

# Reactividad frente al SO<sub>2</sub> de piedras limpiadas con láser

## *Reactivity of laser-cleaned stones to a SO<sub>2</sub> ageing test*

F.J. ALONSO, R.M. ESBERT, J. ORDAZ, C.M. GROSSI

Dpto. de Geología (Área de Petrología y Geoquímica), Universidad de Oviedo

Fecha de recepción: 23-VI-03

Fecha de aceptación: 25-VII-03

ESPAÑA

### RESUMEN

*Con el fin de estudiar la reactividad o susceptibilidad frente a un ambiente contaminado de piedras limpiadas con radiación láser Nd:YAG, se ha sometido una serie de materiales rocosos cementados (calizas) y cristalinos (mármol, granito) a un ensayo de exposición a atmósfera concentrada en dióxido de azufre. Los efectos producidos en las muestras ensayadas se han valorado en función de las variaciones en la morfología superficial, en el peso y en el color. Se concluye que la aplicación de radiación láser a las muestras de piedra seleccionadas no influye, de manera significativa, en la reactividad de éstas frente al dióxido de azufre.*

### SUMMARY

*In order to study the reaction or susceptibility of Nd:YAG laser cleaned stones to polluted atmospheres, several types of stone, both cemented (limestone) and crystalline (marble, granite), were exposed to an atmosphere having simulated SO<sub>2</sub> pollution. The subsequent effects on the specimens were assessed for variations in surface morphology, weight and colour. The main conclusion is that the application of laser irradiation to the selected stone specimens does not significantly influence their reaction to sulphur dioxide.*

**PALABRAS CLAVE:** conservación de piedra, limpieza láser Nd:YAG, ensayo de envejecimiento con SO<sub>2</sub>, efectos de superficie.

**KEYWORDS:** stone conservation, Nd:YAG laser cleaning, SO<sub>2</sub> ageing test, surface effects.

### 1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de láser Q-switched Nd:YAG para la limpieza de las pátinas negras de contaminación desarrolladas sobre las rocas monumentales, muestra en la práctica ventajas sobre otros métodos, en especial cuando debajo de la capa de suciedad la piedra está descohesionada (1-4). En este caso la energía láser es capaz de eliminar dicha suciedad sin que aumente el grado de descohesion de la piedra subyacente. Sin embargo, no se descarta que la energía láser utilizada para la limpieza provoque cambios en algunas de las características de la superficie de la piedra, cambios que podrían hacerla más susceptible a la acción del dióxido de azufre que, como contaminante atmosférico, se detecta en muchos ambientes. Para estudiar este

### 1. INTRODUCTION

*The application of the laser Q-switched Nd:YAG technique to cleaning black crust, which develops on monumental stones due to atmospheric pollution, shows several advantages when compared to other cleaning methods. This is especially true when the stone has decayed to powder under the skin of dirt (1-4). In this case, the laser energy can remove the dirt without any further damage to the stone underneath. However, laser energy may induce some changes in certain surface characteristics of the cleaned stone. These changes could make the stone more susceptible to the action of sulphur dioxide, a ubiquitous atmospheric pollutant. To study this possible effect, some stone specimens treated with laser irradiation*

efecto se han sometido varias muestras de piedra, tratadas con radiación láser, a un ensayo de envejecimiento artificial acelerado: exposición a atmósfera de SO<sub>2</sub>. Para valorar los cambios producidos se han tenido en cuenta las variaciones en la morfología superficial, en el peso y en el color.

## 2. MATERIALES

Se ha experimentado con rocas ornamentales de distinta composición química y mineral (calcáreas y silíceas), color, textura (cementadas y cristalinas) y porosidad. Entre las rocas cementadas se incluyen las calizas de Hontoria, Santa Pudia y Piedramuelle, entre las cristalinas el mármol de Macael y el granito Rosa Porriño. Todas ellas se utilizan en España como piedra de edificación, en forma de sillares o como losetas de revestimiento. Así, la caliza de Hontoria se ha utilizado en la catedral de Burgos, la caliza de Santa Pudia en la catedral de Granada y la caliza de Piedramuelle en la catedral y los monumentos prerrománicos de Oviedo. El mármol de Macael se ha utilizado en diversos monumentos de Granada (p. ej. Patio de los Leones de La Alhambra). En cuanto al granito Rosa Porriño es una de las piedras naturales de revestimiento más utilizadas actualmente en España. En la Tabla 1 se recogen algunas características de estas rocas.

*have been subjected to an accelerated artificial ageing test: exposure to simulated SO<sub>2</sub> atmosphere. The resulting changes have been assessed by surface morphology, weight and colour variations.*

## 2. MATERIALS

*The experiment was carried out on several ornamental stones, which differ in chemical and mineral composition (calcareous and siliceous), colour, texture (cemented and crystalline) and porosity. The three cemented carbonate stones used were the limestones known as Hontoria, Santa Pudia and Piedramuelle. The crystalline stones included the Macael marble and the Rosa Porriño granite. All of them have been used as building materials in Spain, as both ashlar and cladding. Hontoria limestone was used in the Cathedral of Burgos, Santa Pudia limestone in the Cathedral of Granada and Piedramuelle limestone in the Cathedral and the Pre-Romanesque monuments of Oviedo. Macael marble has been used in several Granada monuments (i.e. Patio de los Leones in La Alhambra). Rosa Porriño granite is nowadays one of the most marketed natural cladding stones in Spain. Table 1 summarises some characteristics of the stones.*

TABLA 1/TABLE 1  
Características de las rocas seleccionadas  
*Characteristics of the selected stones*

Piedra (Stone)	Origen (Origin)	Tipo de roca (Rock type)	Tamaño de grano (Grain size) (mm)	Porosidad abierta (Open porosity) (%)	Superficie específica (Specific surface area) (m <sup>2</sup> /g)
Piedramuelle	Oviedo	Caliza (Limestone)	0.2	10	1.70
Santa Pudia	Granada	Caliza (Limestone)	0.6	30	1.59
Hontoria	Burgos	Caliza (Limestone)	2	25	0.26
Macael	Almería	Mármol (Marble)	0.8	0,5	0.02
Porriño	Pontevedra	Granito (Granite)	20	1,5	0.07

La caliza de Piedramuelle es de color rojo, la de Santa Pudia beige y la de Hontoria blanca. La rugosidad superficial de las tres calizas es elevada debido a la abundancia de espacios vacíos (10 a 30%) y a la diferente forma y dimensión de los mismos. En cada variedad rocosa dicha rugosidad está relacionada con el tamaño de grano y las características de los espacios vacíos (Figuras 1, 2 y 3). La caliza de Piedramuelle, de menor tamaño de grano y mayor superficie específica, presenta menor rugosidad que la caliza de Hontoria, de grano más grueso y superficie específica mucho menor; Santa Pudia representa un caso intermedio. El mármol de Macael, de color blanco, y el granito Rosa Porriño, gris rosado, son rocas cristalinas de baja porosidad (1,5 a 0,5%), baja superficie específica y baja rugosidad superficial (Figuras 4 y 5).

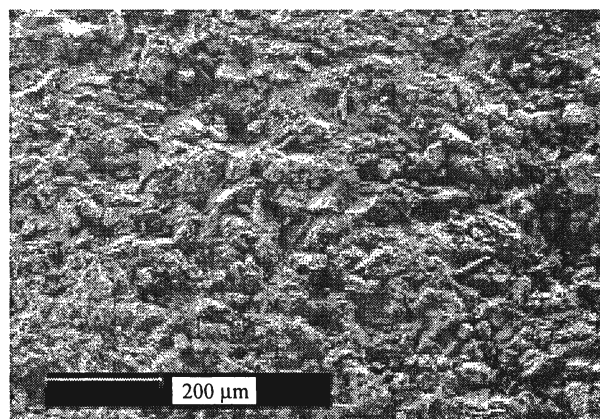
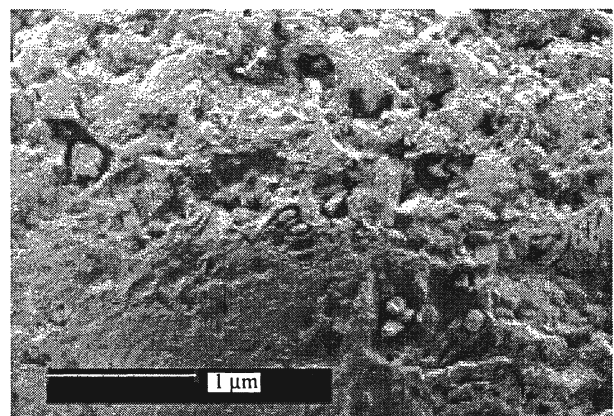
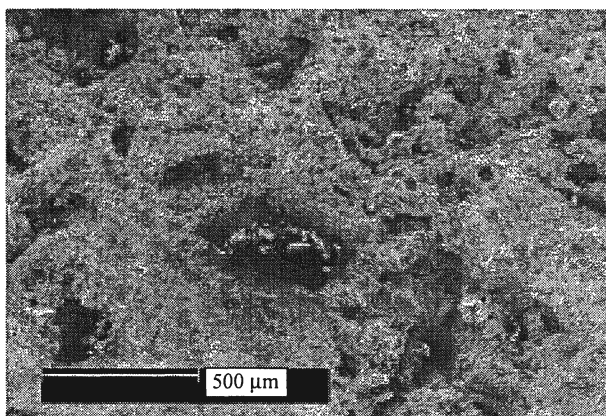
### 3. MUESTRAS Y ENSAYOS

De las rocas seleccionadas se prepararon tres tipos de muestras: 1) no tratadas, 2) tratadas <sup>(1)</sup> con láser, y 3) patinadas y limpiadas con láser. Todas ellas se

*Piedramuelle limestone is red, Santa Pudia is beige and Hontoria is white. The three limestones exhibit a high surface roughness as a result of the high amount of voids (10-30%) and the different form and size of voids. The roughness of the stones' surfaces are related to their grain sizes and the characteristics of pores (Figures, 1, 2 and 3). Piedramuelle limestone (of smaller grain size and higher specific surface area) roughness is less than Hontoria's, which has coarser grains and lower specific surface area. Sta Pudia represents an intermediate case. Macael marble (white) and Rosa Porriño granite (pinkish grey) are crystalline rocks of low porosity (1.5 to 0.5%) and low specific surface area and surficial roughness (Figures 4 and 5).*

### 3. SPECIMENS AND TESTS

*Three types of stone specimens have been exposed to an atmosphere having simulated SO<sub>2</sub> pollution: untreated (1), laser treated <sup>(1)</sup> (2) and laser cleaned*

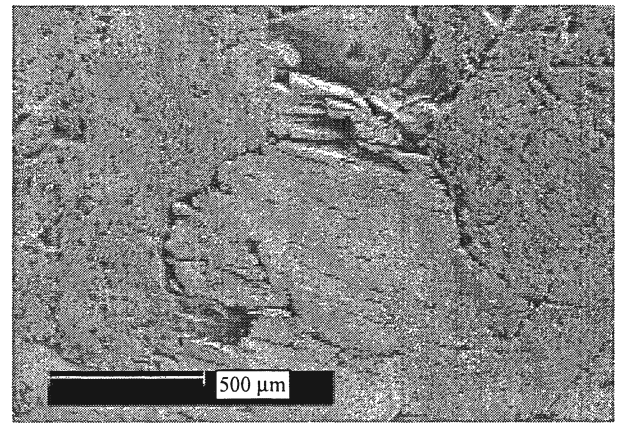
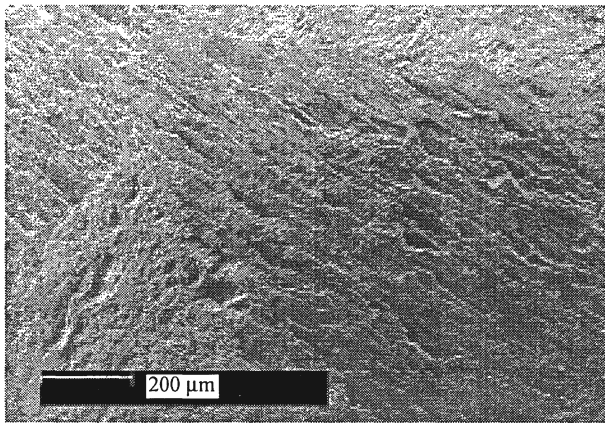


Figuras 1, 2 y 3.- Aspecto de la superficie de la piedra observada al microscopio electrónico de barrido (MEB). Resaltan las diferentes texturas: 1. Caliza de Hontoria; 2. Caliza de Piedramuelle; 3. Caliza de Santa Pudia.

*Figures 1, 2 and 3.- Stone surface under scanning electronic microscopy (SEM). Different textures can be observed: 1) Hontoria limestone, 2) Piedramuelle limestone, 3) Santa Pudia limestone.*

<sup>(1)</sup> En este trabajo "tratada" significa que a la piedra se le ha aplicado el láser.

<sup>(1)</sup> In this paper, "treated" means laser irradiated



Figuras 4 y 5.- Aspecto de la superficie de la piedra observada al MEB. Resaltan las diferentes texturas: 4. Mármol de Macael; 5. Granito Rosa Porriño.

*Figures 4 and 5.- Stone surface under SEM. Different textures can be observed: 4) Macael marble, 5) Rosa Porriño granite.*

sometieron a un ensayo de simulación de atmósfera contaminada con  $\text{SO}_2$ . Las muestras no tratadas se tomaron como referencia (blanco). Se aplicó a la superficie una pátina artificial de color negro, con el fin de simular una capa de suciedad. La composición de la pátina fue: 35 g de yeso, 50 g de cal, 75 g de polvo de mármol, 15 g de pigmento negro humo y agua destilada. La proporción de la mezcla fue de 2 partes de agua destilada por 2,5 partes de la formulación mencionada.

El aparato láser utilizado fue del tipo Q-switching Nd:YAG. Las características de la aplicación fueron: longitud de onda = 1064 nm; diámetro del haz = 6 mm; frecuencia de pulso = 20 Hz y duración del pulso = 6 ns. El láser fue irradiado a una fluencia de  $0,37 \text{ Jcm}^{-2}$  sobre la superficie húmeda de las muestras. Se seleccionó esta fluencia dado que en ensayos previos se vio que eliminaba la suciedad y no era perjudicial para estos tipos de piedra (5). Se necesitó un tiempo de unos 10 minutos para limpiar cada superficie de 50 x 50 mm.

Con el fin de simular el comportamiento de las diferentes muestras de piedra bajo una atmósfera extremadamente contaminada se llevó a cabo un ensayo de envejecimiento con dióxido de azufre. Para ello se utilizó una cámara climática, con temperatura (25 °C) y humedad relativa (90%) constantes. La concentración de  $\text{SO}_2$  fue de 3 ppm y el tiempo de exposición 5 semanas.

Se utilizaron varios criterios para valorar los resultados del ensayo de envejecimiento:

*after being coated with an artificial patina (3). Untreated stones were used as reference (blank) samples. To simulate a black dirt patina some of the specimens were coated with a thin layer consisting of 35 g of gypsum, 50 g of lime, 75 g of marble powder, 15 g of black smoke pigment and de-ionised water. The mixture was composed of 2 parts de-ionised water for every 2.5 parts of the above preparation.*

*An experiment was carried out using a Q-switching Nd:YAG laser system;  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ; spot diameter = 6 mm; pulse frequency rate = 20 Hz and pulse duration = 6 ns. Laser was irradiated, at a  $0.37 \text{ Jcm}^{-2}$  fluence, on the wet stone surfaces. This fluence was selected because, from the results of previous experiments, it was found to remove dirtiness and not to be substantially damaging for these types of stone surfaces (5). About 10 minutes were required to clean each 50 x 50 mm surface.*

*The  $\text{SO}_2$  ageing test was used to simulate the behaviour of the different stones exposed to an extremely polluted atmosphere. The test was carried out in a climatic chamber having a constant temperature (25 °C) and relative humidity (90%).  $\text{SO}_2$  concentration was 3 ppm. Length of exposure was 5 weeks.*

*The criteria used to evaluate the results were as follows:*

- a) Observación y análisis de la superficie de la piedra expuesta mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) y microanálisis incorporado (EDX).
- b) Registro del peso de las muestras no tratadas, de las tratadas con láser y de las patinadas y limpiadas con láser, antes y después del ensayo de exposición al SO<sub>2</sub>. Para cada tipo rocoso las determinaciones se efectuaron sobre tres muestras.
- c) Mediciones de color antes y después del ensayo. Se determinaron varios parámetros del color (L\*, a\* y b\*) mediante un colorímetro Minolta CR-200, equipado con una lámpara de xenón que produce un haz de luz difusa de 8 mm de diámetro.

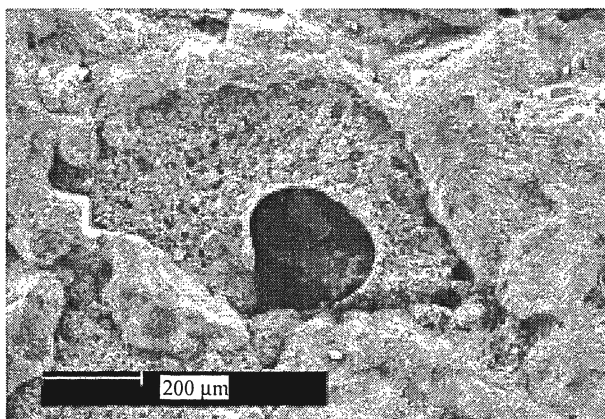
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4. 1. Examen de la superficie

#### Aplicación del láser sin envejecimiento

El análisis morfoquímico mediante MEB y EDX pone de manifiesto que:

- Para las condiciones del láser utilizadas, no se detectan cambios morfológicos ni composicionales respecto a las muestras originales.
- En las muestras cubiertas con una patina artificial y posteriormente limpiadas con láser, tampoco se aprecian en general cambios morfológicos. Sólo en la caliza de Santa Pudía se observan huellas del impacto láser (Figura 6); alrededor de la huella se aprecia un halo de cristales de calcita de menor tamaño que los presentados por el resto de la muestra (Figura 7).



- a) Examination and analysis of the exposed stone surfaces using a scanning electron microscope (SEM) incorporating microanalysis (EDX).
- b) Recording specimens' weights prior to and after the SO<sub>2</sub> exposure test. Weight variation was determined for three specimens of each type of stone conditions untreated, laser treated and laser cleaned after being coated with an artificial patina.
- c) Colour measurements prior to and after testing, using a colorimeter (Minolta CR-200), equipped with a xenon lamp that produces a beam of diffuse light of 8 mm diameter. The colour parameters determined were L\*, a\* b\*.

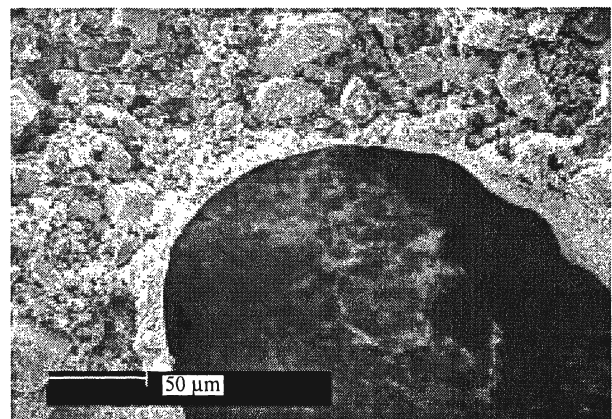
## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4. 1. Surface examination

#### Laser application and no ageing testing

The SEM and EDX morpho-chemical analysis showed that:

- Neither morphological nor compositional changes were detected between specimens before or after being irradiated with laser under the previously mentioned conditions.
- Generally, specimens coated with the artificial patina and subsequently laser-cleaned do not exhibit any morphological change. Only Santa Pudía limestone seems to show some effects due to the laser impaction (Figure 6). A ring of smaller sized calcite crystals can be observed surrounding the laser mark (Figure 7).



Figuras 6 y 7.- Aspecto general y detalle de una huella producida por el impacto láser en la caliza de Santa Pudía. Destaca, alrededor de la zona impactada, un halo de cristales de calcita de menor tamaño que los del resto de la muestra.

*Figures 6 and 7.- General and detail appearance of some laser irradiation effects on Santa Pudía limestone. A ring of smaller sized calcite crystals can be observed surrounding the laser mark.*

- El microanálisis con EDX detecta ciertos cambios en las calizas en relación con la piedra original (Figuras 8 y 9); en concreto, un aumento relativo en el porcentaje de calcio de la superficie, así como pequeñas proporciones de azufre en las muestras patinadas. Ambos hechos pueden relacionarse con la composición de la pátina artificial, indicando que persisten restos de la misma.

### Aplicación del láser y envejecimiento

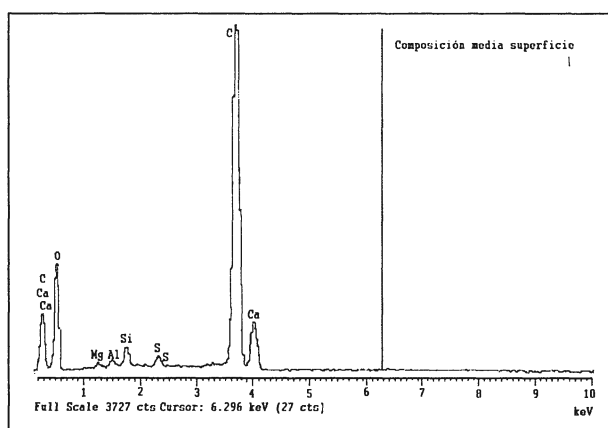
En relación a los efectos de la exposición a atmósfera de SO<sub>2</sub> se puede resaltar que:

- En ninguna de las calizas se aprecian efectos derivados de la acción de dicha exposición.
- En las rocas cristalinas (mármol y granito) se aprecian numerosos cristales depositados en la superficie de las muestras tratadas con láser, y más todavía en las patinadas y limpiadas con el láser. Esto ocurre con más frecuencia en el granito que en el mármol. Los cristales neoformados muestran tamaños diversos, inferiores a 50 micras, y distintas morfologías de acuerdo con su composición (yeso y azufre mayoritariamente, Figura 10).
- En el granito se aprecia la apertura de microfisuras entre los granos minerales (Figura 11), o en los planos de exfoliación de algunos minerales, por ejemplo en las micas (Figura 12). Este hecho se atribuye al crecimiento de cristales de neoformación, en el interior de los espacios vacíos de la roca, relacionados con la acción del SO<sub>2</sub>.

## 4. 2. Variación de peso

### Envejecimiento sin aplicación del láser

En las muestras sin tratar y envejecidas con SO<sub>2</sub> (muestras de referencia) se observa, en general,



Figuras 8 y 9.- Composición química de la superficie de la caliza de Hontoria, sin pátina (Fig. 8) y con pátina artificial (Fig. 9) después de ser tratada con energía láser.

Figures 8 and 9.- Chemical composition of Hontoria limestone surface after being laser cleaned: uncoated (Fig. 8) and coated with an artificial patina (Fig. 9)

- EDX microanalysis detected some changes in limestone samples compared to the original surfaces (Figures 8 and 9). Specifically, there was a relative increase in the amount of calcium and sulphur on the coated specimens. This is related to the patina composition and indicates some patina remains.

### Laser application and ageing testing

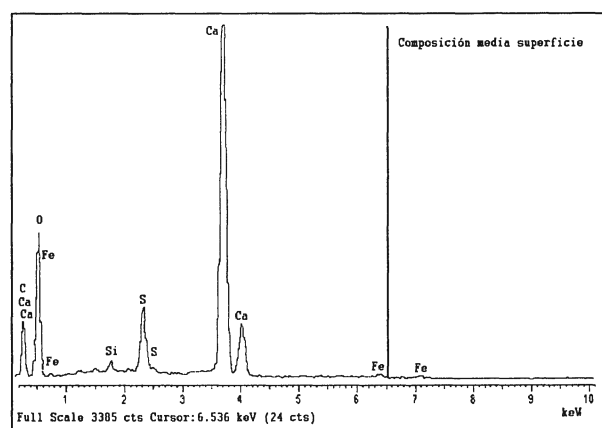
The main effects observed after exposure to SO<sub>2</sub> are as follows:

- No effects due to SO<sub>2</sub> exposure were observed on any of the limestones.
- Crystalline stones' surfaces (marble and granite) exhibit many newly formed crystals, especially on coated and subsequently laser-cleaned surfaces (more frequently on the granite). The newly formed crystals are of various sizes, but always smaller than 50 microns, and having different morphology depending on their composition (mainly gypsum and sulphur, Figure 10).
- Granite surfaces sometimes exhibit an enlargement of micro-fissures between mineral grains (Figure 11) or within the cleavage planes of some minerals, such as micas (Figure 12). This can be the result of new crystals growing within the stone voids and could be related to the effect of SO<sub>2</sub>.

## 4. 2. Weight variations

### Ageing testing and no-laser application

Untreated and SO<sub>2</sub> aged samples (reference specimens) show, in general, a weight increase (Table 2) that can





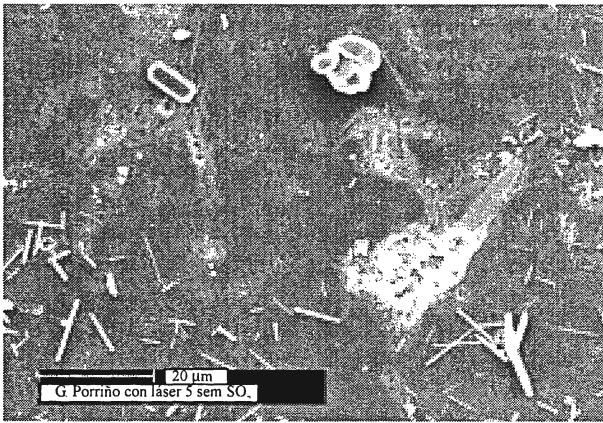


Figura 10.- Pequeños cristales de neoformación depositados sobre el granito Rosa Porriño tratado con energía láser, después de cinco semanas de exposición a atmósfera de SO<sub>2</sub>.

*Figure 10.- Small newly formed crystals deposited onto a laser treated Rosa Porriño granite surface after a five-week exposure to SO<sub>2</sub> atmosphere.*

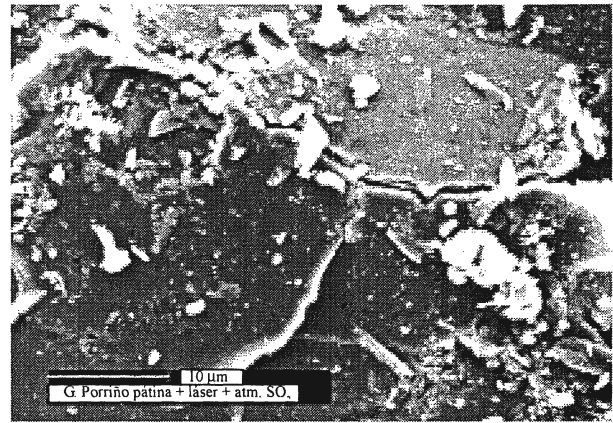


Figura 11.- Apertura de microfisuras intergranulares en el granito Rosa Porriño después de limpiado con láser y expuesto a atmósfera de SO<sub>2</sub>.

*Figure 11.- Enlargement of inter-granular micro-fissures onto a laser treated Rosa Porriño surface exposed to SO<sub>2</sub> atmosphere.*

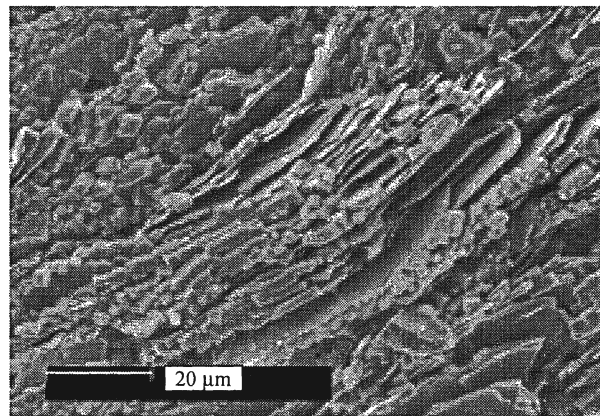


Figura 12.- Apertura de planos de exfoliación en algunas micas del granito Rosa Porriño después de limpiado con láser y expuesto a atmósfera de SO<sub>2</sub>.

*Figure 12.- Enlargement of cleavage planes of some micas onto a laser treated Rosa Porriño surface exposed to SO<sub>2</sub> atmosphere.*

ganancia de peso (Tabla 2). Este hecho puede relacionarse con el depósito de material neoformado, debido a la interacción del SO<sub>2</sub> con las rocas. Dicha ganancia varía de unos tipos rocosos a otros, consecuencia de sus distintas características petrofísicas. En concreto, las calizas porosas muestran mayores incrementos de peso que las rocas cristalinas, estando éste en relación con el tamaño de los espacios vacíos y de su superficie específica. Así, la caliza de Piedramuelle -roca de elevada superficie específica- presenta los mayores incrementos (0,08%), mientras que el granito Porriño y el mármol Macael -ambos con superficies específicas mucho menores- muestran valores más bajos. En las rocas cementadas (Piedramuelle, Sta. Pudía y Hontoria) el depósito tiene

*be related to deposition of material newly formed by the interaction of stone to SO<sub>2</sub>. This weight increase varies according to the different petrophysic characteristics of each stone type. Porous stones exhibit more weight increases than crystalline stones. In this way, Piedramuelle limestone (high specific surface area) shows the highest weight increase. Rosa Porriño granite and Macael marble have a much lower specific surface area and show smaller weight increases. Material deposition probably takes place on*

TABLA 2/TABLE 2

Incremento de peso en las muestras tras el ensayo de envejecimiento en atmósfera de SO<sub>2</sub>, expresado en tanto por ciento respecto al peso seco inicial

*Sample weight increase after the SO<sub>2</sub> exposure ageing test (percentage of initial dry weight)*

Tipo de Piedra (Stone type)	Incremento de peso (Weight increase) (%)					
	Piedra sin tratar (Untreated stone)		Piedra tratada con láser (Laser treated stone)		Piedra patinada y limpiada con láser (Coated and laser treated stone)	
	Media (Average)	Des. Típica (Standard Deviation)	Media (Average)	Des. Típica (Standard Deviation)	Media (Average)	Des. Típica (Standard Deviation)
Piedramuelle	0.082	0.015	0.072	0.005	0.094	0.015
Santa Pudía	0.022	0.004	0.048	0.009	0.041	0.003
Hontoria	0.021	0.016	0.027	0.007	0.017	0.006
Macaél	0.004	0.002	0.005	0.002	0.008	0.001
Porriño	0.011	0.002	0.009	0.001	0.005	0.003

lugar en su interior, en las paredes de los poros, mientras que en las cristalinas el depósito ocurre, mayoritariamente, sobre la superficie de las muestras.

#### Aplicación del láser y envejecimiento

En cuanto a la influencia de la limpieza láser en el depósito de productos neoformados (atendiendo ahora a las muestras tratadas con láser, sin pátina y patinadas), no se percibe una tendencia clara en el conjunto de las rocas analizadas.

#### 4. 3. Variaciones de color

Se han medido los parámetros colorimétricos: L\*, a\* y b\* antes y después del ensayo de envejecimiento con SO<sub>2</sub>, obteniéndose las variaciones en dichos parámetros: ΔL\*, Δa\* y Δb\* (Tablas 3 y 4). También se ha calculado la variación total de color (ΔE) a partir de la expresión:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

Asimismo, se ha obtenido el valor de GSc (6), que indica de forma aproximada la sensibilidad del ojo humano a las variaciones de color en la escala de grises (Tabla 5). Valores de GSc de 5 ó 4,5 significan que no hay cambios de color o que están próximos al límite de discriminación visual humana, mientras que valores de 4 e inferiores son ya apreciables.

#### Aplicación del láser sin envejecimiento

Previamente al análisis del envejecimiento con SO<sub>2</sub>, puede observarse que la aplicación del láser induce algún cambio de color, en especial en las calizas de

*the internal walls of the voids in the case of porous stones and mainly on the surface in the case of the crystalline materials.*

#### *Laser application and ageing testing*

*With the laser treated surfaces, both uncoated and patina coated, there is no evidence of any laser-cleaning influence on the deposition of newly formed products. No clear tendency is observed on any of the stones analysed.*

#### **4. 3. Colour variations**

*Colour differences, ΔL\*, Δa\* and Δb\* (Tables 3 and 4) were determined by measuring the colour parameters L\*, a\* and b\* prior and after SO<sub>2</sub> testing. Total colour variation was also determined as follows:*

*The Value GSc (6), which indicates approximate human sensibility to colour variation in the Grey Scale, was also calculated (Table 5). Values of GSc near 5 and 4.5 mean no or limited human visual discrimination, whereas values 4 or inferior indicate appreciable colour changes.*

#### *Laser application and no-ageing testing*

*Laser irradiation induces some colours changes, prior to SO<sub>2</sub> testing, mainly on the surfaces of Piedramuelle*



TABLA 3/TABLE 3  
Parámetros del color (L\*,a\*, b\*) antes del ensayo de envejecimiento en atmósfera de SO<sub>2</sub>  
Colour parameters (L\*, a\*, b\*) prior to SO<sub>2</sub> exposure testing

Tipo de piedra (Stone type)	Piedra sin tratar (Untreated stone)			Piedra tratada con láser (Laser treated stone)			Piedra patinada y limpiada con láser (Coated and laser treated stone)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Piedramuelle	59.05	10.78	20.03	58.07	10.57	18.218	51.75	11.23	19.26
Santa Pudia	81.24	0.99	12.97	80.42	1.12	13.54	71.84	0.61	12.06
Hontoria	90.42	1.62	7.14	89.81	1.32	7.38	81.02	1.38	8.65
Macael	75.80	-1.06	-1.91	75.60	-0.96	-1.83	72.83	-0,77	-0.25
Porriño	62.66	3.78	8.66	62.27	3.37	8.33	59.05	3.38	8.56

TABLA 4/TABLE 4  
Variación en los parámetros del color ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ) después del ensayo de envejecimiento en atmósfera de SO<sub>2</sub>  
Colour parameters variation ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ) after SO<sub>2</sub> exposure testing

Tipo de piedra (Stone type)	Piedra sin tratar (Untreated stone)			Piedra tratada con láser (Laser treated stone)			Piedra patinada y limpiada con láser (Coated and laser treated stone)		
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
Piedramuelle	-0.53 <sup>s</sup>	0.10	0.47 <sup>*</sup>	-1.39 <sup>s</sup>	0.43	1.22 <sup>s</sup>	-0.31	-0.09	0.09
Santa Pudia	-1.53 <sup>s</sup>	0.30 <sup>s</sup>	1.89 <sup>s</sup>	-1.40 <sup>s</sup>	0.32 <sup>s</sup>	1.70 <sup>s</sup>	-1.58 <sup>s</sup>	0.17 <sup>s</sup>	0.56 <sup>s</sup>
Hontoria	-0.10	0.11	0.30 <sup>s</sup>	0.22	0.14 <sup>s</sup>	0.04	-1.41	0.15 <sup>s</sup>	0.10
Macael	0.15	-0.01	0.16	0.42	0.04	0.12	0.35	0.05 <sup>s</sup>	0.15
Porriño	-0.97	-0.19	-0.62	0.29	-0.08	-0.37	-0.96	-0.19	-0.41

<sup>s</sup> Diferencia significativa a  $p \leq 0.05$ . <sup>\*</sup> Diferencia significativa a  $p \leq 0.1$  (prueba de Mann Whitney -U-).  
<sup>s</sup> Difference significant at  $p \leq 0.05$ . <sup>\*</sup> Difference significant at  $p \leq 0.1$  (Mann Whitney -U- test).

Piedramuelle y Sta. Pudia (Tabla 3). Los cambios se producen principalmente en los parámetros L\* y b\*.

#### Envejecimiento sin aplicación del láser

Los cambios de color en superficies sin tratar y envejecidas con SO<sub>2</sub> son en general muy pequeños (véase  $\Delta E$ ) y no detectables a simple vista, excepto en la caliza de Santa Pudia, donde los cambios son estadísticamente significativos a  $p \leq 0.05$  en todos los parámetros (Tablas 4 y 5). En la caliza de Piedramuelle, a pesar de mostrar color más intenso y mayor ganancia de peso, el valor de GSc (4.5) indica que no hay cambio detectable a simple vista, aunque sí hay cambio estadísticamente significativo en el parámetro L\* ( $p \leq 0.05$ ) y en b\* si se admite un mayor margen de

and Sta. Pudia limestones (Table 3). These colour changes are mainly in the parameters L\* and b\*.

#### Ageing testing and no-laser application

Colour changes ( $\Delta E^*$ ) of no irradiated surfaces subjected to SO<sub>2</sub> exposure testing are generally very small and non-visually appreciable, with the exception of Sta. Pudia limestone. In this case, changes are statistically significant at  $p \leq 0.05$  in all the parameters (Tables 4 and 5). Piedramuelle limestone, even if it is intensely coloured and suffers higher weight variation, does not seem to exhibit an appreciable colour change (GSc = 4.5), though the change is statistically significant at  $p \leq 0.05$  in the parameter L\*. If a wider error margin

TABLA 5/TABLE 5

Variaciones de color ( $\Delta E$  y GSc) en las muestras después del ensayo de envejecimiento en atmósfera de  $SO_2$   
*Colour variation ( $\Delta E$  y GSc) after  $SO_2$  exposure testing*

Tipo de piedra (Stone type)	Piedra sin tratar (Untreated stone)		Piedra tratada con láser (Laser treated stone)		Piedra patinada y limpiada con láser (Coated and laser treated stone)	
	$\Delta E$	GSc	$\Delta E$	GSc	$\Delta E$	GSc
Piedramuelle	0.71	4.5	1.9	4	0.33	5
Santa Pudia	2.45	3.5	2.22	3.5	1.72	4
Hontoria	0.34	5	0.27	5	1.42	4
Macael	0.18	5	0.44	4.5	0.39	5
Porriño	1.17	4	0.48	4.5	1.06	4.5

error ( $p \leq 0.1$ ). En la caliza de Hontoria y el mármol de Macael, piedras de color blanco, las variaciones de color son despreciables (GSc = 5), aunque Hontoria muestra un cambio significativo en  $b^*$  ( $p \leq 0.05$ ). El granito Rosa Porrino no presenta cambios estadísticamente significativos en ningún parámetro colorimétrico; en este caso se trata de una roca poliminerálica, de gran variabilidad cromática, siendo más difíciles de apreciar los cambios de color.

En las calizas la tendencia de los cambios de color es hacia el oscurecimiento, de acuerdo con la disminución del parámetro  $L^*$ , y hacia un aumento en el croma, es decir hacia colores más saturados debido sobre todo al incremento del parámetro  $b^*$  (Tabla 4). Este aumento en  $b^*$  se ha observado con anterioridad en diferentes tipos de calizas sometidas a atmósferas ricas en  $SO_2$ , y se atribuye a procesos de sulfatación (7).

#### Aplicación del láser y envejecimiento

El comportamiento frente al  $SO_2$  de las rocas tratadas con láser y no patinadas es bastante similar al de las no tratadas (Tablas 4 y 5). En concreto, el estudio estadístico de las variaciones de color solamente presenta diferencias significativas en la caliza de Piedramuelle (entre muestras no tratadas y tratadas con láser) para los parámetros  $L^*$  y  $b^*$ , presentando la misma tendencia: oscurecimiento y colores más saturados. En el caso de las muestras patinadas el color de la pátina enmascara el efecto del  $SO_2$ . En cualquier caso la aplicación del láser tampoco parece influir en el color final que presentan las rocas.

#### 5. CONCLUSIONES

La aplicación de radiación láser a piedras de naturaleza carbonatada o silicatada no influye, en general, de manera significativa, en la reactividad de éstas frente al dióxido de azufre.

*is allowed ( $p \leq 0.1$ ), changes in  $b^*$  would also be significant. In the case of Hontoria limestone and Macael marble -white stones- colour changes are negligible and not visually appreciable (GSc = 5). However, Hontoria exhibits a change significant at  $p \leq 0.05$  in the parameter  $b^*$ . Rosa Porriño granite does not show any statistically significant change in any of the colour parameters. Rosa Porriño is a polymineralic and polychromatic stone and therefore colour changes are more difficult to detect.*

*Limestones show a tendency to darken -explained by a  $L^*$  decrease- and to increase colour saturation -resulting from an increase in chroma due to the increase in the  $b^*$  parameter (Table 4)-. This  $b^*$  increase was previously detected in different types of limestones subjected to  $SO_2$  atmospheres and the increase is attributed to sulphation processes (7).*

#### Laser application and ageing testing

*The behaviour versus  $SO_2$  of laser-irradiated and uncoated stones is quite similar to that of untreated surfaces (Tables 4 and 5). Specifically, the only statistically significant differences were found in the parameters  $L^*$  and  $b^*$  of Piedramuelle limestone, between untreated and laser treated samples. The tendency is the same: darkening and saturation. In the case of coated surfaces, the colour of the patina hides  $SO_2$  effects. In any case, laser application does not seem to be relevant with regard to the final colour of the stones.*

#### 5. CONCLUSIONS

*In general, the application of laser radiation to carbonate or siliceous stones does not influence, to any significant degree, their reaction to  $SO_2$ .*

En concreto puede afirmarse que:

- No se observan cambios en la morfología de la superficie ni en la composición de la piedra tras la limpieza láser y posterior exposición en atmósfera de SO<sub>2</sub>.
- El depósito de productos neoformados por la reacción del SO<sub>2</sub> con la piedra guarda relación con la composición de ésta y con las características de sus espacios vacíos, en particular con su superficie específica. Existe una relación directa entre el valor de la superficie específica y la cantidad de sulfato depositado, es decir, a mayor superficie específica más cantidad de yeso depositado.
- Los cambios de color experimentados por las piedras no tratadas y tratadas con láser son bastante similares (tanto en valor, como en tendencia). La acción del SO<sub>2</sub> produce un ligero oscurecimiento y una saturación del color de la superficie, especialmente en las calizas, no detectable a simple vista.

## AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Ciencia y Tecnología (CICYT), Proyecto 1FD97-0331-C03-0: "Estudio y cuantificación de los efectos de la limpieza con láser sobre la piedra monumental". Al Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Castilla y León (Simancas), participante en el citado Proyecto, y a D. Mark Wright por la revisión de la versión inglesa.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Vergès-Belmin, V. (1997). Comparison of three cleaning methods: microsandblasting, chemical pads and Q-switched Nd:YAG laser on a portal of the cathedral of Notre-Dame in Paris, France. *LACONA I, Heraklion*, 17-24.
- (2) Cooper, M. I. (1998). *Laser Cleaning in Conservation: An Introduction*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- (3) García, C., Prieto, A.C., Pérez, B., Leal, L. (1999). Comparative study of different cleaning methods on limestone samples, application of laser radiation in the cleaning of gypsum ornaments. *6<sup>th</sup> Int. Conf. on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, Rome*, 563-577.
- (4) Rodríguez-Navarro, C.; Elert, K.; Sebastián, E.; Esbert, R. M.; Grossi, C.M.; Rojo, A. Alonso, F. J.; Montoto, M.; Ordaz, J. (2003). Laser cleaning of stone materials: an overview of current research. *Reviews in Conservation (aceptada su publicación)*.
- (5) Esbert, R. M., Grossi, C. M., Rojo, A., Alonso, F. J., Montoto, M., Ordaz, J. Pérez de Andrés, M. C., Escudero, C., Barrera, M., Sebastián, E., Rodríguez-Navarro, C., Elert, K. (2003). Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements. *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 4, supl.1, 50s-55s.
- (6) ISO 105-A05 (1997). Textiles. Tests for colour fastness. Instrumental assessment of change of colour for determination of grey scale rating.
- (7) Grossi, C. M.; Esbert, R. M.; Alonso, F. J.; Valdeón, L.; Ordaz, J. Díaz-Pache, F (2000): Colour changes and reactivity to SO<sub>2</sub> of some cladding stones at the "Gran Teatre del Liceu" (Barcelona; Spain). *9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice*, 323-328.

\* \* \*

It can be stated that:

- Neither morphological nor compositional changes were observed on the stone surfaces after being subjected to laser cleaning and exposure to SO<sub>2</sub> atmosphere.
- The deposition of newly formed products, due to the reaction of SO<sub>2</sub> with the stone, is related to the stone's composition and the characteristics of its pore space, in particular the specific surface area. There is a direct relationship between the specific surface area value and the amount of deposited sulphate: larger the specific surface, larger the amount of deposited gypsum.
- Colour changes in both untreated and laser-treated stones are very similar (both value and tendency). The SO<sub>2</sub> action produces a slight darkening and colour saturation of the surface, which is not visually appreciable (particularly in the case of limestones)

## ACKNOWLEDGEMENTS

To the "Spanish Science and Technology Commission (CICYT)", Project 1FD97-0331-C030-01: "Study and quantification of the effects of laser cleaning on monumental stone". Also to the Castilla y León "Centre of Conservation and Restoration of Cultural Heritage", which has participated in the above project and to Mr. Mark Wright for checking the English version.