Castelló Montori, R. y González Aguado, M. T. 2002. Materiales pétreos empleados en la construcción de la Catedral de Jaca (Huesca). *Boletín Geológico y Minero,* 113 (2): 143-154
ISSN: 0366-0176

# Materiales pétreos empleados en la construcción de la Catedral de Jaca (Huesca)

R. Castelló Montori[1] y M. T. González Aguado[2]

(1) Dpto. de Geoquímica y Mineralogía del CCMA del CSIC. C/ Serrano, 115 dpdo. 28006 Madrid. España
E-mail: rcastello@ccma.csic.es

(2) Dpto. de Ingeniería Geológica de la ETSIM de la UPM. C/ Ríos Rosas, nº 21. 28003 Madrid. España

RESUMEN

Se estudian los diversos materiales pétreos empleados en la construcción de la Catedral de Jaca, su comportamiento ante diversas pruebas y ensayos de desgaste y alteración y se define su porosimetría. Igualmente se establecen relaciones entre su grado de deterioro, su composición y características. Como consecuencia de los trabajos realizados se concluye, como ya se podía prever, la íntima y directa relación que existe entre la porosidad de los materiales y su comportamiento ante el deterioro. Estos hechos corresponden a la ubicación y uso de dichos materiales en la construcción de manera que la serie 9 se emplea en zonas de cubiertas, la serie 10 en molduras y bajorrelieves y la serie 11 en distintos usos, aunque fundamentalmente en zonas estructurales (sillares o sillarejos). Consecuentemente su comportamiento condicionará la utilización de dichos materiales para posteriores trabajos de restauración.

Palabras clave: catedral de Jaca, conservación, deterioro, materiales pétreos, patrimonio monumental

## *Stone materials used during Jaca Cathedral construction (Huesca)*

*ABSTRACT*

*Stone materials utilized for Jaca Cathedral construction were submitted to different specific test in order to give their mineralogical and chemical composition. Relations among their alteration degree, composition and characteristics were also established. As a consequence of this study, we concluded with a direct correlation between the materials porosity and their behaviour when the deterioration processes appear. These facts are in correspondence with the location and uses of these materials in construction: as the serie 9 is used in the cover, the serie 10 in moulding and the serie 11 in different uses, but mainly in structural areas (ashlars). Consequently, their behaviour will determine the utilization of these materials for the subsequent restoration works.*

*Key words: architectural heritage, conservation of stone materials, deterioration, Jaca cathedral*

## Introducción

El presente trabajo se centra en la caracterización mineralógica, química y propiedades de los materiales pétreos empleados en la construcción de la Catedral de Jaca. También se estudia el comportamiento de estas rocas y su resistencia a distintos ensayos de deterioro. Al mencionar el término materiales pétreos se refiere a los sillares de los paramentos exclusivamente sin considerar morteros, cubiertas o cualquier otro componente. Los resultados por tanto corresponden a pruebas realizadas sólo en roca. Los morteros de unión de esta construcción son de cal (Castelló Montori, 1998). La Catedral de Jaca (Huesca) es de estilo románico con dos reformas importantes, a lo largo del siglo XVI y XVII, pero que no desvirtúan su primitivo aspecto. Se edificó en dos etapas constructivas que comprenden desde el año 1076 hasta el 1130 (Durán Gudiol y Buesa, 1987) por lo que se puede considerar como una de las primeras construcciones románicas del Camino de Santiago (Gómez-Moreno, 1934).

## Técnicas y métodos

Se muestrearon los tres tipos de roca de que está construida la catedral (calcarenita, litarenita calcárea y travertino calcáreo (series 11, 10 y 9 respectivamente). Los tres grupos de muestras de roca fueron tomados de distintos sillares del propio monumento. Esto fue posible al estar realizándose una restauración de las cubiertas de la catedral y del ábside del Evangelio (lado izquierdo). Dicha actuación permitió disponer de trozos de roca (sillares) de los tres materiales rocosos empleados en la construcción situados

en varios lugares distintos y en cantidades suficientes para todos los ensayos y análisis realizados. Sobre los tres tipos de litología empleada en la construcción se han hecho pruebas de ensayos físicos sobre un total de 111 fragmentos diferentes de roca. Las técnicas y ensayos que se han empleado en los distintos estudios son los siguientes:

### *Técnicas de Laboratorio*

La composición química de las muestras tomadas se ha determinado por *fluorescencia de rayos X*. En este trabajo se ha empleado un equipo secuencial SIEMENS SR300 con tubo de rodio de ventana final de 3 kw de potencia. Para los elementos mayoritarios y minoritarios, cuyos valores se expresan en % en forma de óxido, se ha empleado la técnica de la perla de bórax. Los elementos traza, cuyos resultados se expresan en partes por millón (ppm) del elemento metálico, se han cuantificado a partir de la muestra molida a un tamaño de partícula < 2 μ. Para definir las características mineralógicas y petrográficas se ha realizado un *estudio petrográfico* con distintas muestras de los propios sillares de la edificación.

En este trabajo la porosimetría se ha estudiado con la técnica de *porosimetría por inyección de Hg*. El aparato empleado ha sido un Porosímetro POREZIZER Mod. 9320 de la casa Micromeritics, con rangos de presión de 1,5 Psia hasta 30.000 Psia, midiéndose tamaños de acceso de poro (diámetro) entre 118 μm y 0,0063 μm. El ensayo porosimétrico se realiza en dos etapas: la primera, manual, a baja presión (hasta 30 Psia), en modo de inyección, y la segunda, automática, a alta presión (desde 30 Psia hasta 30.000 Psia), en modo de inyección, extrusión y reinyección para el cálculo de la porosidad atrapada, y por complementariedad la porosidad libre. Las muestras se desecaron previamente. Igualmente se ha utilizado la técnica de *Microscopía Electrónica de Barrido* para definir la morfología de los poros, su tamaño, distribución espacial, etc. Se ha empleado un microscopio de barrido Zeiss 960 DSM (Digital Scanning Microscope) con un detector de electrones retrodispersados tipo Scintllator (Robinson). Dicho microscopio está equipado con un sistema de microanálisis Link-ISIS.

### *Pruebas de ensayos físicos y de alterabilidad (pruebas hídricas)*

Los ensayos realizados han sido los siguientes: *absorción y peso específico aparente* (UNE 22-182-85 y Rilem 1980), *desgaste por rozamiento* (UNE 22-183-85), *resistencia a las heladas*, *ensayo de resistencia a la compresión uniaxial* (UNE 22-185-85), *ensayo de resistencia al choque* (UNE 22-189-85), *resistencia a los cambios térmicos* (UNE 22-197-85), *resistencia al* $SO_2$ (DIN 52206), e*nsayos de absorción-desorción de agua* (norma UNE 22-182-85, con modificaciones en los tiempos de pesadas), *ciclos de humedad-sequedad* (30 ciclos), *ciclos de heladicidad* (normas UNE 22-184-85) y *ciclos de cristalización de sales*. Existen numerosas normas que regulan este último ensayo como son Rilem (1980), DIN 52.111, ASTM C 218.

En las muestras de travertinos calcáreos, el ensayo de desgaste por rozamiento se modificó realizándose mediante el método de cálculo del espesor equivalente medio. Igualmente el ensayo de resistencia a la compresión uniaxial fue necesario hacerlo en seco. El ensayo de comportamiento en atmósfera de $SO_2$ de los materiales rocosos empleados en la construcción de la catedral, se planteó debido a que los monumentos ubicados en un casco urbano están expuestos a contaminación ambiental y posible fijación de azufre (Connor y Girardet, 1992) provocadas por calefacciones, otras combustiones y los gases de los tubos de escape de los coches. Furlan y Girardet (1993) definen un índice de reactividad específico del $SO_2$ en la atmósfera. Los ensayos de absorción-desorción de agua se realizaron a temperatura ambiente (de 18º C a 24º C) y con un índice de humedad de 28 a 38 %.

Los ensayos de cristalización de sales realizados se han hecho con sulfato de sodio decahidratado ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) (mirabilita) con una concentración del 10 % (Elena Charola y Weber 1992) (Marschner, 1978). Se ha adoptado una metodología modificada en la que se superponen dos efectos en el mismo proceso como son el de la heladicidad y el de sales. Consiste este método en la repetición cíclica (30 ciclos) de unos procesos. En cada uno de estos procesos las muestras se colocan en una estufa a 60±5º C, enfriado a temperatura ambiente (20-25º C), pesado de las muestras cada tres ciclos, a continuación son sumergidas en una solución salina (10 % de $Na_2SO_4.10H_2O$) durante 2 horas, después se secan y se someten a temperaturas de –15±5º C, para finalmente volver a introducirlas en la estufa hasta el comienzo del siguiente ciclo (17 horas).

## Resultados

### *Fluorescencia de rayos X*

Los valores de los elementos mayoritarios y minoritarios expresados en % están reflejados en la Tabla 1.

Todos los valores dados en la tabla anterior están

dentro de las curvas de calibrado utilizadas. Para los elementos traza se han obtenido los contenidos expresados en la Tabla 2.

### *Estudio petrográfico*

En la tabla 3 se reflejan los resultados del estudio petrográfico. La serie 9 es empleada para cubiertas fundamentalmente, la serie 10 en zonas de molduras y bajorrelieves y la serie 11 para sillares y partes estructurales del conjunto.

La muestra 9-23 es una roca constituida por calcita con muchos poros de variados tamaños (1,5-0,5-0,3 y 0,15 mm) más o menos intercomunicados y con textura vacuolar. Las otras dos muestras son rocas detríticas (>50% de material terrígeno), de textura clástica (tamaño de grano 0,2-0,05 mm) y compuestas principalmente por cuarzo y calcita. Dominan los fragmentos de roca carbonatados y están cementadas por calcita (esparita≥15 μm) y dolomita. La 11-21-1 tiene más cantidad de $CaCO_3$ que la 10-21.

### *Estudio de porosimetría*

*Porosimetría mediante el MEB.-* No se han estudiado los travertinos debido a la gran porosidad que tienen frente a la pequeña cantidad de muestra que es posible analizar con esta técnica.

Las litarenitas más calcáreas (M-11): La muestra es una sección paralela a la estratificación de la roca.

Dentro de la macroporosidad se han medido poros entre 80 y 55 μm, en micro de tipo intercristalino tamaños de 2,5 a 1,4 μm y en poros intracristalinos de 0,32 a 2 μm. También se ha visto una porosidad móldica con huecos de 1-2 μm y otra de mayor dimensión de 6-7 μm. Los poros en la macroporosidad tienen formas redondeadas o alargadas, geométricas, unidireccionales a favor de estratificación de 2-3 μm de ancho por una o varias decenas de largo. En la figura 1a puede apreciarse una sección longitudinal de poros de formas prismáticas, parcialmente intercomunicados y de dimensiones de 1,5-2 μm x 5-7 μm. En la figura 1b se ven tres macroporos y el aspecto general de esta litarenita más calcárea. En la figura 1c

| NºM. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MnO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | Suma | P.P.C. | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| JA-9 | 1,1 | 0,3 | - | 0,01 | - | 53 | - | - | - | 0,17 | 54,5 | | |
| JA-10 | 50 | 8,9 | 3,5 | 0,08 | 1,09 | 15,1 | 0,9 | 1,94 | 0,47 | 0,15 | 82,7 | 15,1 | 97,8 |
| JA-11 | 34,6 | 3,6 | 3,0 | 0,07 | 2,01 | 26,2 | 1,1 | 0,50 | 0,53 | 0,18 | 71,7 | 26,2 | 97,9 |
| EF-1 | 7,8 | 1,5 | 1,04 | 0,03 | - | 15,3 | 10,1 | 22 | 0,09 | 0,09 | 58,2 | 9,7 | |

Tabla 1. Composición, expresada en %, de los componentes mayoritarios y minoritarios de las muestras (Difracción de Rayos X)
*Table 1. Main Composition of stone samples (values expressed in percentage) obtained by X-Ray diffraction*

| Nº de muestra | V (ppm) | Cr (ppm) | Ni (ppm) | Cu (ppm) | Zn (ppm) | Rb (ppm) | Sr (ppm) | Pb (ppm) | Zr (ppm) | Ba (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| JA-9-21 | 5 | 166 | - | 92 | 62 | 25 | 586 | 50 | 67 | - |
| JA-10-20 | 103 | 119 | 30 | 26 | 76 | 97 | 244 | 23 | 167 | 217 |
| JA-11-20-1 | 88 | 374 | 11 | 35 | 89 | 33 | 1135 | 30 | 221 | 29 |

Tabla 2. Análisis de los elementos traza presentes en las muestras expresados en ppm (Difracción de Rayos X)
*Table 2. Trace elements values presented in samples (ppm) obtained by X-Ray diffraction analyses*

| Identificación de Muestra | Minerales Principales | Minerales Accesorios | Fragmentos de Rocas | Clasificación | Textura |
|---|---|---|---|---|---|
| Muestra 9-23 | Calcita | - | - | Travertino calcáreo microcristalino | Vacuolar |
| Muestra 10-21 | Cuarzo Calcita | Microclina, Plagioclasa, Biotita Moscovita, Clorita, Óxidos de Fe | Dismicritas, Micritas, Cuarcita, Chert, Arenisca, Rocas arcillosas | Litarenita calcárea | Clástica |
| Muestra 11-21-1 | Cuarzo Calcita | Dolomita, Plagioclasa, Biotita, Clorita Moscovita, Turmalina, Circón, Opacos | Esparita, Micrita, Dolomía, Graníticas Cuarcitas, Chert Biolititas, Fósiles | Calcarenita (Litarenita calcárea) | Clástica |

Tabla 3. Caraterísticas petrográficas de los tipos de piedra de la Catedral de Jaca
*Table 3. Petrografical characteristics of the types of stones of Jaca Cathedral*

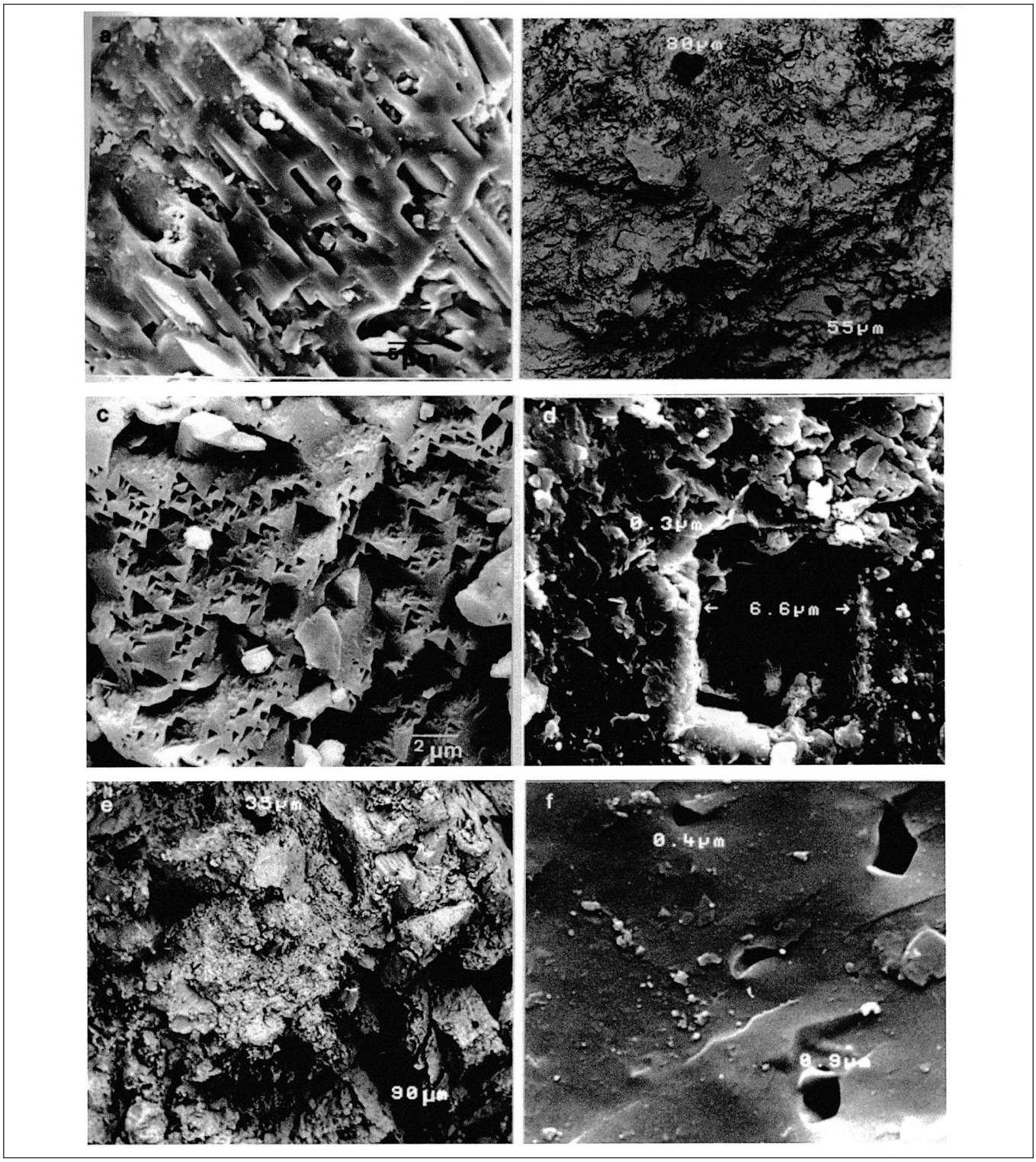


Fig. 1. a) Sección longitudinal de poros prismáticos parcialmente intercomunicados de 1-2 µm x 5-7 µm. b) Aspecto de la muestra M-11. c) Moldes de cristales en pico de calcita de 1-2 µm. d) Molde de un cristal de hábito cúbico. e) Macroporos en una pasta micrítica en la M-10. f) Porosidad intracristalina debida a defectos formacionales de los cristales (M-10)

*Fig. 1. a) Longitudinal section of 1-2 µm x 5-7 µm partially intercommunicated prismatic pores. b) General aspect of M-11 sample. c) Moulds of 1-2 µm "beak" calcite crystals. d) Mould of a crystal with cubic habit. e) Macropores in a micritic paste from M-10. f) Intercrystaline porosity due to formational defects of the crystals*

se observan moldes de cristales "en pico" de calcita de 1-2 μm y en la 1d un molde de un cristal de hábito cúbico de 6,6 μm con otros poros intercristalinos de 0,3 μm aproximadamente.

Litarenita (M-10): El sistema de poros de esta muestra es muy heterogéneo, se han medido macroporos desde 27 μm hasta ≤180 μm. Existe una macroporosidad intergranular con diámetro comprendido entre 30 y 110 μm. Se ha observado una porosidad algal móldica con sección ortogonal al plano de estratificación de 87-50 μm aproximadamente. En el sistema de la microporosidad existe una porosidad intercristalina de tamaños de 0,8-1,2 μm. Además hay otra porosidad intercristalina en sutura de granos, formas alargadas de 6,5-3 μm. De tipo intracristalino se han visto poros de magnitudes del orden de 0,2-0,5 μm con formas cilíndricas o prismáticas y de sección más o menos irregular.

En la figura 1e se pueden apreciar varios macroporos en una pasta micrítica de cristalinidad media y en la figura 1f una porosidad intracristalina debida seguramente a defectos formacionales de los cristales asociados a planos de exfoliación.

*Porosimetría de Hg.*- La distribución porosimétrica es diferente de unas muestras a otras. En la M-11 la curva de distribución de diámetro de poros es bimodal con dominio de la microporosidad. (ver figura 2). Hay conexión entre los distintos tamaños aunque existen unos mínimos que pueden restringir moderadamente la evacuación del agua desde el interior de la roca. Los poros con tamaños >0,1 μm en principio serán planares y de muy baja sección de acceso a capilares (macro-microfisuración) y los poros <0,1 μm serán de tipo cilíndrico o esférico. Quizá poros tipo "vug" (burbuja). (Rodríguez-Navarro *et al.*, 1996 y Wardlaw and Mckellar, 1981) El resto de las características de porosidad de esta muestra se pueden ver en la tabla 4.

En la M-10 el tamaño de poro medio es mayor que en la M-11, la macroporosidad es similar en las dos muestras y el tamaño medio de micro-poro aquí es más grande. La curva de distribución de tamaños es bimodal o casi trimodal. (ver figura 2). En macroporosidad existen poros de 60-70 μm aproximadamente que son tipo planar (superficies tipo fisural). Ya en el campo de la microporosidad, se presentan dos modas la de 0,4-0,5 μm que son poros de tipo cilíndrico (unidireccional) y otra de tamaño 0,02 μm de tipo esférico con menor representatividad. La conexión entre los capilares de la macro y microporosidad entorno a 4-7 μm se hace 0; existe un punto crítico en el que no hay comunicación entre los poros de diámetro <6-7 μm y los de tamaño >6-7 μm.

La muestra M-9 tiene un tamaño de poro mayor que las anteriores, aunque el área porosa no es tan elevada como cabría esperar. La distribución porométrica es multimodal con tamaños de poros de 20-35 μm, de 1,2-2,2 μm, de 0,06 μm y de 0,02 μm. (ver figura 2). Presenta pocos poros de tamaño macro pero con gran volumen. Son canales tipo cilíndrico (porosidad móldica). En el intervalo de 1-3 μm siguen los poros siendo de tipo cilíndrico (intercristalino). En los tamaños <0,1 μm pasa a ser de tipo planar (fisuras) y al disminuir el diámetro los canales se definen al MEB como esféricos y se trata de una porosidad intracristalina. La conexión entre macro y microporosidad es alta aunque hay algún punto crítico a tamaños muy pequeños (0,015 μm). Esto indica que dicho material retendrá poca cantidad de agua y su descarga será rápida. En la tabla 4 se expresan los resultados porosimétricos obtenidos más representativos y característicos de las tres series de muestras (litologías distintas) de que está construida la catedral de Jaca.

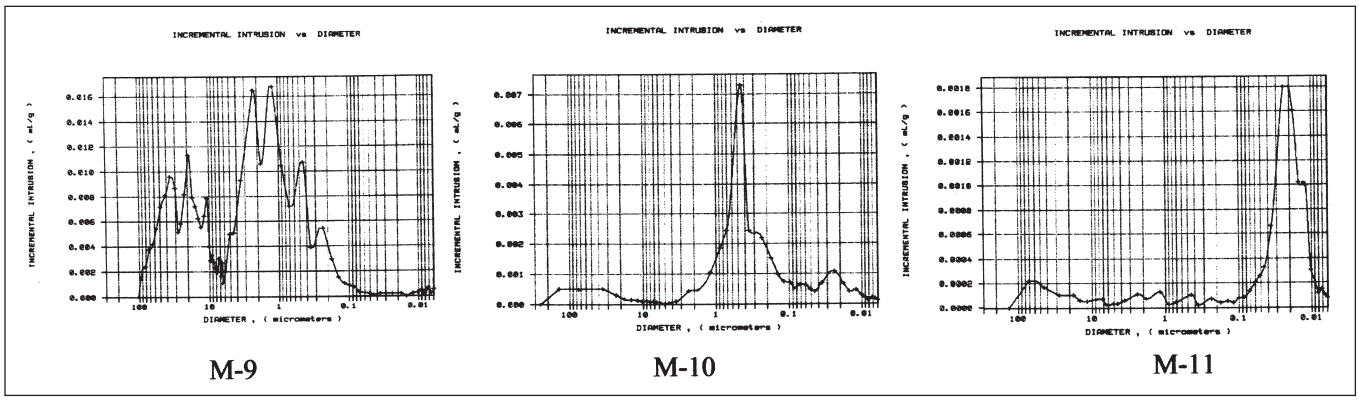


Fig. 2. Gráficas de incremento de intrusión/diámetro de poro
*Fig. 2. Incremental intrusion vs Diameter pore graphics*

***Resultados de los ensayos físicos y de alterabilidad (pruebas hídricas)***

En las tres series de muestras: serie 9 travertinos calcáreos, serie 10 litarenita y serie 11 litarenita o calcarenita pero algo más carbonatada que la anterior, se han realizado un total de 11 ensayos que permiten caracterizar el comportamiento de estas litologías diferentes. En la tabla 5 se han agrupado todos los valores obtenidos de los 7 primeros.

*Ensayos de absorción-desorción de agua*

Los resultados de absorción y desorción vienen reflejados en la figura 3 y 4 en forma de gráficas. Se representa en el eje de ordenadas el % de variación de peso y en el eje de abscisas $t^{1/2}$ expresado en minutos (Vos 1976) y (Kalimeris y Hall, 1983).

En absorción las probetas de la muestra 9 tienen un comportamiento homogéneo. El conjunto de dichas curvas tiene rasgos comunes: a) un tramo inicial recto de pendiente fuerte (absorción rápida), b) un tramo intermedio corto con cambio gradual de pendiente (disminuye la velocidad de absorción) y c) un tramo final con pendiente muy baja o nula, prácticamente paralelo al eje xx'(absorción lenta, se acerca la saturación de la muestra). Las series de las 10 y 11 tienen el mismo comportamiento aunque con pequeñas diferencias. Las probetas correspondientes a la muestra 11 son las que menos agua aceptan con gran diferencia ya que la absorción total de las probetas de la serie 9 oscila entre el 16 y el 26 %, la serie 10 entre el 1,8 y el 3,8% y finalmente la 11 entre el 0,5 y el 1%.

El estilo de las curvas de desorción de los tres grupos de muestras estudiadas es sensiblemente distinto entre sí. La capacidad de desorción de agua es distinta en las tres series de muestras de manera que en la 9 puede llegar hasta un 26% en peso, siendo su media del 22,5%, en la 10 su valor máximo puede rondar el 4,5% con valores medios de 2-2,5% y en la 11 no supera nunca el 1,25% y los valores que dan las probetas tienen de media alrededor del 0,75%.

*Ciclos de humedad-sequedad*

Los resultados de estos ensayos indican que las muestras presentan un grado de alteración a los procesos de humedad-sequedad mínimo. La gran porosidad de las muestras de la serie 9 (38%) hace que los datos obtenidos en cada una de sus probetas ensayadas sean siempre muy aleatorios y su capacidad de variar su contenido en agua importante. En las series

| Nº de muestra | Dens gr/cm³ | Poros real % | Macrop <15µ en % | Microp <15µ en % | Poros Libre en % | Poros Atrap en % | Diám. Medio de poros (µ) | Diám. poros más frecuente | Diám. poros más frecuente Macrop. | Superf. porosa especif. m²/gr Micro. µ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M-9 | 1,44 | 38,53 | 37,43 | 62,56 | 29,34 | 70,58 | 9,04 | 20-35 | 1-2,2 | 1,887 |
| M-10 | 2,47 | 7,87 | 6,47 | 93,53 | 17,16 | 82,84 | 0,463 | 60-70 | 0,4-5 | 1,461 |
| M-11 | 2,612 | 2,59 | 6,539 | 93,46 | 12,97 | 86,76 | 0,026 | 60-70 | 0,02 | 1,664 |

Tabla 4. Características porosimétricas de los tres tipos de roca empleados en la Catedral de Jaca
*Table 4. Porosimetric characteristics of the tree types of rock materials used in the Jaca Cathedral*

| Tipo de ensayos | Código de Muestra 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|
| Coeficiente de absorción de agua (%) | 18,44 % | 2,18 % | 1,18 % |
| Peso específico aparente | 1,52 g/cm³ | 2,5 g/cm³ | 2,57 g/cm³ |
| Desgaste por rozamiento | 14,81 mm | 11,25 mm | 11,02 mm. |
| Resistencia a la compresión | (*) | 24,22 MPa | 39,95 Mpa |
| Resistencia al choque | 20 cm | 37,5 cm | 48,75 cm |
| Cambios térmicos (pérdida de peso) | 0,76 % | 0,12 % | 0,21 % |
| Resistencia al $SO_2$ | B(**) | D(***) | B(**) |

(*) En esta serie 9 se ha hecho el ensayo fuera de norma: en cuanto al tamaño y al número de probetas. Los resultados obtenidos en estas variantes han sido: en húmedo 1,11 MPa y en seco 1,46 MPa.

B(**) Probetas que presentan un oscurecimiento generalizado con respecto a la probeta sin atacar.

D(***) Color más oscuro, fuerte hinchamiento con síntomas de desintegración en las placas y grietas a lo largo de toda la placa con otras más pequeñas perpendiculares, en menor número.

Tabla 5. Resultados del comportamiento a diversos ensayos de los materiales pétreos empleados en la construcción de la Catedral de Jaca
*Table 5. Results from the behaviour of stone materials utilized in the construction of Jaca Cathedral and submitted to different tests*

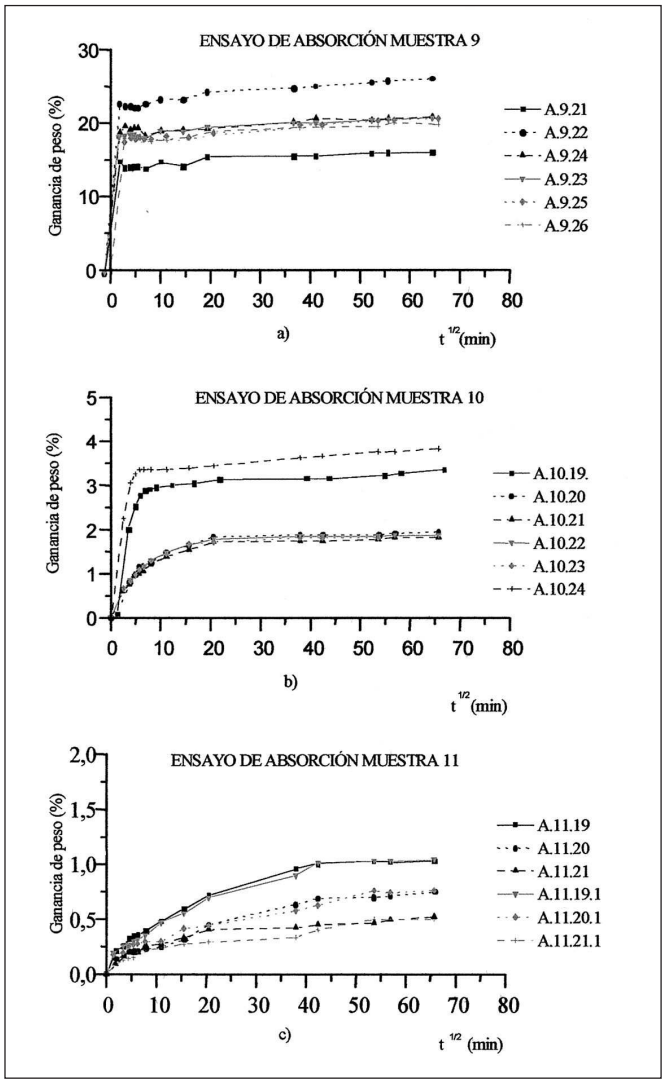


Fig. 3. Ensayos de absorción
*Fig. 3. Graphics obtained in absortion tests*

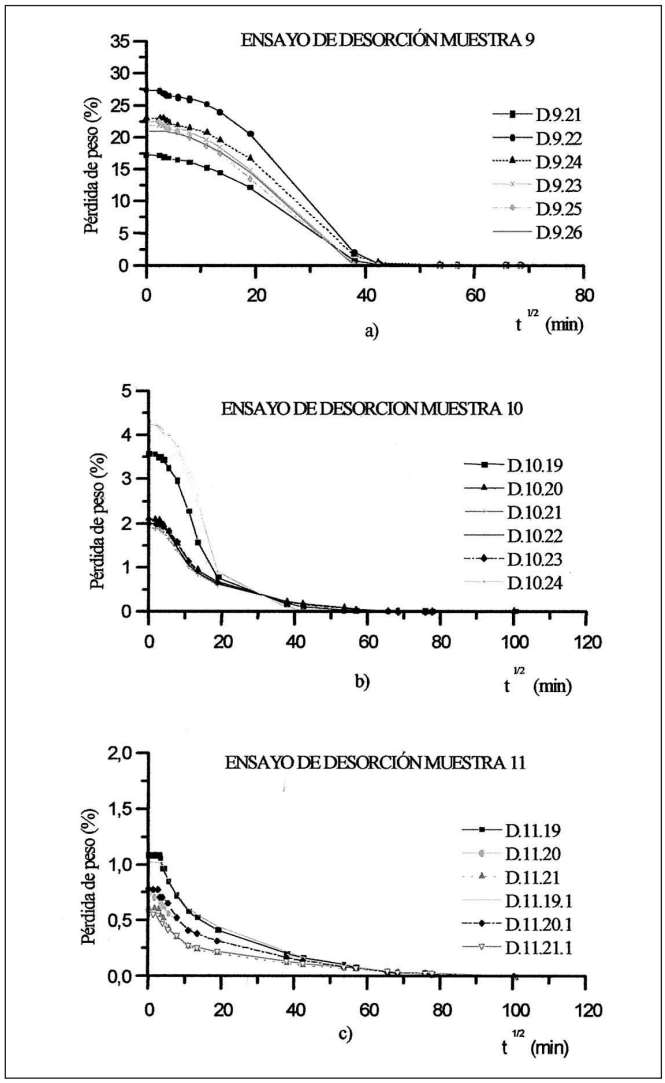


Fig. 4. Ensayos de desorción
*Fig. 4. Graphics obtained in desorption tests*

10 y 11 corresponde a las muestras de la serie 11 (material más carbonatado) los valores más altos de variación en la intensidad de deterioro a estas pruebas de humedad-sequedad, aunque estas oscilaciones son dentro de unos márgenes muy pequeños (<0,25 %) y por tanto expuestas a los errores normales de manejo en el laboratorio. En la figura 5 (a), (b) y (c) se representa la evolución del % de pérdida en peso de las tres probetas por muestra en los treinta ciclos a que han sido sometidas.

*Ciclos de heladicidad*

Los resultados de este ensayo con las probetas de la muestra 9, son en conjunto dispares ya que los tres valores de resistencia a las heladas (0,71, 0,93 y 0,47 %) a pesar de ser muy bajos, mantienen diferencias acusadas de manera que el promedio no es representativo. Al estar experimentando con una muestra de porosidad elevada y además con poros de diámetros distintos es previsible este tipo de comportamiento tan diferente de una probeta a otra aun siendo de composición mineralógica idéntica.

La resistencia a las heladas de la muestra 10 es de 0,15 % de promedio. Se ha apreciado un oscurecimiento generalizado de las probetas. Las pérdidas en las tres probetas son muy homogéneas (0,15, 0,16 y 0,13 %) por lo que el valor medio obtenido en este ensayo tiene una gran representatividad e indica la ausencia de discontinuidades mineralógicas.

La resistencia a las heladas de la serie de probetas

de la muestra 11 es de 0,9 % de promedio. Aparecen manchas oscuras asociadas aparentemente a heterogeneidades con pérdida de material. Estas heterogeneidades son las responsables de que los valores de % en pérdidas sean tan dispares (0,93, 0,66 y 1,10), aunque denote la importancia de la acción del hielo en el monumento.

*Ciclos de cristalización de sales*

Observación visual: Como resumen de la observación visual se puede destacar lo siguiente:

- Serie 9: prácticamente sin deterioro.
- Serie 10: deterioro importante con redondeamiento total de aristas y vértices.
- Serie 11: la 11-21 del ciclo 7 al 14 pérdida de un trozo pequeño de arista y vértice y escasa incidencia posterior (quizá se trate de una zona más arcillosa). En la probeta 11-20 picaduras pequeñas en una cara y arista.

Todas las probetas en algún ciclo han presentado manchas blancas de poca consideración por eflorescencias salinas. Este efecto al terminar el ensayo es más acusado en las 10-22 y 10-24.

Variaciones de peso: durante el ensayo se ha determinado el peso a lo largo de los ciclos realizados en las mismas condiciones y en el mismo momento. Estos datos se han representado gráficamente (figura 6) situando en el eje de abscisas el nº de ciclos y en el de ordenadas el % de pérdida con respecto al peso inicial. Al presentar algunas probetas aumento de peso el % sale negativo. La evolución de las muestras durante el ensayo es la siguiente (ver figura 6):

Serie 9: durante los primeros ciclos se produce un aumento de peso próximo al 6 %. Posteriormente disminuye para inmediatamente tener un aumento de hasta un 17-18%. En estas rocas tan porosas los ensayos que se basan en las variaciones de peso no son representativos ya que no queda bien reflejada la posible alteración que se produzca.

Serie 10: el comportamiento de las tres probetas

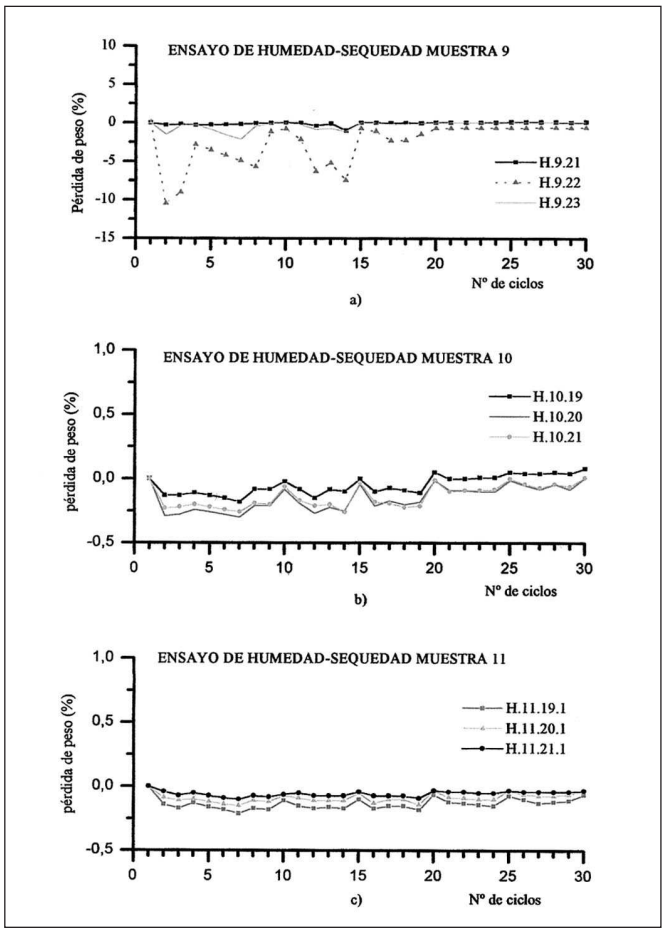


Fig. 5. Ensayos de humedad-sequedad
*Fig. 5. Dry-moisture test*

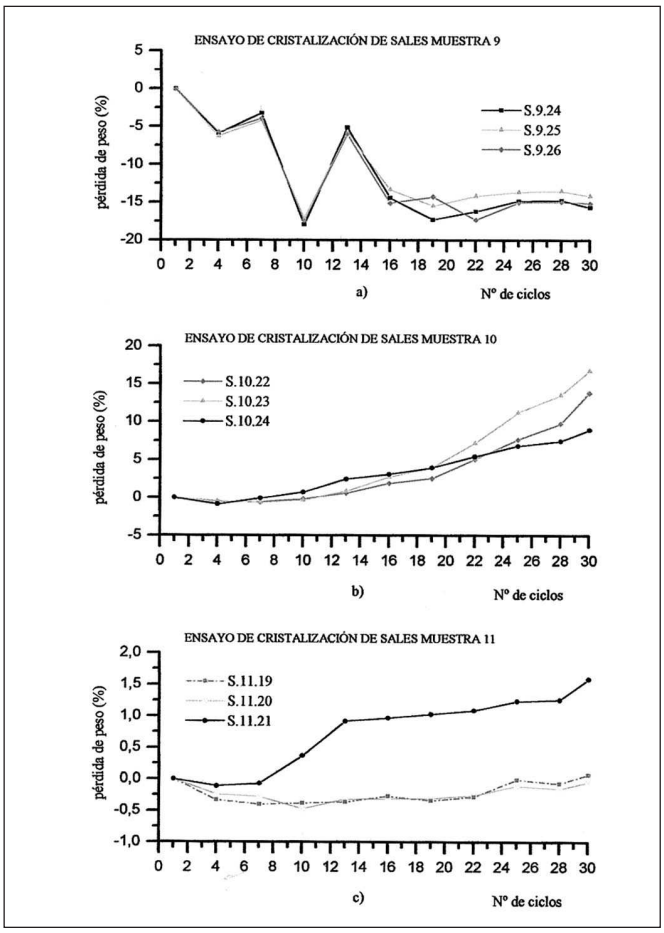


Fig. 6. Ciclos de cristalización de sales
*Fig. 6. Salts crystallization cycles*

es similar pero con valores distintos de % de pérdidas (13, 16 y 9 %). Es la muestra que más deterioro experimenta en este ensayo.

Las probetas de la muestra 11 tienen un comportamiento no homogéneo.

## Discusión de los resultados

Al comparar los distintos comportamientos de los tres tipos de muestras de que está construida la catedral (muestras serie 9, 10 y 11) reflejados en la tabla T-5 se puede apreciar la gran diferencia de comportamiento entre la serie 9 y las otras dos litologías. Estas últimas son más parecidas entre sí pero presentan igualmente diferencias que a la hora de su utilización en la edificación han sido decisivas. La serie 10 se ha empleado en zonas de bajorrelieves y molduras decorativas por su mayor facilidad en el tallado y la serie 11 como sillares o sillarejo en paramentos y estructura.

Las muestras 9 son rocas compuestas de calcita con tamaños de poros grandes (porosidad real 38,53 %), en general con una distribución de poros multimodal (diámetro medio de poro 9,04 µm) y con una conexión macro-microporosidad alta. Con estas características las muestras tienen un coeficiente de absorción muy alto (18,44 %), aunque en el ensayo realizado salgan valores muy dispares, y un peso específico aparente bajo. El valor de este peso específico es de 1,52 g/cm$^3$ próximo pero algo más alto que la densidad hallada en el ensayo de porosimetría que es 1,44 g/cm$^3$. Esta alta capacidad de absorción y baja densidad permitirá a este material retener el agua en grandes cantidades sin que represente un peso excesivo y al mismo tiempo desalojarla rápidamente dada su alta porosidad.

Los otros dos materiales son rocas detríticas con textura clástica, cementadas con calcita (esparita y algo de dolomita). La serie 11 tiene algo más de $CaCO_3$ tanto en forma de fragmentos de roca como en el cemento. Sus densidades son altas como corresponde a unas rocas detrítico-carbonatadas: 2,47-2,5 g/cm$^3$ en un caso y 2,57-2,61 g/cm$^3$ en otro. En cambio la porosidad presenta diferencias entre ellas de manera que la serie 10 tiene 7,87 % de porosidad real y la 11 solamente 2,59 %. Este último valor está dentro de los materiales calcáreos-detríticos en los que no se ha desarrollado ni procesos kársticos ni dolomitización mientras que el anterior dada la no importante diferencia litológica que existe entre ambas debe responde más a la estructura y textura de la roca. En materiales carbonatados-detríticos empleados en la construcción de monumentos los datos bibliográficos sobre porosidad son muy variados: Martinet G. *et al.* (1993) en unas calizas lutecienses (esculturas en monumentos parisinos) da valores de 30-40 %; Fort R. *et al.* (1996) dan en piedra blanca de Colmenar (caliza miocena) 3,61 %; Fort R. y Rodríguez Blanco (1996) en materiales carbonatados fundamentalmente dolomíticos dan valores de 23-32,1 % de porosidad; y Alonso *et al.* (1996) en calizas-dolomías miocenas dan valores que oscilan desde 45,6 % hasta 27,8 %

Los valores del coeficiente de absorción que presentan son bastante inferiores a la muestra de travertinos, aunque muy similares entre sí. La serie 10 tiene un coeficiente de absorción un poco mayor y una densidad menor que la serie 11, pero es lógico ya que son unas muestras algo más arenosas y menos carbonatadas. En función de esta composición carbonatada en un caso (serie 9), detrítica con carbonato (serie 11) y detrítica con menos carbonato (serie 10) se decanta el comportamiento al desgaste por rozamiento. Las probetas de las muestras 10 y 11 que contienen una fracción detrítica y por tanto porcentaje en cuarzo mayor son las que coherentemente ofrecen más resistencia al desgaste. Entre la serie 10 y 11 prácticamente no hay diferencias apreciables (11,25 y 11,02 mm respectivamente).

El proceder ante el ensayo de resistencia al $SO_2$ es dispar, mientras la serie 9 y la 11 tanto en la valoración visual del deterioro como en la variación de peso actúan normal, la serie 10 se comporta de manera anómala. Las dos primeras series en función de su porosidad y de sus otras características (densidad, composición, etc.) dan un aumento en peso proporcional (la serie 9 tiene un aumento de peso medio de 7,24 % y la serie 11 de 0,72 %). En cambio las probetas de la serie 10 deberían presentar un deterioro intermedio entre las dos anteriores y por el contrario es la muestra que tiene mayor grado de alteración (8,46 % de media de aumento de peso y valoración D). Posiblemente este comportamiento habrá que asociarlo al tamaño de grano mayor en la muestra 10 y principalmente a la falta de conexión porosa entre la macro y microporosidad entorno a diámetros de 4-6-7 µm en que existe un punto crítico y se corta la comunicación entre poros de tamaño mayor de 6-7 µm y los correspondientes de menor diámetro. Esta falta de conexión impedirá la evacuación de los fluidos permitiendo una acción del $SO_2$ más duradera y por tanto más intensa y también posible depósito de sulfatos (Haneef *et al.*, 1992). Podría pensarse en neoformación de minerales del grupo de los sulfatos, aunque no se tienen datos que puedan apoyar esta hipótesis.

El comportamiento de las muestras ante los ensayos de absorción de agua están de acuerdo con las

ideas expresadas por Alonso *et al.*, (1987) que considera distintas etapas en el proceso de absorción de agua por las rocas carbonatadas. La cantidad de agua absorbida y la velocidad con que se lleva a cabo en las muestras estudiadas depende de sus características petrográficas y más concretamente de su sistema poroso, sin que tenga gran influencia los grandes poros existentes en las distintas probetas experimentadas (Tada y Nakano, 1983). Si se comparan los valores de porosidad real 38,53 %, 7,87 % y 2,59 % de las tres series de muestra 9, 10 y 11 con la absorción total que admiten 16-26 %, 1,8-3,8 % y 0,5-1 % la correlación es manifiesta. De la misma manera existe proporcionalidad aunque inversa entre la absorción libre de agua de las muestras experimentadas y la densidad de las mismas. Serie 9 densidad 1,44 gr/cm$^3$, absorción 16-26 %. Serie 10 densidad 2,47 gr/cm$^3$, absorción 1,8-3,8 % y serie 11 densidad 2,612 gr/cm$^3$, absorción 0,5-1 %.

En los ensayos de desorción las curvas obtenidas no son tan regulares como en la absorción ya que se producen cantidad de fenómenos que modifican o perturban el desarrollo normal de la experiencia modificándolo y no siguiendo el proceso lógico según Vos (1976).

La capacidad de desorción es distinta en cada grupo de probetas experimentado y también guarda una relación muy directa con su porosidad: (ver tabla 6).

Como ya ha quedado descrito en el apartado de resultados, los ensayos de humedad-sequedad provocan un grado de alteración mínimo a los materiales empleados en la construcción de la catedral. La única nota discordante la ocasiona la probeta 11-19-1 de la serie 11 que presenta unas mayores oscilaciones en el peso debido a que retiene una cantidad de agua excesiva (presencia de arcillas expansivas). La mayoría de los autores están de acuerdo en atribuir peores comportamientos ante el hielo a los materiales con menor tamaño de poro, es decir en cierta forma con su permeabilidad (Walker *et al.*, 1969). En la tabla 7 se comparan los resultados de humedad-sequedad (H-S), heladicidad (H), tamaño medio de poro y porosidad real de las tres series de muestras.

Del cuadro anterior se puede deducir que el comportamiento ante el hielo es mejor en los materiales de la serie 10, siendo peor en los de la serie 11 y 9 por este orden. En cambio ante los fenómenos de humedad-sequedad no parecen tan clara estas diferencias, aunque exista una conexión con la porosidad real. Se establece la correlación de que en las probetas con menor porosidad real el % de pérdida de peso es mayor (serie 11).

Los resultados que se obtienen en el ensayo de cristalización de sales realizado quizá representen un resumen de todos los procesos de alterabilidad en medio acuoso ya que conjuntan el ataque con sales, la acción del hielo-deshielo, inmersión en agua a temperatura ambiente y cambio de temperatura porque las probetas permanecen durante un cierto tiempo en un horno a 60º C.

Normalmente la capacidad de absorción disminuye y se amplifica la acción del hielo (Esbert y Valderón, 1985). Se puede apuntar que las probetas que mejor resisten la alteración por cristalización de sales solubles son las de menor densidad (los travertinos) y las de mayor como es el caso de las muestras de la serie 11, siendo los materiales de densidad intermedia los que acusan mayor deterioro. Este comportamiento ya fue puesto de manifiesto por Pavia Santamaría (1994) al estudiar muestras similares empleadas en la construcción de algunos monumentos en la Rioja. Los materiales con densidades bajas normalmente tienen porosidad real alta, su porosidad muestra un alto grado de interconexión que facilita el drenaje de las

| | Porosidad real (%) | Capacidad Desorción media (%) |
|---|---|---|
| Serie-9 | 38,53 | 22,5 |
| Serie-10 | 7,87 | 2-2,5 |
| Serie-11 | 2,59 | 0,75 |

Tabla 6. Relación entre la porosidad y la capacidad de desorción media
*Table 6. Relation between porosity and average desorption capacity*

| Muestra | H-S (%) | H (%) | Diám. medio (µm) | Por. real (%) |
|---|---|---|---|---|
| Serie-9 | -0,057, -0,028 y -0,026 | 0,71, 0,93 y 0,47 | 9,04 | 38,53 |
| Serie-10 | 0,083, 0,01 y 0,01 | 0,15, 0,16 y 0,13 | 0,463 | 7,87 |
| Serie-11 | 0,132, -0,569 y 0,1297 | 0,93, 0,66 y 1,10 | 0,026 | 2,59 |

Tabla 7. Cuadro comparativo entre los resultados de humedad-sequedad, heladicidad, tamaño de poro y porosidad real de las tres series de muestras
*Table 7. Comparative table between the results obtained in dry-moisture, heladicity, pore size and bulk porosity for the 3 samples series*

soluciones salinas hacia el exterior impidiendo que las sales cristalicen en el interior. Además el gran tamaño de los poros permite que las sales que cristalizan en su interior tengan espacio suficiente como para no provocar tensiones añadidas que puedan ocasionar la rotura de dichos poros.

Se puede apreciar la gran influencia que tienen sus sistemas porosos en los materiales estudiados, de forma que condicionan todo su comportamiento ante los factores medioambientales y de deterioro.

La M-11 es una roca de superficie específica mediana y diámetro de poro medio con muy baja porosidad dominando los microporos y con porosidad atrapada alta y es la más densa. La M-10 es una roca más porosa y de diámetro de poro mayor que la anterior pero sigue siendo una roca de excesiva porosidad fina. La muestra M-9 es una roca porosa, con una macroporosidad alta, de densidad bajísima y de muy poca alterabilidad (tiempos de retención de agua en su interior mínimos).

En la muestra M-10 al hacer el estudio de porosimetría se observa una desconexión en torno a las 10-5-3 μm (punto crítico 0) entre la macro y la microporosidad (4-6-7 μm) y esto se refleja en los ensayos de alterabilidad, ya que esta muestra después de un espacio de tiempo medio se degradaba muy notablemente. En un principio se achacó al ion Mg, pero aparte de la presencia de Mg, existe una conectabilidad muy escasa o nula entre la macro y la microporosidad y eso hace que el agua que se encuentra en los poros con diámetro por debajo de las 6-7 μm, tenga muchos problemas para salir al exterior de la roca. Aunque el modelo de poro permita su paso va a existir un cuello de botella en ese rango de poro. Este efecto modifica la porosidad libre a la baja y provoca que esta roca funcione mal. En el travertino (M-9) también hay una desconexión pero es muy puntual y en tamaños finos, de manera que siempre está comunicada y en la M-11 hay una conexión alta entre la macro y la microporosidad.

## Conclusiones

Como conclusión más importante del presente trabajo, como ya se podía prever, se puede destacar la íntima y directa relación que existe entre la porosidad de los materiales y su comportamiento ante el deterioro. Igualmente resaltar que los procesos de alteración observados en este monumento son los previsibles en función de las características y composición definidas en este estudio. Estos hechos condicionan la utilización de dichos materiales para posteriores trabajos de restauración de manera que:

Los materiales de la serie 9 por sus características podrán ser utilizados en zonas de cubiertas y partes altas de edificaciones, pero no en terrazos ni como materiales de fábrica. Aunque al no evacuar el agua tan rápido como cabría esperar por su capacidad de absorción pueden colaborar en los problemas de humedad en cubiertas.

Los materiales de la serie 10 no son aconsejables para pulimento, zonas de suelos ni en fábrica, pudiéndose utilizar en molduras y bajorrelieves aunque si están a la intemperie se erosionarán rápidamente.

Los materiales de la serie 11 son unas rocas que pueden emplearse en usos variados aunque habrá que tener en cuenta los problemas de desplacación y arenización que se presentan por efecto del hielo debido a su importante contenido en fracción detrítica.

## Agradecimientos

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Dra. Josefina Samper Escalona por su ayuda en la Petrografía, a D. Lázaro Sánchez en la Porosimetría de Hg y a Dña. Irene Ranz Buquerin en la Fluorescencia de Rayos X. Igualmente al Dr. Rafael Fort y a un segundo revisor anónimo por la lectura del manuscrito, ya que sus acertados comentarios han permitido enriquecer este trabajo.

## Referencias

Alonso, F.J., Esbert, R.M. y Ordaz, J. 1987. Comportamiento hídrico de calizas y dolomías. *Boletín Geológico y Minero* 98 (9), 555-576.

Alonso, F.J., Ordaz, J. y Esbert, R.M. 1996. Deterioro selectivo de la piedra de construcción de la Catedral de Palma de Mallorca. *Geogaceta,* 20, (5) 1228-1231.

A.S.T.M. 1979. Standard test methods for soundness of aggregates by use of sodium sulphate or magnesium sulphate. 1977 *Annual Book of A.S.T.M..* Standards, part 14, norm C 88-76, pp. 48-53.

Castelló Montori, R. 1998. Composición de los morteros empleados en la construcción de la Catedral de Jaca. *Boletín Geológico y Minero.* 109 (3), 299-306.

Connor, M. et Girardet, F. 1992. Etude du mode de fixation du soufre sur une grès calcareux. *7 th. International Congress on deterioration and conservation of stone.* Lisbon V-I, pp. 407-417.

Durán Gudiol, A. y Buesa Conde, D. 1987. Guía monumental y artística de Serrablo. *Cuadernos Altoaragoneses de trabajo* nº 5 extra. Instituto de Estudios Altoaragoneses. Dip. Prov. de Huesca.

Elena Charola, A. y Weber, J. 1992. The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate. *7 th. International Cngress on Deterioration and Conservation of Stone.* Lisbon Vol.-II pp. 581-591.

Esbert, R.M. y Valderón, L. 1985. Alterabilidad de areniscas asturianas utilizadas en monumentos. *Boletín Geológico y Minero.* 96 (7), 659-666.

Fort González, R. y Rodríguez Blanco, J. 1996. Degradación de las rocas carbonáticas del Claustro de Santa María La Real de Nieva (Segovia). *Geogaceta,* 20, (5) 1232-1235.

Fort González, R., Mingarro Martín, F. y López Azcona, M.C. 1996. Petrología de los materiales de construcción del Palacio Real de Madrid. *Geogaceta,* 20, 1236-1239.

Furlan, V. y Girardet, F. 1993. Consideration sur les faceurs d´alteration de la pierre en relation avec la pollution atmospherique. *Proceeding of the International RILEM/UNESCO.* Congress "Conservation of Stones and Other Materials: Research-Industry-Media". Paris. pp. 27-35. V-I

Gómez-Moreno, M. 1934. *El arte románico español.* p.173 (Blass S.A.) Madrid.

Haneef, S. J., Johnson, J.B., Dickinson, C., Thompson, G.E. and Wood, G.C. 1992. Effect of dry deposition of $NO_x$ and $SO_2$ gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones. *Atm. Envir.,* 26 A, pp. 2963-2974.

Kalimeris, N. and Hall, C. 1983. Absorption and desorption of porous building materials. In "Materials Science and Restoration, F. H. Wittmann (De.) *Proc. Int. Coll., Edition Lack and Chemist*, pp. 57-66.

Marschner, H. 1978. Application of Salt Crystallization Test to impregnated Stones. In. Symp. *On Deter. And Protect. Of Stone Monuments,* UNESCO/Rilem, Paris, 1978, 3.4

Martinet G., Guedon J.-S. et Le Roux A. 1993. L´alteration d´un calcaire lutétien dans un milieu urbain. *Proceeding of the International RILEM/UNESCO* Congress "Consevation of stone and Other Materials". Edited by M.J. Thiel. RILEM. Published by E & FN Spon, 2-6 Boundary Row, London SEI 8HN. ISBN 0419 18840 1 (V-1) pp. 336-344.

Pavía Santamaría, S. 1994. Material de construcción antigua de Logroño y La Rioja Alta: Petrografía, propiedades físicas, geología y alteración. *Tesis Doctoral* Facultad de Geológicas de la Univ. de Zaragoza. (Ined.).

Rilem. 1980. Essais recommandés pour mesurer l´alteration des pierres et évaluer l´efficacité des méthodes de traitement. Materiaux et constructions, *Bull. Rilem*, 13 (75). Pp. 216-220.

Rodríguez-Navarro, C. y Sebastián, E. 1996. Técnicas de análisis del sistema poroso de materiales pétreos ornamentales: usos y limitaciones. *Ingeniería Civil/*96 pp. 130-142.

Tada, S. and Nakano, S. 1983. Microstructural approach to propertiers of moist cellular concrete. Autoclaved aerated concrete, moisture and properties. F.H. Wittmann (De.), *Elsevier Sci. Pub.*, pp. 71-88.

U.N.E. 1985. Catálogo de normas. Grupo 7: Ensayos de Materiales. Edic. *Instituto Español de Normalización.* (AENOR).

Vos, B.H. 1976. Waterabsorption and drying of materials. The Conservation of stone I, R. Rossi Manaressi (Ed.), *Proc. of Int. Symp., Bologna*, pp. 679-694.

Wardlaw, N.C. and Mckellar, M. 1981. Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Technology*, 29, pp.127-143.

Walter, R.D., Pence, H.J., Hazlett, W.H. and Ong, W.J. 1969. One-cycle slow-freeze test for evaluation aggregate performance in frozen concrete. *N. C. Highway Research Program Report*, 65, pp. 21.

Recibido: Mayo 2001
Aceptado: Mayo 2002