Analytical methodologies for the investigation of dama-ged stones". Pavia 1990.
- Delgado Rodrigues. J, Prudencio. I, "Characteristics and genesis of the calcite deposits of the Jeronimos Monastery" 7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Dickson J. A. D, "A modified staining technique for carbonates in thin section " Nature No-205, 1965.
- Dickson. J. A. D, "Carbonate identification and genesis as revealed by staining" Journal Se-dim. Petrology No-36 1966.
- Dubinin. M. M, Lezin. Yu. S, "The determination of parameters of the microporous structure of adsorbents", IZV. A KAD. Nauk. SSRR. Ser Khim, Moscu 1968.
- Ducumb. P, Shields. K, "Electron probe microanalysis", Brit. J. Appl. Physic No-14, 1963.
- Ducumb. P, Reed. S. J. B, "Quantitative electron probe microanalysis", NBS Spec. Publ No-298, 1968
- Ducumb. P, da Casa. C. Procc. of the 5. th Intern. cong. on X Ray op. and microanalysis, Berlin 1967.
- Ducumb. P, "Electron microscopy and analysis", Conferences series Inst. Phys. Londres 1971.
- Dumoré. J. M, Schols. R. S, "Drainage capillary-pressure functions and the influence of con-nate water" Soc. Petroleum Engineers, J. Oct. Issue 1974.
- Dupré. X, Massó. J, Palanques. L, Verducci. P, "El circ roma de Tarragona i Les Voltes de Sant Hermenegild "Excavacions arqueològiques a Catalunya, No-8, Barcelona, 1988.
- Dupré. X, "Los Arcos honoríficos de Tarraco", Congreso internacional de Arqueología Clási-ca, Tarragona 1993.
- Esbert. R. M, Marcos, R. M "Las piedras de la catedral de Oviedo y su deterioración", Publ. colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos de Asturias, Oviedo 1983.
- Esbert. R. M, Ordaz. J, "Relaciones entre porosidad, contenido en arcillas y durabilidad de areniscas" Mat. de Construcción Vol. 35, 1985.
- Esbert. R. M, Ordaz. J, "Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción" Materiales de construcción Vol. 38 No-209, Oviedo 1988.

- Esbert. R. M, Valdeon. L, Ordaz. J, Alonso. J. F, Grossi. C. M, "Correlations between ultrasonic parameters and humidity range in monumental stones" Preprints of European Symp on Sci. and Tech. and European Cultural Heritage, Bologna 1989.
- Esbert. R. M, Marco. R. M, Ordaz. J, Montoto. M, Suarez del Rio. L. M, Ruiz. V. G, Calleja. L, Alonso. J, Rodriguez-Rey. A,. "Petrografia, propiedades físicas, y durabilidad de algunas rocas utilizadas en el patrimonio monumental de Cataluña. España". Materiales de construcción, Vol. 39, No-214, Instituto Eduardo Torroja, Madrid 1989.
- Esbert. R. M, Montoto. M, Ordaz. J, "La piedra como material de construcción, durabilidad, deterioro y conservación" Mat. de Construcción Vol. 41 No-221, Madrid (España) 1991.
- Esbert. R. M, Marco. R. M, Ordaz. J, Montoto. M, Suarez del Rio. L. M, Ruiz. V. G, Calleja. L, Alonso. J, Rodriguez-Rey. A,. "Petrografia, propiedades físicas, y durabilidad de algunas rocas utilizadas en el patrimonio monumental de Cataluña. España (2. da parte) ". Materiales de construcción, Vol. 41, No-222, Instituto Eduardo Torroja, Madrid 1991.
- Evans. I. S, "Salt crystallization and rock Weathering: a review" Rev. Geomorph. dyn. No-19 1970.
- Evamy. B. D, "Dedolomitization and development of rhombohedral pores in limestones" Journal of sedimentology and petrology Vol 37. No-4 1967
- Everet D. H, "The thermodynamics of frost damage to porous solids" Trans. Faraday Soc. Vol. 57 1961.
- Fitsner. B, "Mapping of natural monuments. Documentation of lithotypes and weathering forms ", Advanced Workshop. Analytical methodologies for the investigation of damaged stones". Pavia 1990.
- Florentin. D . Comptes Rendus- Academia de las Ciencias de Paris 1926.
- Friel. J. J, Barbi. N. C, "X-Ray Microanalysis and Computer-Aided Imaging" Blackwell Scientific Publications, 1990
- Furlan. V, "Influence des la pollution atmospherique sur la degradation de la pierre", Archives des Sciences, Soc. de Phys. et d'Historie Naturelle de Geneve 1986.
- Furlan. V, Girardet. F, "Considerations sur les facteurs d'alteration de la pierre en relation avec la pollution atmospherique" Proc. Conservation of Stone and other materials, Int. RILEM/Unesco congress, Paris 1993.
- Galehouse. J. S, "Sedimentation analysis. In. Procedures in Sedimentary Petrology" Ed. Re. Carver, New York 1971.
- Galvan. V, Mastomas. A, Gil. E, "Conditions that influence the position and crystallization of salts "7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa (Portugal) 1992.
- Garrels. R. M, Thompsom. M. E and Siever. R, "Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure" American Journal Sciences V. 258, 1960

- Gauri. K. L, Chowdhury. A. N, Kulshreshta. N. P, Punuru. A. R, "Geologic features and durability of limestones at Sphinx", Environmental Geology and Water Sciences Vol 16, No-1, 1990
- Gawthorpe. R. L, "Burial dolomitization and porosity development in a mixed carbonate clastic sequence: An example from the Bowland Basin, northern England" Sedimentology, London 1987.
- Gomá.F "Cemento Portland y otros aglomerantes ". Editores Técnicos Asociados S.A. (actualmente Editorial Reverte). Barcelona 1979.
- Graf. D. L, Goldsmith J. R, "Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite", Journal of Geology, 1956.
- Groot. K, "Experimental dedolomitization" Jour. Sedimentary Petrology, Vol. 37 1967.
- Greeg. J. M, Sibly D. F, "Epigenetic dolomitization and origin of xenotopic dolomite texture" Journal of sedimentary petrology 1984.
- Gregg. S. J, Sing. K.S. W, "Adsorption, surface Area and Porosity", Academic Press, 1982.
- Goldsmith. J. R, Graff. D. L, "Relations between lattice constants and compositions of the Ca-Mg Carbonates". Am. Miner, 1958
- Goldsmith. J. R, Graff. D. L, "Structural and compositional variations in some natural dolomites ", J. Geology 1958
- Goldstein. J. L, Newbury. B. E, Echlin. P, Joy. D. C, Fiori. Ch, Lif-Shiu. E, " Scanning electron microscopy and X. ray microanalysis", Plenum Press New York 1981.
- Grossi Sampedro. M. C, "Cristalización de sales en rocas monumentales porosas y su ascultación mediante emisión acústica", Tesis Doctoral Univ. de Oviedo 1992.
- Grossi Sampedro. M. C, Lewry. J. A, Butlin. N. R, Esbert. R. M, "Laboratory Studies on the interaction between SO₂ polluted atmospheres and dolomitic building stone" Proc. of the 3. rd. International Symposium, The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Venecia, 1994.
- Halasz. I, Martin. K, "Determination of pore distribution (10-400 Å) of solid using exclusion chromatography", Ber. Bunsenges Phys. Chem. , 1975.
- Halasz, Vogtel. P, Groth. P, "Determination of pore distribution of microporous solids by exclusion chromatographic measurements", Z. Phys. Chem. 1978.
- Haq. B. L, Hardenvol. J, Vail. P. R, "Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic" Sciences Vol. 235 1987.
- Hardy. R, Tucker. M, "X-Ray diffraction " Inc. Techniques in sedimentology, Blackwells -Oxford 1988

- Hauschild. T, "La muralla y el recinto superior romano de Tarragona" *Bulletí Arqueologic. Epoca V, No- 4-5, Tarragona 1982-83*
- Hauschild. T "Arquitectura romana de Tarragona" *Exm. Ajuntament de Tarragona, 1983*
- Hauschil. T, "Excavaciones en la muralla romana de Tarragona" *Bulletí Arqueologic. Epoca V, No- 6-7, Tarragona 1984-85*
- Hauschild. T, "Excavaciones en la muralla romana de Tarragona. Torre de Minerva (1979) y torre del Cabiscol (1983) ", *Bulletí Arqueologic. Epoca V, No- 6-7, Tarragona 1984-85*
- Hendron. A. J, "Mecánica de rocas en la ingeniería práctica" *Capt. 2 Stagg-Zienkiewicz, Ed. Blume Barcelona 1970.*
- Hernandez Sanahuja. B, "Acueducto Romano de Tarragona", *Bulletí Arqueologic. Epoca. 3. era, Tarragona 1946.*
- Holail. H, Kyger. C, Lohmamm, Sanderson. I, "Dolomitization and dedolomitization of Upper Cretaceous carbonates, Bahariya oasis, Egypt", *Sedimentology and geochemistry of dolostones S. E. C Paleo y Min. Tulsa-Oklahoma (EEUU) 1988.*
- Iñiguez Herrero. J, "Alteracion de calizas y areniscas como materiales de construccion", *Tesis doctoral, MEN y D. G. de Bellas artes, Madrid 1961*
- IGME. *Mapa Geologico de España (E. 1: 50000), Hoja No- 473 Tarragona. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria, Madrid, 1973.*
- I. S. R. M. , "Suggested methods for determining water content, porosity, density, absorption and realted propieties. Sweling and slake durability index properties", *Int. y Rock. Mech. and Min. Sci. Washington 1979.*
- Jeannette. D, "Les pellicules d'alteration des gres", *Atti. del 3. er Cogresso Internazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia 1979.*
- Klocmann. F, Ramdhor. P, "Tratado de Mineralogia " *Barcelona 1961*
- Kuz'min. L. J, Postnikov. S. P, "Determination of effective pore parameters of porous materials" *Zavod. Lab. , 1969.*
- La Iglesia. A, Garcia del Cura. M. A, Ordoñez. S, "Aproximación a la fisico-química de la alteración de los materiales pétreos de la catedral de Toledo" *I Congreso Internacional, rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación, Canarias 92. Tenerife-Las Canarias 1992.*
- Land. L. S, "Contemporaneous dolomitization of Middle Pleistocene reefs by meteoric water north Jamaica", *Marine Science Bulletin, Jamaica, 1973.*
- Land. L. S, "The origin of massive dolomite" *J. Geology Educ. , 1985*
- Lazzarini. L, Laurenzi-Tabasso. M, "Il restauro della pietra", *CEDAM, Edit. Dott. Antonio Milani, Padova (Italia) 1986.*

- Lazzarini. L, Salvadori. O, "A reassessment of the formation of the patina called "Scialbatura", Studies in Conservation No-34 (1989)
- Longman. M. W, "Carbonate diagenesis as a control on stratigraphic traps", An. Ass. Petrol. Geol. Educ. 1982.
- Lowell. I S, "Podwer Tech. Notes- Quantachrome", Podwer Technol, 1980.
- Lumsdem. D. N, Chimahusky. J. S, "Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters: Concepts and models of dolomitization" Spec. Publ. Soc. Econ. Paleont. Miner. 1980.
- Mackenzie R.C. " Differential Thermal Analysis " New York:Academic Press ,vols 1 y 2 .Nueva York 1970.
- Mamillan. M, "Connaissances actuelles des problemes de remontées d'eau par capillarité dans les murs", The Conservation of Stone II. Proc. Of The Int. Symp. Bologna 1981.
- Mamillan. M, "Methodes d'evaluation des degradations des monuments en pierre" Avd. Workshop Analytical methodologies for the investigation of damaged stones, Pavia 1990.
- Marschmer. H, "Application of salt crystallisation test to impregnated stones " Proc. Int. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 1978.
- Marshall. D. J "Cathodoluminescence of geological materials" Academic Division Unwin Hyman Ltd. Londres 1988.
- Martín Perez. A, "Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico "Fundación Areces, Madrid 1990.
- Martín Perez. A, Alcalde. M, "Morfología macroscópica de la alteración de la piedra de la catedral de Sevilla, España", Materiales de Construcción, vol.40, Nº-219, Madrid 1990.
- Martín. L, Bello. M. A, Martín. A, "The efflorescences of the cathedral of Almeria (Spain) ", 7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Mc. Mahon. D, Sandberg. P, Foleiard. K, Mehta. P. K, "Deterioration mechanisms of sodium sulfate" 7th. International Congres on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Menchon. J. J, "La muralla de Tarragona, comentaris a la situació actual". Projecte de Post-grau en gestió de Patrimoni Arqueològic. Departament de Prehistoria, Història Antiga i Arqueologia de la facultat d'Història de la Universitat de Barcelona. Inedito 1991.
- Miller. J, "Engineering classification and index properties for intact rock" Ph. D. Thesis Univ. Illinois (EEUU) 1965.
- Montoto. M, "Petrophysics: The petrographic interpretation of the physical properties of rocks" 5 Th. Congress of The Int. Soc. for Rock Mechanics Melbourne Vol. B, Australia 1983.

- Norrish. K, Rausell. J. A, "Low angle x-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite" 10th Nat. Conf. on Clays and Clay minerals. Pergamon, Oxford, 1963.
- Ordaz. J, Esbert. R. M, Montoto. M, de Caso. F, Alonso. J. F, "Estado de alteración y alterabilidad futura de la piedra de Villamayor de los monumentos salmantinos: interpretación petrográfica". Estudio sobre las alteraciones y tratamiento de la piedra de Villamayor. Ediciones Caja de Ahorro y M. P. de Salamanca (1984).
- Ordaz. J, Esbert. R. M, "glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción", Materiales de Construcción. Vol38, No-209 Madrid 1990.
- Ordoñez. S "Las salmueras" Investigación y Ciencia No-88 1984.
- Parkhurst "PHREEQE" 1984,
- Philibert. j, "X ray optics and X ray microanalysis" New York Academic Press 1963.
- Pellerin. F. M, "La porosimetrie au mercure appliquees a l'etude geotechnique des sols et des roches "Bull Liaison Lab. des Ponts et Chaussées. Paris 1980.
- Permanyer. A, "Estudio cuantitativo de la porosidad en las facies arrecifales del Mioceno de la cuenca del Penedes", Rev. d'Investigacions geologiques-Diputacion de Barcelona. Vol. 36, Barcelona 1983.
- Peter. A, Ragot. J. P, Sima. A, "Analyse du spectre de porosite de differents roches exploites en carriere", Int. Congress ISRM, Beograd 1970.
- Pozo. M, Matin de Vidales. J. L, Medina. J, Legney. S, "Evolucion de minerales de la arcilla de tipo esmectita y paligorskita en materiales carbonaticos del campo de Calatrava (Ciudad Real) ", Boletin Sociedad Española de Mineralogia No-9, Madrid 1986
- Porta. J, "La estratigrafia del Mioceno entre Altafulla y Torredembarra (Provincia de Tarragona) ", Acta geológica Hispana t. VI, 1976.
- Porta. J. de y Cívis. J, "Events and correlation in the Neogene of Prelitoral Catalanian depression". Terra abstracts, Vol. 2 1990
- Pinna. D, Aerobiologia 9, 1993.
- Plummer. N, Mackenzie. F. T, "Predicting mineral solubility from rate data: Application to the dissolution of magnesian calcites". American Journal Sciences Vol. 274, 1974
- Plummer. D, Thorstenson. D. C, "Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in aqueous phase. Example the magnesian calcites ". American Journal of Sciences Vol. 277, 1977.
- Prada. J. L "Conservación del patrimonio arqueológico: estudio del deterioro de la epigrafía romana ubicada en la parte alta de Tarragona" Acta Arqueológica de Tarragona No-IV, 1990-1991. Real Societat Arqueològica Tarraconense.

- Prada. J. L y Vilaseca. L, " Análisis de un mortero de revestimiento. Iglesia románica de "Sant Quirze de Pedret", CERCS (Berguedà), Barcelona". XVII Reunión Bienal de la Sociedad Española de Microcopia Electrónica. Oviedo 1995.
- Price. C. A, "The use of the Sodium sulphate crystallisation test for determining the weathering resistance of untreated stone" Procc. Int. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 1978.
- Püehringer. J, "Hydrate salts and degradation of materials", V th. Int. Congress on Deterioration and conservation of stone Lausanne 1985.
- Purcell. W. R, "Capillary pressures-their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom" Jour. Petroleum Tech. Vol I 1949.
- Ramallo S. F, "canteras romanas de carthagonova y alrededores (Hispania citerior), Secret. Publ. Uni. de Murcia 1987.
- RILEM, Comm. Pierres, Groupe 25 PEM, "Experimental methods", Proc. Int Symp. Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 1978.
- RILEM, "Essais recommandees pour mesurer l'alteration des pierres et evaluer l'efficacite des methodes de traitement" Materiaux et Constructions, Bull-RILEM 13, Paris 1980.
- Reed. S. J. B "Electron Microprobe Analysis", Cambridge Univ. Press. 1975.
- Reijers. T. J. A, Hsü, "Manual of Carbonate Sedimentology: A Lexicographical Approach. " Academic Press (EEUU) 1986.
- Ritter. H. L y Drake L. C. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 17 (1945).
- Riveros. J. A, "Microanálisis cuantitativo, principios básicos y situaciones experimentales" Serv. Científico Técnico Uni. Barcelona 1994.
- Robertson. W. D, "A three dimensional description of the pore structure in limestone ", V th. Int. Congress on Deterioration and conservation of stone Lausanne 1985.
- Rodriguez. C, Sebastian. E, Rodriguez. M, "Presencia de dolomita autigena en costras de alteración desarrolladas en edificios históricos", Boletín Sociedad Española de Mineralogía No-16-1 1993
- Rossi Maneresi. R, Grillini. G. C, Pinna. D, Tucci. A, "La formazione di ossalati di calcio su superfici monumentali. Genesi biologica o du trattamenti?. La pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione della opere d'arte. Milano 1989.
- Saavedra. j, Martín-Patino M. T, Barba. C, Diaz. G, Baldomero. J. L, "Microanálisis cuantitativo de silicatos naturales por espectrometría de dispersión de energía de rayos X en un SEM, aplicando a los granitoides del Area del Puente del Congosto (Salamanca). Rev. In. Geol. 1987-1988.

- Sanchez-Navas. A, Cardell. C, Garcia-Ruiz. J. M, "Conservational study of ornamental tiles of the "Hospital de San Juan de Dios" cloister (Granada, Spain) " 7th. International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Sanchez Real. J "La muralla de Tarragona", Exm. Ajuntament de Tarragona 1986.
- Sanchez Real. J, "El método en la arqueología tarraconense. 1. la muralla" *Bulletí Arqueològic*. Epoca V, No- 8-9, Tarragona 1986-87
- Scoffin. T. P, "An introduction to carbonate sediments and rocks" Blackie Glasgow and London. 1987
- Sebastian. E, Rodriguez. C, Velilla. N, Rodriguez. J. L, Zezza. U, Salmeron. P, "Petrographic study, evaluation of state of decay and proposals for preservation of stony materials from Jaen cathedral, Spain" 7th. International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lisboa 1992.
- Sibley. D. F, "The origin of common dolomite fabrics", *J. Sedim. Petrol* 1982.
- Sibley. D. F, Gregg. J. M, "Classification of dolomite rock texture" *J. Sedim. Petrol.* 1987.
- Stambolov. I, Van Asperen de Boer. J. R. , "The deterioration and conservation of porous buildings material in monuments: A review of the literature" *Int. Cent. for study of the Preservation and Restoration of cultural property*. ICCROM, Roma 1976.
- Steiger. M, Wolf. F, Dannecker. W, "Deposition and enrichment of atmospheric pollutants on buildings stone as determined by field exposure experiments" *Proc. Conservation of Stone and other materials*, *Int. RILEM/Unesco congress*, Paris 1993.
- Suess.E, "Die Baumaterialien Wiens Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse". Wien 1863.
- Suess.E, "Über Baugesteine. Mitteilungen des K.K. Österreichischen Museums für Kunst und Industrie". Wien 1867.
- Sunagawa. I "Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals", *Bull. Mineral* No-104, 1981.
- TED'A "El Foro Provincial de Tarraco, un complejo arquitectónico de época flavia" *Archivo español de arqueología* 62, No-159-160, 1989
- TED'A "L'Aniteatre Romà de tarragona, La Basilica Visigòtica i L'Esglesia romànica", Tarragona 1990
- TED'A "Noves dades arqueològiques sobre les muralles medievals de Tarragona (S. XII-XIV). *Mediaevalia* (en prensa).
- TERM (Taller Escola de Restauració de la Muralla); Projecte bàsic i d'execució de consolidació i restauració de la muralla de Tarragona, tram nord del portal de Sant Antoni (sectors 3 i 4) dirigit per l'arquitecte J. R. Costa, 1993. Inédito.

- Thorez. J "Phyllosilicates and clay minerals-a laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis"-G. Lelotte. E. Dison Belgica (1975).
- Torraca. G, "Porus materials building", ICCROM Technical notes. 1988
- Tourenq. C, Fourmaintraux. B, Denis. A, "Propagation des ondes et discontinuités des roches " Symp. Soc. Int. Mechanique des Roches, Nancy 1971.
- Trewin. Nigel, "Use of Scanning electron microscopy in sedimentology" Techniques in Sedimentology Cap. 7, Blackwell Scientific Publications 1988.
- Trilla Arrufat. J, "Estudio Hidrogeológico de la cuenca del Francolí. Cronología de las aguas subterráneas". Univ. Barcelona, Tesis Doctoral. 1971.
- Tucker. M. E, "Sedimentary petrology an introduction"Blackwell Scientific publications, Londres 1981.
- Tucker. M. E, "Techniques in Sedimentology" Blackwell Scientific Publications 1988.
- Tucker. M. E, Wright. V. Paul, "Carbonate sedimentology", Blackwell Scientific publications, Londres 1990.
- Valdeon. L, "Comportamiento hídrico de dolomías, calizas y areniscas de catedrales de León, Sevilla, Salamanca. Aplicabilidad a la conservación de rocas monumentales". Tesis doctoral Dpto. Geología. Univ. Oviedo 1989.
- Vale Parapar. J "Efectos de las atmósferas simuladas en materiales pétreos". 1. er Seminario sobre el estudio, diagnosis y tratamiento de la erosión lítica en monumentos. Universidad de Granada. Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica, Granada, 1987.
- Valenciano. A, Prada. J. L, De Laorden. V, Puges. M, "Informe sobre el estado de conservación de la fuente de Plaza España de Barcelona", I Congreso Internacional, rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación, Canarias 92. Tenerife-Las Canarias 1992.
- Valero Garces.B.L, Gisbert .A " Catodoluminiscencia de carbonatos lacustres pérmicos de los Pirineos Orientales: Un modelo de cementación temprana en paleoacuíferos meteóricos asociados a lagos ". Acta Geológica Hispánica Vol.28, Nº 1 1993
- Van Gemert. D, "Murailles de Tarragone. Etude de la degradation des pierres. Analyses preliminaires". Informe inedito. KU. Leuven Research and development, Lovaina 1988.
- Vassilakos. C, Salta. A, "Synergistic effects of SO2 and NO2 in their action on marbles studied by reversed flow gas chromatography" Proc. Conservation of Stone and other materials, Int. RILEM/Unesco congress, Paris 1993.
- Vendrell. M, Garcia. M, Cid. E, Molera. J, "Estudio de la degradación de la muralla de Tarragona, sector Portal de Sant Antoni" I Congreso Internacional, rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación, Canarias 92. Tenerife-Las Canarias 1992.
- Vicario. E "Qu'est-ce qu'une sonde electronique?", Mycroanalyse en Biologie, Lyon 1983.

- Vicente. M. A, " Procesos de alteración de materiales pétreos con arcilla en su composición". I Seminario sobre el estudio, diagnosis y tratamiento de la erosión lítica en los monumentos, Granada 1987.
- Vos. B. H, "Water absorption and drying of materials", The conservation of stone I, Proc. of The Int, Symp. Bologna 1976.
- Vos. B. H, "Hygric methods for determination of the behaviour of stones" Proc. Int. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 1978.
- Wardlaw. N. C, "Pore geometry of carbonate rocks as revealed by pore casts and capillary pressure", The American association of Petroleum Geologists Bull. (EEUU) 1976
- Warlaw. N. C, Taylor. R. P, "Mercury capillary pressure curves and the interpretation of pore structure and capillary behaviour in reservoir rocks", Bull. of Canadian petroleum geology, Alberta (Canada) 1976.
- Welton. J. E "SEM Petrology Atlas" Methods in exploration series. Amer. Ass Petrol. Geol. Tulsa, Oklahoma. (EEUU) 1984.
- Wilkinson, M. C, Faishurst. D, "Use of monidisperse latexes for determination of pore structure". Pore Struct. Prop. Mater. Proc. Int. Symp. RILEM/IUPAC 1973.
- Winkler. E, "Stone: properties, durability in man's environment" springer-Verlang, New York 1973.
- Winkler. E. M, "Effect of case hardening in stone", Atti. del 3. er Congresso Internazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia (Italia) 1979.
- Yanat'Eva. O. K, "Effect of aqueous solutions of gypsum on dolomite in the presence of carbon dioxide " Akad. Nauk. SSSR, Doklady, Vol 101 1955.
- Zenhder. K, "Weathering of molase sandstones on monuments and natural outcrops", Atti. del 3. er Congresso Internazionale del Deterioramento e Conservazione della Pietra, Venezia 1979.
- Zakharov. I. A, Grishaeva. T. I, Aleskovkii. "Possibilities of the luminiscent-Kinetic method for investigation of the structure of porous bodies", Kolloidn Zh (Rusia) 1975.

ÍNDICE TEMÁTICO

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	5
1.1 ESTADO ACTUAL DE LA CIENCIA DE LA RESTAURACIÓN DE LOS MATERIALES PÉTREOS EN EDIFICIOS HISTÓRICOS	5
1.2 OBJETIVOS	9
2 METODOLOGÍA Y FASES DE TRABAJO	11
2.1 METODOLOGÍA GENERAL	11
2.2 ESTUDIO DE LOS MATERIALES	12
2.3 ESTUDIO DE LAS FORMAS DE ALTERACIÓN	14
2.4 DETERMINACIÓN DE LOS COMPONENTES SALINOS DE NEOFORMACIÓN EN COSTRAS Y EFLORESCENCIAS	15
2.5 ESTUDIO DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS Y SUS PROCESOS DE ALTERACIÓN	16
2.6 ESTUDIO DE LAS COSTRAS PERIFÉRICAS DE SILLAR Y DE COMPUESTOS CARBONATADOS DE NEOFORMACIÓN	17
3 ESTUDIO DE LOS MATERIALES Y LAS ÁREAS DE EXTRACCIÓN	19
3.1 INTRODUCCIÓN	19
3.2 UNIDADES Y FACIES	20
3.3 ESTUDIO ESTRATIGRÁFICO DE LAS CANTERAS	22
3.3.1 Cantera del "Mèdol"	22
3.3.2 Cantera Mas del Marqués	25
3.3.3 Cantera de "La Punta de la Creueta" - (Torre de los Escipiones)	27
3.3.4 Cantera de "La Platja de L'Arrabassada"	28
3.3.5 Canteras de "Roda de Berà"	28

3.3.6 Canteras de "Els Munts 1 - Platja dels Capellans" y "Els Munts 2"	29
3.3.7 Cantera de "Mas dels Arcs"	30
3.3.8 Canteras de "Les Coves del Llorito"	32
3.3.9 Canteras "Les Coves de La Pedrera"	34
3.3.10 Comentarios sobre el estudio estratigráfico de canteras	38
3.3.11 Clasificación estratigráfica de las canteras romanas miocénicas de Tarragona	40
3.4 ANÁLISIS PETROGRÁFICO Y MINERALÓGICO DE LAS FACIES, CONSECUENCIAS CROMÁTICAS	42
3.4.1 Descripción petrográfica	42
3.4.2 Composición mineral	51
3.4.3 Características cromáticas de los materiales de cantera	56
4 CARACTERÍSTICAS DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS	58
4.1 COMPONENTES Y TIPOS DE TEXTURAS PETROGRÁFICAS	58
4.2 MINERALOGÍA, ESTEQUIOMETRÍA Y CARACTERÍSTICAS CRISTALOQUÍMICAS DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS	62
4.2.1 Mineralogía y estequiometría	62
4.3 ESTUDIO DE LA ZONACIÓN OBSERVADA EN LAS DOLOMITAS IDIOTÍPICAS	66
4.3.1 Introducción	66
4.3.2 Metodología y técnicas instrumentales	67
4.3.3 Resultados	70
4.4 ORIGEN Y EVOLUCIÓN DIAGENÉTICA DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS	74

5 COMPOSICIÓN PETROLÓGICA Y FORMAS DE ALTERACIÓN DE ALGUNOS MONUMENTOS SIGNIFICATIVOS: MURALLA ROMANA, ANFITEATRO ROMANO Y "ARC DE BERÀ"	80
5.1 INTRODUCCIÓN HISTÓRICA Y DOCUMENTAL	80
5.1.1 La Muralla Romana de Tarragona	80
5.1.2 El Anfiteatro Romano de Tarragona	83
5.1.3 "Arc de Berà"	85
5.2 UTILIZACIÓN DE MATERIALES Y CRONOLOGÍA DE LAS EXPLOTACIONES	86
5.2.1 Materiales pétreos utilizados	86
5.2.2 Cronología de las explotaciones	88
5.3 FORMAS DE ALTERACIÓN	90
5.3.1 Muralla romana de Tarragona	91
5.3.1.1 Sector del Paseo de San Antonio	91
5.3.1.2 Sector del Paseo Torroja	92
5.3.1.3 Paseo de "La Baixada del Roser"	94
5.3.2 Anfiteatro romano	96
5.3.3 "Arc de Berà"	99
5.4 MEDIDAS TERMOHIGROMÉTRICAS INTERNAS DE ALGUNOS SECTORES DE LA MURALLA ROMANA	102
6 PARÁMETROS PETROFÍSICOS Y ALTERABILIDAD DE LOS LITOTIPOS SIGNIFICATIVOS	111
6.1 INTRODUCCIÓN	111
6.2 POROSIDAD, VOLUMEN Y DENSIDAD	113
6.2.1 Conceptos	113
6.2.2 Determinación de la densidad de la fase sólida o mineral y de la fase impermeable	115
6.2.2.1 Densidad de la fase sólida	115
6.2.2.2 Densidad de la masa impermeable	117
6.2.3 Resultados de la determinación de densidades	119

6.3 ESTUDIO DEL ESPACIO POROSO	119
6.3.1 Metodología	119
6.3.1.1 Métodos basados en la impregnación	120
6.3.1.2 Métodos hídricos	121
6.3.1.3 Métodos basados en la adsorción de gases	122
6.3.1.4 Adopción de técnicas óptimas en rocas porosas: inyección de mercurio y absorción al vacío	122
6.3.2 Estudio por porosimetría de mercurio del espacio poroso de los litotipos seleccionados	124
6.3.2.1 Introducción	124
6.3.2.2 Método operativo	126
6.3.2.3 Gráficas	128
6.3.2.4 Histéresis y retroceso de la inyección de mercurio	129
6.3.2.5 Resultados e interpretación	131
6.4 PROPIEDADES HÍDRICAS	134
6.4.1 Metodología y normativa	134
6.4.2 Tratamiento de datos	139
6.4.3 Interpretación petrofísica de los ensayos sobre propiedades hídricas	140
6.4.4 Hinchamiento	146
6.5 ALTERABILIDAD: CICLOS DE CRISTALIZACIÓN DE SALES	148
6.5.1 Introducción	148
6.5.2 Resultados	150
6.5.3 Interpretación	152
6.6 ENSAYOS MECÁNICOS	155
6.6.1 Metodología y normativa	155
6.6.2 Valoración de los ensayos	157
6.7 ULTRASONIDOS	160

6.7.1 Metodología	160
6.7.2 Valoración del ensayo	161
7 DETERMINACIÓN DE LOS COMPUESTOS SALINOS Y DE NEOFORMACIÓN	164
7.1 INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS GENERALES Y MÉTODOS EMPLEADOS	164
7.2 METODOLOGÍA	165
7.2.1 Introducción	165
7.2.2 Límites instrumentales y metodológicos de las técnicas utilizadas	166
7.2.3 Criterios interpretativos y de correlación entre técnicas	168
7.3 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	168
7.4 ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS SALES SOLUBLES	173
7.4.1 Metodología de extracción y análisis	173
7.4.2 Método de lectura e interpretación	175
7.4.3 Resultados análisis de costras y eflorescencias en roca de sillar y de cantera	176
7.4.4 Resultados de los análisis solubles de los morteros del "Arc de Berà"	193
7.4.5 Conclusiones	195
8 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LAS FORMAS DE ALTERACIÓN ESTUDIADAS EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	198
8.1 TÉCNICA Y METODOLOGÍA	198
8.1.1 Introducción	198
8.1.2 Problemática Instrumental	200
8.1.3 Metodología de interpretación de los espectros	203
8.1.4 Sustancias no detectables y problemáticas	205

8.2 DESCRIPCIÓN Y COMPOSICIÓN DE LAS FORMAS DE ALTERACIÓN	207
8.2.1 Muralla romana de Tarragona	207
8.2.1.1 Sector Paseo San Antonio	207
8.2.1.2 Muralla Romana. Sector "Baixada del Roser"	211
8.2.2 "Arc de Berà"	213
8.2.2.1 Mineralogía de las eflorescencias	213
8.2.2.2 Estructuras de las costras	215
8.2.2.3 Hábitos y agregados cristalinos	216
8.2.3 Anfiteatro	216
8.2.3.1 Costras salinas	217
8.2.3.2 Eflorescencias	220
8.3 COSTRAS BIOGÉNICAS Y PÁTINAS CROMÁTICAS	
TIPO "SCIALBATURA"	222
8.3.1 Taxonomía	223
8.3.2 Descripción	223
8.3.3 Discusión	228
9 ALTERACIÓN Y NEOFORMACIÓN DE FÁBRICAS	
DOLOMÍTICAS EN LOS MONUMENTOS ESTUDIADOS	232
9.1 INTRODUCCIÓN	232
9.2 FORMAS DE DETERIORO INTRACRISTALINO DE LAS DOLOMITAS ZONADAS EN EL LITOTIPO "LLORITO"	233
9.3 VARIACIONES EN LA RED POROSA DEL LITOTIPO "LLORITO" EN LOS PROCESOS DE ALTERACIÓN	234
9.4 MECANISMOS CRISTALOQUÍMICOS DEL DETERIORO: DEDOLOMITIZACIÓN-DISOLUCIÓN SELECTIVA	236
9.5 RELACIÓN ENTRE LA PRESENCIA DE SULFATOS Y LOS MECANISMOS DE DETERIORO DE LAS FÁBRICAS DOLOMÍTICAS DEL LITOTIPO "LLORITO"	241

9.5.1 Mecanismos posibles en presencia de yeso y de thenardita	241
9.5.2 Modelización del proceso de dedolomitización con el programa PHREEQE	243
9.6 NEOFORMACIÓN CRISTALINA DE CEMENTOS CARBONATADOS EN LAS COSTRAS PERIFÉRICAS DE SILLAR, CON CARÁCTER DOLOMÍTICO	248
9.6.1 Composición y fábricas cristalinas de neoformación ...	248
9.6.2 Estudio de Morteros	251
9.6.3 Posibles mecanismos de formación de la costra periférica	257
10 CONCLUSIONES	259
11 BIBLIOGRAFÍA	271

Notaciones

- Tablas: la primera cifra indica el capítulo y la segunda, en números romanos, el orden de dicha tabla dentro de cada capítulo.
- Anexos: hay un anexo independiente para cada capítulo (ej. An-6).
Cada lámina se identifica en el texto y en los anexos como "An-" seguido del número del capítulo, de una barra (/) y el número de la lámina dentro de cada capítulo (ej. An-8/42).
Las figuras de cada lámina se referencian añadiendo al código anterior la letra "F", un guión (-) y el número de esa figura (ej. An-8/42.F-2)

ÍNDICE DE TABLAS

3. I	Clasificación estratigráfica de las canteras romanas de Tarragona de edad miocénica	41
3. II	Análisis semicuantitativo, mediante difracción de rayos X, de los principales componentes mineralógicos de los materiales de cantera.	51
3. III	Determinación de la mineralogía arcillosa en las facies miocénicas (difracción de rayos x)	55
3. IV	Características cromáticas de los materiales de cantera	56
5. I	Obra de sillería	87
5. II	Distribución de las formas de alteración	108
5. III	Formas relacionadas con el tipo de sustrato rocoso y con factores extrínsecos o del entorno	109
5. IV	Resultados de los sondeos termohigrométricos	111
6. I	Densidades de los distintos minerales, en gr/cm ³	118
6. II	Densidades de las rocas mas comunmente usadas. Todos los valores estan expresados en Kg/m ³ , según las recomendaciones de la RILEM	120
6. III	Parámetros porosimétricos (porosímetro CARLO ERBA serie 2000 y 2000 WS)	132
6. IV	Parámetros petrofísicos obtenidos por absorción de agua al vacío	143
6. V	Parámetros petrofísicos obtenidos por succión capilar, desorción libre y absorción libre	143
6. VI	Ensayo de hinchamiento hídrico	149
6. VII	Ensayos de cristalización de sales	152
6. VIII	Ensayos de caracterización mecánica: compresión simple (uniaxial)	160

6.IX	Ensayos de tracción indirecta ("BRASILEÑO")	161
6.X	Ultrasonidos	164
7.I	Composición mineral de costras y eflorescencias determinadas por XRD en el "Arc de Berà"	170
7.II	Composición mineral de costras y eflorescencias determinadas por XRD en la Muralla de Tarragona	171
7.III	Composición mineral de costras y eflorescencias determinadas por XRD en la Anfiteatro romano de Tarragona	173
7.IV	Análisis de sales solubles en monumentos y canteras ..	189
7.V	Análisis de sales solubles de los morteros del "Arc de Berà"	195
8.I	Correlación entre la composición mineral y los elementos detectados en MBE-SD	205
9.I.A	Ensayos porosimétricos - alterabilidad (porosímetro CARLO ERBA SERIE 2000 WS)	248
9.I.B	Ensayos porosimétricos - alterabilidad (porosímetro CARLO ERBA SERIE 2000 WS)	249
9.II	Resultados de los análisis por DRX de las costras carbonatadas, de los sillares, realizados con calcisiltitas tipo "Llorito"	252
9.III	Resultados de los análisis por DRX de las costras carbonatadas de los sillares realizados con calcisiltitas tipo "Llorito" (Muralla Romana Sector Paseo San Antonio)	252
9.IV	Densidades - Porosidades - Absorción agua	256
9.V	Determinación de arcillas y limos	257
9.VI	Composición ponderal	257
9.VII	Contenido en iones solubles	258
9.VIII	Composición mineral-cristalina (DRX)	258

ÍNDICE DE FIGURAS

6.1	Relaciones entre una gota de Hg(R_2 , R_1) y un capilar cilíndrico de radio r	126
6.2	Relaciones entre el ángulo de menisco (Q) y los radios de la gota de Hg(R) y del capilar (r)	126
6.3	Curva porosimétrica genérica: volumen poroso penetrado en función de la presión de inyección ejercida sobre el Hg. Distribución de la porosidad en función del tamaño de acceso de poro (Alonso, 1986) ..	130
6.4	Ciclos de cristalización de sales	150
9.1	Proceso de alteración de la fábrica idiótípica	241

Abreviaturas

ALB	Albita
ARA	Aragonito
APTH	Aphthitalita
BLOD	Bloedita
CAL	Calcita
CLIN	Clinocloro
DOL	Dolomita
EPS	Epsomita
FEL	Feldespato
GOEH	Goethita
GRAF	Grafito
HAL	Halita
HEXA	Hexaedrita
H.AP	Hidroxilapatito
HDX.NA-CA ..	Hidróxido sódico-cálcico
HOH	Hohmannita
ILL	Illita
PIRRO	Pirrotina
Q	Cuarzo
THEN	Thenardita
TRON	Trona
WEDD	Weddellita
Y	Yeso