

ROCAS INDUSTRIALES Y ORNAMENTALES

Tendencias geoquímicas durante el proceso de alteración de los granitos de la Catedral de Toledo.

Por R. FORT GONZALEZ (*),
M. BUSTILLO REVUELTA (**), C. LOPEZ DE AZCONA (*) y F. MINGARRO MARTIN (**)

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio geoquímico de elementos mayores, menores, traza y tierras raras, durante los procesos de alteración de los materiales utilizados en la construcción de la Catedral de Toledo. Para ello se establece un estudio comparativo entre los contenidos geoquímicos en las rocas de la Catedral con diferente grado de alteración y las muestras frescas procedentes de las canteras utilizadas para dicha obra. Así, se observa que los granitos estudiados presentan una pérdida de los contenidos en SiO_2 durante la alteración, pérdida producida por los procesos de sulfatación de silicatos. Esta misma tendencia presenta el Na_2O y el K_2O , mientras que el P_2O_5 posee una tendencia a la ganancia, la cual está relacionada con la actividad biológica de las palomas existentes en el exterior de la catedral. En cuanto a los elementos traza, existen procesos de ganancia (Zr, Cr, Sr y Ba), pérdida (Th) o estabilización (Zn, Ga) durante los procesos de alteración. Por su parte, las tierras raras evolucionan de forma separada; así, los elementos de número atómico inferior a 64 disminuyen sus contenidos, mientras que los de número atómico mayor de 64 los aumentan al progresar la alteración.

Por último, y desde un punto de vista general, atendiendo al índice de alteración potencial (IAP), se puede establecer que los monzogranitos utilizados en la Catedral tienen un grado de alteración que puede ir desde muy alto hasta un valor alto-medio, mientras que el otro gran grupo de rocas silicatadas utilizado en la construcción, las granodioritas, presentan una alteración de tipo medio.

Palabras clave: Geoquímica, Granitos, Monumentos, Procesos de degradación, Toledo.

ABSTRACT

A geochemical study of major, minor, trace and rare earth elements during weathering processes in the rocks used in the building of Toledo Cathedral is developed using the comparison between geochemical contents in the rocks of the Cathedral with different degrees of weathering and the geochemical contents of samples from the quarries used in the building of the Cathedral. The results show a decrease in SiO_2 contents during weathering of the granites. This decrease is closely related to sulfation processes. Na_2O and K_2O exhibit a similar trend to that shown by SiO_2 . However, P_2O_5 exhibits an increase related to biological activity of pigeons living in the Cathedral. In relation to trace elements, enrichment processes (Zr, Cr, Sr, Ba), depletion processes (Th) and processes with a slight variation (Zn, Ga) are observed in this study. The evolution of rare earth elements during weathering processes can be explained with two trends: elements with atomic number < 64 exhibit a decrease in the rare earth contents while elements with atomic number > 64 exhibit an increase in these contents.

Finally, from a general point of view and attending the potential weathering index (PWI), the results obtained in this work show that monzogranites used in Toledo Cathedral present PWI values ranging from very high to medium-high and the other type of silicate rocks used in the building (granodiorites) presents a PWI value of medium type.

Key words: Geochemical, Granites, Monuments, Weathering processes, Toledo.

(*) Instituto de Geología Económica. CSIC. Fac. Geología. Univ. Complutense. 28040 Madrid.

(**) Departamento de Petrología y Geoquímica. Fac. Geología. Univ. Complutense. 28040 Madrid.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Existe una gran cantidad de trabajos que estudian el comportamiento de los materiales graníticos durante los procesos de alteración, estando dichos trabajos enfocados desde el punto de vista del estudio en su lugar natural, es decir, en los afloramientos. Sin embargo, cuando estos materiales se extraen de la cantera y se utilizan para la construcción de obras arquitectónicas, se van a modificar sus condiciones primarias, al ser sometidos a nuevas condiciones medioambientales, todo ello acentuado por una mayor superficie de exposición a estos agentes, lo que provoca un mayor deterioro de la roca y una más rápida velocidad de degradación.

Durante este proceso de alteración, se produce una transformación de las fases silicatadas existentes en los granitos en nuevas especies cristalinas, siendo la composición de la roca origen la que define la evolución del proceso de alteración. Los componentes primarios de las rocas graníticas tienden a descomponerse según el orden de estabilidad de los minerales silicatados, el cual es inverso al de su formación. Así, los minerales más resistentes, en estos materiales, serán el cuarzo, los feldespatos y las moscovitas, mientras que el resto de los minerales constituyentes tenderán a ser alterados en los primeros estadios y, los iones resultantes, lixiviados, según su capacidad de migración, por las aguas de escorrentía. Todo ello producirá un debilitamiento de la textura de la roca al perder sus constituyentes principales.

En este trabajo se estudia el comportamiento de elementos mayores, menores, trazas y tierras raras durante la alteración de las rocas graníticas utilizadas en la construcción de la Catedral de Toledo. Para ello nos basamos en las variaciones geoquímicas entre las rocas de la Catedral con diferente grado de alteración y las muestras inalteradas procedentes de las canteras utilizadas para dicha obra.

CARACTERISTICAS PETROLOGICAS Y GEOQUIMICAS DE LAS ROCAS GRANITICAS UTILIZADAS EN LA CATEDRAL DE TOLEDO

La Catedral de Toledo, construida entre 1227 y 1498, presenta una gran variedad en los materia-

les utilizados para su construcción (LOPEZ DE AZCONA et al., 1991). Sin embargo, éstos se pueden englobar, fundamentalmente, en dos grandes grupos: rocas graníticas y carbonáticas.

Dentro de los materiales graníticos se pueden diferenciar dos tipos principales, procedentes ambos de canteras próximas a la ciudad. Estos materiales presentan aspectos texturales, mineralógicos y geoquímicos diferentes, lo que da lugar a un comportamiento también diferente durante su alteración en obra. Además, estos dos tipos de granitos fueron utilizados en épocas distintas durante la construcción de la Catedral.

El granito utilizado en la primera época (1426-1485) presenta una textura porfídica, granuda, con grandes cristales de feldespato potásico entre 2 y 6 cm., a veces con una cierta orientación. Mineralógicamente, está formado por cuarzo y ortosa, y, en menor proporción, plagioclasa (oligoclasa-andesina), biotita, cordierita, almandino, circón, apatito y opacos. La cordierita aparece en grandes cristales, generalmente transformada en parte en filosilicatos, que suelen ser biotitas verdosas e incluso moscovita. Estas rocas han sido clasificadas como monzogranitos porfídicos (MINGARRO et al., 1991). Dadas las características petrológicas y geoquímicas de estas rocas (FORT et al., 1991) se puede establecer que estos materiales proceden de canteras antiguas situadas en las proximidades de Toledo, en el denominado Barranco de la Degollada y en las canteras de Guadaxaraz, dentro del entorno de Guardamur-Layos-Argés.

Junto a este tipo de granito se utilizó, en las primeras etapas de restauración de la Catedral, otro de características petrológicas similares al anterior, el cual procedía de la zona de Mascaque-Villaminaya-Chueca-Almonacid, y que se puede clasificar como monzogranito de grano medio a grueso. Este granito tiene un aspecto granudo, isocristalino y presenta, en comparación con el monzogranito porfídico, un menor contenido en biotitas y mayor en plagioclasas.

Los granitos utilizados en las etapas de restauración del año 1787 presentan características petrológicas distintas a las anteriores, siendo clasificados como granodioritas-adamellititas. Son de grano fino y están constituidos por cuarzo (23-42 por 100), ortosa (16-32 por 100), plagioclasa (22-49 por 100) —siendo fundamentalmente

oligoclasa— y biotita (4-26 por 100) (APARICIO, 1971). Estas rocas fueron extraídas de las canteras existentes en la zona de Ventas con Peña Aguilera, Menasalvas, etc.

El análisis químico de los monzogranitos y granodioritas, sin proceso de alteración aparente, procedentes de las canteras anteriormente citadas, se presenta en la tabla I.

METODOLOGIA

Para poder conocer el comportamiento de un elemento químico durante la alteración de la roca, hay que comparar las diferencias entre los análisis de la roca inalterada procedente de la cantera y los correspondientes a las muestras alteradas en el monumento. El contenido de un determinado elemento en la roca está directamente influido por los cambios de concentración en los otros constituyentes durante el proceso de alteración. Por ello, es necesario tomar una referencia común, que en nuestro caso ha sido el contenido de aluminio, ya que este elemento es muy poco soluble y tiende a permanecer constante durante la alteración química de la roca.

El cálculo del porcentaje de pérdida o ganancia en un elemento determinado ha sido establecido por la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Cambio} = \frac{C_m \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ monumento}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ cantera}} - C_c}{C_c} \quad [1]$$

donde:

C_m=Concentración en monumento

C_c=Concentración en cantera

Se han estudiado 17 muestras de rocas graníticas, todas ellas utilizadas en la construcción de la Catedral de Toledo y presentando diferente grado de alteración. De estas muestras, ocho pertenecen al monzogranito porfídico y nueve a las granodioritas. Para poder conocer la evolución geoquímica durante la alteración, se analizaron también ocho muestras correspondientes a las canteras de las que procedían dichas rocas, como son las del Barranco de la Degollada para el monzogranito y las canteras de Ventas con

Peña Aguilera, Cuerva y Menasalvas, para la granodiorita (FORT et al., 1991).

El análisis de elementos mayores, menores y trazas fueron obtenidos a través de fluorescencia de rayos X. Para ello, y previa reducción de la muestra a polvo y su paso por un tamiz de nylon de 40 micrometros, se preparó la pastilla necesaria para la utilización de dicha técnica. Posteriormente, las medidas se realizaron en las condiciones estandar para los elementos a analizar y utilizando patrones internacionales de granitos con el fin de evitar el efecto matriz.

El agua de formación fue determinada siguiendo el método Penfield. La concentración de sulfatos se realizó por técnicas de espectrofotometría.

El análisis de tierras raras fue realizado por Emisión de Plasma (ICP), en el Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy Cedex (Francia).

Por último, el cálculo del índice de alteración potencial (IAP) se llevó a cabo según el método propuesto por REICHE (1943), usando los contenidos en porcentaje en vez de los valores molares. Para el índice de caolinitización se ha utilizado el método propuesto por PEDRO (1964).

EVOLUCION GEOQUIMICA DURANTE LA ALTERACION ELEMENTOS MAYORES Y MENORES

La composición química de los elementos mayoritarios de los granitos inalterados y alterados utilizados en la construcción de la Catedral de Toledo queda reflejada en la tabla I. Las diferentes muestras están ordenadas según su contenido en agua de formación, lo cual nos indica un mayor grado de alteración de la roca. Igualmente, están representados los índices de alteración potencial (IAP) (REICHE, 1943), los cuales son más bajos cuanto mayor es el contenido en agua de formación de las muestras y, por tanto, cuanto mayor es la alteración de la roca. En nuestras muestras se puede observar que aquellas que tienen un índice más alto son las que se encuentran en un estado más fresco y, por ello, son potencialmente más alterables, mientras que las que tienen un índice bajo están muy

TABLA I
Análisis de elementos mayores, menores y trazas en los granitos estudiados de la Catedral de Toledo.

	MONZOGRANITO																	GRANODIORITA																
	TO-6	TO-48	TO-8	TO-33	TO-50	TO-27	TO-99	TO-9	Can-tera	TO-100	TO-103	TO-31	TO-19	TO-18	TO-20	TO-38	TO-12	TO-13	TO-12	Can-teras														
SiO ₂	67,84	66,14	65,34	65,67	64,90	61,85	63,59	53,37	66,59	71,88	73,46	70,55	70,57	69,56	69,61	68,97	68,71	67,90	70,85	70,85														
Al ₂ O ₃	15,37	15,28	15,63	15,05	15,55	15,00	14,66	12,37	15,53	15,19	15,99	15,44	15,92	15,34	15,23	15,07	15,51	15,18	15,13	15,13														
Fe ₂ O ₃	3,42	4,53	4,95	4,91	4,57	5,67	4,15	5,02	4,92	2,97	1,86	2,88	2,63	2,75	2,91	3,13	3,29	2,98	3,22	3,22														
MnO	0,04	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03														
MgO	0,99	1,12	1,31	1,15	1,21	1,43	1,12	1,98	1,27	0,71	0,58	0,78	0,79	0,87	0,07	0,91	0,93	0,95	0,78	0,78														
CaO	2,13	2,47	2,02	2,56	2,72	3,32	3,72	1,74	1,70	1,32	1,01	1,55	1,59	1,79	1,97	1,91	1,96	2,14	1,59	1,59														
Na ₂ O	2,97	2,75	2,38	2,69	5,59	2,20	2,54	5,82	2,97	3,49	3,69	3,34	3,32	3,19	3,25	3,25	3,08	2,97	3,34	3,34														
K ₂ O	4,88	5,16	5,41	5,25	5,37	5,87	5,25	8,31	5,66	4,20	3,94	4,38	4,39	4,59	4,64	4,69	4,73	4,88	4,29	4,29														
TiO ₂	0,64	0,83	1,10	0,89	0,97	1,32	0,86	2,17	1,06	0,18	0,19	0,31	0,33	0,44	0,35	0,51	0,54	0,65	0,29	0,29														
P ₂ O ₅	0,35	0,40	0,55	0,42	0,45	0,56	0,48	0,82	0,25	0,21	0,14	0,24	0,28	0,29	0,29	0,31	0,31	0,34	0,24	0,24														
H ₂ O	1,12	1,59	1,69	1,72	1,94	2,79	2,94	4,88	0,46	0,12	0,13	0,31	0,36	0,64	0,76	0,81	0,88	1,13	0,47	0,47														
TOTAL	99,75	100,31	100,43	100,35	100,33	100,06	99,35	96,38	100,45	100,27	100,94	99,81	100,21	99,51	99,73	99,48	99,98	99,16	100,54	100,54														
SO ₄ ²⁻	0,70	0,01	0,00	0,02	0,01	0,23	1,75	5,01	0,00	0,29	0,29	0,05	0,39	0,06	0,01	0,51	0,18	0,49	0,00	0,00														
Ba	376	995	1,006	969	939	723	971	535	728	372	219	487	375	434	508	500	376	340	351	351														
Cr	209	104	168	130	193	140	382	108	5	205	255	151	107	147	187	184	154	76	5	5														
Ga	21	22	16	14	18	21	23	13	84	18	21	23	22	23	18	20	20	20	20	20														
Ni	9	5	5	5	5	5	5	5	5	15	9	9	9	5	5	5	5	5	9	9														
Sr	136	281	234	247	240	212	308	489	193	112	87	129	137	119	122	122	117	144	101	101														
Th	19	55	46	46	52	46	44	33	84	5	17	12	9	18	12	26	6	8	18	18														
Zn	106	86	86	70	81	91	75	64	78	62	58	56	53	60	61	60	67	62	61	61														
Zr	187	337	378	324	402	286	336	222	289	125	81	126	155	65	152	157	172	148	130	130														
IAP	36,89	34,64	33,34	33,85	32,73	27,31	23,41	16,74	41,81	39,96	41,44	41,42	39,34	38,06	29,63	38,40	36,17	36,17	36,17	36,17														
I.C.	3,38	3,09	3,06	3,05	2,84	2,48	2,71	1,62	4,27	4,49	3,95	3,83	3,72	3,71	4,99	3,52	3,43	3,43	3,43	3,43														

Elementos mayores y menores expresados en porcentaje.
IAP= Índice de Alteración Potencial.
Elementos traza expresados en ppm.
I.C.= Índice de caolinitización.

degradadas. Son, por otra parte, los monzogranitos los que tienen un grado de alteración mayor, al presentar un índice de 36,89 para las muestras menos alteradas y de 16,74 para la perteneciente a una costra de alteración. En cuanto a las granodioritas, presentan en general índices más homogéneos, con valores de 41,80 y 36,17 para la más fresca y la más alterada, respectivamente, no habiéndose detectado el desarrollo de costras de alteración. Únicamente la muestra 38 tiene un índice ligeramente inferior, el cual viene acompañado además con el contenido más elevado en sulfatos en este tipo de rocas, que alcanzan el 0,51 por 100, lo cual denota procesos de sulfatación, con el inicio, probablemente, de formación de costras. Estas costras se encuentran mejor desarrolladas en los granitos utilizados en la primera etapa de construcción de la Catedral, pertenecientes al grupo de granitos monzoníticos. En ellos se dan los índices de alteración potencial más bajos y unos contenidos en SO_4^{2-} que pueden alcanzar el 55 por 100, como se puede observar en la muestra número 9.

Los cambios relativos de los contenidos de los óxidos más abundantes en estas rocas son mostrados de forma gráfica en la figura 1. Teóricamente, el grado de alteración de estas rocas debería incrementarse hacia el ángulo inferior de-

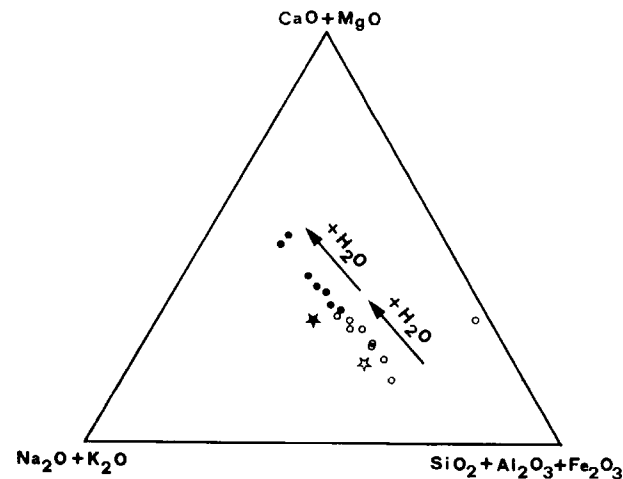


Figura 1.—Diagrama triangular $Na_2O+K_2O—CaO+MgO—SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$. Estrella negra: Monzogranito de cantera. Estrella blanca: Granodiorita de cantera. Círculo negro: Monzogranito de la Catedral de Toledo. Círculo blanco: Granodiorita de la Catedral.

recho, caracterizado por un aumento de los óxidos menos móviles (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3); sin embargo, nuestras muestras están caracterizadas por un aumento de $CaO+MgO$, en deterioro de los óxidos menos lixiviados. Esto es debido, posiblemente, a la precipitación de fases carbonatadas ricas en Ca y Mg, procedentes de la disolución de las calizas y dolomías utilizadas, conjuntamente con los granitos estudiados, en la construcción de la Catedral. También este aporte podría proceder de la descomposición de minerales primarios de la propia roca granítica, ricos en Ca y Mg, como pueden ser las plagioclasas y biotitas, respectivamente. Dichos minerales pueden sufrir un proceso de carbohidrólisis con el CO_2 del agua de lluvia. Los carbonatos así formados pueden, posteriormente, sulfatarse en el interior de la roca y generar la costra yesífera. Tal como hemos indicado anteriormente, existen fases sulfatadas que son las que, seguramente, producen en mayor medida este aumento de calcio, ya que se han podido visualizar cristales de yeso ($SO_4Ca \cdot 2H_2O$) en las muestras con costras de alteración (ALONSO et al., 1991). Esto queda igualmente resaltado por un mayor aumento del agua de formación, característico de estas fases sulfatadas de alteración. Los contenidos de Na_2O y K_2O permanecen más o menos constantes, a excepción de la muestra 9, donde existe un aumento importante de estos elementos, debido probablemente a la presencia de material arcilloso en la costra de alteración. A medida que avanza la alteración, va aumentando el contenido de minerales arcillosos neoformados (caolinita e illita), y así también la selectiva capacidad de fijación de estos elementos, lo que hace cambiar su movilidad relativa.

El diagrama $SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ (fig. 2) muestra un comportamiento distinto de los granitos de grano grueso y los de grano fino procedentes de las canteras del Barranco de la Degollada y de Ventas con Peña Aguilera, respectivamente. En el primero de ellos, aquellas muestras con un grado de alteración elevado (muestras números 9 y 27) tienen un aumento del contenido en Fe_2O_3 , debido probablemente a la alteración de las biotitas, abundantes en estos materiales, lo que favorece la ferruginización de los productos residuales. En el granito de grano fino se aprecia una ligera disminución del Fe_2O_3 y un aumento del Al_2O_3 , lo que es interpretado como un proceso de monosialitización (CHESWORTH,

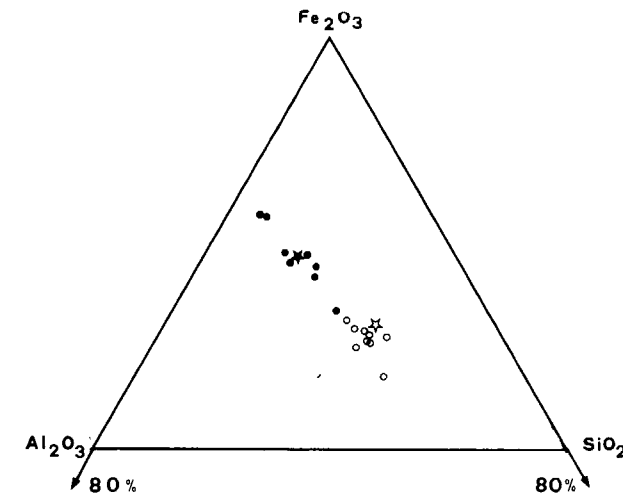


Figura 2.—Diagrama triangular $Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$. Simbología similar a la de la figura 1.

1973), aunque también hay que tener presente que estos materiales graníticos proceden de varias canteras (Menasalvas, Cuerva, Ventas con

Peña Aguilera, etc.), cuyas variaciones geoquímicas pueden incidir en el diagrama. Existen algunas muestras, tanto para los monzogranitos como para las granodioritas y adamellitas, en donde hay un aumento ligero del contenido en SiO_2 , lo que nos puede indicar procesos de caolinización (CHESWORTH, 1973). El índice de caolinización, propuesto por PEDRO (1964), indica que cuanto mayor es la alteración este índice es menor. En nuestro caso, además hay un aumento de cationes de Ca y Mg producido por la formación de fases sulfatadas, lo que favorece que este índice disminuya de valor.

En la tabla II se muestra el porcentaje de cambio positivo o negativo (ganancias o pérdidas) de los elementos mayoritarios en las rocas graníticas de la Catedral, respecto a la concentración en la roca de cantera, según la ecuación [1]. En general, se observa una pérdida de SiO_2 con el proceso de alteración. Igualmente se puede decir para el hierro, en donde únicamente tienen ganancias las muestras más alteradas de los monzogranitos, favorecido este hecho, como ya

TABLA II
Porcentaje de cambio en elementos mayores y menores

	MONZOGRANITO								
	TO-6	TO-48	TO-8	TO-33	TO-50	TO-27	TO-99	TO-9	
SiO_2	2,90	1,31	- 2,86	1,58	- 2,54	- 3,40	1,22	- 3,55	
Fe_2O_3	-29,79	- 6,09	- 0,41	2,79	- 7,11	19,85	-10,59	18,36	
MnO	1,00	1,97	23,75	3,05	49,96	30,02	6,01	-76,81	
MgO	-21,27	-10,05	2,12	- 6,73	- 4,72	17,11	- 6,52	80,85	
CaO	26,55	48,19	17,64	55,11	59,98	103,11	131,95	18,73	
Na_2O	1,00	- 5,56	-20,67	- 6,71	-12,79	-22,96	- 9,35	127,31	
K_2O	-12,92	- 7,01	- 5,37	- 4,46	- 5,12	7,86	- 1,66	66,62	
TiO_2	-39,02	-20,13	2,74	-13,52	- 8,49	29,51	-14,06	137,47	
P_2O_5	41,41	63,22	117,81	73,04	79,99	132,96	103,52	280,48	
H_2O	145,91	252,57	263,72	285,13	321,74	530,78	577,48	1130,6	
	GRANODIORITA								
	TO-100	TO-103	TO-31	TO-19	TO-18	TO-20	TO-38	TO-13	TO-12
SiO_2	1,45	- 1,56	- 2,41	- 5,38	- 2,84	- 2,75	- 2,65	- 4,96	- 4,16
Fe_2O_3	- 7,76	-45,12	-12,35	-22,41	-15,45	-10,53	- 2,81	- 0,43	- 7,45
MnO	0,01	- 4,99	- 2,01	5,00	31,96	- 1,03	66,67	30,67	33,33
MgO	-10,26	-29,36	- 2,02	- 3,78	10,42	-11,15	16,67	16,85	21,79
CaO	-17,51	-40,63	- 5,06	- 5,59	10,76	21,89	19,38	20,05	33,75
Na_2O	4,49	4,96	- 1,98	- 5,57	- 5,45	- 3,67	-92,51	- 9,63	-11,08
K_2O	- 2,33	-12,95	- 0,18	- 2,79	5,68	6,83	9,07	7,82	13,49
TiO_2	-37,93	-67,24	4,76	8,11	50,21	19,48	75,86	82,48	124,14
P_2O_5	-16,67	-44,58	- 2,05	10,83	19,63	19,63	25,06	26,58	41,67
H_2O	-74,47	-73,72	-35,36	-27,23	34,81	60,09	72,34	83,49	104,43

hemos indicado, por los procesos de ferratización. Con respecto a los elementos más móviles CaO y MgO, se aprecia cómo para los monzogranitos existe una tendencia a ganar CaO durante la alteración, al pasar de una ganancia del 26,55 por 100 para la muestra 6 al 103,11 por 100 para la muestra 27, que corresponde a una costra de alteración enriquecida en SO_4^{2-} . Esta evolución del incremento del CaO puede relacionarse con la correspondiente del MgO a través de regresiones lineales, tal como muestra la figura 3 A, y en donde el contenido del agua de formación aumenta en el mismo sentido que estos dos elementos, al generarse fases sulfatadas hidratadas. La muestra 9 no sigue esta tendencia, al presentar un alto contenido de agua de formación con ganancias de 1.130 por 100, siendo la del CaO de 18,73 por 100. Esto puede ser debido, probablemente, a la presencia de fases sulfatadas magnésicas y no cálcicas, ya que para aquel elemento se obtiene una ganancia del 80,85 por 100. El Mg en los granitos de grano grueso tiende a presentar pérdidas durante el proceso de alteración, ya que es un elemento fácilmente lixiviado de los minerales primarios, fundamentalmente de la biotita, y únicamente presenta ganancias en las muestras correspondientes a las costras de alteración en donde se ha producido precipitación de fases sulfatadas cálcicas y magnésicas.

El comportamiento del calcio y magnesio en los granitos de grano fino es similar al anterior, pero con la salvedad de que existe una pérdida de CaO en las muestras menos alteradas, en las que hay además pérdida de H_2O . Las ganancias de CaO en estas rocas se encuentran por debajo de los granitos de grano grueso y, teniendo presente su menor contenido en SO_4^{2-} , se puede afirmar que estas rocas sufren menos los procesos de sulfatación y, consecuentemente, es más difícil encontrar costras bien desarrolladas.

El comportamiento del Na_2O y K_2O está reflejado en la figura 3 B. Se aprecia una pérdida de estos

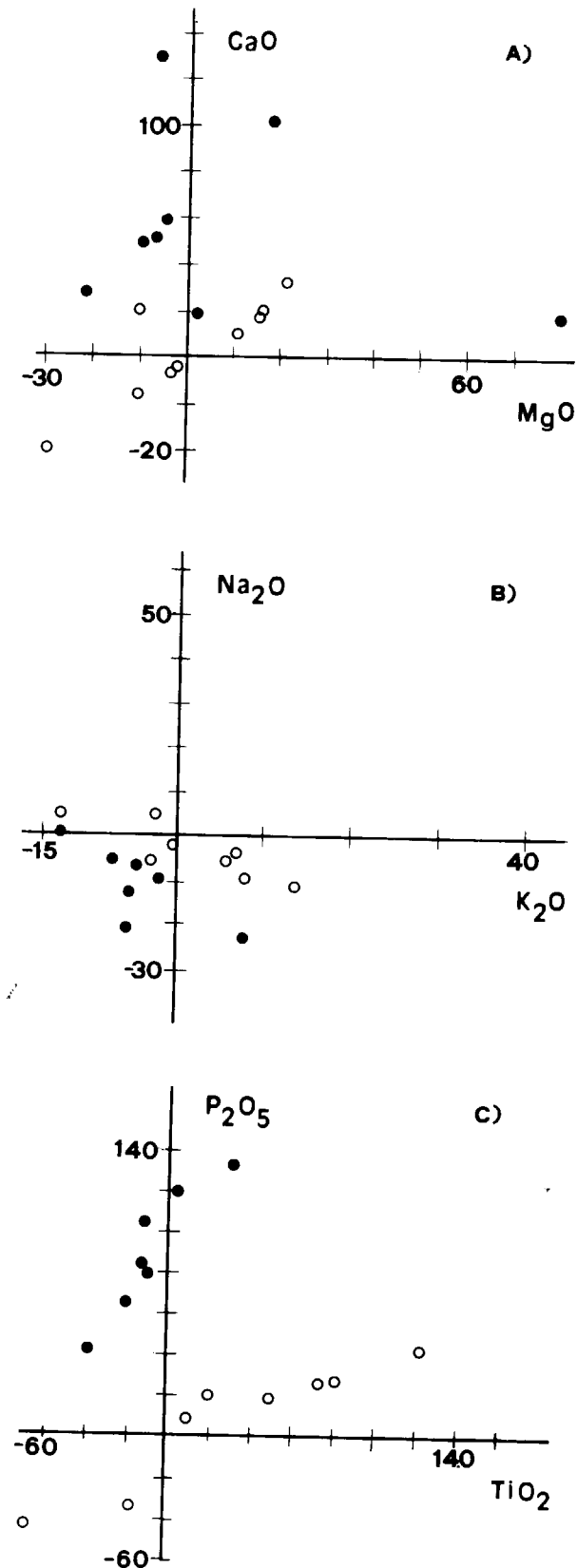
Figura 3.—Relación de porcentaje de cambio entre pares de elementos.

A) MgO—CaO.

B) K_2O — Na_2O .

C) TiO_2 — P_2O_5 .

Círculos negros: Monzogranitos. Círculos blancos: Granodiorita. Valores expresados en %.



elementos en los granitos de grano grueso, la cual es mayor para el sodio, que puede llegar al 23 por 100. Esto es debido a la mayor facilidad para alterarse que presentan las plagioclasas calcosódicas frente a los feldespatos potásicos. Únicamente en la muestra 9, correspondiente a una costra de alteración, existe un aumento de estos dos elementos (127,3 por 100 para el Na_2O y 66,6 por 100 para el K_2O), presentándose además una gran ganancia en agua de formación. Esto puede deberse a la existencia de residuos arcillosos por la alteración de minerales primarios, los cuales adsorben estos elementos, principalmente el K, al tener un radio mayor. Este hecho es más patente en la muestra 2, en donde existen incluso ganancias de potasio.

El granito de grano fino tiene un comportamiento diferente, caracterizándose por una pérdida de Na_2O (-11,08 por 100) y una ganancia de potasio del 13,49 por 100. Este comportamiento es lógico, ya que el potasio se adsorbe en el material arcilloso, mientras que el sodio, procedente de la alteración de las plagioclasas, es lixiviado. Únicamente la muestra 38 presenta un aumento considerable de Na_2O .

La evolución de ganancia y pérdida de P_2O_5 y TiO_2 en las rocas estudiadas de la Catedral de Toledo está reflejada en la figura 3 C. Se aprecia cómo el comportamiento del P_2O_5 en el monzogranito es de ganancia con el aumento de la alteración, comportamiento contrario al que habría que esperar dada la gran movilidad de este elemento, como corresponde a su potencial iónico elevado. Este hecho es debido, probablemente, a la contaminación que sufre la roca por la actividad biológica de las palomas, las cuales aportan el fósforo a partir de sus excrementos. Es llamativo el aumento en la muestra 9, correspondiente a la costra de alteración, que alcanza una ganancia del 280,48 por 100, favorecida por localizarse la muestra en una superficie horizontal de un arbusto del triforio bajo de la Catedral, donde se han podido acumular con el tiempo cantidades de excrementos.

En los granitos de grano fino se observa una ganancia menor de P_2O_5 e, incluso, en algunas muestras su comportamiento es de pérdida. Esto es debido a que dichas muestras se tomaron en paramentos verticales, lugar donde se facilita el lixiviado por el agua de escorrentía y donde la

acción degradante de los residuos orgánicos de las palomas es menor.

El titanio tiene un comportamiento de estabilidad o ligera pérdida en los primeros procesos de alteración, resultados éstos característicos de un elemento que tiende a ser inmóvil. Sin embargo, en muestras muy alteradas se aprecia un incremento que puede llegar al 140 por 100. Pensamos que el titanio, en este caso, procede de la alteración de las biotitas y posiblemente de esfenas e ilmenitas que pudieran existir en estos granitos.

El comportamiento del contenido en agua de formación está muy directamente ligado con el grado de alteración de la roca, ya que se aprecia un incremento según aumenta la degradación química de la roca. Esto es debido a la transformación en fases más estables a las nuevas condiciones de la arcilla y fases sulfatadas (como el yeso, que posee un contenido importante de agua en su estructura) como productos de alteración. Por tanto, la tendencia del aumento del H_2O con respecto a la roca originaria puede indicarnos el estadio de evolución en los procesos de alteración química.

ELEMENTOS TRAZA

La evolución de los elementos traza durante el proceso de alteración de los granitos de la Catedral de Toledo viene marcada por cambios significativos en el contenido de ciertos elementos. Esto es debido a la capacidad de éstos de movilizarse e incorporarse en otras fases minerales, producto de la propia alteración.

En la figura 4 se representa el porcentaje de cambio con respecto al índice de alteración potencial (IAP) en diferentes elementos analizados. Para el galio se aprecia que los monzogranitos, con índices de alteración bajos y, por tanto, con un grado de alteración mayor, presentan un ligero aumento (del orden del 30 por 100).

El thorio tiene una tendencia de pérdida durante el proceso de alteración que oscila entre el 77 y el 33 por 100 para los monzogranitos y ligeramente menor para las granodioritas (entre el 72 por 100 y el 10 por 100). Como se aprecia en la figura 4, esta pérdida es alta al principio de la meteorización para ambos tipos de granitos, lo

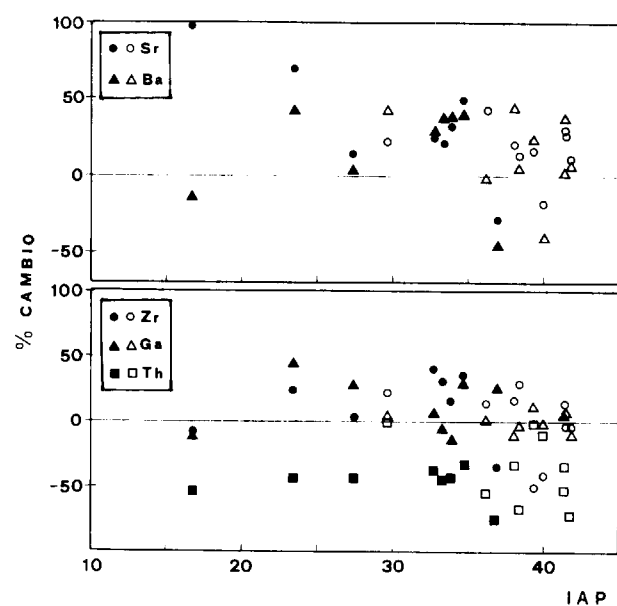


Figura 4.—Índice de alteración potencial (IAP) y porcentaje de cambio en elementos trazas. Símbolos negros: Monzogranitos. Símbolos blancos: Granodioritas.

que indica su rápido lixiviado del medio, para a continuación tener un comportamiento más estable dentro del rango de pérdida indicado.

El resto de los elementos (Zr, Cr, Sr y Ba) presentan una tendencia a aumentar su contenido durante la alteración química de la roca. Este comportamiento, para el caso del Zr, queda truncado en la muestra 9, donde se aprecia una disminución relativa generada por la presencia de fases salinas. El cromo, dada su estabilidad durante la alteración, presenta escasa movilidad (figura 4), siendo además retenido por las arcillas residuales (MINARIK, 1983).

El Sr y Ba tienen un comportamiento similar en ambos tipos de granitos. La tendencia a aumentar durante la alteración está relacionada con los procesos de sulfatación existentes, principalmente en los granitos porfídicos, lo que permite la incorporación en la estructura de las fases sulfatadas del Sr y, en menor grado, del bario. Este comportamiento del bario, para algunas muestras, puede ser debido a estados de alteración de biotitas y feldespatos (PUCHELT, 1972), el cual es lixiviado, pero no incorporado en la fase sulfatada, ya que estas muestras presentan un contenido en sulfato bastante bajo (tabla I).

El comportamiento del níquel durante la alteración es difícil de determinar dado el bajo contenido que presentan ambos granitos en este elemento, muchas veces por debajo del límite de detectabilidad de la metodología utilizada. A pesar de ello, se puede indicar, con ciertas reservas, una tendencia a la estabilidad para los monzogranitos, mientras que para las granodioritas existe una pérdida en las muestras más alteradas.

TIERRAS RARAS

En la tabla III se muestra el contenido en tierras raras para los granitos estudiados. Queda patente cómo la concentración de estos elementos puede ser un indicador del área de procedencia de los materiales utilizados en la construcción de la Catedral de Toledo. Así, como ejemplo, la muestra del monzogranito perteneciente a la cantera del Barranco de la Degollada, tienen una concentración alta de LREE (533 ppm), que es comparable a los monzogranitos de la Catedral (467 ppm). Por el contrario, las granodioritas del monumento alcanzan una concentración de 116 ppm en LREE, valor éste que se corresponde con el de las granodioritas de las canteras de Menasalvas (124 ppm).

Los monzogranitos tienen una anomalía negativa moderada de Eu/Sm, al presentar un valor de 0,208. Con el proceso de alteración tiende a aumentar esta relación con tendencia a dar anomalías positivas. En las granodioritas la relación Eu/Sm es de 0,364, no presentando anomalía en Europio (HENDERSON, 1984).

La figura 5 muestra la concentración de tierras raras en las granodioritas y monzogranitos de canteras y de la Catedral, normalizadas con la abundancia de tierras raras en chondritas (EVENSEN et al., 1978). Como se puede apreciar, durante el proceso de alteración de los granitos se produce una disminución de las tierras raras de número atómico inferior a 64, que es mayor cuanto mayor es el grado de alteración de los materiales. Este hecho ya fue indicado por BALASHOV et al. (1964), al señalar que los lantánidos eran fácilmente lixiviados durante la alteración química. BURKOV y PODPURINA (1967) encuentran, también, que las tierras raras y, en particular, los ligeros, son movilizados bajo con-

TABLA III
Contenido en tierras raras (ppm)

	1	2	3	4	5	6
La	125,49	11,84	29,39	109,40	86,30	27,19
Ce	261,46	35,98	59,84	222,99	177,99	54,83
Nd	124,01	11,91	28,21	113,27	89,60	26,88
Sm	20,71	3,01	6,06	19,52	15,19	6,10
Eu	1,62	0,38	0,90	1,71	1,65	0,88
Gd	11,44	2,67	5,22	10,55	9,42	5,16
Dy	4,20	1,74	4,61	5,11	4,57	4,40
Er	1,59	1,00	2,46	2,28	2,07	2,45
Yb	0,76	0,80	2,20	1,38	1,22	2,14
Lu	0,13	0,11	0,35	0,23	0,15	0,31
sumREE	551,41	69,44	139,24	486,44	388,16	130,34
sumLREE	533,29	63,12	124,40	466,89	370,73	115,88
sumHREE	18,12	6,32	14,84	19,55	17,43	14,46
Eu/Sm	0,208	0,335	0,394	0,233	0,288	0,383
La/Lu	100,201	11,173	8,716	49,374	59,721	9,104
Ce/Yb	89,040	11,640	7,040	41,822	37,760	6,631
LREE/HREE	1,034	1,100	1,119	1,042	1,047	1,125

- 1 Monzogranito del Barranco de la Degollada.
- 2 Granodiorita de Ventas con Peña Aguilera.
- 3 Granodiorita de Menasalvas.
- 4 Monzogranito alterado en Catedral.
- 5 Monzogranito con costra de alteración.
- 6 Granodiorita alterada en Catedral.

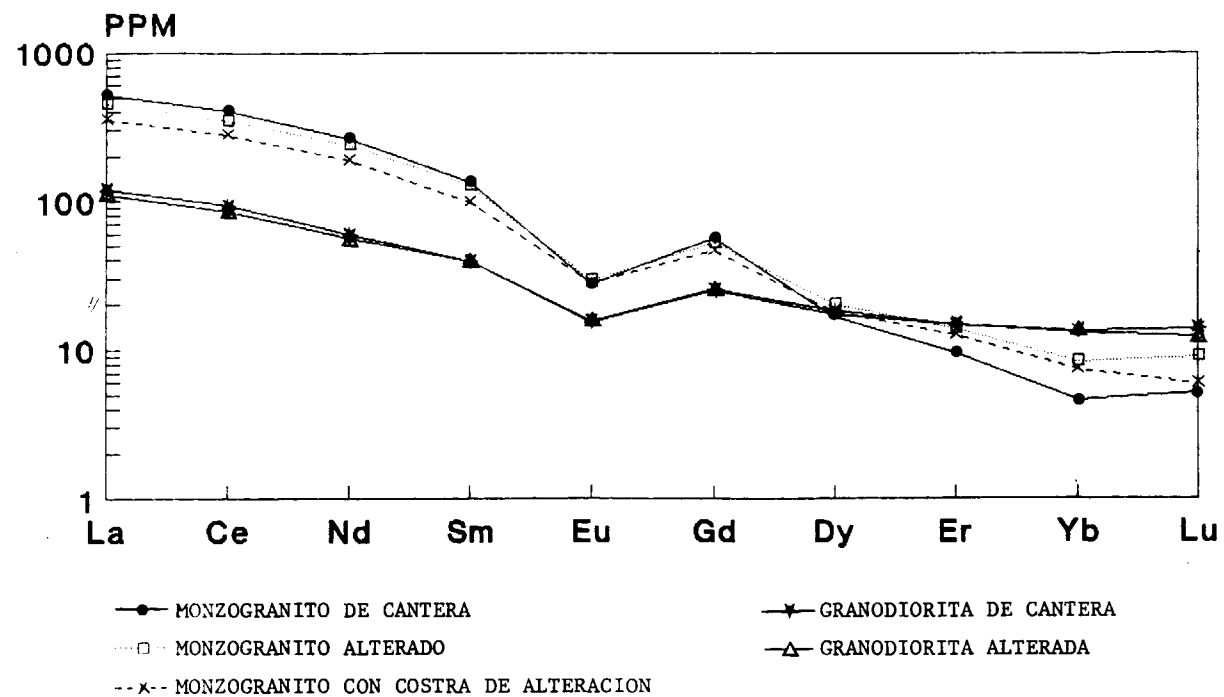


Figura 5.—Abundancia en tierras raras, expresada de forma normalizada (condritas).

diciones ácidas, cuando los granitos se alteran a caolinitas, mientras que en condiciones básicas las tierras raras son precipitadas como hidróxidos o carbonatos e incorporados dentro de minerales secundarios. Por el contrario, existe un enriquecimiento en tierras raras de número atómico mayor de 64, lo que puede ser debido a la incorporación de estos elementos, por la alteración de las biotitas, en fases de hidróxidos, si se tiene en cuenta su menor grado de solubilidad comparado con los elementos ligeros, pudiendo ser favorecidos por unas condiciones más básicas del medio.

Teniendo en cuenta el contenido en tierras raras de los granitos de la Catedral de Toledo, se aprecia que los cambios son mínimos para las granodioritas, lo que nos indica que su grado de alteración es muy bajo, mientras que para los monzogranitos puede haber una ganancia o pérdida de ciertos elementos que pueden alcanzar valores próximos al 80 por 100, indicándonos su deterioro.

Comparando los granitos de canteras con los existentes en la Catedral de Toledo, con una incipiente o moderada alteración, se aprecia un enriquecimiento en tierras raras de alto número atómico, mientras que la muestra muy alterada presenta un enriquecimiento menor. En la figura 6 se muestra el porcentaje de pérdida-ganancia para cada elemento, dentro de los monzogranitos, observándose que la muestra muy alterada tiene una ganancia en Dy, Er, Yb y Lu menor que

MONZOGRANITO

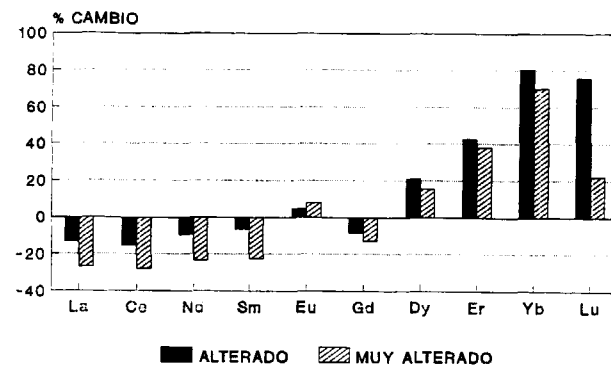


Figura 6.—Porcentaje de pérdida-ganancia en tierras raras durante la alteración de los monzogranitos de la Catedral de Toledo.

en las muestras ligeramente alteradas, con diferencias que pueden llegar al 50 por 100 para el caso del Lu. Por el contrario, los elementos más ligeros sufren pérdidas que son mayores cuanto mayor es el grado de alteración de la roca, llegando a porcentajes entre el 20 y el 30 por 100.

El enriquecimiento selectivo de tierras raras de número atómico superior a 64 puede ser debido a controles mineralógicos y posiblemente, también, por la formación preferencial de costras de alteración con fases sulfatadas. NESBITT (1979) ya indicó la influencia de la mineralogía en el enriquecimiento de estos elementos dentro de perfiles de alteración.

CONCLUSIONES

En base al estudio llevado a cabo, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- El contenido en elementos mayores, menores, trazas y, sobre todo, tierras raras es muy buen indicador de la unidad petrológica en que se encuentran las canteras de donde se extrajeron los materiales graníticos utilizados en la construcción de la Catedral de Toledo.
- Atendiendo al Índice de Alteración Potencial (IAP), los monzogranitos tienen un grado de alteración que va desde muy alto, para las muestras más degradadas, hasta un valor alto-medio para las menos alteradas. Por el contrario, las granodioritas suelen tener una alteración media.
- Los granitos estudiados presentan una tendencia, durante la alteración, de pérdida de SiO₂. Dicha pérdida está producida por el aumento de CaO debido a los procesos de sulfatación existentes en las muestras más degradadas. Este calcio procedería de la alteración de las plagioclasas existentes en la roca original, así como de un aporte externo procedente de las calizas utilizadas conjuntamente con los granitos para la construcción de la Catedral. El aumento de H₂O observado sería debido, precisamente, a la formación de estas fases hídricas.

- Existen procesos de ferratización local por la degradación de las biotitas.

- El aumento de fosfato es interpretado por la incidencia que tiene en el medio la actividad biológica de las palomas existentes en el exterior de la Catedral, y, en general, a la putrefacción de la materia orgánica.
- El sodio tiene una tendencia a la pérdida mayor que el potasio, debido a que las plagioclasas se alteran más fácilmente que las ortosas, siendo ambos elementos de gran movilidad dentro del medio y, por tanto, sufren un proceso de lixiviación.
- El Zr, Cr, Sr y Ba son elementos trazas que tienden a aumentar sus contenidos según progresa la alteración de los granitos de la Catedral de Toledo. Este aumento, en el caso del circonio y cromo, es debido a su escasa capacidad de lixiviado, mientras que para el Sr y Ba es causado por la incorporación de estos elementos en las fases yesíferas generadas durante la alteración, siendo este proceso más característico en los monzogranitos.
- El Th tiende a disminuir su concentración durante la alteración, siendo esta tendencia menor para las granodioritas. El Zn y Ga son elementos muy estables, no sufriendo ganancias o pérdidas significativas en el proceso de alteración.
- Los elementos La, Ce, Nd, Sm y Gd, pertenecientes al grupo de las tierras raras, sufren una disminución en sus contenidos con la alteración, la cual es mayor cuanto mayor es el grado de dicho proceso. Por el contrario, las tierras raras pesadas (Dy, Er, Yb y Lu) sufren un incremento notable en las primeras fases de la alteración para posteriormente sufrir un aumento menor. Este comportamiento de las tierras raras puede ser debido a controles mineralógicos.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Plan Nacional de I+D), Proyecto PAT 89-0767-C04-03. Proyecto «Degradación de Materiales Pétreos en la Catedral de Toledo: Alteración en clima continental».

REFERENCIAS

ALONSO ZARZA, A. M.; GARCIA DEL CURA, M. A.; LOPEZ DE AZCONA, M. C., y MINGARRO MARTIN, F. (1991): *Es-*

tudio previo de las «costras negras» desarrolladas sobre rocas graníticas en la Catedral de Toledo. Geogaceta, 9: 79-81.

APARICIO YAGÜE, A. (1971): *Estudio geológico del macizo cristalino de Toledo.* Estudios Geológicos, 27: 369-414.

BELASHOV, Y. A.; RONOVA, A. B.; MIGDISOV, A. A., y TURANSKAYA, N. V. (1964): *The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation.* Geochem. Int., 10: 995-1014.

BURKOV, V. V., y PODPORINA, Y. K. (1967): *Rare earths in granitoid residuum.* Dokl. Acad. Sci. URSS, 177: 691-694.

CHESWORTH, W. (1973): *The major element geochemistry and mineralogical evolution of granitic rocks during weathering.* In: *Origin and distribution of the elements* (ed.: L. H. Ahrens). Pergamon Press, 305-313.

CULLERS, R. L., y GRAF, J. L. (1984): *Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks-Ore petrogenesis.* In: *Rare earth element geochemistry* (ed.: P. Henderson). Elsevier. Amsterdam, 275-316.

EVENSEN, N. M.; HAMILTON, P. J., y O'NIONS, R. K. (1978): *Rare earth abundances in chondritic meteorites.* Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 1199-1212.

FORT, R.; BUSTILLO, M.; MINGARRO, F., y LOPEZ DE AZCONA, M. C. (1991): *Aportación de la geoquímica de elementos mayores en el análisis de procedencia de los materiales graníticos utilizados en la construcción de la Catedral de Toledo.* IV Congreso Nacional de Geoquímica, Soria, España (en prensa).

LOPEZ DE AZCONA, M. C., y MINGARRO, F.; GARCIA DEL CURA, M. A.; ORDÓÑEZ, S.; CALVO, J. P.; FORT, R.; BUSTILLO, M.; PEINADO, M., y ALONSO ZARZA, A. M. (1991): *Degradation of building materials of the Toledo Cathedral (Spain).* In: *Science, Technology and European Cultural Heritage* (Eds.: N. S. Baer, C. Sabbioni and A. I. Sors). Pb. Commission European Communities. Butterworth-Heinemann, Ltd., 925-929.

MINARIK, L.; ABSOLON, K.; KÖLLNEROVA, Z., y KLECKA, M. (1983): *Chemical changes of granite during its weathering.* In: *Leaching and Diffusion in rocks and their weathering products* (ed.: Augustithis). Theophrastus Public. Athens, Greece, 293-306.

MINGARRO, F.; LOPEZ DE AZCONA, M. C.; GARCIA DEL CURA, M. A., y PEINADO, M. (1991): *Las piedras de la Catedral de Toledo.* Autonomía Castilla-La Mancha. Consejería de Educación y Cultura (en prensa).

NESBITT, H. W. (1979): *Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite.* Nature, 279: 206-210.

PEDRO, G. (1964): *Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines.* Théses Fac. Sci., 334 pp. París.

PUCHELT, H. (1972): *Barium.* In: *Handbook of Geochemistry* (Ed.: K. H. Wedepohl). Springer-Verlag. Tomo II-1.

REICHE, F. (1943): *Graphic representation of chemical weathering.* Jour. Sed. Petrology, 13, 58-68.

Original recibido: Octubre de 1991.

Original aceptado: Noviembre de 1991.