

Desenvolupament i evolució de pàtines sobre monuments de pedra a la conca mediterrània.

En aquest article es comparen les pàtines localitzades sobre superfícies arquitectòniques i les desenvolupades en pedreres i cingleres de la conca mediterrània. Es discuteix el seu origen i s'aporten dades de la composició i estructura d'unes i altres. Els autors conclouen que bona part de les pàtines actualment visibles sobre monuments tenen un origen biogènic i són el producte d'una biomineralització associada a la presència de bacteris.

Màrius Vendrell-Saz; Grup PATRIMONI-UB, Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona.

LES ROQUES EN CONDICIONS SUBAÈRIES: EROSIÓ FÍSICOQUÍMICA

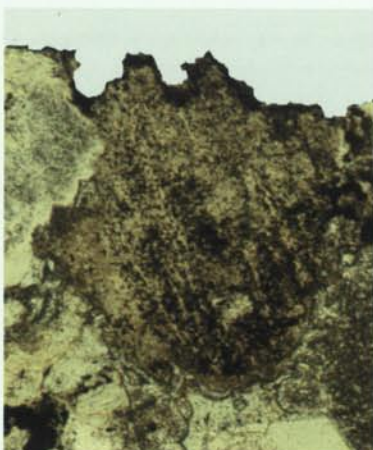
Les roques es poden considerar com un conjunt de minerals amb diferent disposició, amb més o menys espais entre ells (porositat), amb lligams diversos, etc. Aquestes, en condicions subaèries poden patir diferents processos que les fan canviar. Aquest conjunt de fenòmens i condicionants formen part de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

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

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

Per contra, el ventall d'efectes de naturalesa química que intervenen en l'erosió és més ampli, implicant fenòmens de dissolució (restringit als minerals que contenen enllaços polars: halurs, sulfats, carbonats...) i sobre tot, fenòmens d'hidròlisi. En aquests darrers, la polaritat de la molècula d'aigua hi juga un paper important, la seva presència sobre les superfícies dels minerals (especialment els silicats) altera l'equilibri de càrregues dels políedres de coordinació més propers a la superfície, lixivia alguns dels cations associats a l'estructura dels minerals afectats, i la transforma en nous minerals, normalment fil·losilicats del grup de les argiles (Loughnan, 1969).

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



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



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



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

De manera indicativa, posem per exemple la hidròlisi dels feldspats potàssics d'un gres silícic (la denominada pedra de Montjuïc), col·locada en posició vertical, durant els darrers cinc-cents anys ha estat inferior a 400µm, en relació amb els grans de quars (SiO₂) suposadament no afectats per la hidròlisi (figura 1). Per contra, la mateixa roca, però en condicions d'acumulació d'aigua, per un mal funcionament d'una canal, ha estat afectada pel mateix procés fins a una profunditat superior als 3 mm en un període de temps similar.

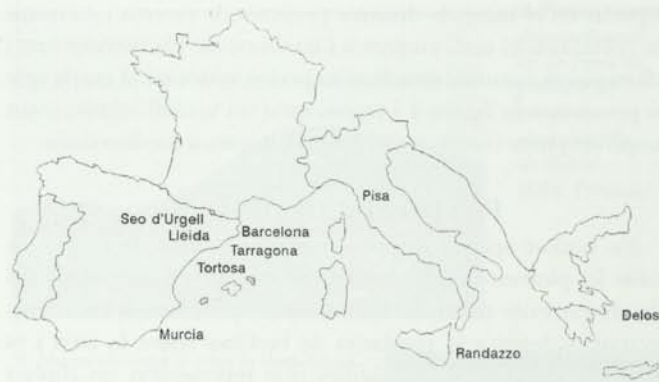
LES PÀTINES A LA CONCA MEDITERRÀNIA: ASPECTES MACROSCÒPICS

Les roques exposades a l'aire lliure adquireixen, amb el temps, una patina que modifica, amb grau variable, el seu color original. Aquest procés de patinat té lloc tant en afloraments naturals de roca, com en les superfícies arquitectòniques. Tan és així, que l'aspecte més familiar dels monuments antics és amb certa patina, donant-li un valor afegit "d'antiguitat" al monument a la vegada que li canvia el color.

Arribats a aquest punt caldria assajar de definir el concepte de patina, de vegades no prou aclarit o interpretat de manera diversa. Segons Urzì et al. (1992), les pàtines són el conjunt de canvis naturals que es produeixen en la superfície d'un objecte d'art; ara bé, aquest terme va ser usat per primer cop, segons Vasari, per Leonardo da Vinci. A efectes d'aquest article, considerarem les pàtines en un sentit ampli, és a dir, qualsevol alteració cromàtica de la superfície d'una roca, donant lloc a un dipòsit neofomat de composició diferent o no de la roca del substrat.

Superfícies arquitectòniques

Limitant-nos a les superfícies dels monuments i pel que fa al seu color, es poden reconèixer dos tipus de pàtines. Unes de color ataronjat que recobreixen la majoria de les superfícies verticals, i unes fosques, gairebé negres, que es troben en zones relativament protegides de l'escolament o formant regalims seguint les línies per on circula selectivament l'aigua (figura 2). Aquest patró de distribució i cromaticitat de les pàtines sobre els monuments i també en els afloraments rocosos es repeteix al llarg de tota la conca mediterrània amb una gran constància.



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

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

Hom creuria que la microestructura i composició química de les pàtines hauria d'aportar llum al tema, tot i que els mateixos fets i evidències experimentals són interpretats per un i altre col·lectiu de científics de manera diversa. La presència d'oxalats, per citar un exemple, pot ser interpretada com una biomineralització o productes de degradació de les proteïnes utilitzades com aglutinant de les antigues pintures.

Afloraments naturals

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

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

aspecte, en el marc de diversos projectes de recerca i convenis de col·laboració amb empreses i institucions. Els monuments i afloraments naturals estudiats es poden veure en el mapa que es presenta a la figura 4 i representen un ventall relativament ampli de punts distribuïts al llarg de la conca mediterrània.

PÀTINES ACOLORIDES

En aquest apartat es presenten els resultats de la recerca sobre les pàtines de color que es troben sobre els monuments i els afloraments naturals. S'exclouen expressament els canvis cromàtics degut a la presència de biofilms sobre la roca i es limita la discussió a les pàtines que representen un dipòsit (nous minerals) sobre els substrats de roca.

Color

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

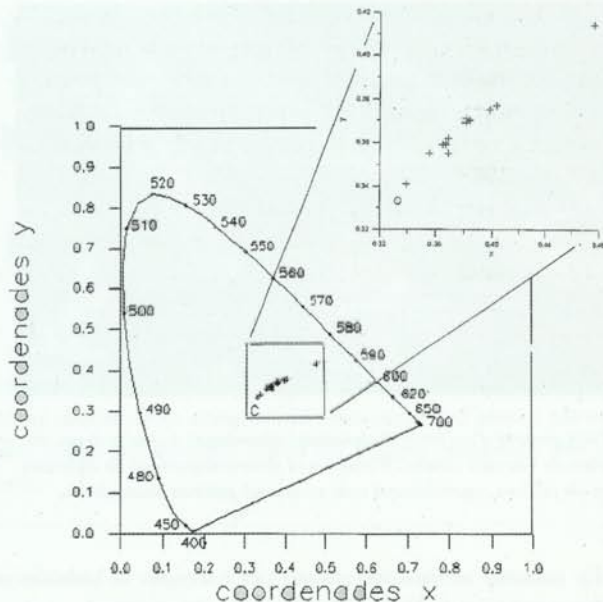
S'han efectuat mesures de reflectància difosa en un elevat nombre de mostres de pàtines de color taronja, i a partir d'aquestes dades s'han calculat les coordenades cromàtiques CIE1931, i els atributs de color per l'il·luminant standard C. La figura 5 mostra la representació sobre un diagrama cromàtic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

Textura

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

Les imatges de la figura 6 corresponen a mostres de diferents monuments. En molts casos sembla que hi ha un patró de distribució dels nivells relativament uniforme. De manera seqüencial, podríem descriure un nivell micrític (calcita de gra molt fi) de color taronja (en secció transversal) directament en contacte amb la roca; sobre la qual hi ha un nivell microsparític (de mida de cristall superior a les 10 μm), de color més clar, que en alguns casos té estructura microestromatolítica (veure figura 6 a), amb presència de conjunts de cristalls de calcita (CaCO_3) disposats radialment (veure figura 6 b) i en alguns casos, dues i fins i tot tres, generacions de cristalls. L'anàlisi d'aquest tipus de microestructura fa pensar en una bioconstrucció; en alguns casos s'ha pogut detectar la presència d'algues associades al nucli d'aquestes.

Hem pogut constatar, al llarg d'aquest estudis, que aquesta seqüència és independent del substrat on es desenvolupi, tan sigui carbonàtic, com silícic, vidre o morter, per posar alguns exemples.



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



6 a. Seqüència estromatolítica d'una pàtina desenvolupada a la Torre de Pisa (Itàlia).

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



7. Seqüència estromatolítica desenvolupada en la façana de Santa Maria de Montblanc.



En les mostres procedents de zones protegides de l'escolament s'ha determinat, en totes elles, la presència d'una capa de cristalls de guix formant el nivell més extern. El seu color és negre, aquest ha estat típicament atribuït a la presència de cendres volants procedents dels motors d'explosió (Camuffo, 1984, 1986; Fassina, 1988; Lefèvre et al., 1989), atès que el seu desenvolupament en medis urbans és força espectacular. Tanmateix, també se'n troben desenvolupades en medis rurals sense contaminació atmosfèrica, presentant fins i tot estructures estromatolítiques, ara per ara el seu origen no té una explicació clara (figura 7). Pel que fa al seu color, es discutirà més endavant.

La figura 8 mostra diverses làmines primes de mostres procedents de pedreres i cingleres en les que es poden reconèixer pàtines amb estructures multilaminars, iguals que les desenvolupades en la superfície dels monuments.

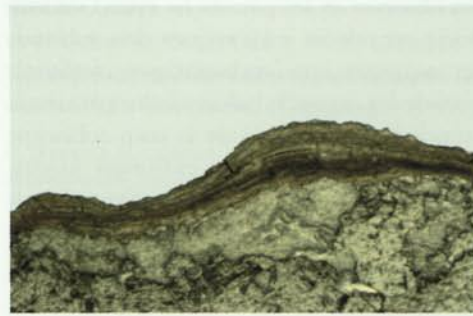
Composició

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

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

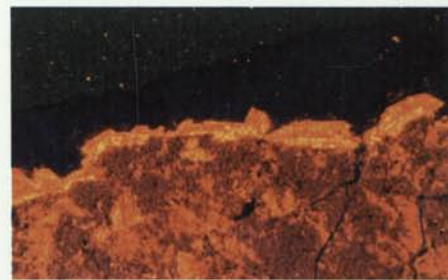
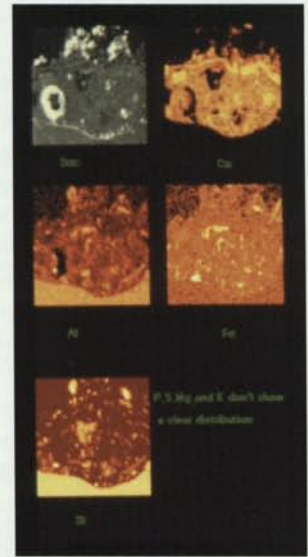
Tal i com ja s'ha esmentat, hem determinat que la composició d'aquestes pàtines és independent de la naturalesa del substrat sobre el que es desenvolupin, incloent els que són exclusivament silicatats per exemple (granit, en el cas de la catedral de la Seu d'Urgell, o el gres silícic -pedra de Montjuïc-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

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

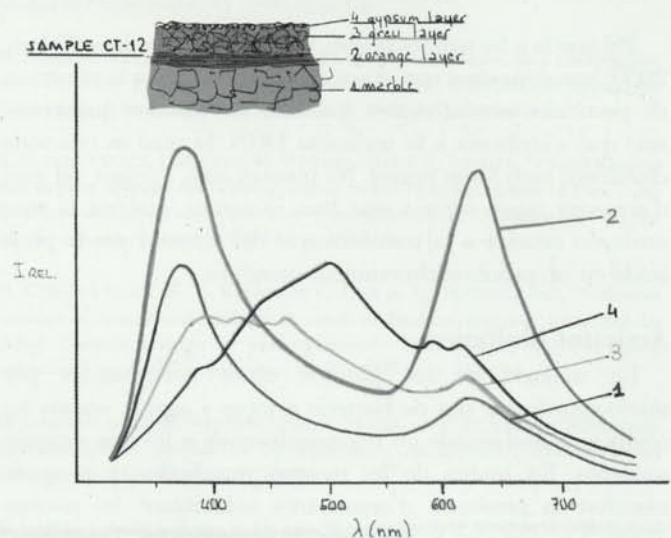


8. Pàtina taronja desenvolupada en un front de pedrera de marbre abandonada de Belevi (Efes, Turquia).

9. Mapes de raigs X amb la distribució de diferents elements majoritaris en una pàtina de la catedral de la Seu d'Urgell.



10. Fotografia d'una secció d'un marbre corresponent a la pedrera de Carrara amb pàtina desenvolupada, on s'aprecia la catodoluminescència de la pàtina carbonàtica.



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

Un altre fenomen observat en les pàtines ha estat l'emissió de catodoluminiscència en relació a les roques dels substrat, especialment quan aquestes són carbonàtiques (calcita). L'emissió luminescent de les capes de calcita de les pàtines és de color rosa, diferenciada de l'emissió de la roca subjacent (figura 10). L'anàlisi espectral d'aquestes emissions mostra una corba amb dos màxims centrats a 380nm i 630nm (figura 11). D'aquests, el darrer està clarament atribuït a la presència de Mn^{2+} en les posicions de Ca^{2+} a l'estructura de la calcita, la qual cosa suggereix que les condicions de formació de la calcita de la pàtina han estat diferents de la calcita del substrat (Blázquez et al., 1997; Garcia-Vallès et al., 1998).

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

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

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

Pel que fa a les pàtines negres, recents investigacions (Valero, 2000) han demostrat que el seu color no és degut a la presència de partícules atmosfèriques (presentes en ínfimes quantitats) sinó que s'atribueix a la melanina DHN, la qual es relaciona clarament amb fongs negres. No obstant això, l'origen del guix d'aquestes capes segueix sent una incògnita, malgrat la seva atribució clàssica a la transformació del substrat per la pluja àcida en un procés exclusivament inorgànic.

Activitat biològica

La majoria de les pàtines estan colonitzades per microorganismes, des de bacteris a fongs i algues, segons les condicions ambientals i/o microambientals a les que estiguin sotmeses. En moltes de les mostres estudiades es posa de manifest la presència d'organismes colonitzant les pàtines (figura 13), així com la presència de carotenoides. Tanmateix, això no és una evidència que hi hagi una relació causa-efecte entre uns i altres. Probablement, el que s'observa és una colonització posterior a la formació de la pàtina.

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

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

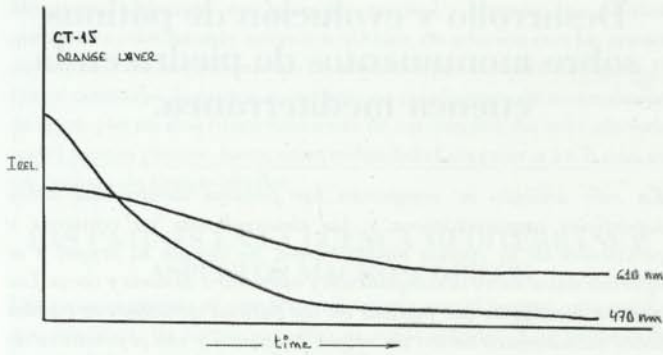
DISCUSSIÓ

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

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

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

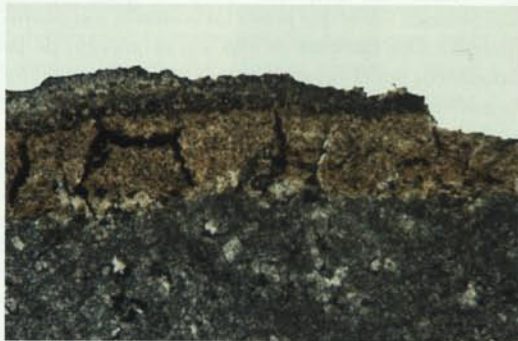
Per tant, els autors d'aquest treball s'inclinen a pensar que una bona part de les pàtines actualment visibles sobre monuments en els quals no s'han efectuat intervencions de neteja, tenen un origen biogènic i són el producte d'una biomineralització associada a la presència de bacteris (entre d'altres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



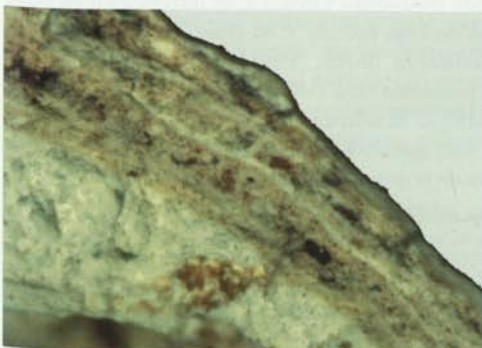
12. Variació d'intensitat dels dos pics de l'emissió de la figura anterior en funció del temps.



13 a. Imatge on s'aprecia l'activitat actual sobre la patina. Aquesta biocolonització (puntets negres) està produïda per fongs del grup Dematiace i correspon a la façana de la portada del monestir de Sant Cugat del Vallès.



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



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

BIBLIOGRAFIA

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

films: *Origin and significance in the conservation of works of art*, Milano, 1989, p. 317-326.

I International Symposium the Oxalate Films: origin and significance in the conservation of work art, Milano, 25-26 octubre 1989.

II International Symposium the Oxalate Films in the Conservation of Works of Art, Milano, 25-27 març 1989.

I. D. JENKINS & A. P. MIDDLETON, "Paint on the Parthenon Sculptures". *The Annual of the British School of Archeology at Athens*, 87 (1988), p. 183-207.

W. E. KRUMBEIN, "Color changes of building stones and their direct and indirect biological causes", *Proc. 7th Int. Cong. Deterioration and Conservation of stone*, Lissabon: LNEC, 1992, p. 443-452.

W. E. KRUMBEIN, *Zum Begriff Patina, seiner Beziehung zu krusten und versrbungen und deren Auswirkungen auf den Zustand von Monumenten, Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinerfall-Steinkonservierung* (eds Projektleitung). Berlin: Ernts & Sohn, 1993, p. 215-229.

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

W. E. KRUMBEIN & T. WARSCHIED, "Patina-Ein schillernder Begriff - Biologisch beschleunigte Alterung mineralischer Werkstoffe und Baudenkm_ler", *Geowissenschaften*, 10 (1992), p. 274-276.

W. E. KRUMBEIN & C. URZÌ, "Biologically induced decay phenomena of antique marbles Some general considerations", a *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Proc. 2nd Int. Symp.*, Genève: Musée d'Art et d'Histoire Naturelle, 1993, p. 219-235.

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

R. A. LEFÈVRE, M. GRÉCOIRE, M. DERBEZ & P. AUSSET, "Origin of sulphated grey crust on glass in polluted urban atmosphere: stained glass windows of Tours Cathedral (France)", *Glass Science and Technology*, 71 (3) (1998), p. 75-80.

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

C. URZÌ, W. E. KRUMBEIN & T. WARSCHIED, "On the question of biogenic colour changes of mediterranean monuments (Coating-crust-microstromatolithepatina-scialbatura-scin-rock-varnish)", a *The conservation of monuments in the mediterranean basin, Proc. 2nd Int. Symp.*, Genève: Musée d'Art et d'Histoire Naturelle, 1993, p. 397-420.

C. URZÌ, W. E. KRUMBEIN, C. CRISEO, A. A. GORBUSHINA & U. WOLLENZIEN, "Are colour changes of rocks caused by climate, pollution, biological growth or by interactions of the three?", a *Conservation of stones and other materials*, London: E & FN Spon, Chapman & Hall, 1993, p. 279-286.

C. URZÌ, P. SALAMONE, F. DE LEO & M. VENDRELL, "Microbial diversity of Greek quarried marbles associated to specific alterations", a *Proceedings of Sth Euromarble Workshop*, Roma, 1997, p. 35-40.

C. URZÌ & M. REALINI, "Colour changes of Noto's Calcareous sandstone as related with its colonization by microorganisms", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 42 (1998), p. 45-54.

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

J. M. VALERO, *La alteración cromática en la piedra arenisca*. San Sebastián, 2000 (tesis doctoral inédita).

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

Desarrollo y evolución de pátinas sobre monumentos de piedra en la cuenca mediterránea.¹

En este artículo se comparan las pátinas localizadas sobre superficies arquitectónicas y las desarrolladas en canteras y peñascales de la cuenca mediterránea. Se discute su origen y se aportan datos sobre la composición y estructura de unas y otras. Los autores concluyen que muchas de las pátinas actualmente visibles sobre monumentos tienen un origen biogénico y son el producto de una biomineralización asociada a la presencia de bacterias.

Màrius Vendrell-Saz; Grup PATRIMONI-UB, Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona.

LAS ROCAS EN CONDICIONES SUBAÉREAS: EROSIÓN FÍSICOQUÍMICA

Las rocas se pueden considerar como un conjunto de minerales con diferente disposición, con más o menos espacios entre ellos (porosidad), con uniones distintas, etc. Éstas, en condiciones subaéreas pueden sufrir diferentes procesos que las pueden cambiar. Este conjunto de fenómenos y condicionantes forma parte del llamado ciclo geológico, que incluye procesos de erosión, sedimentación, orogénesis, entre otros.

Cuando las rocas afloran en superficie, empiezan los cambios, como por ejemplo la erosión. Se trata de un conjunto complejo de fenómenos químicos, físicos y biológicos resultado de la interacción entre los minerales formadores de las rocas y los parámetros ambientales.

Los procesos físicos que provocan la erosión son escasos, con incidencia limitada. Dos ejemplos de ello son el impacto de partículas (arena) arrastradas por el viento en los climas desérticos, áridos y semiáridos; y la gelifracción propia de climas fríos y ambientes de alta montaña.

Por el contrario, el abanico de efectos de naturaleza química que intervienen en la erosión es más amplio, implicando fenómenos de disolución (restringido a los minerales que contienen enlaces polares: haluros, sulfatos, carbonatos) y sobre todo, fenómenos de hidrólisis. En éstos últimos, la polaridad de la molécula de agua juega un papel importante, su presencia sobre las superficies de los minerales (especialmente los silicatos) altera el equilibrio de cargas de los poliedros de coordinación más cercanos a la superficie, lixiviana algunos de los cationes asociados a la estructura de los minerales afectados, y la transforma en nuevos minerales, normalmente filosilicatos del grupo de las arcillas (Loughnan, 1969).

Es decir, minerales (silicatos) con enlaces fuertemente covalentes y, por tanto, con una elevada estabilidad mecánica, se transforman en otros (arcillas) con enlaces de baja energía y en consecuencia, fácilmente eliminables mecánicamente (lluvia, viento...). Por otro lado, los minerales arcillosos presentan una elevada capacidad para absorber agua y, por tanto, facilitan la acumulación de ésta sobre la superficie meteorizada, con lo cual aumenta la cinética de la hidrólisis sobre los minerales formadores de la roca afectada. Se trata, pues, de un proceso que se autoalimenta, aunque siempre condicionado por el clima, el microclima (a escala métrica) y la geometría de la superficie afectada.

De modo indicativo, podemos citar como ejemplo la hidrólisis de los feldspatos potásicos de una arenisca silíceica (la llamada piedra de