

El Monasterio de Uclés (Cuenca, España): caracterización y deterioro de los materiales de construcción

The Monastery of Uclés (Cuenca, Spain): characterization and deterioration of building materials

M. ALVAREZ DE BUERGO, R. FORT, M. GÓMEZ-HERAS

Instituto de Geología Económica. Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad Complutense de Madrid (CSIC-UCM)

Persona de contacto/Corresponding author: alvarezm@geo.ucm.es

Fecha de recepción: 20-XI-03

Fecha de aceptación: 29-I-04

ESPAÑA

RESUMEN

Se han caracterizado los materiales de construcción de las fachadas del Monasterio de Uclés en Cuenca (s. XVI-XVIII) así como sus formas de deterioro. La caracterización consistió en la determinación de sus características mineralógicas, petrográficas y petroquímicas, así como la caracterización petrofísica de los materiales pétreos. Las piedras de construcción son, fundamentalmente, de dos tipos, dolomías y calizas. Los morteros de rejuntado de los sillares son de tres tipos, en orden cronológico, de más antiguos a más modernos: morteros de cal con áridos silíceos y dolomíticos, morteros de cal/yeso con áridos dolomíticos, y morteros de yeso/cal con áridos silíceos. Las fachadas han estado protegidas por pátinas artificiales de tres tipos: de cal, de cal/yeso y de yeso; en orden cronológico, de más antiguas a más modernas, con espesores variables desde <100μm hasta >500μm. Las facies dolomíticas están mejor conservadas que las calcáreas, y la existencia de pátinas de recubrimiento artificiales preserva a aquellos materiales sobre los que se encuentra.

SUMMARY

Building materials from the Monastery of Uclés façades, in Cuenca (16th-18th centuries), have been characterised, as well as identified their deterioration forms. Characterization consisted of the determination of mineralogical and petrographical properties of building materials; petrophysical and petrochemical characterization of building stones were also carried out. Stony materials are basically of two types, dolostones and limestones. Ashlars joint mortars are of three classes, chronologically from the oldest to the newest: lime mortars with siliceous and dolomitic aggregates, gypsum/lime mortars with dolomitic aggregates, and gypsum/lime mortars with siliceous aggregates. The façades have been protected with artificial patinas of three kinds: lime, lime/gypsum and gypsum patinas, chronologically from the oldest to the newest, with a variable thickness from <100μm to >500μm. The dolomitic facies are better conserved than the calcareous ones, and the covering artificial patinas presence have preserved the materials on which they were applied.

PALABRAS CLAVE: dolomía, caliza, mortero, pátina, caracterización, deterioro.

KEYWORDS: dolostone, limestone, mortar, patina, characterization, deterioration.

1. INTRODUCCIÓN

El Monasterio de Uclés (Cuenca) se construyó entre los siglos XVI y XVIII sobre lo que originalmente fue un castro romano y posteriormente un castillo musulmán,

1. INTRODUCTION

The Monastery of Uclés (Cuenca) was built between the 16th and 18th centuries on a primitive Muslim castle, which in turn was erected on a roman castrum.

dado el privilegiado enclave geográfico en que se encuentra localizado, estratégico como punto fronterizo entre dos reinos, el de Toledo y el de Valencia. El Monumento se dispone en lo alto de un cerro (Figura 1), desde el que se domina la villa de Uclés y todos los alrededores.

Mientras que en la época medieval, la fortaleza pertenece a la Orden de Santiago, en el siglo XVI pasa a depender directamente de la Corona de Castilla, época en la que comienza la construcción del Monasterio.

En el primer proyecto (iniciado en 1529, siglo XVI), el maestro Gaspar de Vega construyó el ala oriental (refectorio, sacristía, capilla mayor de la iglesia), con su fachada de estilo plateresco. Posteriormente, en el siglo XVII, Francisco de Mora, discípulo de Juan de Herrera, varía el proyecto original y realiza la iglesia y la portada septentrional. La fachada oeste del Monasterio y los aposentos de esta zona fueron planeados por Mora, aunque construidos mucho tiempo después. A mediados del siglo XVII se construyó el patio y la escalera principal. El patio posee un doble claustro compuesto por treinta y seis arcos de medio punto, el claustro superior está cerrado por balcones. A principios del siglo XVIII se reanudan las obras y es cuando se construye la fachada principal (meridional) y además un nuevo piso sobre el ala oriental. En esta fachada Sur del Monasterio destaca la portada barroca (1735) (Figura 2), atribuida a Pedro Rivera, y de gran valor artístico.

Todas las rocas de construcción del edificio son carbonáticas y poseen superficialmente una coloración característica. Para las ampliaciones y restauraciones del Monasterio se utilizaron rocas carbonáticas distintas de las originales, que al parecer procedían, en gran parte, de las ruinas de la ciudad romana de Segóbriga, muy próximas al Monasterio, y que por entonces pertenecía también a los territorios que eran propiedad de la orden de Santiago (1).

El edificio ha tenido múltiples usos además del original monacal: colegio de segunda enseñanza, noviciado y colegio de agustinos, hospital de sangre y cárcel para presos políticos. En octubre de 1949 pasa a ser Seminario Menor del Obispado de Cuenca, actualmente denominado "Santiago Apóstol". En el año 2003 se iniciaron los trabajos de restauración y consolidación del Monasterio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Mediante un muestreo representativo de los materiales de construcción (piedra y mortero) del Monasterio, se determinaron sus principales características petrológicas. Esta caracterización es la que posibilita

The site is a geographically privileged enclave and a strategic point as it was the border of two reigns, the Toledo's and the Valence's. The Monument is located on the top of a hill (Figure 1) from which the small town of Uclés and the whole surrounding area sing are dominated.

During the Mediaeval times the fortress belonged to the Saint James Order, but the moment the construction of the Monastery began, in the 16th century, it fell directly under the rule of the Castile Crown.

In the first project (which began in 1529, 16th century), master Gaspar de Vega built the Eastern wing (refectory, sacristy, main chapel of the church), with its Plateresque style façade. Later on, in the 17th century, Francisco de Mora, follower of the great and well-known architect Juan de Herrera (Monastery of El Escorial, Madrid, 16th century), changed the original project and built the church and the Northern façade. Although the Western façade and lodgings of this area were planned by Mora, they were built much later. The courtyard and the main stairs were built around the middle of the 17th century. The courtyard consists of a double cloister with thirty-six semicircular arches, the upper level being closed by balconies. Works started again at the beginning of 18th century, building the main façade (Southern) and also a new floor on the top of the Eastern wing. The Baroque main doorway stands out from this Southern façade of the Monastery (1735) (Figure 2), ascribed to Pedro Rivera, of very high artistic value.

All the building rocks of the Monument are carbonates, with a characteristic surface colouring. Carbonatic rocks differ from the original ones employed for extensions and restorations of the Monastery; it seems that great part of these rocks came from the very close ruins of the Roman city of Segóbriga, which at that time belonged to the Saint James Order's territories (1).

The building has gone through many uses, besides the monastic itself: a Secondary School, Noviciate and Augustinian College, War Hospital and a jail for political prisoners. On october-1949 it turned into a Minor Seminary of Bishopric of Cuenca, nowadays named "Saint James Apostle". In 2003 the work of the restoration and consolidation project of the Monastery began.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A representative sampling of the building materials (stone and mortar) of the Monastery allowed the determination of their main petrological characteristics. This characterization enables to

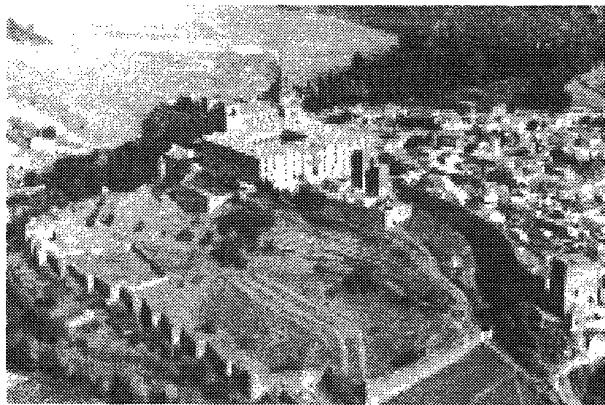


Figura 1.- Panorámica aérea del Monasterio de Uclés (Fuente: Pérez Ramírez, 1997).

Figure 1.- Aerial panoramic of the Monastery of Uclés (Source: Pérez Ramírez, 1997).

establecer el grado de deterioro de los materiales y las medidas de conservación más adecuadas. Dicho muestreo consistió en la extracción de testigos (de $\varnothing=5$ cm y unos 20 cm de longitud), en sillares pétreos seleccionados por su diferente grado de alteración, presumiblemente como respuesta a diferencias composicionales. Sólo fue posible extraer testigos en la fachada Este del edificio. De cada testigo se obtuvieron probetas cilíndricas (de 5 cm de altura) para realizar los distintos ensayos, diferenciando claramente las probetas de la zona externa, media e interna de cada testigo y así poder establecer el grado de alteración en los sillares muestreados. También se tomaron muestras de las pátinas superficiales existentes sobre algunos sillares, con la ayuda de una espátula vibratoria (AEG Electric Power Tools, Atlas Copco, C-200), evitando la incorporación del substrato.

Además de los testigos y de las pátinas, se tomaron fragmentos de piedra y de morteros para su caracterización petrográfica y mineralógica, tanto de la fachada Este como de la Portada Sur. En el estudio de los morteros de rejuntado se han diferenciado morteros originales y morteros más recientes: las muestras más profundas de la junta se asimilan a morteros originales, mientras que las más superficiales se asimilan a morteros de intervenciones posteriores.

Los ensayos y análisis realizados sobre muestras de materiales pétreos, morteros y pátinas fueron los siguientes:

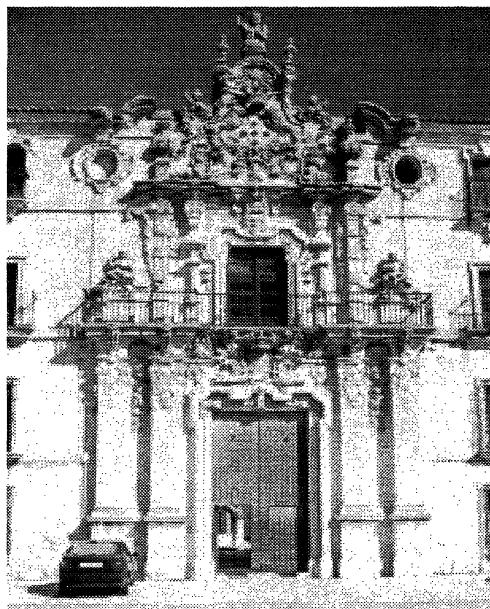


Figura 2.- Portada Sur del Monasterio.

Figure 2.- South façade of the Monastery.

establish the deterioration degree of the materials, as well as the most appropriate conservation measures. Such sampling consisted of test-specimens extraction (of $\varnothing=5$ cm and around 20 cm long), in stone ashlars selected by their distinct alteration degree, likely in response to compositional differences. It was only possible to extract test-specimens from the Eastern façade of the building. Cylindrical test-specimens of 5 cm long were cut from each ~20 cm long initial test-specimen; these were used to carry out the different tests, clearly distinguishing among the external, central and internal parts of each specimen, which could help to establish the alteration degree of the sampled ashlars. Samples of surface patinas on some ashlars were also taken, with the aid of a vibratory spatula (AEG Electric Power Tools, Atlas Copco, C-200), avoiding as much as possible any substrate inclusion.

Besides stone-specimens and patinas, stone and mortar fragments were sampled, in order to perform their mineralogical and petrographical characterisation, from both the Eastern and Southern façades. In the study of joint mortars, original and recent ones have been distinguished: deeper samples in the joints are assimilated to original mortars, while the superficial samples of the joints correspond to mortars of later interventions.

The tests and analyses carried out on samples of stones, mortars and patinas were the following:

- Estudio petrográfico mediante microscopio de polarización (*Zeiss-West Germany, Axioscop*). Las muestras se tiñeron con *Alizarin* para facilitar la distinción entre calcita y dolomita. Las muestras de pátinas se embutieron en resina, y las láminas delgadas se realizaron cortando transversalmente al soporte/superficie, con objeto de analizar el tipo de contacto substrato/pátina, así como, además de analizar su composición y texturas, cuantificar el grosor de las mismas.
 - Estudio mineralógico y textural mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) (*JEOL JSM 6400*) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX). Las muestras se metalizaron con oro.
 - Estudio mineralógico por difracción de rayos X (DRX) (*PHILIPS PW-1752*) de muestra total en polvo, y espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier (IRFT) (*NICOLET MAGNA-IR 750, Serie II*), ésta última técnica sólo utilizada para el análisis de pátinas (pastillas de BrK).
 - Estudio petroquímico mediante espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Para los materiales pétreos se determinaron los óxidos de elementos mayores y menores, y contenido en sulfatos y cloruros.
 - Estudio petrofísico, con la determinación de las siguientes propiedades: porosidad accesible al agua (n_0), densidad real y densidad aparente, saturación de agua en vacío, absorción de agua por inmersión, absorción de agua por capilaridad, desorción de agua, permeabilidad al vapor de agua, ángulo de contacto agua-piedra (*Dynamic contact angle analyzer, DCA-315, CAHN*), porosidad por intrusión de mercurio (*Autoscan porosimeter, Quantachrome*), parámetros cromáticos (CIEab) (*espectrocolorímetro MINOLTA CM 2002*), y velocidad de propagación de ondas ultrasónicas, mediante medidas directas (*PUNDIT, C.N.S. Electronics*). Estos ensayos se realizaron siguiendo las recomendaciones de la RILEM PEM-25, así como las recomendaciones NORMAL (CNR-ICR).
- *A petrographical study by means of polarizing microscopy (Zeiss-West Germany, Axioscop). Thin sections were Alizarin-stained to help the distinction between calcite and dolomite. Patina samples were resin-vacuum impregnated, and thin sections were cut perpendicular to the support/surface, in order to analyse the substratum/patina contact type; cross sections were also useful to quantify their thickness, besides analysing composition and textures of the patinas, quantify their thickness.*
- *A mineralogical and textural study by means of scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM 6400) and an X ray dispersive energy microanalyzer (EDX). Samples were gold sputtered.*
- *A mineralogical identification by X-ray diffraction (XRD) (PHILIPS PW-1752) of the total sample, and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, KBr pellets) (NICOLET MAGNA-IR 750, Serie II), the latter technique was only used for patinas.*
- *A petrochemical study by atomic emission spectrometry with inductive-coupling plasma (ICP-AES). For stony materials, major and minor elements oxides, and sulphate and chloride contents were determined.*
- *A petrophysical study, determining the following properties: porosity accessible to water (open porosity, n_0), real and apparent densities, water saturation (under vacuum), water absorption by total immersion, water absorption by capillarity, water desorption, water vapour permeability, stone-water dynamic contact angle (Dynamic contact angle analyzer, DCA-315, CAHN), porosity by mercury intrusion porosimetry (Autoscan porosimeter, Quantachrome), chromatic parameters (CIELab) (spectrocolourimeter MINOLTA CM 2002), and ultrasound wave transmission velocity (direct measurements) (PUNDIT, C.N.S. Electronics). Tests were performed according to RILEM recommendations (PEM-25, 1980) and NORMAL guidelines (Normativa Manufatti Lapidei, Italian Committee for Normalization of Procedures on Stone Materials, CNR-ICR).*

3. RESULTADOS

3.1. Estado de conservación de los materiales

El estado de conservación del edificio se llevó a cabo mediante una exhaustiva inspección visual, facilitado en las fachadas este y sur por la existencia de andamios. Se describen a continuación de forma somera las principales formas de alteración (2) que se observan en los materiales de construcción del edificio.

- *The conservation condition of the building was carried out by means of a thoroughly visual inspection, aided by the existence of scaffolds in the Southern and Eastern façades. Main decay forms (2) observed in the building materials of the Monastery are next briefly described.*

3. RESULTS

3.1. State of conservation of materials

The conservation condition of the building was carried out by means of a thoroughly visual inspection, aided by the existence of scaffolds in the Southern and Eastern façades. Main decay forms (2) observed in the building materials of the Monastery are next briefly described.

- fisuras, grietas y fragmentación de elementos pétreos,
- descamación, desplacación, alveolización (con formación de cavernas o alveolos), disolución, picoteado de la superficie de los sillares,
- pérdida de mortero de rejuntado,
- falta de adherencia de un mortero de restauración respecto a uno antiguo,
- redondeamiento y pérdida de volumen de sillares, especialmente en el zócalo de la fachada Este (Figura 3) y bajo la primera cornisa de la misma fachada,
- biodeterioro: desarrollo de pátinas y costras, biológicas y enraizamiento de plantas, especialmente en fachada Sur,
- manchas debidas a la oxidación de elementos de hierro (balcones).

3.2. Caracterización de los materiales de construcción

Se exponen a continuación los resultados correspondientes a la caracterización de los materiales pétreos, morteros y pátinas de recubrimiento.

A) Materiales pétreos

La caracterización petrográfica ha permitido diferenciar 4 tipos de materiales pétreos denominados Facies A, B,

- *Fissures, cracks and fragmentation of stone elements*
- *Flaking, spalling, alveolization (with cavity or alveoli formation), dissolution, pitting on the stone surface*
- *Mortar joint loss (dry joints)*
- *Lack of adherence between restoration and original mortars*
- *Convex rounding of stone ashlars and volume loss, mainly those in the base and below the first cornice of the Eastern façade (Figure 3) (back weathering)*
- *Biodeterioration: development of biological patinas and crusts and plant rooting, especially on the Southern façade*
- *Staining due to the oxidation of iron elements (balconies)*

3.2. Building materials characterization

Results corresponding to the characterization of stony materials, mortars and coating patinas are next exposed:

A) Stony materials

A petrographical characterization allowed the differentiation of 4 types of stony materials, which have

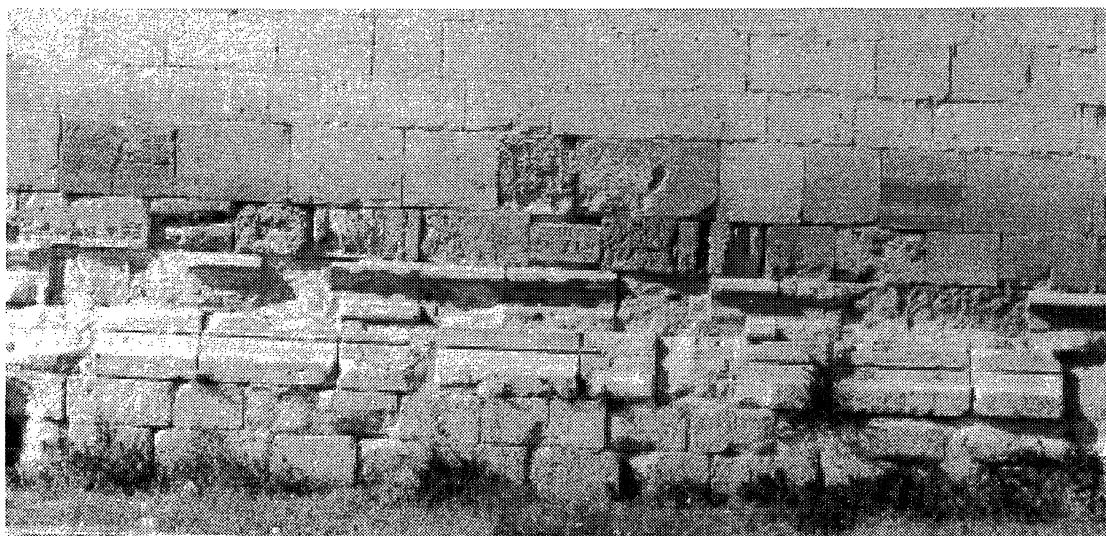


Figura 3.- Redondeamiento y pérdida de volumen de sillares (zócalo de la fachada Este).
Figure 3.- Convex rounding of stone ashlars and volume loss (Eastern façade base).

C y D (Figura 4), siendo las dos primeras las más representadas en las fachadas del Monasterio, y, por lo tanto, de las que se presentarán los resultados en este trabajo. Las Facies A, C y D son dolomías, mientras que la Facies B es una caliza. La descripción de las dos facies más características es la siguiente:

- Facies A (DOLOMÍA): pelmicrita dolomitizada/ dolopelmicrita (3) con zonas de concentración de hierro que resultan en manchas parduzcas. Las fisuras y los poros están llenos de esparita. La porosidad es fundamentalmente de tipo fisural y, en algún caso, móldica. Mineralógicamente la dolomita se presenta como el componente principal y el cuarzo, la calcita y minerales opacos, como minerales accesorios.
- Facies B (CALIZA): fango calcáreo (micrita) con algunos cristales de dolomita, cuarzo y filosilicatos, algunos fantasmas de fósiles, y muy elevada porosidad, esta última, como en el caso de la dolomía, de tipo fundamentalmente fisural y, en algún caso, móldica. En cuanto a la mineralogía, la calcita es el componente principal, y, como accesorios, cuarzo, dolomita y minerales opacos.

La Facies C es una dolomía semejante a la de tipo A con una mayor proporción de clastos de cuarzo, y menor porosidad. La Facies D es, igualmente, una dolomía, en la que destaca la presencia de filosilicatos.

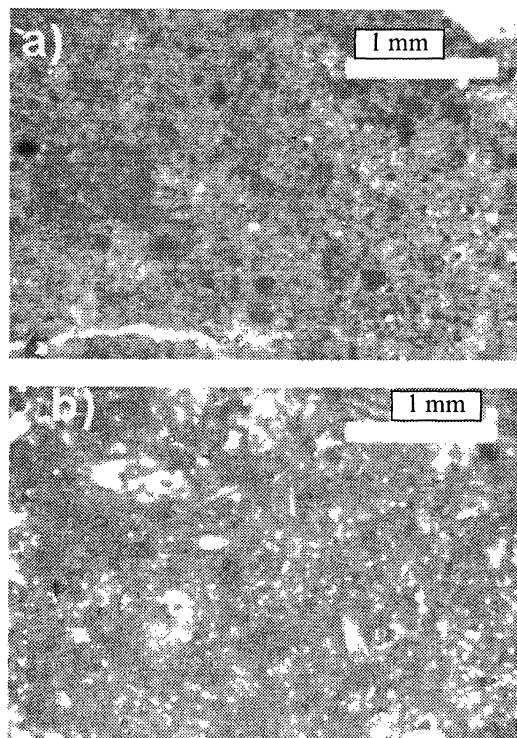


Figura 4.- Imágenes al microscopio petrográfico de a) Facies A-Dolomía, b) Facies B-Caliza.

Figure 4.- Images under the petrographic microscope of a) Facies A -Dolostone, b) Facies B-Limestone.

been denominated Facies A, B, C and D (Figure 4). The two formers, A and B, are the most represented in the Monastery's façades, and, therefore, their results will be shown in this paper. Facies A, C and D are dolostones, while Facies B is a limestone. The description of the two most characteristic facies in the building is the following:

- *Facies A (DOLOSTONE): dolomitized pelmicrite/ dolopelmicrite (3) with zones of iron concentration deriving brownish stains. Fissures and pores are sparite filled. Porosity is mainly fissural type, and in a few cases, moldic type. Mineralogically speaking, dolomite is the main constituent, and the quartz, calcite and opaque minerals are the accessory minerals.*
- *Facies B (LIMESTONE): calcareous mud (micrite) with some crystals of dolomite, quartz and phyllosilicates, some fossil ghosts, and very high porosity. Porosity, as for dolostone, is mainly fissural type, and in a few cases, moldic type. Regarding mineralogy, calcite is the main component, and quartz, dolomite and opaque minerals are the accessory minerals.*

Facies C is a dolostone similar to A-type, with a higher content on quartz clasts and less porosity. Facies D is also a dolostone in which the phyllosilicates presence must be pointed out.

TABLA 1/TABLE 1

Análisis químico de las calizas y dolomías
Chemical analyses of limestones and dolostones

Óxido Oxide	Dolomía Dolostone (%)	Caliza Limestone (%)
SiO ₂	1,48	0,47
Al ₂ O ₃	0,33	0,14
Fe ₂ O ₃	0,3	< L.D.
MnO	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.
MgO	20,44	0,27
CaO	30,56	55,51
Na ₂ O	0,1	< L.D.
K ₂ O	0,08	0,06
TiO ₂	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.
P ₂ O ₅	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.
P.F./I.L.	45,9	43,15
Total	99,19	99,6

L.D./D.L.: límite de detección/detection limit

P.F./I.L.: pérdida por fuego/ignition loss

Entre las muestras que se tomaron como fragmentos en diferentes zonas de las fachadas Este y Sur se reconocieron dolomícritas, doloesparitas, pelmícritas y biomícritas.

Los resultados obtenidos del análisis químico de la caliza y de la dolomía se expresan en la Tabla I.

Los valores obtenidos de la determinación de las diferentes propiedades petrofísicas en los materiales pétreos se expresan en las siguientes tablas y figuras: parámetros cromáticos (Tabla 2); velocidad de propagación de ultrasonidos (Tabla 3); densidades real y aparente, índice de compacidad (IC), saturación de agua al vacío y porosidad accesible al agua o abierta (Tabla 4). En dicha tabla se han especificado los valores obtenidos en material pétreo superficial -más alterado-, y en material de interior -menos alterado-, con objeto de establecer el tipo y grado de deterioro; cinemática de sorción y desorción libre de agua

Among samples taken as fragments from different points of the Eastern and Western façades, dolomitic dolostones, dolosparites, pelmicrites and biomicrites were recognized.

Results obtained of the chemical analysis of limestone and dolostone are expressed in Table 1.

Values obtained from the different petrophysical properties of the stony materials are shown in the following tables and figures: chromatic parameters (Table 2); wave ultrasound propagation velocity (Table 3); real and apparent densities, compactness index (IC), water saturation under vacuum and porosity accessible to water or open porosity (Table 4). In such tables values obtained on the superficial stony material, i.e. altered, and on material from the interior, i.e. unaltered or less altered, have been specified in order to establish the type and degree of deterioration;

TABLA 2/TABLE 2

Parámetros cromáticos de los materiales pétreos
Chromatic parameters of the stone materials

		L*	a*	b*	C*	IB/WI	IA/YI
Dolomía <i>Dolostone</i>	Media/Mean	83,44	2,5 0	14,29	14,50	4,33	23,40
	STD	1,82	0,4 1	1,47	1,51	6,39	2,50
Caliza <i>Limestone</i>	Media/Mean	84,80	2,0 8	11,46	11,65	16,72	18,75
	STD	1,54	0,2 2	0,85	0,86	4,52	1,48

L*= Luminosidad/Luminosity

+a*= Tono rojo/Red hue

+b= Tono amarillo/Yellow hue

C*= Saturación del color/Colour saturation

IB/WI= Índice de Blanco/White Index

IA/YI= Índice de Amarillo/Yellow Index

STD= Desviación estándar/Standard deviation

TABLA 3/TABLE 3

Velocidad de propagación de ultrasonidos ($m \cdot s^{-1}$) en las zonas externas, intermedias e interiores de los sillares de los diferentes materiales pétreos.

Ultrasound propagation velocity ($m \cdot s^{-1}$) measured in external, middle and internal areas of the ashlar of different stone materials.

	Zonas Externas <i>External areas</i>	Zonas Intermedias <i>Middle areas</i>	Zonas Interiores <i>Internal areas</i>	Valor medio <i>Mean value</i>
Dolomía/Dolostone	3685	3444	3189	3432
Caliza/Limestone	2273	2310	2517	2051

TABLA 4/TABLE 4

Características petrofísicas de las piedras en zonas externas, medias e internas
Petrophysical properties of the stones in external, middle and internal areas

		Densidad real <i>Real density</i> (g·cm ⁻³)	Densidad aparente <i>Bulk density</i> (g·cm ⁻³)	I.C. C.I.	Saturación de agua <i>Water saturation</i> (%)	Porosidad abierta <i>Open porosity</i> (%)
DOLOMIA <i>DOLOSTONE</i>	Exterior	2,92	1,85	63,3	19,87	36,32
	Intermedia/Middle	2,73	1,88	68,9	16,01	30,2
	Interior	2,76	1,98	71,7	14,20	28,14
	Valor medio/ <i>Mean</i>	2,80	1,90		16,62	31,42
CALIZA <i>LIMESTONE</i>	Exterior	2,64	1,69	64,0	24,50	39,00
	Intermedia/Middle	2,61	1,63	62,5	23,10	37,25
	Interior	2,66	1,72	64,7	24,48	39,12
Valor medio/ <i>Mean</i>		2,62	1,61		24,03	38,50

I.C./C.I.: Índice de Compacidad/*Compactness Index*

TABLA 5/TABLE 5

Datos de porosidad de los materiales pétreos obtenidos mediante porosimetría por intrusión de mercurio
Porosity data of the stone materials obtained by means of mercury intrusion porosimetry

	Dolomía/ <i>Dolostone</i>		Caliza/ <i>Limestone</i>			
	Exterior (+patina)	Interior	Sillar alterado <i>altered ashlar</i>		Sillar no alterado <i>unaltered ashlar</i>	
			Exterior	Interior	Exterior	Interior
% Porosidad % Porosity (200-0,005 µm)	26,1	29,0	40,6	40,80	33,5	35,8
% Macroporosidad % Macroporosity >5µm	3	3	1	1	13	10
% Microporosidad % Microporosity <5µm	97	97	99	99	87	90
Tamaño medio poros Average pore size (µm)	1,09	0,60	0,87	0,84	0,83	0,98
Mediana/Median (µm)	2,63	2,27	1,43	1,37	2,01	1,71

(Figura 5), cinemática de absorción de agua capilar y determinación de los coeficientes de capilaridad para los dos tipos de rocas más representativos (Figura 6); porosidad accesible al mercurio y distribución del tamaño de poros (Tabla 5).

En cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, se ha obtenido un valor medio para la dolomía de

water sorption and desorption kinematics (Figure 5), capillary water absorption kinematics and capillarity coefficients determination for both types of most representative rocks (Figure 6); porosity accessible to mercury and pore size distribution (Table 5).

With respect to the water vapour permeability, the mean value obtained for dolostone is

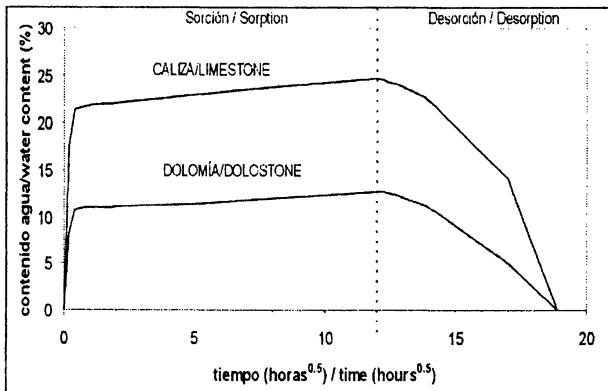


Figura 5.- Cinemática de sorción y desorción de agua de los materiales pétreos.

Figure 5.- Water sorption and desorption kinematics of the stony materials

2,0 g·m⁻²·24h·mmHg, y de 1,71 g·m⁻²·24h·mmHg para la caliza. El valor del ángulo de contacto agua-piedra es inferior a 10°, tanto para la caliza como para la dolomía.

B) Morteros

Petrográficamente, los morteros originales son ricos en calcita, con áridos de cuarzo (fragmentos muy angulosos, de 0,2 mm de tamaño medio), y cantidades variables de metacuarzita, esquistos y/o caliza esparítica y dolomía (estos dos últimos de morfología redondeada y un tamaño de hasta 0,8 mm).

Los morteros más recientes, correspondientes a una actuación moderna, a su vez pueden dividirse en dos clases: morteros ricos en yeso y calcita, y morteros ricos en calcita y yeso; en los primeros los áridos son aleurítico-ferruginosos, metamórficos y arcillosos (muy alargados, alcanzando 1,30 mm de longitud), y también áridos angulosos de cuarzo, de aproximadamente 0,30 mm); en los segundos -calcita y yeso- existen abundantes áridos de cuarzo (muy heterométricos y angulosos, entre 0,4 mm y 0,1 mm), metacuarzita (muy angulosos, de hasta 0,6 mm) y caliza esparítica. Otra variedad de estos últimos, son más ricos en áridos dolomíticos muy angulosos (de tamaño cercano a 0,40 mm), así como en algunos casos silíceos (cuarzo y fragmentos de metacuarzita).

La mineralogía determinada mediante DRX es cualitativamente la misma para los dos tipos de morteros, los más antiguos y los más modernos: calcita, dolomita, cuarzo y yeso, variando únicamente la proporción de cada uno de ellos, con la salvedad de que el yeso es escaso o inexistente en los morteros originales.

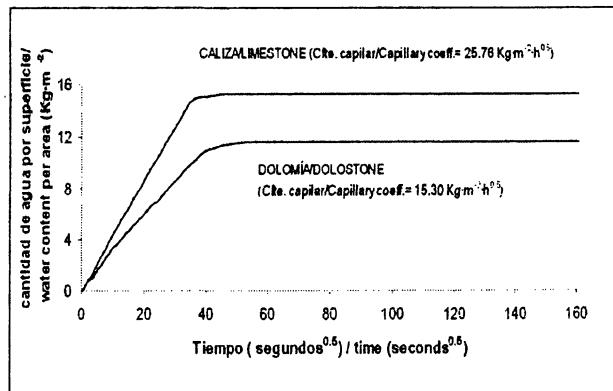


Figura 6.- Absorción de agua capilar y coeficientes capilares de los materiales pétreos

Figure 6.- Capillary water absorption and capillary coefficients for the stone materials

2.0 g·m⁻²·24h·mmHg, and 1.71 g·m⁻²·24h·mmHg for limestone. The value for water-stone contact angle is inferior to 10° for both limestone and dolostone.

B) Mortars

Regarding the petrography, original mortars are calcite enriched, with quartz aggregates (very angular grain shape fragments, with a mean value of 0.2 mm), and variable quantities of metaquartzite, schist and/or sparitic limestone and dolostone (the two latter with a rounded shape and a grain size up to 0.8 mm).

More recent mortars (the most superficial of the joints), from a modern intervention, can be in turn divided in two classes: gypsum and calcite-rich mortars, and calcite and gypsum-rich mortars; in the formers, aggregates are aleuritic-ferruginous, metamorphic and argillaceous (very elongated, reaching 1.30 mm long), and also very angular quartz aggregates (~ 0.30 mm); in the latters -calcite and gypsum- there are plentiful quartz aggregates (very heterometric and angular, ranging from 0.4 mm and 0.1 mm), metaquartzite (very angular, up to 0.6 mm) and sparitic limestone. Another variety of these last mortars, are those rich in very angular dolomitic aggregates (with a size close to 0.40 mm), as well as some siliceous aggregates (quartz and metaquartzite fragments).

Mineralogy determined by XRD is qualitatively the same for either type of mortars, the oldest and the most modern ones: calcite, dolomite, quartz and gypsum, solely changing the proportions of each of them, with the exception that the gypsum is scarce or even nonexistent in the original mortars.

La composición química de estos morteros se expresa en la Tabla 6.

C) Pátinas

Petrográficamente se observa el contacto irregular pero neto de la piedra con la pátina exterior, con un espesor muy variable, desde <100 µm hasta >500 µm (Figura 7). Los principales minerales constituyentes de las pátinas (MOP) son cuarzo, calcita, dolomita y yeso. La microestratigrafía observada es la siguiente: sobre el soporte pétreo se observa una primera capa de calcita, con arcilla y hierro, de tonalidades ocres-amarillentas con espesores que oscilan entre 25 hasta 500 µm, y, sobre ella, una segunda capa de yeso y calcita (desde 40 hasta 300 µm de espesor). En ocasiones sólo aparece la primera capa (más rica en calcita) y no la segunda capa (más rica en yeso).

Mediante MEB ha sido posible determinar el carácter de recubrimiento compacto de estas pátinas, en contraste con el carácter cristalino de las rocas que recubren (Figura 8).

En base a los análisis de DRX y de IRFT se distinguen 3 tipos de pátinas: una, constituida totalmente por calcita; una segunda, formada por calcita y yeso, junto con dolomita y cuarzo; y una tercera, compuesta mayoritariamente por yeso, apareciendo en cantidades reducidas y no siempre presentes, oxalatos cárnicos (weddellita y/o whewellita), dolomita, calcita, cuarzo y minerales de la arcilla (montmorillonita).

En cuanto al cromatismo de las pátinas, se han diferenciado pátinas oscuras, que responden a aquellas localizadas en zonas protegidas y, por tanto, mejor conservadas, y pátinas claras, en zonas de paramento sometidas al lavado por el agua de lluvia.

4. DISCUSIÓN

4.1. Materiales pétreos

Químicamente (Tabla 1), la dolomía muestra el carácter eminentemente magnésico de estas piedras, contenido que implica un porcentaje de dolomita próximo al 93,5%; la proporción de CaO de la caliza indica un contenido de calcita del 99,0%.

El color original de la piedra se encuentra modificado por la existencia de diferentes tipos de pátinas que recubren la superficie de la sillería y ornamento de las fachadas. El color original únicamente puede apreciarse en aquellos sillares con un mayor índice de deterioro en donde se ha perdido este recubrimiento, así como en la parte interna de los testigos extraídos. La principal diferencia cromática entre calizas y dolomías (Tabla 2),

Chemical composition of these mortars is expressed in Table 6.

C) Patinas

As for the petrography, the irregular but accurate and precise contact between the stone and the external patina is observed. Patina thickness is very variable, ranging from <100 µm to >500 µm (Figure 7). Main minerals constituting the patinas (by petrographic microscopy) are quartz, calcite, dolomite and gypsum. The observed microstratigraphy is the following: upon the stony support a first layer of calcite can be observed, with clay and iron, of ochre-yellowish tonalities, and with a thickness ranging from 25 to 500 µm. Upon this first layer, there is a second layer composed of gypsum and calcite (from 40 to 300 µm thick). On some occasions, the unique existing layer is the first one (calcite rich), in absence of the second (richer in gypsum).

By means of SEM it has been possible to determine the compact coating nature of these patinas, unlike the crystalline nature of the rocks they cover (Figure 8).

On the basis of the XRD and FTIR analyses 3 type of patina have been distinguished: one totally constituted by calcite; a second composed of calcite and gypsum, together with dolomite and quartz; and a third, most of it constituted by gypsum, and other minerals in small amounts and are not always present like calcium oxalates (weddellite and or whewellite), dolomite, calcite, quartz and clay minerals (montomorillonite).

On the basis of the chromatism of the ochre-yellowish patinas coating the Monastery façade, dark and light patinas have been distinguished: the formers are those located in protected areas, and thus less deteriorated and better conserved; the latters are those located in façade's areas subjected to rain washing.

4. DISCUSSION

4.1. Stony materials

Regarding the chemistry (Table 1), dolostone shows its mainly magnesian nature; this high magnesian content implies a dolomite percentage close to 93.5%; the CaO proportion of the limestone indicates a calcite content of 99.0%.

The original colour of the stone is modified due to the presence of different types of patinas covering the stone masonry and ornamental elements surface of the façades. Such original color only exists on those ashlar with a higher deterioration degree, where this coating is missing, and also in the internal section of the extracted test-specimens. Main chromatic difference between limestones and dolostones (Table 2) is found in

TABLA 6/TABLE 6
Análisis químicos de los morteros
Chemical analyses of mortars

Óxido <i>Oxide</i>	Fachada este/East façade		Fachada sur/South façade	
	Original (%)	Reciente <i>New</i> (%)	Reciente <i>New</i> (%)	Muy reciente <i>Very new</i> (%)
SiO ₂	14,49	0,79	38,09	2,49
Al ₂ O ₃	0,53	0,28	1,35	0,43
Fe ₂ O ₃	0,19	0,13	0,34	0,13
MnO	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.
MgO	3,9	20,03	1,98	0,45
CaO	39,79	32,1	30,81	32,11
Na ₂ O	0,42	0,07	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.
K ₂ O	0,66	0,05	0,39	0,05
TiO ₂	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.	0,07	< L.D./D.L.
P ₂ O ₅	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.	< L.D./D.L.
P.F./I.L.	40,1	44,85	26,74	22,41
Total	100,59	98,33	100,13	74,87
SO ₄	0,08	1,53	1,10	50,33
Cl (ppm)	308	5215	87	29

< L.D./D.L.: límite de detección/*detection limit*

P.F./I.L.: pérdida por fuego/*ignition loss*

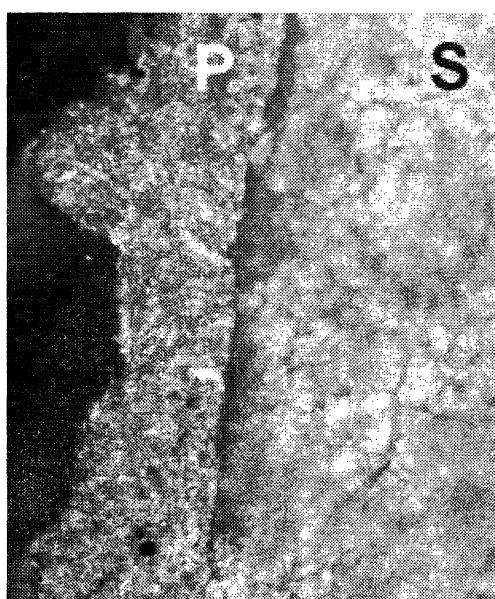


Figura 7.- Imagen al microscopio petrográfico de una muestra de pátina (portada de la fachada Sur) compuesta mayoritariamente por yeso (P: pátina. S: substrato pétreo)

Figure 7.- Image under petrographyc microscope of a patina sample (main entrance of the South façade), mainly composed of gypsum (P: patina. S: stony substrate)



Figura 8.- Imagen al MEB de una muestra de pátina (portada de la fachada Sur), de tonos más oscuros, en la que se puede observar su carácter de recubrimiento.

Figure 8.- SEM image of a patina sample (main entrance of the South façade), darkest colours, in which its covering character can be observed.

se encuentra en el Índice de Blanco (IB) principalmente, seguido del Índice de Amarillo (IA); el resto de los parámetros cromáticos determinados en ambos tipos de materiales (L^* , a^* , b^* , C^*) presentan escasas diferencias.

Los valores de velocidad de propagación de ondas ultrasónicas (Tabla 3) diferencian claramente a la caliza de la dolomía: las calizas tienen una velocidad mucho menor (un 40% menor) que las facies dolomíticas. Los valores determinados son, especialmente en el caso de las calizas, menores en las zonas externas con respecto a las internas de los sillares muestreados, manifestándose así el mayor grado de alteración en las zonas superficiales. En algunos testigos correspondientes a sillares sometidos a intensos procesos de pulverización y pérdida de material -que han perdido la pátina de recubrimiento-, existen diferencias de hasta $1.000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ entre la parte interior y la exterior. Por el contrario, los sillares de las facies dolomíticas, menos alterados y que conservan la pátina de recubrimiento ocre-rojiza, presentan un comportamiento diferente del mencionado anteriormente, ya que las zonas externas de estos sillares presentan valores de velocidad más altos que los interiores, lo que nos indica que se encuentran en mejor estado, con una mayor compacidad, y que debe estar relacionado con la presencia de la pátina, que ha consolidado las zonas externas del sillar.

Las densidades real y aparente de la caliza y de la dolomía (Tabla 4), se aproximan a la de sus minerales constituyentes principales, calcita y dolomita, respectivamente. Esta propiedad de densidad de los materiales es diferente entre las partes externas e internas de los sillares: las partes externas de los sillares de dolomía tienen una densidad más alta que sus partes internas, debido posiblemente a la pátina que los recubre, con una composición mineralógica distinta y el mencionado efecto consolidante.

La cantidad máxima de agua que pueden contener estas piedras (saturación, Tabla 4), superior en las calizas que en las dolomías, es consecuencia del volumen de poros accesibles al agua (porosidad accesible al agua o abierta, Tabla 4), ligeramente mayor en las calizas que en las dolomías. En ambas facies, calizas y dolomías, se aprecia un porcentaje mayor de agua de saturación en las zonas externas que en las internas, lo que indica un mayor grado de alteración, principalmente por procesos de disolución, y, por lo tanto, una capacidad de absorber mayores contenidos de agua. En la caliza, la diferencia entre la zonas externas e internas no es tan marcada como en la dolomía, lo que sugiere una mayor alteración de todo el sillar en profundidad.

the White Index (WI), followed by the Yellow Index (YI); the rest of the chromatic parameters determined on both type of materials (L^ , a^* , b^* , C^*) shows few differences.*

Values of ultrasound wave propagation velocity (Table 3) clearly differentiate limestone from dolostone: velocity in limestones is much lower (40% lower) than in dolomitic facies. The determined values are, especially for limestones, lower in external areas of the sampled ashlar than in internal ones, which shows the greater alteration degree of the superficial areas. Test-specimens from ashlars subjected to severe powdering and material loss processes –which have lost the coating patina– show differences of up to $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ between the external and internal area. On the contrary, dolomitic ashlars, which are less altered and still have the ochre-reddish covering patina, behave differently from what has been previously mentioned: the external areas of these ashlars show velocity values higher than the internal ones, indicating they are better preserved, with a high compactness, that must be related to the existence of the patina, which has consolidated the external areas of the ashlar.

Real and apparent densities of limestone and dolostone (Table 4) come closer to that of their main constituting minerals, calcite and dolomite, respectively. The density of the materials is different from the external to the internal parts of the ashlars: external areas of the dolostone's ashlars show a higher density than internal ones, probably due to the patina that coats them, with a different mineralogical composition and the mentioned consolidating effect.

The maximum water amount (water saturation, Table 4) these stones may contain (greater for limestones than for dolostones), is due to the volume of pores accessible to water (porosity accessible to water or open porosity, Table 4), slightly greater for limestones than for dolostones. In both facies, limestone and dolostone, there is noticeably a higher saturation water percentage in external areas than in internal ones, indicating a higher alteration degree, mainly as a consequence of dissolution processes and thereby enhances the capability of the absorption of water. This difference between external and internal areas is not so pronounced in limestone as in dolostone, suggesting that the ashlars are altered in depth.

La entrada de agua (mediante sorción) en la piedra del monumento es rápida (Figura 5). Transcurridos los primeros 10 minutos desde el inicio del ensayo, la piedra dolomítica y la calcítica han absorbido el 72 y el 85%, respectivamente, de la cantidad total de agua que son capaces de absorber. A partir de este momento la sorción es más lenta, llegando a alcanzar, transcurridos 6 días del ensayo, un grado de saturación del 88 % para la dolomía y del 98 % para la caliza.

La pérdida de agua (desorción, Figura 5) durante la primera hora de secado en condiciones ambientales es únicamente de 7% en las dolomías y de 10,5 % en las calizas. Esto nos indica que las calizas, que absorben el agua rápidamente, tardan proporcionalmente más tiempo en perderla, siendo por tanto más vulnerables a la degradación por procesos cíclicos de humedad-sequedad, y, sobre todo, por acción del agua procedente de tormentas breves o por la condensación de agua en la superficie de la piedra, pues la toman rápidamente. Después de este período inicial de evaporación lenta de agua, el proceso se acelera, perdiendo todo el agua restante en tres días, lo que queda regulado por la distribución del tamaño de los poros. Este comportamiento nos indica, por un lado, que la permeabilidad al vapor de agua de la piedra es muy alta, puesto que permite la evaporación del agua en forma gaseosa desde el interior de la piedra, y, por otro, que este tipo de material es sensible a los procesos de degradación por ciclos de humedad-sequedad, ya que se satura muy rápidamente en agua y tarda un poco más en perder el agua absorbida. El hecho de que la piedra permanezca saturada de agua durante un período de 5 horas, la hace más vulnerable al deterioro por ciclos de hielo-deshielo.

El bajo ángulo de contacto entre el agua y la piedra (caliza/dolomía) da idea de la baja “hidrorrepelencia natural” o escasa repulsión de la piedra al agua, y, por lo tanto, provoca que la piedra sea fácilmente alterable por la acción del agua, al ser ésta la responsable e intervenir en la mayoría de los mecanismos de alteración de los materiales pétreos.

El elevado coeficiente de capilaridad (Figura 6) de estos materiales, especialmente de las calizas, es también responsable de que la entrada de agua en la piedra sea muy rápida.

El hecho de que las dolomías sean más permeables al vapor de agua que las calizas, contribuye a que las primeras puedan perder más rápidamente el agua absorbida. Cuanto mayor es el deterioro de la piedra menor es el valor de permeabilidad (4). La presencia o no de pátinas sobre las dolomías también modifica los valores de permeabilidad. Las pátinas son más permeables al vapor de agua que las piedras sobre las

The stone of the Monument takes water (by means of absorption) very rapidly (Figure 5). Ten minutes after the beginning of the test, dolomitic and calcitic stones have absorbed the 72 and 85%, respectively, of the total water amount they are capable to absorb. From this moment, absorption become slower, reaching, after 6 days of testing, a water saturation degree of 88% for dolostone and 98 % for limestone.

The water loss (desorption, Figure 5) during the first hour of drying, under environmental conditions, is only 7% for dolostones and 10.5 % for limestones. This shows up that limestones, that absorb water rapidly, take proportionally more time to loose it. Therefore limestones are more vulnerable to degradation by wetting-drying cyclic processes, and mainly, by the action of water from short storms and from water condensation on the stone surface, since the stones take this type of water very rapidly. After this initial period of slow water evaporation, the process speeds up, loosing the whole remaining water in three days, which is regulated by the pore size distribution. This behaviour shows, firstly, that the water vapour permeability of stone is very high, as it allows water evaporation in gaseous state from the interior to the exterior of the stone; by the other side, it also indicates that this material is sensitive, as mentioned before, to deterioration processes by wetting-drying mechanisms, since it gets water saturated very rapid and takes more time to loose the absorbed water. The fact that the stone keeps water saturated in a 5 hours period makes it more vulnerable to deterioration by freezing-thawing cycles.

The low water-stone contact angle (limestone/dolostone) gives an idea of the low “natural hydrophobicity” or scarce water repulsion of the stone, and thus, it derives that the stone is highly alterable due to water action, as water is present in most altering mechanisms of stony materials.

The high capillary coefficient (Figure 6) of these materials, especially that of the limestones, is also responsible for the rapid water entrance into the stone.

The fact that dolostones are more water vapour permeable than limestones, means the formers loose the absorbed water more rapidly, i.e. the greater the stone deterioration, the lower the permeability value (4). Whether the patina exist on the dolostones, also modifies the permeability values. Patinas are more permeable to water vapour than stones they coat,

que se encuentran, pero menos permeables al agua líquida, actuando en muchas ocasiones a modo de "protectores".

También se ha comprobado que la porosidad accesible al mercurio (Tabla 5) determinada en muestras de sillares dolomíticos en donde se conserva la pátina en superficie, es menor en superficie que en el interior de dichos sillares, y, en cualquier caso, siempre menor que en la caliza, que llega a alcanzar valores cercanos al 40%. En ambos tipos de materiales (caliza y dolomía) predominan los poros inferiores a 5 µm o microporos (5,6). El proceso de alteración de estos sillares calcáreos, además de producir un aumento de la porosidad, incrementa el porcentaje de microporos hasta valores superiores al 99% del total de poros, provocando una reducción del tamaño medio de los poros, y desplazando la mediana de la distribución hacia los poros de menor diámetro, región de microporosidad. Esto es válido para aquellas muestras de piedra que no conservasen la pátina, puesto que si existe, la porosidad exterior disminuye y el tamaño de poros tiende a sesgarse hacia tamaños mayores. Esto mismo se observa en las piedras dolomíticas que mantienen la pátina.

Con respecto a la distribución del tamaño de los poros (Tabla 5) de ambos tipos de materiales y en las zonas externas e internas, la facies calcárea, con mayor grado de deterioro, concentra su porosidad en el intervalo 1-3 µm, tanto en las zonas externas como internas, con una moda secundaria entre 10 y 30 µm. Esta última moda es la que marca la variación, ya que desaparece en las zonas en donde el material está mejor conservado.

4.2. Morteros

Los morteros originales son de cal (60%) y áridos (40%) (Tabla 6), fundamentalmente siliceos procedentes de machaqueo; su elevada cantidad de CaO correspondería a un 71% de calcita. Entre los demás componentes, destaca la proporción de sílice, que correspondería al cuarzo, junto con cantidades reducidas de filosilicatos y fragmentos de metacuarzita y esquistos. Otra de las características comunes a estos morteros es la ausencia de yeso, y la existencia de cantidades variables de calcita y dolomita. En la fachada Este el contenido de sulfatos en los morteros originales es escaso, pero abundante en MgO, mientras que en la fachada Sur existen dos tipos de morteros; uno con poco yeso, poco MgO, y mucha sílice, que lo diferencian del anterior, y otros con gran abundancia de yeso, también CaO, pero prácticamente sin MgO.

Existen dos tipos de morteros modernos en función del contenido en yeso y cal: en los primeros, el porcentaje de cal predomina sobre el de yeso. Se evidencia una mayor selección de tamaños y composición en los

although less permeable to liquid water, acting in many cases as "protectives".

It has also been confirmed that the porosity accessible to mercury (Table 5) of samples from dolomitic ashlar where the patina is still conserved, is lower in the surface than in the interior of such ashlar; in any case the porosity is always lower in dolostones than in limestones, in which values close to 40% are reached. In both type of materials (limestone and dolostone) pores of a size less than 5 µm or micropores (5,6) prevailed. The alteration process of these calcareous ashlar, besides deriving a porosity increase, also increase the micropore percentage up to values higher than 99 % from the whole pores. It provokes a reduction in the average pore size, and shifts the distribution median towards smaller pores, the microporosity region. This is true for those stone samples without patina on its surface, because when the patina exists, the external porosity decreases and pore size tend to shift towards larger. The same effect is observed in dolomitic stones that keep the patina.

Regarding the pore size distribution (Table 5) in both material types and areas, the calcareous facies, which has a higher deterioration degree, concentrates the porosity in the 1-3 µm interval, both in external and internal areas, with a secondary mode between 10 and 30 µm. This last mode marks the variation, as it disappears from areas in which the material is better preserved.

4.2. Mortars

Original mortars consist of lime (60%) and aggregate (40%) (Table 6). Aggregate is mainly siliceous and obtained through crushing processes. The great amount of CaO corresponds to 71% of limestone. Silica content stands out among the other components. It corresponds to quartz together with small amounts of phyllosilicates and fragments of metaquartzite and schist. Another common characteristic of these mortars is the absence of gypsum, and the presence of variable amounts of limestone and dolostone. The content of sulphates in the original mortars from the East facade is scarce, but content of MgO is abundant. Meanwhile, the South facade presents two types of mortars: the first mortar in which silica is abundant and gypsum and MgO are scarce that differentiates it from the previous one. The second in which gypsum and CaO are abundant and MgO is practically absent.

There are two types of modern mortars depending on the lime and gypsum content: in the first type, the lime percentage predominates over that of gypsum. The size and composition sorting of the aggregate is more

áridos de los morteros de la fachada Este, casi exclusivamente formados por un 65% de clastos procedentes de machaqueo de dolomía. Los morteros recientes de la fachada Sur tienen un 50% de áridos, constituidos por granos de cuarzo muy heterométricos junto con otros de metacuarцитas, ambos muy angulosos, procedentes de machaqueo.

El segundo tipo de mortero moderno, tiene proporciones de yeso superiores a las de cal. Los áridos son muy escasos y representan un 10% del total; los más abundantes son de naturaleza arcillosa, así como de rocas metamórficas. El resto de los áridos son granos de cuarzo de machaqueo. Este mortero está muy orientado, ya que durante su aplicación, al extender la pasta, se originó una elevada porosidad con morfología de ventana alargada.

Todas las muestras de morteros modernos se caracterizan por la presencia de yeso. Los morteros de las fachadas Este y Sur son composicionalmente iguales, y poseen contenidos más elevados en sulfatos y cloruros.

4.3. Pátinas

La mineralogía de las pátinas analizadas es prácticamente la misma, variando las proporciones de cada uno de los minerales (calcita y yeso), lo cual ha servido para diferenciar 3 tipologías: pátinas de cal, de cal y yeso, y de yeso. Mientras que en la fachada Este se observan los tres tipos de pátinas, en la fachada Sur sólo se han detectado pátinas de cal y yeso, y pátinas de yeso, estando ausente la pátina únicamente de cal. En todas las muestras se ha podido apreciar la coloración amarillenta-anaranjada de las pátinas debido a la existencia de minerales férricos (montmorillonita férrica).

La observación de las muestras de pátina al microscopio electrónico de barrido (Figura 8) revela, que, en general, las pátinas de ambas fachadas son densas y compactas, recubriendo homogéneamente el soporte pétreo y mostrando las típicas grietas de retracción características de este tipo de recubrimientos (7). En cuanto a la composición, los análisis mediante EDX confirman la existencia de pátinas de cal, de cal y yeso, y de yeso, con mayor o menor proporción de minerales de arcilla, los cuales se debieron utilizar tanto como para dar cuerpo a la pasta como para proporcionar una coloración determinada (8).

Todo ello viene a indicar que se trataría de una pátina artificial, en la que se utilizó algo de arcilla para darle color, posiblemente montmorillonita férrica. La presencia de oxalatos cálcicos se justificaría por haber añadido a las pátinas compuestos orgánicos de

noticeable in the mortars from the Eastern façade. These mortars are formed by 65% of crushed clasts from dolostones. The modern mortars from the Southern façade have 50% of aggregates, constituted by heterometric quartz grains together with metaquartzites grains, both of them very angular and obtained by crushing.

The second type of modern mortar has much more gypsum than lime. The aggregate is very scarce and accounts for 10% from the total. The most abundant aggregate are those of clayly origin as well as those coming from metamorphic rocks. The rest of the aggregates are grains of crushed quartz. This type of mortar shows preferential orientations due to its application, thus, it has high porosity of elongated window shape originated when the paste was applied.

All the samples from modern mortars are characterized by the presence of gypsum. The mortars from East and South façades are compositionally equals, with higher contents in sulphates and chlorides.

4.3. Patinas

The mineralogy of the analysed patinas is almost the same; they just vary in the proportions of minerals (calcite and gypsum). This has allowed the differentiation of three typologies: lime patina, gypsum patina, and gypsum and lime patina. All the typologies are observed in the East façade, while mixed patina and gypsum patina were observed in the South façade, without the patina only made with lime. All the patinas sampled present an orange-yellowish colour due to the iron minerals content (iron montmorillonite).

Observations with the scanning electron microscope of the patina samples (Figure 8) reveal that, in general, patina from both façades are dense and compact, and cover homogeneously the underlying stone, showing the typical retraction cracks, which are characteristic in this type of skins (7). Regarding composition, EDX analyses confirm the existence of lime patinas, lime and gypsum patinas, and gypsum patinas, with variable proportion of clay minerals, which should be used to give a consistency to the paste as well as to obtain a certain colour (8).

All of this, highlights that it would be an artificial patina, in which some clay, probably ferric montmorillonite, was used to obtain a colour. The addition of organic compounds of proteinaceous nature (7), which could be probably milk or milky derivates,

naturaleza proteica (7), y muy posiblemente productos lácteos o derivados. Probablemente la existencia de dolomita se deba al efecto de contaminación del substrato pétreo en la operación de muestreo. Que las pátinas sean más o menos ricas en calcita o yeso, se correspondería con diferentes aplicaciones, separadas en el tiempo, y que se utilizase más o menos cal o yeso, responde a modas históricas. Así, durante el siglo XVI existe un cambio de tendencia en la protección de materiales pétreos utilizados en la construcción. De esta forma, se pasa de la utilización de pátinas de yeso a las pátinas de cal, utilizando lechadas de estos componentes principales, además de aditivos orgánicos y pigmentos para una mayor adherencia e impermeabilidad, junto con la uniformidad del color de los elementos protegidos (9). En cuanto al cromatismo de las pátinas, éstas presentan un color muy diferente según se encuentren en zonas protegidas de la fachada (pátinas oscuras) o zonas más lavadas (pátinas más claras). En conjunto, estas pátinas tienen colores amarillos-rojizos, muy poco saturados, y, tal vez, las llamadas pátinas claras, en las que predomina el rojo, y las consideradas como oscuras, algo más amarillentas.

A toda la portada sur, se le debió de aplicar una pátina artificial, de tonos amarillo-anaranjados, hoy sólo conservada en las zonas más protegidas de la escorrentía, de ahí, su distribución tan irregular.

En la fachada Este, donde también son abundantes estas pátinas artificiales, no se han desarrollado tanto las pátinas biológicas, tal vez por el menor contenido de humedad.

5. CONCLUSIONES

5.1. Materiales pétreos

- El Monasterio está construido con dolomías (dolopelmicrita) y calizas (micrita).
- Mientras que la fachada Este está realizada con ambos tipos de materiales pétreos, la Portada Sur está realizada con caliza (biomicritas y pelmicritas).
- Las propiedades petrofísicas, diferencian a las calizas y dolomías. Las dolomías tienen una mayor velocidad de propagación de ultrasonidos y mayor densidad, indicando una mayor compacidad y un menor grado de alteración.
- En general, se aprecia un mejor estado de conservación de las facies dolomíticas, aunque en algunas variedades dolomíticas minoritarias existen procesos de disolución y de arenización más acentuados.

justifies the presence of calcium oxalates. The presence of dolomite is probably due to a contamination process occurring in the sampling work. The different contents of calcite and gypsum correspond to different application stages in various time events. The relative usage of lime or gypsum corresponds with historical trends. Thus, there is a changing trend of protecting the building stony materials during the 16th century. In this way, the usage of gypsum patina is substituted by the usage of lime patina. Putties made with these components together with organic additives and pigments were used to increase adherence and impermeability, and to unify the colour of the protected elements (9). With regard to chromatic changes within patina, their colours change depending on their situation. Protected areas within a façade derive on darker patina, meanwhile exposed parts subjected to rain-washing within façades promote lighter patina. Patinas as a whole show yellow-reddish colours, not very saturated, predominating red hues in light patinas, and yellow hues in dark patinas.

An artificial patina with an orange-yellowish hue should be applied in the past on the south main entrance. In the present day it is only preserved in the areas more protected against water flux. This is the cause of its irregular distribution.

On the Eastern façade, where these artificial patinas are also abundant, biological patinas have not developed as much, probably due to the lower humidity content.

5. CONCLUSIONS

5.1. Stone materials

- *The Monastery is built with dolostones (dolopelmicrite) and Limestones (micrite).*
- *While the Eastern façade is built with both type of rocks, the Southern façade is built with limestones (biomicrites and pelmicrites).*
- *Petrophysical properties differentiate limestones from dolostones. Dolostones show higher ultrasounds propagation velocity and higher density than limestones, indicating a greater compacity and less alteration degree.*
- *In general terms, dolomitic facies show a better conservation degree than calcitic ones, although some dolomitic varieties, of minority representation in the building, experience more severe dissolution and grain-disintegration processes.*

- La superficie de los materiales pétreos presenta una coloración que es debida a la presencia de pátinas artificiales y pátinas biológicas.
- También existe una coloración debido al envejecimiento natural, principalmente la facies calcárea, y al depósito de partículas arcillosas en la superficie, transportadas por el viento.
- Los sillares con pátina presentan un menor grado de deterioro en las zonas externas. Estas pátinas disminuyen la porosidad superficial de la piedra, mejoran su comportamiento hídrico y aumentan su compacidad.
- La pérdida de estas pátinas artificiales acelera el proceso de deterioro de los sillares, especialmente en las calizas.

5.2. Morteros

- La composición química y mineralógica de los morteros ha permitido diferenciar tres tipos, seguramente relacionados con las épocas de utilización:
 - Originales: morteros de cal y áridos de cuarzo y dolomita con tamaño medio de 0,2 mm.
 - Recientes: morteros de cal con algo de yeso. Los áridos son de dolomita, con un tamaño medio de 0,4 mm. En una muestra tomada en la Fachada Este, los áridos de dicho mortero son de cuarzo.
 - Muy Recientes: morteros de yeso con algo de cal. Los áridos son de cuarzo, de fragmentos de rocas metamórficas y filosilicatos que le dan una estructura característica.

5.3. Pátinas

- Tanto la Portada Sur como la Fachada Este están o han estado protegidas por pátinas artificiales.
- Las pátinas artificiales analizadas son de tres tipos: pátinas de cal, pátinas de cal y yeso y pátinas de yeso. Estas pátinas están coloreadas por medio de minerales férricos, como la montmorillonita férrica o nontronita.
- En la Portada Sur únicamente existen pátinas de cal y yeso, y pátinas únicamente de yeso. Por el contrario, en la Fachada Este, aparecen los tres tipos.
- Estas pátinas inorgánicas deberían de llevar, para mejorar su adherencia al substrato, compuestos protéicos o albuminoideos que podrían ser el origen de la formación de los oxalatos cálcicos. No se puede descartar que estos oxalatos tengan también un origen biológico derivado de la actividad metabólica de los líquenes.

- *Characteristic colouring of the stone surface is due to the presence of artificial and biological patinas.*

• Natural ageing also gives a typical colouring, mainly to the calcareous facies, which is also aided by the deposition of wind transported argillaceous particles on the stone surface.

• Ashlars with patina are less deteriorated in the external areas. These patinas decrease the superficial porosity of the stone, improve its hydric behaviour and increase compactness.

• Losing these artificial patinas speeds up the deterioration process of the ashlars, especially on limestones.

5.2. Mortars

- *Chemical and mineralogical composition of mortars enabled the differentiation of three type of mortars, what is probably related to distinct building times:*
 - *Original mortars: lime mortars with quartz and dolomitic aggregates of mean size of 0.2 mm.*
 - *Recent mortars: lime mortars with some gypsum content. Aggregates are dolomite composed, with a mean size of 0.4 mm. In one sample from the Eastern façade, aggregates of such mortar type are quartz constituted.*
 - *Very recent mortars: gypsum mortars with some lime content. Aggregates are composed by quartz, fragments of metamorphic rocks and phyllosilicates, which give the mortars a characteristic structure.*

5.3. Patinas

- *Both the Southern and the Eastern Façades are, or have been, protected by artificial patinas.*
- *The analyzed artificial patinas are of three typologies: lime patinas, lime and gypsum patinas and gypsum patinas. These patinas are coloured by iron minerals, such as iron montmorillonite or nontronite.*
- *On the Southern Façade there are only lime and gypsum patinas, and gypsum patinas. On the contrary, on the Eastern façade the three type of patina are present.*
- *These inorganic patinas should contain, in order to improve the adherence to the substrate, proteinaceous or albuminoid-based compounds, which could contribute to the origin of the calcium oxalates. Biological origin contribution for these oxalates cannot be ruled out, helped by the metabolic activity of lichens.*

- Cronológicamente, las primeras pátinas que se aplican son de cal (lechada de cal), después, en restauraciones posteriores, las de cal y yeso; y las más modernas las de yeso, coincidiendo posiblemente con la aplicación cronológica de los distintos morteros.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa ARTEMÓN con la cual se estableció un contrato de investigación, fruto del cual es este trabajo, y, especialmente, al arquitecto Javier Contreras.
 A la Dirección del Seminario Menor “Santiago Apóstol” del Monasterio de Uclés, por las facilidades prestadas para el desarrollo de este estudio.
 Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión y disfrute de una beca (MG).
 Agradecemos a Elizabeth Meehan la revisión del manuscrito.

Este trabajo forma parte del proyecto BIA 2003-04073 del Ministerio de Ciencia y Tecnología de España.

- Chronologically, first patinas applied are the lime ones (lime putty); on later restorations lime and gypsum patinas; and the most recent ones are the gypsum ones, probably coinciding with the chronological application of the different mortars.

ACKNOWLEDGEMENTS

To Monumental Architecture Techniques Company, Ltd. (ARTEMÓN), especially to the architect Javier Contreras, who contracted this research.
 Thanks as well to the Directorship of the Minor Seminary “Saint James Apostle” for the facilities given to carry out this study.
 Thanks are given to the Ministry of Education, Culture and Sports of Spain for fellowship (MG).
 We thank to Elizabeth Meehan for her comments on the manuscript.

This work takes part of project BIA 2003-04073, Spanish Ministry of Science and Technology.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) D. Pérez Ramírez : *Uclés, Cabeza de la Orden de Santiago*. Caja Castilla-La Mancha, 23 p., 1997.
- (2) J. Ordaz, R.M. Esbert: *Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción*. Mater Construcc, 38/209 (1988).
- (3) R. L. Fol.: *Spectral subdivision of limestone types*, in W. E. Ham (ed.), Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir 1, p. 62-84, 1962.
- (4) M. J. Varas, E. Molina, M. A. Vicente: *Caracterización petrofísica de las areniscas utilizadas en la construcción del Conjunto monumental de Ciudad Rodrigo, Salamanca, España*. Mater Construcc (2003), nº 269, pp. 73-88.
- (5) S. Russel. *Stone Preservation Committee Report (Appendix I)*. HM Stationery Office, London, 1927.
- (6) C. Rodríguez-Navarro, E. Sebastián E.: *Técnicas de análisis del sistema poroso de materiales pétreos ornamentales: usos y limitaciones*. Ingeniería Civil 96, 130-142, 1995.
- (7) M. Alvarez de Buergo, R. Fort: *Protective patinas applied on stony façades of historical buildings in the past*. Construction and Building Materials, 17 (2003), pp. 83-89.
- (8) I. Gárate Rojas: *Artes de la cal*. Ministerio de Cultura. Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 330 p, 1993.
- (9) J. M. Cabrera: *Los recubrimientos históricos y la protección de la Piedra. Las pátinas*. Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos de Madrid (COAATM), pp. 57-63, 1994.

* * *