

| | | | | | |
|---|------|-------|---------------|------|----------------|
| MUNIBE (Ciencias Naturales - Natur Zientziak) | Nº48 | 87-94 | SAN SEBASTIAN | 1996 | ISSN 0214-7688 |
|---|------|-------|---------------|------|----------------|

La influencia de los procesos ambientales en la formación de costras en la piedra arenisca de monumentos y edificios del área de San Sebastián

The influence of environmental processes on crusts formation in sandstone of monuments and buildings in the area of San Sebastián

PALABRAS CLAVE: Arenisca, costras, deterioro, sulfato de calcio, monumentos.

KEY WORDS: Sandstone, crusts, weathering, calcium sulphate, monuments.

GAKO-HITZAK: Harearria, zarakarrak, narriadura, kaltzio-sulfatoa, monumentuak.

J.M. VALERO*
C. del RIO*
S. CABALLERO*
J.I. ALAVA*

RESUMEN

En el presente artículo se han estudiado el origen de las costras formadas en la piedra arenisca de edificios del área de San Sebastián. Este tipo de costra, común en la mayor parte de las piedras naturales de construcción suele deberse a la conversión del carbonato de calcio presente en las mismas en sulfato de calcio. Sin embargo, la ausencia de carbonato cálcico, y de otras sales de calcio, en la piedra arenisca de San Sebastián pone en evidencia la imposibilidad de este tipo de proceso, por lo que debe ser otro el mecanismo de formación de estas costras. La analítica realizada para conocer las causas de dicho deterioro demuestra que el agente mediador en la formación y caída de la costra es también el sulfato de calcio. Se hipotetiza aquí sobre los mecanismos en los que se ha podido originar dicho sulfato de calcio, siendo la lluvia ácida, la contaminación ambiental y la actividad bacteriana los principales agentes causantes.

SUMMARY

In this paper we have studied the origin of crusts in sandstone of buildings in the area of San Sebastian. This kind of crust, very common in most of the natural stones used in construction, is due to the transformation of calcium carbonate into calcium sulphate. Nevertheless, the absence of calcium carbonate or other calcium salts in the sandstone of San Sebastian, shows the impossibility of this sort of process, so another mechanism of crust formation has to be considered. The analysis performed to find out the origin of the deterioration shows that the mediating agent in the formation and drop of crusts is also calcium sulphate. We hypothesize about the mechanisms of the origin of calcium sulphate, being acid rain, atmospheric pollution and bacterial activity the main causes.

LABURPENA

Artikulu honetan, Donostiako zenbait harearizko eraikuntzetan osatu diren "kostren" jatorria aztertu da. Eraikintzan erabiltzen diren harrietan ohizkoak diren "kostra" horiek beraien osagaia den karbonato kaltzikoa sulfato kaltzikoan bihurtzean eraten dira. Donostiako harearriak, ordea, ez du ez karbonato kaltzikorik ez eta beste kaltzizko gatzik ere, beraz, "kostra" horien jatorria beste bat izanen da. Hondamenaren arrazoia ezagutzeko burututako analisiek, "kostra" horien osaketa eta erorketaren bitartekaria sulfato kaltzikoa dela ere baieztatzen dute. Lan honetan, sulfato kaltziko horren eraketa mekanismoari buruz jarduten da, euri azidoa, ingurugiro-kutsadura eta bakterioen aktivitatea lehen eragileak direla jakinik.

1. INTRODUCCIÓN

La formación de costras en materiales pétreos es un fenómeno ampliamente extendido, tanto desde el punto de vista geográfico como de origen de la piedra. (WINKLER 1966; HENLEY 1967; SPEDDING 1969). Las costras son capas de origen diverso que se sitúan sobre la piedra de ciertas zo-

nas de los edificios. Generalmente tienen poca consistencia y se desprenden con facilidad, dejando a la vista la piedra sobre la que se sustentan. Pueden tener tonalidad muy diversa (blancas, grisáceas, negras) y composición muy variada dependiendo de las causas de su origen.

En los últimos años muchos han sido los estudios realizados para conocer el origen y las causas de formación de dichas costras. (CAMUFFO 1995) Dos parecen ser los agentes principalmente causantes de dicho tipo de deterioro, la contamina-

* Fundación INASMET. Departamento de Adecuación Ambiental. Camino Portuete 12.20009 San Sebastián.

ción atmosférica (SABBIONI & ZAPPIA 1992) y los agentes biológicos (SAND & BOCK 1991). Ambos ataques, que en la mayoría de los casos actúan sinérgicamente, están íntimamente relacionados, debido a la capacidad de las poblaciones microbianas para adaptarse a las condiciones cambiantes del medio.

De este modo se han establecido los posibles mecanismos de actuación de estos factores en la formación de las costras. Sin embargo, dichos mecanismos se han estudiado para un tipo de piedra diferente a la piedra arenisca en la que están contruidos la mayor parte de los edificios monumentales del área de San Sebastián (CAMUFFO, DEL MONTE & SABBIONI 1983; SABBIONI & ZAPPIA 1992).

El proceso de formación de la costra hasta ahora descrito quedaría explicado por el ataque del ácido sulfúrico producido bien por la contaminación atmosférica o bien de origen biológico sobre el carbonato cálcico (en piedra caliza o arenisca con abundancia de carbonato cálcico) o los óxidos de calcio (cemento). Dicho ataque produciría como resultado la formación de sulfato de calcio. Estos procesos están vinculados estrechamente con el ciclo del azufre en la piedra, siendo dos los procesos que intervienen, la transformación ambiental

del dióxido de azufre producido por la contaminación y el ciclo del azufre en los sistemas biológicos. En la comarca en la que se sitúa San Sebastian (Donostialdea) son 5000 Toneladas anuales de SO₂ las que son generadas por las actividades industriales y el tráfico, siendo la concentración medio de SO₂ en la atmósfera de 17 :g/m³ (BAÑARES & PÉREZ 1995). Ambos fenómenos están directamente relacionados, pudiendo considerarse ambos dentro de un ciclo conjunto del azufre en la piedra. Estos procesos pueden observarse en las figuras 1 y 2.

Como resultado de estos ciclos, el sulfato de calcio formado precipita en forma hidratada como

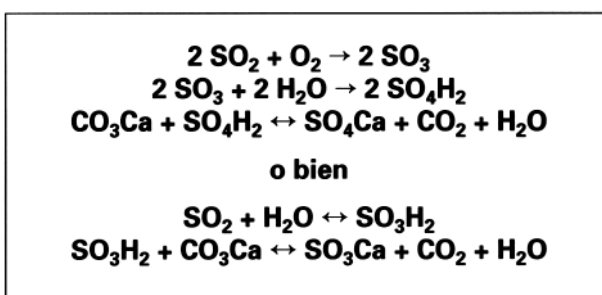
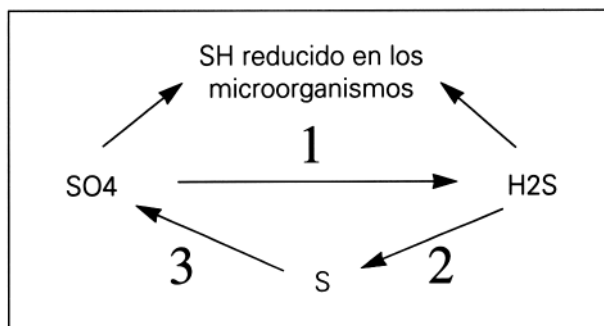


Figura 1. Reacciones químicas ambientales de formación de sulfato de calcio. El azufre proviene de la contaminación atmosférica.



| Grupo | Grupos tróficos implicados | Reacciones |
|-------|---|---|
| 1 | Bacterias sulfatoreductoras (Desulfobrio) | $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | Oxidadores fotótrofos del azufre (Chromatium y Chlorobium) | $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ |
| 2 | Oxidadores no fotótrofos del azufre (Beggiatoa, Thiothrix y Thiobacillus) | $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{S} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | Oxidadores fotótrofos del azufre (Chromatium y Chlorobium) | $\text{CO}_2 + 2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 3 | Oxidadores no fotótrofos del azufre (Beggiatoa, Thiothrix y Thiobacillus) | $2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{CH}_2\text{O}$ |

Figura 2. Ciclo biológico de formación de sulfato de calcio. El azufre surge como resultado del metabolismo microbiano (modificado según BROCK 1970 y KLEIN 1962).

yeso, aumentando su volumen entorno a un 30%. Es este aumento de volumen lo que ejerce presión en el interior de la piedra disgregándola. Este fenómeno se produce de modo cíclico, ya que la caída de la costra deja al descubierto una nueva superficie de piedra, que presenta una mayor inconsistencia y es más rápidamente deteriorada.

Sin embargo, la piedra arenisca de San Sebastian presenta una total ausencia de carbonatos, ya que se halla compuesta en su mayoría por sílice. La presencia de calcio en esta piedra arenisca es muy baja, lo que en principio podría limitar este tipo de ataque.

Para conocer si es este el proceso que se da, o por el contrario hay algún proceso diferente en la formación de costras en el tipo de piedras de construcción en San Sebastian (y por extensión en todo Gipuzkoa) se ha desarrollado la presente investigación en la que se ha estudiado las costras presentes en edificios de especial relevancia histórica para obtener conclusiones sobre los procesos implicados en su formación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras de piedra

Las muestras de piedra arenisca fueron tomadas del edificio del Ayuntamiento de San Sebastian antes de su restauración. Se tomaron muestras de dos lugares diferentes, en los que se observaban dos costras de aspecto distinto. La primera muestra fue tomada de la fachada del edificio que queda expuesta al mar (Fachada del Náutico), y se trataba de una costra de aspecto grisáceo. La segunda muestra fue tomada de la fachada de la Calle Ijentea de una zona de costra de aspecto negruzco en la parte interna de un ventanal. Finalmente se tomó una muestra en profundidad de la piedra, para conocer su estado sin deteriorar.

Las muestras de costras fueron retiradas mediante una espátula (aproximadamente 5-10 gramos de costra). Para su análisis fueron reducidas a un polvo fino en un mortero de ágata.

Análisis elemental

Para la muestra de arenisca sana se ha realizado una disgregación ácida a sequedad en reactor de teflón. Posteriormente el residuo generado se redisuelve con ácido clorhídrico. Para las muestras de costras se realiza una fusión alcalina y disgregación ácida de la muestra fundida. En las solucio-

nes obtenidas se han determinado los diferentes compuestos mediante la técnica instrumental de Espectrofotometría de Emisión con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-AES).

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó utilizando un Difractómetro de rayos X Siemens, en el que se realizó búsqueda de compuestos inorgánicos.

Materia orgánica

La materia orgánica fue determinada mediante la estimación de la diferencia del residuo seco a 105°C y a 550°C. Para ello, una muestra de la piedra fue secada hasta peso constante a 105°C y posteriormente calcinada a 550°C hasta peso constante. La diferencia nos da el residuo seco, que en materiales pétreos se puede asimilar en su mayor parte a la materia orgánica presente en la muestra.

3. RESULTADOS

Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras de arenisca muestra la composición de la piedra sana en comparación con las muestras deterioradas. La composición de la piedra sana puede observarse en la tabla 1, mientras que una comparación de los elementos que presentan diferencias entre las muestras deterioradas y la sana se puede ver en la figura 3.

| Parámetro | Concentración(%) |
|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 94.0 |
| Al ₂ O ₃ | 3.09 |
| CaO | 0.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.93 |
| MgO | 0.26 |
| MnO | 0.01 |
| TiO ₂ | 0.15 |
| K ₂ O | 1.14 |
| Na ₂ O | 0.31 |
| SO ₃ | - |
| Materia orgánica | - |

Tabla 1. Análisis elementales de las muestras de piedra arenisca. Se observa que la piedra sana está compuesta prácticamente en su totalidad por SiO₂, mientras que la presencia de calcio es mínima.

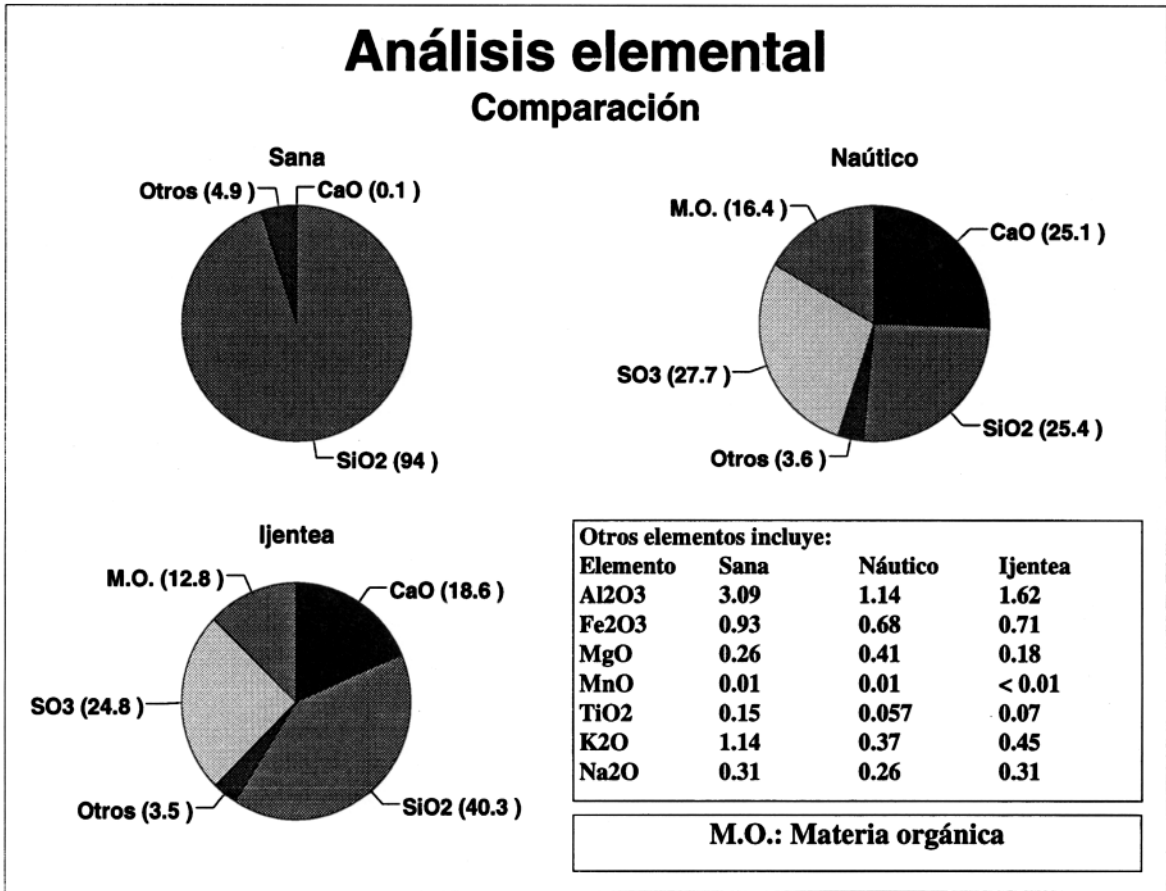


Figura 3. Comparación de la concentración de los elementos que presentan diferencias significativas entre la piedra sana y las costras.

Difracción de rayos X

Las difracciones de rayos X de las muestras analizadas reflejan la presencia de las sales mayoritarias. Las figuras 4, 5 y 6 muestran los difractogramas de las tres muestras.

Como se puede observar de los resultados obtenidos en el análisis elemental y la difracción de rayos X, las costras presentes en los edificios de arenisca de la zona de San Sebastian son debidas a la formación de yeso en la superficie de la

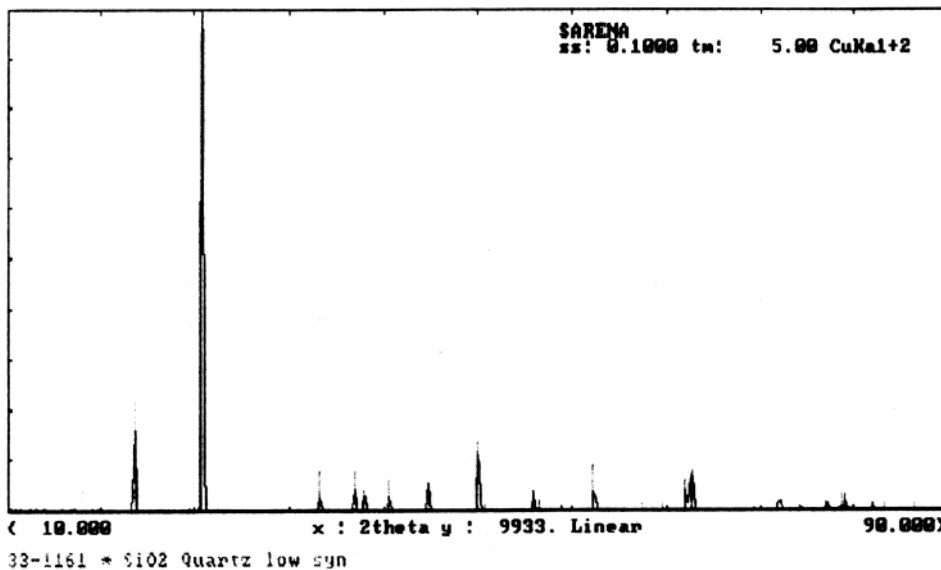


Figura 4. Difractograma de la muestra de piedra arenisca sana. Se observa únicamente la presencia de sílice (SiO₂).

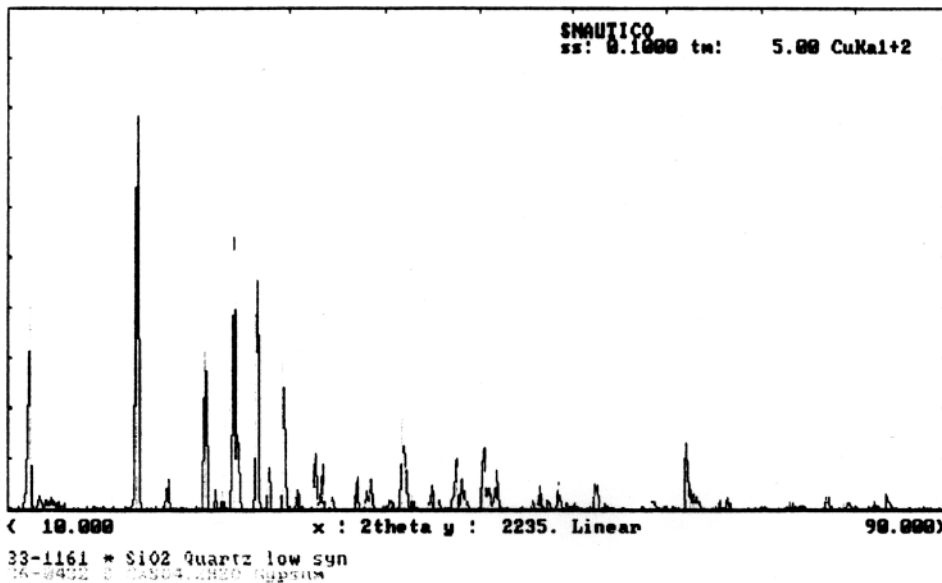


Figura 5. Diffractograma de la muestra de piedra arenisca deteriorada de la fachada del Náutico. Se observa la presencia de sílice (SiO_2) y yeso ($\text{SO}_3\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

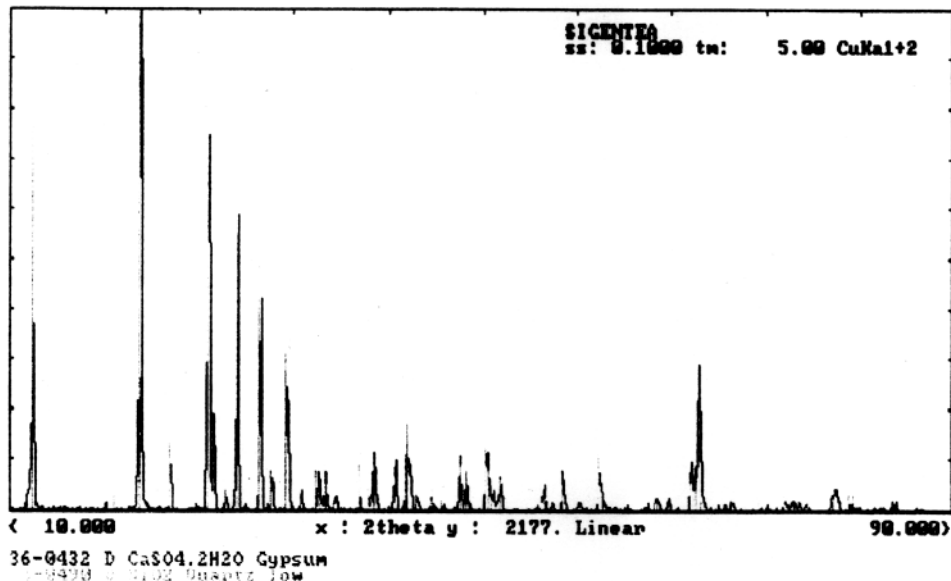


Figura 6. Diffractograma de la muestra de piedra arenisca deteriorada de la fachada de Ijentea. Se observa la presencia de sílice (SiO_2) y yeso ($\text{SO}_3\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

piedra. Las concentraciones de sulfato de calcio encontradas (24.8 y 27.7% respectivamente) son suficientemente altas como para explicar la formación de las costras, máxime teniendo en cuenta que no se observa la presencia de otras sales en elevadas concentraciones.

4. CONCLUSIONES

Parece ser que el proceso de deterioro tiene un agente causante similar al encontrado en otros tipos de piedra natural, en los que el sulfato de calcio parece ser (sin obviar otros agentes deteriorantes) el causante de la formación y caída de las costras.

Sin embargo, esta explicación choca con el hecho de la baja concentración de calcio presente en este tipo de piedra (aproximadamente un 0.1%) que aumenta a un 18.6 o 25.1 % en las piedras deterioradas. Por lo tanto, el modelo habitualmente propuesto, en el cual el carbonato presente en la piedra era sustituido por los sulfatos, de origen ambiental o biológico no es posible en esta situación, debido a la ausencia de estos carbonatos.

Ante el hecho de no ser la piedra la fuente de generación del calcio para la formación de las costras calcificadas, es necesario buscar cual es el origen más plausible de dicho calcio y cual es el proceso que llevaría a este calcio a entrar en el ciclo de formación de las costras.

Una de las causas principales de aporte de nutrientes a materiales pétreos es la presencia en la atmósfera de productos de origen natural o antropogénico. Un estudio sobre las lluvias ácidas en nuestro territorio (CASADO 1992), demuestra una serie de aspectos que pueden ser muy interesantes para el fenómeno que estamos discutiendo. Dicho estudio demuestra que el depósito húmedo en el entorno de San Sebastian es más elevado que en otras zonas de la Comunidad Autónoma del País Vasco, encontrando niveles de Calcio de 2 a 4 veces superiores. Esto supone una cantidad que ronda anualmente los 25 Kg por hectárea. Hay que tener en cuenta que este mismo proceso proporciona 61.9 Kg por hectárea y año de sulfatos. En cuanto al calcio concierne, su presencia es de origen terrígeno fundamentalmente.

Por otro lado, las masas nubosas en la zona de San Sebastian vienen determinadas principalmente por dos tipos de trayectorias, las trayectorias locales y las trayectorias ibéricas. Las trayectorias ibéricas se caracterizan además por unos elevados

niveles de carbonato cálcico provenientes del suelo calizo peninsular.

A estos datos hay que sumar otro fenómeno atmosférico de gran importancia, que es el lavado atmosférico. Este hecho determina una disolución diferencial de las especies químicas con el tiempo de precipitación. Es el calcio la especie química que más rápidamente es lavada durante la precipitación, pudiendo alcanzar niveles superiores a los 200 ueq/l. Teniendo en cuenta la elevada porosidad de la piedra arenisca, son las primeras fracciones de precipitación las que más fácilmente penetran en la piedra proporcionando el calcio necesario para la formación de las costras.

Son varios los autores que han planteado la importancia del agua como factor esencial en la formación de la costra sulfatada, y más aún, de la relación de esta con el agua de lluvia más que con la producida por la niebla o la condensación (CAMUFFO 1995).

SABBIONI & ZAPPIA (1992) indican que la rugosidad de la superficie favorece la deposición de par-

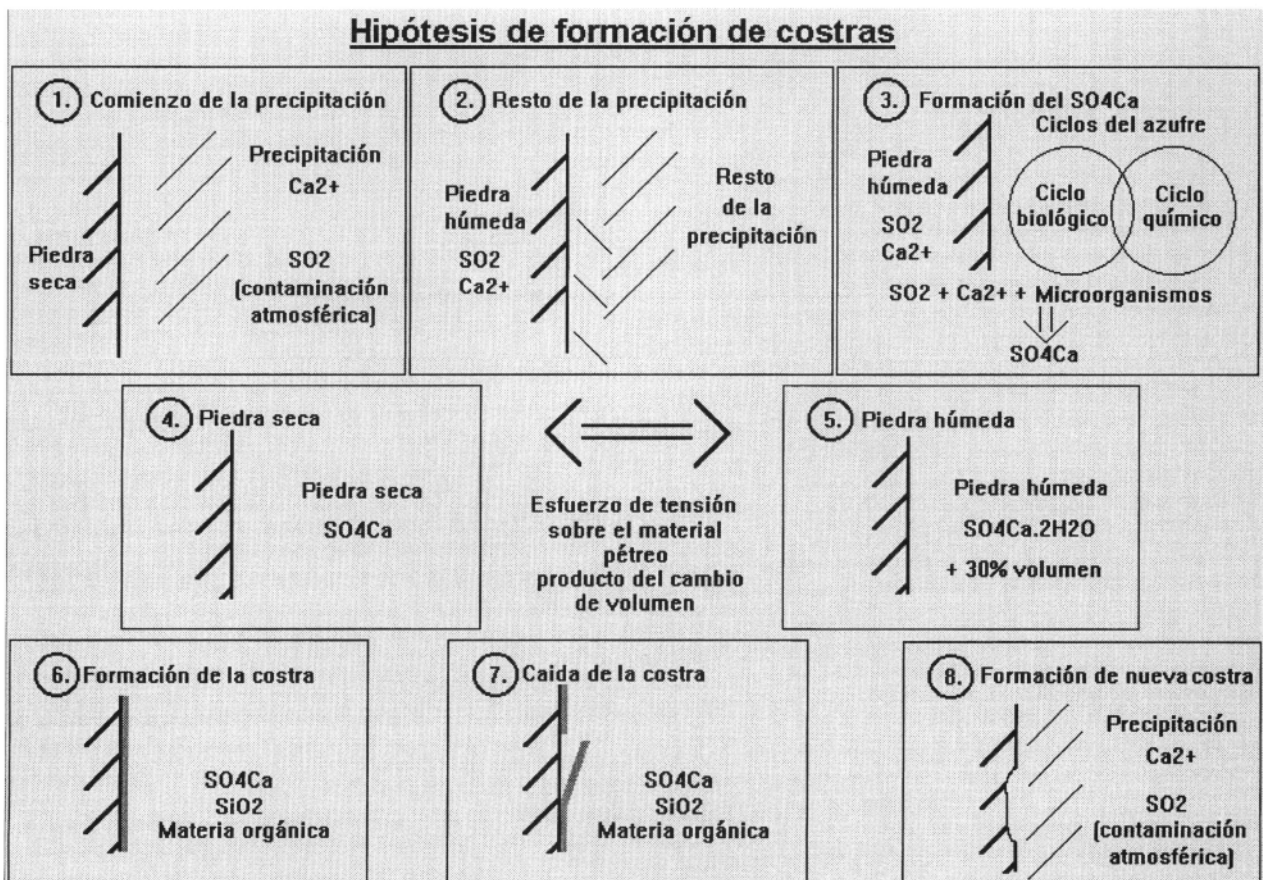


Figura 7. Proceso de formación de las costras de sulfato cálcico en la piedra arenisca de San Sebastian y su entorno.

tículas debido a mecanismos de turbulencia, y que la acción del agua de lluvia lixiviando la superficie tiene poco efecto para remover las partículas en los poros. Los mecanismos de deposición son más eficaces y los de eliminación menos. Teniendo en cuenta la elevada rugosidad de la arenisca de San Sebastian, este hecho cobra mayor importancia.

Todos estos datos nos permiten plantear cual puede ser el mecanismo que opera en la matriz pétreo hasta la constitución del sulfato de calcio. El agua atrapada por la piedra en los primeros momentos de la precipitación, con elevados niveles de calcio penetra en la piedra seca hasta una cierta profundidad. Este calcio puede ser a portado ya en forma de sulfato de sodio. CAMUFFO, DEL MONTE & SABBIONI (1983) indican que una fracción del yeso encontrada en piedra caliza es originada en la piedra, un hecho parecido se ha observado en la superficie de metales expuesta al medio ambiente. WITTENBURG & DANNERCKER (1992) cuantifican esta deposición de sulfato de calcio atmosférico entre el 1 y el 30% en rocas con elevada concentración de carbonatos. El calcio allí presente, que no esta en forma de sulfatos, puede reaccionar con el ácido sulfúrico producido bien por reacciones químicas, bien por el metabolismo microbiano. Se produce así la formación de sulfato de calcio. Los sucesivos ciclos de humedad-deseccación y frío-calor producen una variación en el volumen del sulfato de sodio que se hidrata y deshidrata, produciendo un estrés físico sobre la piedra arenisca. Cuando la piedra se desintegra por acción del sulfato sódico, la piedra que queda por debajo de la costra es susceptible de comenzar un nuevo ciclo. Este proceso queda representado en la figura 7.

En lo referente a la formación de ácido sulfúrico, no cabe desdeñar los dos procesos presentes, el atmosférico y el biológico, aunque la presencia de una elevada proporción de materia orgánica parece probar que este segundo mecanismo puede alcanzar cierta importancia.

Además, observaciones visuales realizadas sobre este tipo de costras han mostrado que en la costra y debajo de la misma existe una amplia colonización tanto algal como líquénica. Por otro lado, los recuentos obtenidos por otros autores (TAYLER & MAY 1991) y por nosotros mismos en distintas costras demuestran que la concentración de microorganismos en estas zonas es muy elevada.

AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos a la empresa de restauración TEC-PROPASA EUSKADI S.A. (TEUSA) su amabilidad al permitirnos utilizar parte del estudio de restauración del edificio del Ayuntamiento de Donostia-San Sebastián en la redacción del presente artículo.

BIBLIOGRAFÍA

- BAÑARES, I. & PEREZ, C.
1995 Red de control de la calidad del aire de Donostia-San Sebastian. *Retema. Sept-Oct* 49-55
- BROCK, D.B.
1970 *Biology of microorganisms. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J.*
- CAMUFFO, D.; DEL MONTE, M & SABBIONI, C.
1983 Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air Soil Pollution* 19 351-359.
- CAMUFFO, D.
1995 Physical weathering of Stones. *The science of the Total Environment.* 167 1-14.
- CASADO, H.
1992 Estudio sobre llluvias ácidas. *Departamento de Economía, Planificación y Medio Ambiente. Eusko Jauraritza-Gobierno Vasco.*
- HENLEY, K.J.
1967 *Proc Clean Air Conf. Blackpool* 69
- KLEIN, L.
1962 *River Pollution, Two: Causes and Effects. Butterworths. London.*
- SABBIONI, C & ZAPPIA, G.
1992 Decay of sandstone in urban areas correlated with atmospheric aerosol. *Water, Air and Soil Pollution* 63 305-316.
- SAND, W & BOCK, E.
Biodeterioration of Mineral Materials by Microorganisms - Biogenic Sulfuric and Nitric Acid Corrosion of Concrete and Natural Stone. *Geomicrobiology Journal* vol 9 129-138.
- SPEDDING, D.J.
1969 *Atmospheric Environment* 3 683.

TAYLER, S & MAY, E.

1991 The seasonality of heterotrophic bacteria on sandstones of ancient monuments. *International Biodeterioration* 28 49-64

WITTENBURG, C & DANNECKER, W.

1992 Dry deposition and deposition velocity of airborne acidic species upon different sandstones. *J. Aerosol. Sci.* Vol 23 (1) S869-S872.

WINKLER, E.M.

1966 *Engin. Geology* 1 381.