

Las calizas microcristalinas como material de construcción: el caso del Gris Pulpis

Use of the microcrystalline limestone as building material: the "Gris Pulpis" case

M^a. A. GARCÍA DEL CURA (*,**), D. BENAVENTE (**,**), A. BERNABÉU (**,**),
R. FORT (*,**), A. LA IGLESIA (*,**), S. ORDÓÑEZ (**,**)

* Instituto de Geología Económica. CSIC-UCM

** Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA

*** Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante

Persona de contacto/Corresponding author: angegcura@ua.es

Fecha de recepción: 17-V-04
Fecha de aceptación: 16-VI-04

ESPAÑA

RESUMEN

En este trabajo se analizan las propiedades físicas y la durabilidad de una caliza microcristalina. El Gris Pulpis es una caliza microcristalina del Jurásico de la Cordillera Ibérica (Maestrazgo), cuyas características mineralógicas, petrográficas, cromáticas y alterabilidad se determinan detalladamente. Su aptitud para el pulido hace que sea un mármol comercial.

Se establece la influencia de sus características estructurales (estilolitos, vénulas...) en sus propiedades físicas. Su resistencia a flexión supera los valores que cabría esperar en función de la estructura de esta roca que, a veces, presenta abundantes estilolitos y vénulas. Esto es debido a las características estructurales y mineralógicas de dichos estilolitos: trazo muy sinuoso y escasez de relleno mineral y, ocasionalmente, posterior cementación.

Las características del sistema poroso de las calizas microcristalinas homogéneas, tipo Gris Pulpis, condicionan su baja alterabilidad, tanto frente a la acción del hielo/deshielo, como a la de cristalización de sales.

Como consecuencia de estas propiedades el Gris Pulpis es una roca de construcción de la Comunidad Valenciana (España) de interés para el Patrimonio Arquitectónico y las Obras Públicas.

SUMMARY

Gris Pulpis is a Jurassic microcrystalline limestone found in the Maestrazgo Area of the Iberian Mountain Range (province of Castellón, Spain). This paper reports the results of a detailed study of the mineralogical, petrographic and chromatic characteristics, as well as the durability, of this stone, classified as a commercial marble for its polish ability.

The study determined the relationship between the structural characteristics of the stone, with a proliferation of stylolites and veins, and its physical properties. Its flexural strength was found to be greater than would normally be expected in a structure with such a dense web of stylolites and veins. This is due to the structural and mineralogical properties of these stylolites, characterised by an extremely wavy design, scant mineral infillings and, occasionally, subsequent cementation.

The characteristics of the porous media of homogeneous microcrystalline limestones such as Gris Pulpis largely explain the durability of this stone when exposed to freeze-thaw cycles and salt crystallisation.

These are the properties that make Gris Pulpis limestone, quarried in the Spanish Region of Valencia, a valuable building material for both architectural and civil engineering applications.

PALABRAS CLAVE: rocas ornamentales, caliza durabilidad, propiedades físicas, microestructura, petrografía.

KEYWORDS: ornamental rocks, limestone, durability, physical properties, microstructure, petrography.

1. INTRODUCCIÓN

El Gris Pulpis es una caliza que se viene usando localmente en construcción desde la Edad Media, encontrándola en los restos que aún se conservan del Castillo de Pulpis (torre del Homenaje y algunas murallas). Este castillo, de origen musulmán, es citado por Alfonso II de Aragón, quien, a mediados del siglo XII, se lo promete a la Orden del Temple.

Extraído más intensamente en la última década (Mármoles Serrat, S. L.), este material está siendo comercializado con diferentes formatos para aplacado y solado (baldosas estándar y aplantillado). Puesto que adquiere un acabado pulido por métodos meramente mecánicos entra dentro de la categoría de los mármoles comerciales. Este material se comercializa con diferentes acabados: como mármol comercial (pulido), flameado, al ácido (matizado), apomazado, etc... Cada uno de estos acabados presenta unas características superficiales específicas (1).

También se comercializa con un acabado natural denominado "rústico" correspondiente a las superficies de los estratos, cuyo color presenta variaciones en función de su mineralogía y textura.

Este material ha sido utilizado en edificios singulares como el Museo del Prado de Madrid donde ha sido colocado, como pavimento bruto aplantillado y pulido in situ, en las salas de Goya (Figura 1) y de pintura veneciana. En el Hostal de San Marcos en León ha sido utilizado como pavimento apomazado y en encimeras, en el Palacio de Gravina de Alicante, actual Museo de Bellas Artes Gravina (MUBAG) (2), como pavimento, escaleras y aplacado interior con acabado matizado. En el Parque Oceanográfico de la Ciudad de las Artes y las Ciencias de Valencia ha sido utilizado en pavimentos y escaleras, y en la fachada de las Cortes Valencianas como aplacado con acabado flameado. En el Museo de "Art Contemporani" de Castellón se ha colocado como pavimento y en escaleras. Como pavimento de exteriores se ha colocado en el casco antiguo de Peñíscola, Plaza de la Glorieta de Santa Pola, Plaza del Alcázar de su Señoría de Elche,...

En este trabajo se estudian las características de la roca Gris Pulpis en sentido amplio: características petrográficas (petrofábrica), propiedades físicas, composición mineralógica y rasgos texturales de sus superficies de discontinuidad y el comportamiento de la roca frente a la alteración. Los datos que aparecen en este trabajo corresponden al material Gris Pulpis comercializado en 1996, 2001 y 2003.

2. MATERIALES

El Gris Pulpis es una caliza microcristalina, muy poco porosa, que se extrae en Santa Magdalena de Pulpis o

1. INTRODUCTION

Gris Pulpis is a limestone that has been used in local construction since the Middle Ages, as attested by its presence in the ruins of what was originally a Muslim fortress (in the "Torre del Homenaje" (Tribute Tower) and some of the walls); this monument, later known as Pulpis Castle, is cited in a mid-twelfth century document in which it was promised by King Alfonso II of Aragón to the Order of the Temple.

Gris Pulpis stone has been quarried more intensely in the last decade (by Mármoles Serrat S.L.). As its polished finish is attained mechanically, it is classified as a commercial marble. It is marketed in different formats for cladding (plates) and paving/flooring (standard and decorative tiles), with a number of finishes: polished, flamed, acid-treated, honed, etc. Each of these finishes has its own characteristic surface features (1).

A so-called "rustic" Gris Pulpis stone is also marketed; the natural finish on this product consists of the actual surfaces of the different strata or beds, whose colour varies with their mineralogy and texture.

Gris Pulpis is presently in use in such distinctive buildings as Madrid's Prado Museum, where it has been laid in the Goya (Figure 1) and Venetian painting rooms as unfinished, polished in situ designer flooring; the Hostal San Marcos in León, as honed paving and on counter tops; the Museum of Contemporary Art in Castellón, as flooring and stairway tiling; the Gravina Palace in Alicante, which houses Alicante's Provincial Museum of Fine Arts (MUBAG) (2), as flooring, stairway tiling and acid finish cladding in interiors; the Oceanographic Park in the City of the Arts and Science in Valencia as flooring and stairway tiling. And in exteriors, this material has been used to clad the facades of the Valencian Regional Parliament, building and pave the historical quarter of Peñíscola, the Glorieta Square in Santa Pola and the Alcázar de su Señoría Square in Elche,...

The present study analyses a wide spectrum of characteristics of Gris Pulpis stone: its petrographic features (petrofabric), physical properties, mineralogical composition and the texture of its interior surfaces as well as its performance against weathering and wear. The data reported in this paper were taken from specimens of Gris Pulpis available on the market in 1996, 2001 and 2003.

2. MATERIALS

Gris Pulpis is a non-porous microcrystalline limestone quarried at Santa Magdalena de Pulpis or Polpis in the

Polpis, de un litotecto calizo jurásico emplazado en el bloque más oriental de la Cordillera Ibérica (Área del Maestrazgo). Dicho litotecto ha sido datado como Kimmeridgiense por Salas (3), quien definió la formación Polpis como un conjunto de potentes sucesiones micríticas con desarrollo local de biohermos de esponjas. En la Figura 2 puede verse la situación relativa de la explotación respecto de los afloramientos de las cordilleras Ibérica y Costero Catalana (4).

Esta roca se presenta en bancos del orden de 2 m de potencia con un ligero buzamiento (Figura 3a y b).



Figura 1.- Sala de Goya del Museo del Prado de Madrid. Pavimento de Gris Pulpis Pulido.

Figure 1.- Goya Room, Prado Museum in Madrid. Polished Gris Pulpis flooring.

Maestrazgo Area of the Iberian Mountain Range (province of Castellón, Spain). Salas (3) dates Polpis in the Kimmeridgian Age and defines the formation as a series of thick micrite successions with sporadic sponge bioherms. Figure 2 shows the location of the quarry within the Jurassic outcrops in the Iberian and Catalonian Coastal mountain ranges (4).

This formation is made up of slightly slanted beds approximately 2 m thick (Figures 3a and b).

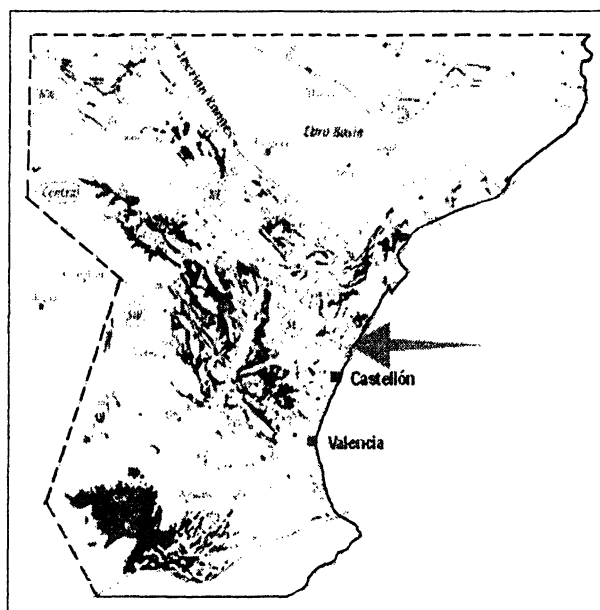


Figura 2.- Situación del litotecto del Gris Pulpis en el conjunto de afloramientos Jurásicos de las Cordilleras Ibéricas y Costero-Catalana, basado en Aurel et al 2002 (2).

Figure 2.- Location of Gris Pulpis formation within the Jurassic outcrops in the Iberian and Coastal Catalonian mountain ranges (after (2)).

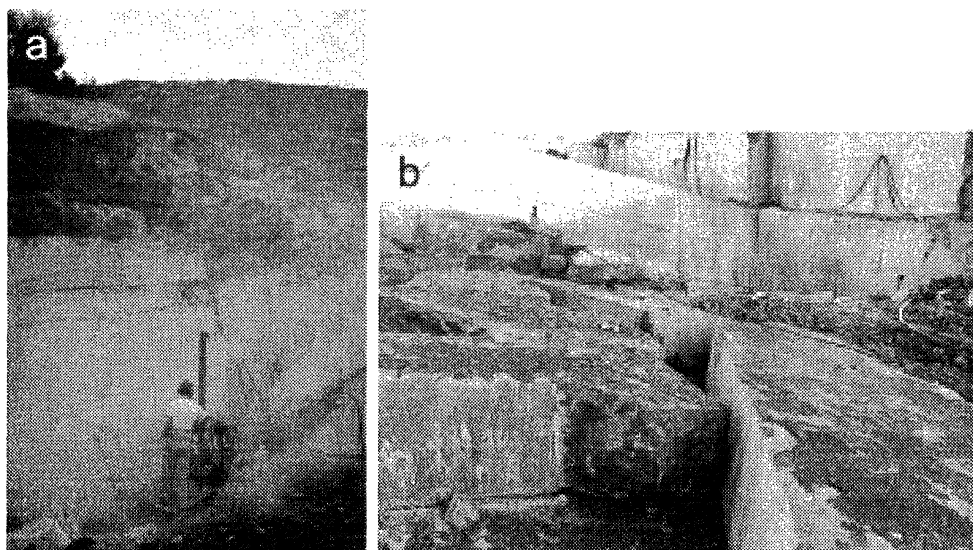


Figura 3.- Detalle de cantera mostrando: a) el grosor de los bancos explotables, b) las superficie interestratales.

Figure 3.- Detail of quarry showing: a) the thickness of the exploitable banks, b) the inter-layer surfaces.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Caracterización petrológica y mineralógica

El estudio petrológico y mineralógico del Gris Pulpis se ha realizado mediante microscopía óptica de luz transmitida (secciones delgadas y microscopio Zeiss, Assioscop), y microscopía electrónica de barrido (MEB), tanto con electrones secundarios (ES) como con electrones retrodispersados (BSE).

Se han estudiado superficies pulidas y superficies de fractura con MEB-ES con alto vacío utilizando dos equipos: un MEB JEOL JSM-840 y un MEB HITACHI S-3000 N de presión variable. Las muestras fueron previamente recubiertas con una delgada capa de oro con un evaporador de alto vacío SCD 004. Superficies pulidas, con diferentes orientaciones, han sido estudiadas con MEB en modo de electrones retrodispersados utilizando los dos microscopios citados: el MEB JEOL JSM-840 para superficies cubiertas de carbono y el MEB de presión variable HITACHI S-3000 N para muestras sin recubrir trabajando a bajo vacío. En alto vacío se ha trabajado con 20 KV. Para el proceso de pulido se han empleado alúmina y polvo de diamante, siendo el abrasivo más fino utilizado polvo de diamante de 0,4 μm .

El muestreo para el estudio de las superficies de discontinuidad se ha realizado de dos formas. En primer lugar, cuando las superficies de discontinuidad definen las superficies de los bancos se han podido muestrear directamente. En segundo lugar, cuando constituyen planos de discontinuidad dentro del cuerpo rocoso, ha sido preciso individualizarlas mediante la realización de ensayos de rotura a flexión, que han desarrollado superficies de fractura coincidentes con dichas superficies de discontinuidad.

La composición mineralógica se ha determinado por difracción de rayos X, método de polvo, determinando los porcentajes relativos mediante el uso de los poderes reflectantes, método de Schultz (5).

En el estudio del carbonato en el polvo total de la roca se ha utilizado cuarzo como patrón interno, siguiendo el método de Goldsmith *et al.* (6) para determinar la fracción molar de MgCO_3 en la calcita.

Para estudiar la composición de los filosilicatos de las superficies de discontinuidad se eliminó la fracción carbonática de las muestras totales tratándolas con una disolución 1 N de ácido acético, tamponada con acetato sódico y lavado posterior con agua desionizada. Se estudió el polvo total resultante así como el correspondiente a la fracción < 20 μm . Las correspondientes fracciones se estudiaron también preparadas en agregados orientados y agregados solvatados con etilenglicol secados al aire y agregados calentados a 550 °C durante una hora. Para todo ello se ha utilizado un difractómetro Philips 1710.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Petrological and mineralogical characterization

Optical (thin sections under a Zeiss Assioscop microscope) and scanning electron microscopy (SEM), in both secondary (SE) and backscattered electron mode (BSE), were used in the petrological and mineralogical study of Gris Pulpis.

Polished and fractured surfaces were studied in a high vacuum SEM in SE mode, with two microscopes, a JEOL JSM-840 and a HITACHI S-3000 N variable pressure SEM (accelerating voltage used 20 kV). The samples were pre-coated with a thin gold film using an SCD 004 high vacuum evaporator. Backscattered electron SEM scans were run in a number of scanning directions on the polished surfaces using the above two SEMs, JEOL JSM-840 SEM for carbon-covered surfaces and a variable pressure HITACHI S-3000 N SEM set for low vacuum operation to scan uncovered surfaces. The samples were polished with alumina and diamond powder; the finest abrasive was a 0.4 μm diamond powder.

Marble samples were prepared in one of two ways for surface of discontinuity studies. Firstly, when the surfaces concurred with bed surfaces, the tests could be performed directly. Secondly, when they represented planes of discontinuity within the body of the rock they had to be separated with flexural strength tests to produce fractured surfaces along such discontinuities.

The mineralogical composition of both the whole material and the clay mineral fractions was determined by x-ray diffraction, while the Schultz method was used to find the relative percentages (5).

In accordance with the Goldsmith protocol (6), quartz was used as the internal standard for the whole rock samples to determine the molar fraction of MgCO_3 in the calcite.

The whole rock samples were treated with 1N acetic acid/sodium acetate solution to eliminate any carbonates, subsequently washed with deionised water and air-dried at room temperature. XRD was run on both the whole rock and < 20 μm fractions. Random powder, standard oriented clusters, glycolated clusters and clusters heated at 550 °C for one hour were prepared with the respective fractions for the XRD studies. A Philips PW 1710 diffractometer was used throughout.

3.2. Caracterización química

La composición química de esta roca fue determinada con ICP-MS, y la fracción de FeO se determinó mediante valoración. Estos análisis fueron realizados en el laboratorio Actlabs (Canadá).

3.3. Determinación de las propiedades físicas

3.3.1. Caracterización del sistema poroso

La caracterización del sistema poroso se realizó utilizando la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio y ensayos de capilaridad y de evaporación. Mediante la porosimetría de mercurio se ha determinado la porosidad así como la distribución de tamaños de poros del material en el intervalo de 0,001-200 μm . El equipo utilizado ha sido un porosímetro Autopore IV 9500 de Micromeritics con un intervalo de presión para la intrusión de mercurio entre 0,015 y 250 MPa.

La determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad proporciona información acerca de la estructura del sistema poroso y durabilidad. En este ensayo se usaron tres muestras con geometría prismática de 2,5x2,5x4,0 cm y agua destilada. Los resultados se presentaron como el agua absorbida por la sección de la muestra frente a la raíz cuadrada del tiempo. Con este tipo de representación, la cinética de imbibición capilar muestra dos partes: una primera que define la absorción de agua, y una segunda parte en la que la muestra se satura. La pendiente de la curva durante la absorción de agua es el coeficiente de absorción capilar, C ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}^{0.5}$).

La desorción de agua o evaporación se ha realizado con una balanza de humedad AMB-310. Los parámetros que se pueden controlar durante el experimento son la temperatura de secado (con un margen de ± 1 °C), la frecuencia de registro y la duración del mismo. En este ensayo se utilizaron probetas procedentes del ensayo de capilaridad, parafinando las caras laterales. La medida de la pérdida de masa de la roca saturada se realizó a 50 °C durante 10 horas.

3.4. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se han determinado sobre roca extraída en distintos años: 1996, 2001 y 2003. La resistencia al desgaste se determinó sobre roca extraída en el año 2003.

La calidad de la piedra para su uso como material de construcción se define en gran parte por sus propiedades mecánicas. Ellas nos dan información acerca del comportamiento de una roca colocada en un edificio y sometida a esfuerzos. La resistencia a compresión y la resistencia a flexión están entre las propiedades más estudiadas para el uso de la piedra como material de construcción.

3.2. Chemical characterization

The chemical composition of the rock was determined using ICP-MS and the FeO fraction was obtained by titration, both by Actlabs, Canada.

3.3. Determination of physical properties

3.3.1. Porous media

Mercury intrusion porosimetry (MIP) techniques were used and capillary imbibition and evaporation tests run to characterise the porous media of the stones. MIP determined pore size distribution across a range of from 0.001 to 200 μm as well as material porosity. The instrument used was an Autopore IV 9500 Micromeritics mercury porosimeter with a mercury intrusion pressure range of 0.015-250 MPa.

The capillary imbibition test furnishes information about pore structure and material durability. Three prismatic specimens measuring 2.5x2.5x4 cm were used per test, and distilled water was employed throughout. The results were plotted as water absorbed per cross section of the specimen versus square root of time. In this representation, capillary imbibition kinetics can be divided into two phases: a first phase during which water is absorbed and a second phase, after the specimen reaches saturation. The slope of the water absorption phase of the curve is the water absorption coefficient, C ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}^{0.5}$).

The evaporation test was conducted on an AMB-310 moisture balance. The parameters monitored during the experiment were the drying temperature (with a margin of ± 1 °C) and the recording interval and period. The moisture balance maintains the selected temperature. The sides of the specimens used in the capillary tests were coated with paraffin for this test. The loss of mass in the saturated rock was measured at 50 °C for 10 hours.

3.4. Mechanical properties

The material used to determine the mechanical properties was quarried in different years: 1996, 2001 and 2003. The abrasion resistance was found for rock quarried in 2003.

From the standpoint of suitability for use in construction, stone quality is largely dependent upon its mechanical properties, which give an indication of its expected performance under the stress to which all building materials are subjected. Flexural and compressive strength are among the mechanical properties most commonly studied in stone used in construction.

En este estudio se han empleado ambas propiedades para la caracterización de los materiales. El equipo empleado ha sido una prensa de rotura IBERTEST modelo MEH-2000-H/FIB-50 provista de una zona para ensayos de rotura a compresión y otra para flexión, con una capacidad de carga de 2000 kN y 50 kN respectivamente.

Además, para el estudio de la posible anisotropía de la roca, se han analizado individualmente los valores obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión con carga de rotura paralela y perpendicular a la estructura de la roca.

Para realizar los diferentes ensayos, se han utilizado las normas españolas y europeas para la caracterización de rocas ornamentales (7) y (8).

3.4.1. Propagación de ultrasonidos

Para determinar la anisotropía y la resistencia del Gris Pulpis se ha usado la técnica de ultrasonidos, debido a que la propagación de las ondas ultrasónicas por la roca está estrechamente relacionada con características petrológicas como poros y fracturas, el tamaño de grano, grado de cementación y las propiedades elásticas de los minerales que forman la roca. Estas características tienen influencia en la resistencia mecánica de la roca y controlan la dirección de fractura debido a que pueden actuar como superficies de debilidad. La anisotropía de la roca se puede describir usando las velocidades paralela (v_{\parallel}) y perpendicular (v_{\perp}) a la estratificación, foliación u orientación principal de las fracturas mediante la ecuación (9).

$$A_v [\%] = \frac{v_{\parallel} - v_{\perp}}{v_{\perp}} \cdot 100 \quad [1]$$

Las velocidades de propagación de las ondas longitudinales se midieron usando transductores Panametrics (500 KHz) y un equipo de ultrasonidos Sonic Viewer-170, el cual recoge y digitaliza las señales para su posterior visualización, manipulación y almacenamiento. Para obtener un buen contacto entre el transductor y la muestra se usó un acoplador viscoelástico.

3.5. Color

La medida de los parámetros cromáticos se realizó por medio de un espectrocolorímetro (Minolta CM-2000). Las condiciones de medidas son: iluminante standard D65, ángulo de observación 10°. Dado que el color experimenta variaciones con los diferentes acabados (1) se determinó el color en muestras de diferentes acabados y sobre superficies de fractura fresca de la roca, analizando 4 probetas de cada muestra. En cada una de las probetas se realizaron 5 medidas sobre una superficie de 50 mm².

In this study, these two properties were determined with an Ibertest MEH-2000-H/FIB-50 tester, featuring both compressive and bending strength modes and a load capacity of 2000 kN and 50 kN, respectively.

In addition, the compression test values obtained with loads parallel and perpendicular to the structure of the rock were analysed to assess possible anisotropy in Gris Pulpis.

The procedures set out in Spanish and European standard tests (UNE and UNE - EN) for ornamental stones were followed (7) and (8).

3.4.1. Ultrasound

Ultrasound techniques were deployed to determine Gris Pulpis anisotropy and strength, inasmuch as the propagation of ultrasound waves through the rock is closely related to petrological characteristics such as pores and fractures, grain size, degree of cementation and the elastic properties of the minerals forming the rock. These characteristics have an impact on the mechanical strength of the material and determine the direction of possible fractures, inasmuch as they may behave like weak surfaces. Rock anisotropy can be described in terms of phase velocity parallel (v_{\parallel}) and perpendicular (v_{\perp}) to the bedding, foliation or main direction of the fracture with equation (9).

Longitudinal waves were measured using polarised (500 kHz) Panametrics transducers and a Sonic Viewer-170 ultrasound instrument, which capture and digitise the waveforms for subsequent display, use and storage. Viscoelastic foam was used to couple the transducer firmly to the specimen.

3.5. Colour

Chromatic analysis was performed with the aid of a (Minolta CM-2002) spectrophotometer under the following standard measuring conditions: 10° observer angle and D65 standard light source, equivalent to daylight. Since colour varies with finish (1), the colour was determined in samples with several different finishes as well as in freshly-fractured natural stone. Five measurements were taken within an area of 50 mm² on each of the four specimens analysed per finish. All

Las medidas se realizaron después de estar 24 horas las probetas en estufa a 60 ± 5 °C y a las condiciones ambientales de laboratorio (temperatura 22 ± 2 °C y humedad relativa $45 \pm 5\%$). Los parámetros cromáticos determinados fueron L^* , a^* , b^* , C^* (10). También se determinaron los índices de amarillo (YI) y de Blanco (WI). La variación global del color se estableció por el parámetro:

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

3.6. Durabilidad

Para predecir el comportamiento a largo plazo del material puesto en obra, se han realizado ensayos de durabilidad sobre muestras comercializadas en 2003. Estos ensayos se han realizado sobre probetas con corte natural (cortado sin apenas estrías) y con diferentes acabados.

Los ensayos realizados en este estudio han sido: ensayos de alteración por ciclos de hielo-deshielo, cristalización de sales y ensayos de ataque ácido. En todos los casos se ha llevado a cabo el control de propiedades físicas antes y después de la realización de cada ensayo.

Además del estudio de los ensayos de laboratorio, se han obtenido datos de alteración a escala real a partir del estudio de material puesto en obra y sometido al envejecimiento durante varios siglos.

En primer lugar se ha evaluado el efecto de los procesos de hielo-deshielo sobre las propiedades mecánicas determinando la resistencia a flexión bajo carga concentrada (según la norma UNE-EN 12372) (11), antes y después de los ciclos. Este procedimiento está basado en la normativa de la determinación de resistencia a la heladicidad (UNE-EN 12371; ensayo tecnológico) (12) que implica la realización de ciclos consecutivos de inmersión en agua a 20-25 °C y posterior congelación hasta -15 °C. En nuestro caso hemos realizado 25 ciclos de 24 horas.

El estudio de cristalización de sales se realizó usando un ensayo de inmersión parcial continua, con 15 ciclos de disolución-secado, con dos etapas: una etapa capilar (40 °C y 80% HR) y una etapa de precipitación (10 °C y 70% HR) (13). Este ensayo reproduce de forma más real el deterioro sufrido por un material puesto en obra y sometido a la acción de la cristalización de sales (13).

Para el estudio de la alteración potencial de las rocas de construcción por la acción conjunta de la temperatura, humedad y SO_2 , resulta de interés evaluar los efectos que sobre ellas producen estas condiciones. Para dicho fin es habitual el uso de ensayos acelerados que reproducen este efecto (ensayos de ataque ácido). En este trabajo se ha empleado la norma UNE-EN 13919 (14). La metodología

measurements were taken at laboratory temperature and humidity (22 ± 2 °C; $45 \pm 5\%$ RH) after the samples had been heated at 60 ± 5 °C for 24 hours. The chromatic parameters were L^ , a^* , b^* , C^* (10). Measurements were also taken to find the yellow (YI) and white (WI) indices. The overall colour variation on surfaces with different finishes was determined from the parameter:*

3.6. Durability

Durability tests were conducted on rock marketed in 2003 to estimate the long-term performance of the rock under actual service conditions. These tests were performed on natural cut samples (with scarcely any grooves) with a number of different finishes.

The tests conducted were freeze-thaw cycles, salt crystallisation and acid immersion, and the relevant physical properties were monitored both before and after testing in all cases.

In addition to the laboratory ageing tests, real-time data on alteration of the marble were obtained from a study of material exposed to wear and weathering for several centuries.

Firstly, the effect of freeze-thaw cycles on mechanical properties was analysed by determining flexural strength under a concentrated load (UNE-EN-12372)(11) both before and after the cycles. This method for determining frost resistance (UNE-EN 12371) (12) entails conducting a series of consecutive cycles consisting of immersion in water at a temperature of 20-25 °C and subsequent freezing at a temperature of -15 °C. In this work we have carried out 25 cycles of 24 hours.

Resistance to salt crystallization was found by performing the continuous partial immersion test, with 15 two-stage wetting-drying cycles, the stages being the capillary (40 °C and 80% RH) and the precipitation stage (10 °C and 70% RH) (13). This is the procedure that most closely simulates the deterioration taking place in a construction material exposed to salt crystallization.

Laboratory assays provide substantial insight into the potential decay in building materials exposed to humidity, temperature and SO_2 . Such experiments are usually conducted under simulated conditions (acid immersion). In this study, weathering was simulated in a Kesternich DYCOMETAL weather chamber to the specifications set

gía consiste en someter las probetas del material a estudiar durante 21 días al efecto del SO₂ en presencia de humedad. Tras este período se evalúa la alteración sufrida por el material.

Además de los datos obtenidos en los ensayos de durabilidad, la presencia de esta roca en el Castillo de Santa Magdalena de Pulpis nos ha permitido observar la alteración de un material que previsiblemente ha sido sometido a un envejecimiento de varios siglos (desde el siglo XI o XII) en un clima mediterráneo. Los sillares estudiados muestran una superficie equivalente a la superficie de rotura (próxima al acabado natural o cortado sin estrías). Para cuantificar dicha alteración se ha comparado el color de la superficie con el del interior del sillar estudiado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Composición mineralógica y petrográfica

El mineral predominante en el Gris Pulpis es calcita con un contenido de 4% en moles de MgCO₃. Por difracción de rayos X de polvo total en algunas muestras llega a detectarse la presencia de fluorita.

Por microscopía óptica y electrónica en modo de electrones retrodispersados (MEB-BSE) se detectan indicios de cuarzo detrítico cuyo tamaño es del orden de 10 µm, así como pirita (pequeños cristales y agregados framboidales), sílice microcristalina y fluorita (mesocristales asociados a vénulas y/o estilolitos) (Figura 4).

El Gris Pulpis es básicamente una caliza micrítica. Su textura varía desde micrita o mudstone en sentido estricto (con cristales de calcita del orden de 1 µm) a calcita microcristalina, cuyos cristales pueden llegar a alcanzar las 10 µm (Figura 5). Esta roca tiene pequeñas vénulas de calcita mesocristalina. El Gris Pulpis contiene algunos fósiles planctónicos principalmente *Globochaete* y algunos fragmentos de ostrácodos. Puntualmente se han encontrado restos de *Pentacrinus sp.*

La roca presenta unas discontinuidades de carácter principalmente singenético que definen las superficies interestratales, que condicionan su explotación, pero no afectan a sus características mecánicas. Estas superficies definen uno de los acabados que se comercializan: el denominado "acabado rústico".

Dichas superficies interestratales (Figura 3b), fueron muestreadas por raspado mecánico, lo que implica un cierto grado de mezcla con el material interno del estrato, presentando la siguiente composición mineralógica determinada por difracción de rayos X: calcita 30-35%,

out in UNE-EN 13919 standard (14). The experiments were performed for 21 days in a SO₂ atmosphere at a constant atmospheric pressure of 1 atm, a temperature of 25 °C and 95-100% relative humidity. The decay caused in the stone, along with weight loss and variation in surface colour, gloss and roughness were evaluated after acid immersion.

The presence of this rock in the Santa Magdalena Castle at Pulpis, which dates back to the 11th or 12th century, afforded the opportunity to observe the weathering of old stone obviously exposed to ageing in this Mediterranean climate for many centuries. The surface of the stone blocks (ashlars) studied is equivalent to a mechanical break surface, i.e., similar to the natural finish. To quantify the effect of weathering, the surface colouring was compared to the colour of the interior of the stone block studied.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Mineralogical composition and petrofabric

The predominant mineral in Gris Pulpis is calcite, with a MgCO₃ content of 4% (moles). Fluorite was detected in the XRD analysis of some whole rock samples.

In addition, small quantities of detritic quartz (size \cong 10µm), as well as pyrite (small crystals and aggregates), microcrystalline silica and fluorite (mesocrystals associated with veins and/or stylolites (Figure 4)) were observed with optical and scanning electronic microscopy (in backscattered electron mode -SEM-BSE).

*Gris Pulpis is essentially a micritic limestone. The texture of Gris Pulpis varies from micrite or mudstone sensu stricto (calcite crystals \cong 1µm) to microcrystalline calcite, with crystals of up to 10 µm (Figure 5). This stone is streaked with small white mesocrystalline calcite veins. Gris Pulpis contains some planktonic fossils, mainly *Globochaete*, although *Pentacrinus sp* debris was also found sporadically.*

Whilst quarrying is conditioned by the bedding joints (interlayer surfaces) formed by the -primarily syngenetic-discontinuities in the stone, they do not affect the mechanical characteristics of the material. The material presently marketed as "rustic finish" stone is taken from these discontinuities.

The bedding joints referred to above (Figure 3b) were scraped mechanically, which entails some degree of mixing with the bedding material per se, for XRD analysis. The mineralogical composition was found to be as follows: calcite: 30-35%; quartz: 15-30% and clay

cuarzo: 15-30% y filosilicatos 40-50%, cuya composición puede verse en la Tabla 1. Ocasionalmente aparecen ilitas de mayor cristalinidad (por lo que pueden estar relacionadas con procesos diagenéticos y/o metasomáticos).

minerals: 40-50%. The composition of these clay minerals is shown in Table 1. The illites occasionally detected are highly crystallised and may therefore be related to diagenetic and/or metasomatic processes. The clay

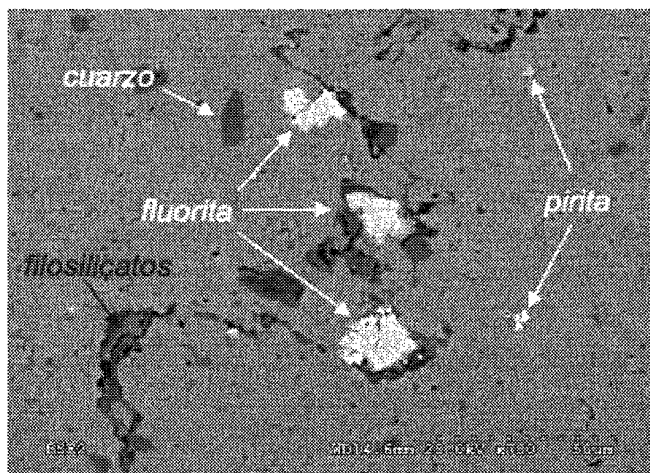


Figura 4.- Fotomicrografía realizada con el MEB-BSE mostrando la calcita y los minerales accesorios (flechas).

Figure 4.- SEM-BSE microphotographs showing calcite and accessory minerals (arrows).

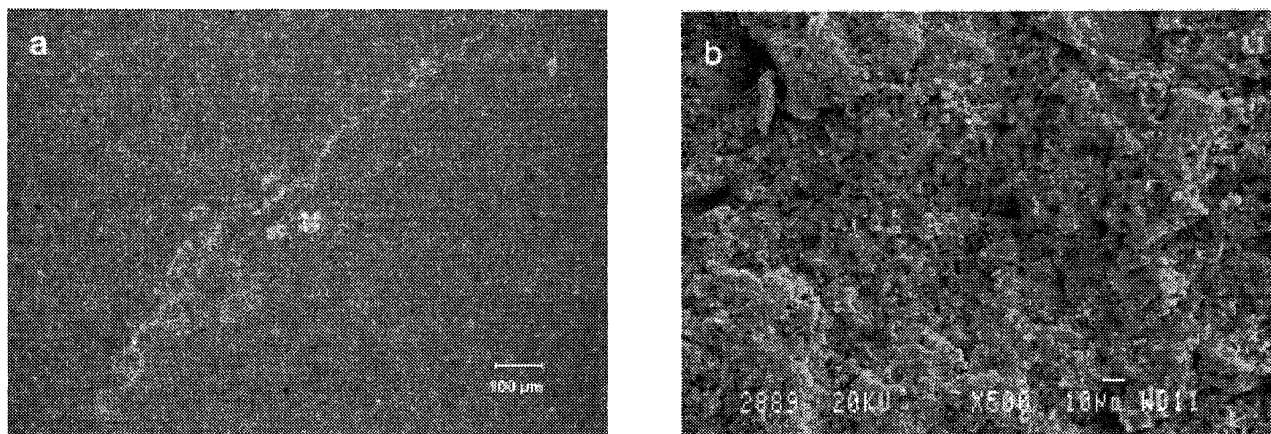


Figura 5.- Fotomicrografías del Gris Pulpis mostrando su textura microcristalina: a) con el microscopio óptico. (NP). b) con el MEB en modo de electrones secundarios.

Figure 5.- Microphotographs of Gris Pulpis showing its microcrystalline texture: a) optical microscope (NP). b) SEM in SE mode.

TABLA 1/TABLE 1

Composición de los minerales de arcilla de superficies de discontinuidad del Gris Pulpis
Composition of the clay minerals of the discontinuity surfaces of the Gris Pulpis stone

| | Ilita <i>Illite</i> | Interestratificados I-E <i>Interlayers I-S</i> | Caolinita <i>Caolinite</i> | Esmectita <i>Smectite</i> |
|--|------------------------|---|-------------------------------|------------------------------|
| Superficies de los bancos <i>Bank's surfaces</i> | 30 | 50 | 20 | 10 |
| Estilolitos <i>Stylolites</i> | 75 | 20 | 5 | Trazas <i>Traces</i> |
| Vénulas asociadas a estilolitos <i>Veins associated to stylolites</i> | 30 | 40 | 20 | 10 |

Dada su posición, la presencia de estos filosilicatos no afecta a la calidad de la roca comercializada. Ocasionalmente estas superficies o discontinuidades aparecen mineralizadas, lo que crea unas diferencias cromáticas que se manifiestan en las diferentes tonalidades que presentan las piezas comercializadas como “Rústico”.

Las superficies de discontinuidad más abundantes en el Gris Pulpis son los estilolitos, muchos de ellos son subparalelos entre sí y respecto de la superficie de estratificación (“horizontales”) definiendo la estructura principal de la roca (hilo en el léxico o lenguaje vulgar de la cantería) (15). En algunos puntos se observan estilolitos transversales a los anteriores. A menudo entre las superficies de estos estilolitos se crea un espacio en el que crecen cristales de calcita, formándose algunas vénulas de cristales de calcita dentro de estos estilolitos.

Los estilolitos son principalmente de tipo sismograma y de picos agudos y su grado de sinuosidad es alto, algunos estilolitos son de tipo suturado con residuos insolubles que subrayan los picos más marcados.

Estos estilolitos en unas ocasiones presentan un relleno microcristalino muy escaso mientras que en otras están tapizados por minerales de arcilla y/u óxidos (Figura 6). La composición de minerales de arcillas de estilolitos paralelos a la estructura principal de la roca puede verse en la Tabla 1. En algunos de los estilolitos los filosilicatos presentan una mayor cristalinidad (menor número de interestratificados illita-smectita) como puede deducirse de la observación de sus difractogramas y del análisis químico las partículas (16). Algunos de ellos, dada su paragénesis mineral (presencia de fluorita), podrían relacionarse con movilización de fluidos relacionados con procesos metasomáticos de baja temperatura

Se han detectado dos tipos de vénulas: unas de grosor variable y color blanco, predominando las de muy pequeño grosor, constituidas por calcita cuyos cristales están en contacto directo con la calcita primaria, en general han sido afectadas por procesos tectónicos posteriores. Estas vénulas se pueden observar a diferentes escalas (Figuras 1 y 7).

Otra categoría está constituida por vénulas también de grosor variable que puede llegar a 2-3 mm, y que, junto con calcita, presentan, en al menos una de sus paredes, acumulaciones minerales en las que predominan los minerales de arcilla (Figura 8), lo que denota su relación con una determinada generación de estilolitos. Este tipo de vénulas, a grandes rasgos, es subparalelo al conjunto mayor de estilolitos si bien la amplitud de su trazado es considerablemente más amplia, el cual es un rasgo común en aquellos estilolitos que han dado lugar a vénulas (17).

Debido a los minerales citados, acumulados en una de las superficies de estas vénulas, a simple vista se caracte-

minerals are positioned in a way that does not affect the quality of the marketed marble. The chromatic differences caused by the occasional mineralisation of these joints or discontinuities translate into variations in colour visible in the “rustic finish” product.

In Gris Pulpis, stylolites account for a major share of the surfaces of discontinuity. Many of these stylolites are parallel to the bedding surface (“horizontal” or, in quarry-side jargon, “with the bed” or “on bed” stylolites) and determine stone structure (15). Transverse stylolites have nonetheless been observed at some points. Calcite crystals tend to grow in the gaps often formed between the surfaces of these stylolites, forming calcite crystal veins within the stylolites.

Wavy stylolites with cross-section outlines reminiscent of seismograms or with very sharp peaks prevail. Some sutured stylolites can be seen, with insoluble residues highlighting the most pronounced peaks.

In some cases, these stylolites are very sparsely covered with microcrystals, whilst in others they have dense clay and/or oxide mineral infillings (Figure 6). The composition of clay minerals in horizontal stylolites is shown in Table 1. The crystallinity of the clay minerals is greater in some stylolites than in others, i.e., they contain smaller quantities of inter-layered illite-smectite, according to the XRD and chemical analysis findings (16). On the grounds of their mineral paragenesis, some of these (fluorite-containing) stylolites may be related to the mobilisation of fluids associated with low temperature metasomatic processes.

Two types of veins can be distinguished: firstly, white veins of variable, although predominantly small, thickness, made up of calcite crystals in direct contact with the primary calcite. These veins, which can be observed on different scales (Figures 1 and 7), often bear signs of the impact of subsequent tectonic processes.

Veins of the other type vary in thickness, with values of up to 2-3 mm, and contain, in addition to calcite, mineral clusters with a predominance of clay minerals on at least one of their walls (Figure 8). Such clusters relate these veins to a specific generation of stylolites. Broadly speaking, they run parallel to the direction prevailing among the stylolites, although the amplitude of their deviation from the horizontal is considerably wider, a common feature in veins deriving from stylolites (17).

Such veins can be readily distinguished by their slightly pink hue, a result of the accumulation of insoluble

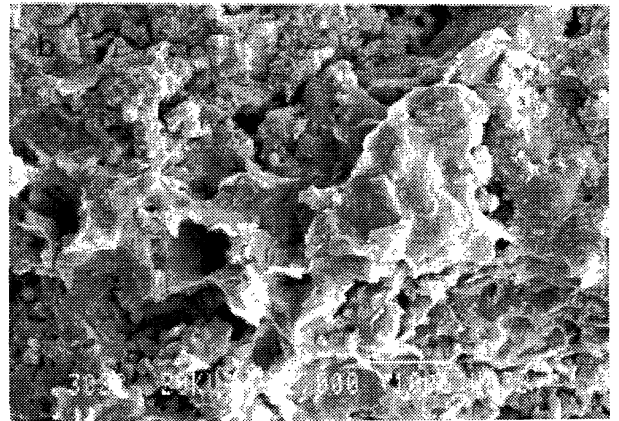
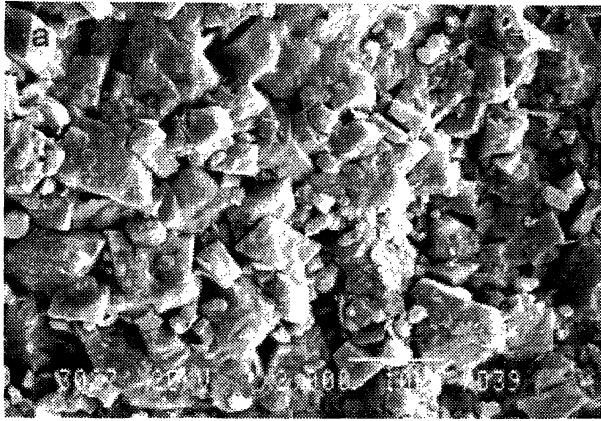


Figura 6.- Superficies de estilolitos con diferentes recubrimientos minerales: a) cristales de calcita, b) minerales de arcilla.

Figure 6.- Stylolite surfaces with several types of mineral infillings: a) calcite crystals, b) clay minerals.

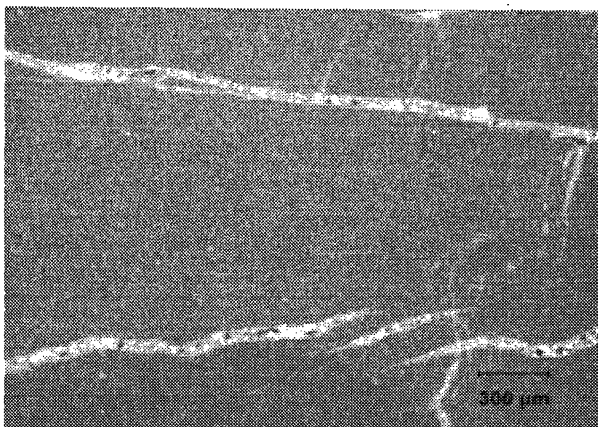


Figura 7.- Fotomicrografía con el microscopio óptico (NP) de vénulas rellenas de calcita mesocrystalina en el Gris Pulpis.

Figure 7.- Optical microscope (NP) microphotographs of mesocrystalline calcite veins in Gris Pulpis.

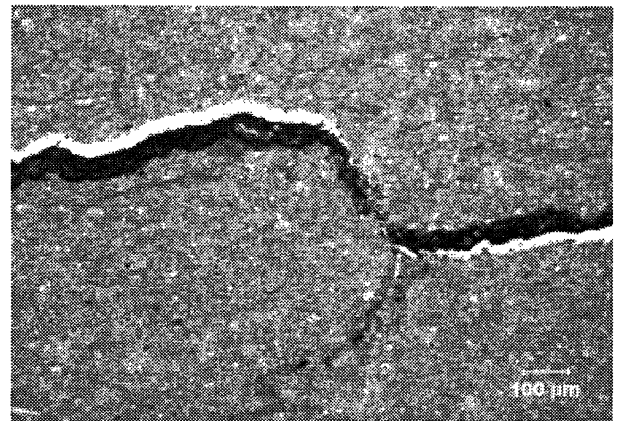


Figura 8.- Fotomicrografía con el microscopio óptico (NP) de vénulas del Gris Pulpis con una pared tapizada por arcilla.

Figure 8.- Optical microscope (NP) microphotographs of Gris Pulpis veins with clay infillings.

rizan por presentar un color ligeramente rosado. Ellas constituyen la superficie de fracturación preferente de estas rocas en los ensayos para determinar la resistencia a flexión. La composición mineralógica de estas vénulas, determinada por difracción de rayos X sobre material separado mecánicamente, presenta unos valores de 90% de calcita y 10% de filosilicatos cuya composición puede verse en la Tabla 1.

La cementación que se produce a favor de los estilolitos, así como a favor de las vénulas oblicuas a ellos, descritas en primer lugar, tiene gran influencia en sus propiedades físicas, hace que la abundancia de los estilolitos no afecte negativamente a las propiedades mecánicas de las rocas como era de esperar y ocurre en otros tipos de rocas (18, 19).

minerals on one of their surfaces. Failure is observed to occur preferably along the surface of these veins when Gris Pulpis is tested for flexural strength. Their mineralogical composition, determined by X-ray diffraction of mechanically separated samples, is 90% calcite and 10% clay minerals (see Table 1).

The cementation taking place within the stylolites as well as within the veins of the first type positioned obliquely to their surface has a considerable bearing on the physical properties of the marble: specifically, the profusion of stylolites has no adverse effect on the mechanical strength of the stone, contrary to what might be expected and to what has been observed in other types of rock (18, 19).

4.2. Composición química

La composición química de material homogéneo de Gris Pulpis, sin estilolitos, puede verse en la Tabla 2. En dicho material se detectaron 340 ppm de Sr y 190 ppm de Ba.

4.3. Propiedades físicas

4.3.1. Sistema poroso

A partir de los datos de porosimetría de mercurio se obtiene un valor de porosidad (conectada) entre 0,2 y 1,7%. Además se observa que el material presenta dos familias de poros. Una de ellas está constituida por los poros de mayor tamaño, de 50 a 100 μm . Este tipo de poros está relacionado con estilolitos y/o vénulas parcialmente rellenas, característicos de este material, es por tanto una porosidad secundaria o no selectiva de fábrica (20). Otra familia es la formada por poros de muy pequeño tamaño $< 0,1 \mu\text{m}$, de carácter intercrystalino, es porosidad primaria o selectiva de fábrica.

El comportamiento hídrico que presenta el Gris Pulpis es característico de una roca poco porosa (21) y está condicionado fuertemente por las características texturales. El Gris Pulpis presenta valores bajos de coeficientes de capilaridad (Tabla 3) debido a la baja porosidad que presenta la roca, similar a rocas de otros tipos de baja porosidad (21).

El transporte del agua se produce principalmente por la porosidad secundaria (vénulas) y, en menor medida, en la porosidad primaria (porosidad intercrystalina). Por lo tanto, los valores del coeficiente de capilaridad varían en función de la orientación de las discontinuidades, y el grado y tipo de su relleno.

Así, en muestras con baja porosidad secundaria y estructura perpendicular al ascenso capilar, el valor del coeficiente es de $0,55 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0,5})$ mientras que en muestras con discontinuidades poco rellenas y paralelas al movimiento del agua el valor del coeficiente puede alcanzar $1,06 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0,5})$. En la Figura 9a se muestran las curvas de absorción capilar de dos muestras con fracturas paralelas y perpendiculares a la ascensión capilar.

El secado del material se caracteriza por ser rápido al inicio y depender fuertemente de las discontinuidades. En la Figura 9b se comparan las curvas de evaporación de una muestra con fracturas paralelas a la cara por donde se produce el secado con otra con fracturas orientadas perpendicularmente. Se observa que el secado inicial de la roca que tiene las fracturas paralelas se produce de forma más rápida.

4.2. Chemical composition

The chemical composition of the homogeneous Gris Pulpis material, i.e. without stylolites, is given in Table 2. Chemical analysis detected 340 ppm of Sr and 190 ppm of Ba in this material.

4.3. Physical properties

4.3.1. Porous media

According to mercury intrusion porosimetry data, the connected porosity of the stone ranges from 0.2 to 1.7% and the material contains two types of pores. The largest pores, measuring from 50 to 100 μm in size, constitute a first family. This type of pores, related to the stylolites and/or partially filled veins that are characteristic of this rock, constitute secondary porosity (20). A second family comprises small, i.e., $\leq 0.1 \mu\text{m}$, intercrystalline pores accounting for the stone's primary porosity.

The hydric behaviour of Gris Pulpis is characteristic of a rock with low porosity and is largely a reflection of the textural characteristics of the stone. Gris Pulpis has low capillary coefficient values (Table 3) due to such low porosity, in keeping with findings for other scantily porous types of rocks (21).

Water carriage in the stone takes place chiefly through the veins (secondary porosity), but also through the intercrystalline system (primary porosity). Therefore, water absorption coefficient values vary depending on the orientation of the discontinuities and the type and degree of mineral filling.

In samples with scant secondary porosity aligned perpendicularly to the flow of capillary water, the coefficient is $0.55 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0,5})$, whilst in samples with sparsely filled discontinuities running parallel to the movement of the water, the coefficient may rise to values as high as $1.06 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0,5})$. Figure 9a shows the capillary absorption curves for two samples, with fractures parallel and perpendicular to the movement of the water, respectively.

The material characteristically dries quickly at first, although this process depends largely on the nature of the discontinuities. The evaporation curves of two samples, one with discontinuities respectively parallel and perpendicular to the side where drying took place, are compared in Figure 9b. The specimen with parallel fractures is observed to dry faster, initially.

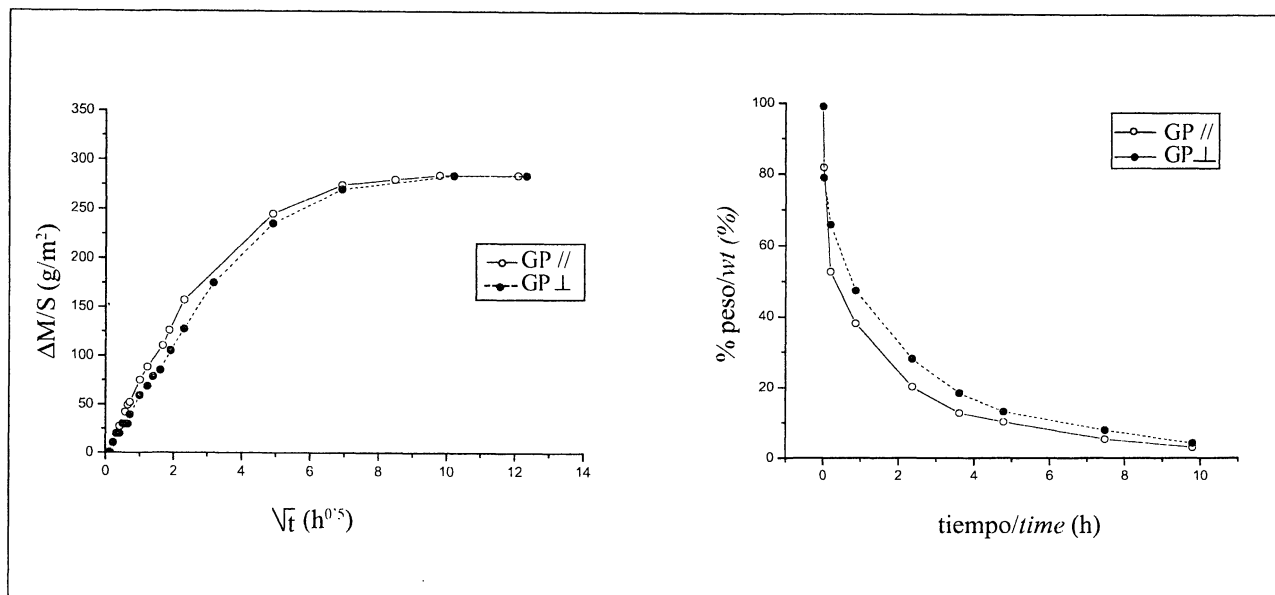


Figura 9.- Comportamiento hídrico del Gris Pulpis. Muestras con la estructura de la roca paralela y perpendicular al movimiento del agua: a) curvas de absorción capilar, b) curvas de evaporación.

Figure 9.- Hydric behaviour of Gris Pulpis samples with structure parallel and perpendicular to the movement of the water: a) capillary absorption curves, b) evaporation curves.

TABLA 2/TABLE 2
Composición química del Gris Pulpis
Chemical composition of the Gris Pulpis stone

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Ti ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1,41 | 0,48 | 0,04 | 0,09 | 0,007 | 0,97 | 53,75 | 0,16 | 0,22 | 0,018 | 0,02 |

TABLA 3/TABLE 3
Propiedades físicas del Gris Pulpis
Physical properties of Gris Pulpis stone

| | |
|---|-------------|
| Absorción agua/Water absorption (%) (7) | 0,27 ± 0,05 |
| Densidad aparente/Apparent density(g/cm ³) (7) | 2,66 ± 0,01 |
| Porosidad/Porosity (%) | 0,2-1,7 |
| Coefficiente de capilaridad/Capillary coefficient g/(m ² s ^{0,5}) | 0,73 ± 0,1 |

4.4. Propiedades mecánicas

En la Tabla 4 pueden verse las principales propiedades mecánicas del Gris Pulpis. Entre estas propiedades destacan su resistencia mecánica a flexión y a compresión.

A la vista de los valores obtenidos en cuanto a la resistencia mecánica tanto a flexión como a compresión, se puede decir que se trata de una roca con adecuadas propiedades mecánicas para su uso como material de construcción, tanto como roca dimensional como en aplacados, en revestimiento de fachada y en pavimentos, sobre todo en su uso como baldosas.

Destaca el valor de su resistencia a flexión, determinada sobre materiales de explotaciones de distintos años. Se han obtenido valores del orden de $17,4 \pm 5,6$ MPa en materiales comercializados en 1996 (según tests de resistencia a flexión a momento constante) (7), y valores de $15,7 \pm 4,5$ MPa en materiales extraídos en 2003 (resistencia a flexión bajo carga concentrada) (11). El valor medio de la resistencia a flexión puede llegar a alcanzar valores mayores en piezas cortadas de manera que la carga de rotura se ejerce perpendicularmente a la estructura que condiciona la disyunción de la roca. Esto es de gran utilidad para la utilización de este material como solado, ya que las baldosas habitualmente se cortan según la orientación descrita.

4.4. Mechanical properties

As the listing of the chief mechanical properties of Gris Pulpis in Table 4 shows, the most prominent properties of this stone are its compressive and flexural strength.

It may be deduced from the mechanical, flexural and compressive strength findings that Gris Pulpis is suitable for use as a construction material as dimensional stone as well as in facade cladding, paving and, particularly, tile flooring.

The flexural strength found for material quarried in the various years is especially striking. Values of approximately 17.4 ± 5.6 MPa were obtained for materials marketed in 1996 (constant momentum flexural strength test) (7) and of approximately 15.7 ± 4.5 MPa in material quarried in 2003 (concentrated load flexural strength test) (11). Average flexural strength values are higher when the material is cut parallel to the stone fabric. This is an advantage in flooring, for tiles are usually cut parallel to the bedding.

TABLA 4/TABLE 4

Propiedades mecánicas del Gris Pulpis
Mechanical properties of Gris Pulpis stone

| | |
|---|--------------|
| Velocidad propagación de ultrasonidos (m/s) <i>Ultrasounds speed (m/s)</i> | 6277 ± 92 |
| Resistencia compresión (MPa) (7) <i>Compressive strength(MPa) (7)</i> | 123,4 ± 24,1 |
| Resistencia a flexión (MPa) (7) <i>Flexural strength (MPa) (7)</i> | 17,4 ± 5,6 |
| Resistencia al desgaste (mm) (8) <i>Abrasion resistance (mm)(8)</i> | 19,1 ± 0,1 |
| Microdureza Knoop (kg/cm ²) (7) <i>Knoop Microhardness (kg/cm²) (7)</i> | 151±7 |
| Resistencia al choque (cm) (7) <i>Shock resistance (cm) (7)</i> | 20 |

En general el valor de la resistencia a flexión del Gris Pulpis es superior a la de rocas tradicionalmente consideradas de buena calidad y con menor densidad de estilolitos como ya expusimos al hablar de la petrofábrica (18 y 19).

De igual modo la resistencia al desgaste y la microdureza Knoop presentan unos valores muy favorables dentro del campo de mármoles y calizas. Hay que hacer constar que las superficies de fractura originadas en los ensayos de resistencia, tanto al impacto como a flexión, no corresponden principalmente a los estilolitos, como cabría esperar y como se ha observado en otros mármoles comerciales (19), sino a algunas de las vénulas, las cuales son mucho más escasas que los estilolitos.

A partir de los ensayos de medida de la resistencia a compresión, tanto en el caso en que la carga se ejerce paralela, como perpendicular a la estructura de la roca, se han obtenido valores del mismo orden: $132,4 \pm 35,8$ MPa y $140,3 \pm 35,7$ MPa, respectivamente (valores obtenidos sobre materiales comercializados en 2003). Estos datos muestran que no hay una dirección preferente de rotura, y por tanto el material no tiene una anisotropía claramente definida.

4.4.1. Propagación de ultrasonidos

La técnica de ultrasonidos fue usada para determinar la anisotropía y la resistencia del Gris Pulpis. La anisotropía de la roca se puede describir usando las velocidades paralela (v_{\parallel}) y perpendicular (v_{\perp}) a la estratificación.

Los valores de las velocidades paralela (v_{\parallel}) y perpendicular (v_{\perp}) a la estratificación son respectivamente 6352 ± 32 y 6203 ± 64 m/s. La anisotropía del Gris Pulpis es baja e igual al 2,5%. Por lo tanto, se demuestra que las características petrológicas de este material (principalmente discontinuidades) no disminuyen considerablemente la resistencia del Gris Pulpis. Estos datos son coherentes con lo observado a partir de los datos de la resistencia a compresión.

4.5. Color

El color de la piedra es de tonos oscuros con oscilaciones de la luminosidad. La piedra sin acabado tiene unos índices de blanco (WI) bajos, próximos a cero, y unos índices de amarillo (YI) del orden de 20 unidades. Estos índices experimentan variaciones con el tipo de acabado del material (Tabla 5).

La influencia del tipo de acabado en el color de la piedra se manifiesta en dos hechos: influencia en la modificación global del color (ΔE^*) e incremento de la saturación del color o croma (C^*). La modificación global del color

The flexural strength of Gris Pulpis is higher than in others rocks with a lower concentration of stylolites and generally considered to be quality materials (18 and 19).

Similarly, this stone's abrasion resistance and Knoop microhardness values are high for commercial marble and limestone. And unlike other types of commercial marble, the material is not observed to fail mainly along the stylolites during impact or bending strength tests, as might be expected (19), but along the veins, which are scarcer.

The values obtained in the compressive strength tests were similar, regardless of whether the load was applied parallel or perpendicular to the structure of the rock: 132.4 ± 35.8 MPa and 140.3 ± 35.7 MPa, respectively. These values, found for material marketed in 2003, indicate that the material has not important anisotropic features.

4.4.1. Propagation of ultrasound

The ultrasonic test was conducted during both the anisotropic and strength trials run on the Gris Pulpis stone. Anisotropy may be defined in terms of phase velocity values parallel (v_{\parallel}) and perpendicular (v_{\perp}) to rock stratification.

These values are 6352 ± 32 and 6203 ± 64 m/s, respectively. The low anisotropy in Gris Pulpis -2.5%-confirms that the petrological features of this material (mainly discontinuities) do not detract significantly from the strength of the stone. These data concur with the compressive strength test findings.

4.5. Colour

The natural colour of the stone is predominantly dark with variable luminosity. The unfinished stone has a low -close to zero- whiteness index (WI) and a yellow index (YI) on the order of 20 units. Both indices are observed to vary with the type of finish (Table 5).

The effect of the type of finish on stone colour can be clearly seen from: a) the overall change in colour (ΔE^) and b) the increase in colour saturation or chroma (C^*). The overall change in colour (ΔE^*) is particularly acute*

TABLA 5/TABLE 5

Parámetros cromáticos del Gris Pulpis con diferentes acabados y de un paramento del Castillo de Santa Magdalena de Pulpis (C)

Chromatic parameters of Gris Pulpis stone with different finishes and in a wall of the Castle of Santa Magdalena de Pulpis (C)

| | L* | a* | b* | C* | WI | YI | ΔE* |
|--|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|-------|
| Natural (cortado) <i>Cut (swan)</i> | 42,21±2,56 | 2,22±0,26 | 7,21±0,80 | 7,54±0,84 | 2,29±0,75 | 20,47±1,57 | 0,00 |
| Apomazado <i>Honed</i> | 43,7±0,67 | 2,8±0,18 | 9,2±0,66 | 9,6±0,68 | 0,0±0,92 | 25,0±1,67 | 2,50 |
| Matizado <i>Acid-Treated</i> | 44,9±0,64 | 2,7±0,12 | 8,6±0,32 | 9,1±0,33 | 1,0±0,48 | 23,3±0,81 | 3,08 |
| Pulido <i>Polished</i> | 43,2±0,5 | 3,1±0,1 | 10,1±0,3 | 10,6±0,3 | -1,4±0,4 | 27,6±0,7 | 3,21 |
| Flameado <i>Flamed</i> | 51,1±2,14 | 2,5±0,24 | 7,1±0,75 | 7,2±1,81 | 5,8±2,36 | 17,8±2,11 | 8,94 |
| (C) Cara interna <i>(C) Inner surface</i> | 45,33±1,49 | 3,35±0,17 | 13,31±0,37 | 13,73±0,41 | 5,31±5,52 | 33,85±1,32 | 0,00 |
| (C) Cara externa <i>(C) Outward surface</i> | 67,63±1,76 | 0,94±0,31 | 9,88±0,87 | 9,92±0,92 | 8,55±2,90 | 19,40±1,80 | 22,69 |

(ΔE*) es especialmente patente en el acabado flameado. Los otros acabados, especialmente el acabado pulido, experimentan un incremento del grado de saturación o croma (C*) hecho que está relacionado con un menor grado de rugosidad de su superficie que tiende a acentuar el color natural de la piedra (22).

4.6. Durabilidad

Los bajos valores de absorción de agua y porosidad accesible, hacen que esta roca presente un buen comportamiento frente a procesos de degradación que habitualmente afectan a los materiales colocados en obra, tales como el ascenso de agua por capilaridad y la posterior cristalización de hielo y sales. Este hecho se ha podido comprobar mediante la realización de ensayos de envejecimiento llevados a cabo con estos materiales.

La alteración superficial en el caso de los ciclos de hielo-deshielo ha mostrado ser escasa, no produciéndose la aparición de grietas o fisuras en el material y no apreciándose pérdida de masa sobre los mismos (< 0,1%). La resistencia a flexión bajo carga concentrada después de los ciclos de hielo/deshielo experimenta una disminución del orden de 3 MPa.

in the flamed finish. In other finishes, particularly the polished finish, the most prominent change is in colour saturation or chroma (C). This is because reducing surface roughness tends to heighten the natural colour of the stone (22).*

4.6. Durability

With low water absorption values and accessible porosity, this stone is a high performance material in terms of its resistance to the weathering processes to which building materials are normally exposed, such as rising damp and subsequent frost and salt crystallisation damage. This assertion is verified by the results of the ageing tests conducted.

The freeze-thaw cycles caused scant surface alteration in the rock, which neither cracked nor fissured, and weight loss was negligible (< 0.1%). Flexural strength under a concentrated load after the freeze-thaw cycles declined by around 3 MPa.

Los ensayos de cristalización de sales de igual modo no afectan a la roca, como muestra el hecho de que no se produce pérdida de masa del material ($< 0,1\%$) ni alteración de las propiedades estéticas en las probetas ensayadas. Sólo en algunos de los acabados (especialmente el pulido) llegan a afectar a las características estéticas de la superficie.

El ataque ácido, dada la textura de la roca, no induce alteraciones que afecten gravemente a sus características estéticas. Dicho ataque, incluso realizado con condiciones agresivas (exposición durante 21 días a la acción del SO_2 en presencia de humedad) sólo produce un efecto de resalte de algunas de las vénulas (Figura 10), acompañado de una ligera pérdida de peso en algunos acabados (del orden de $0,6\%$).

En cuanto a la alteración observada en los sillares del Castillo de Santa Magdalena de Pulpis los resultados de la comparación entre la zona interna y la superficial del sillar, expuesta a los agentes atmosféricos, puede verse en la Tabla 5.

El proceso de alteración está marcado por un cambio cromático importante de la superficie de los sillares que afecta por igual a todo el conjunto del monumento. El cambio cromático total (ΔE^*) que experimenta este material después de aproximadamente 900 años de envejecimiento natural, es 22,7 unidades. El cambio es marcado principalmente por un incremento de la luminosidad del color ($\Delta L^* = 22,3$) y una ligera disminución de el croma ($\Delta C^* = -3,8$). Esta modificación de los parámetros cromáticos nos indica que la superficie de los sillares envejecidos tiende a ser más grisácea y de tonos más pálidos. Esto también se traduce en una pérdida del índice de Amarillo ($\Delta YI = -14,4$) y un incremento del Blanco ($\Delta WI = 13,8$).

Similarly, no weight loss ($< 0.1\%$) or variations in rock appearance were recorded after the salt crystallisation test. The surface was marred in only a few of the finishes, most notably the polished finish.

The texture of the rock prevented acid immersion from significantly altering its appearance. Even under very aggressive conditions (exposure to SO_2 in a humid environment for 21 days), the only visible effect of acid immersion was a slight enhancement of the veins (Figure 10), along with a minor weight loss in some of the finishes (around 0.6%).

The results of the comparison between the interior and exposed surfaces of the ashlar in Santa Magdalena de Pulpis Castle, in turn, are shown in Table 5.

The most prominent alteration consists of a substantial and very uniform change in the surface colour of the ashlars throughout the monument. A total chromatic change (ΔE^) of 22.7 units was found for the material after approximately 900 years of natural ageing. Consisting chiefly of an increase in colour luminosity ($\Delta L^* = 22.3$) and a decrease in the chroma ($\Delta C^* = -3.8$), the visible effect of this change in the chromatic parameters of the aged ashlars is a greyer hue and a paler shade, with a concomitant decline in the yellow index ($\Delta YI = 14.4$) and rise in the white index ($\Delta WI = 13.8$).*

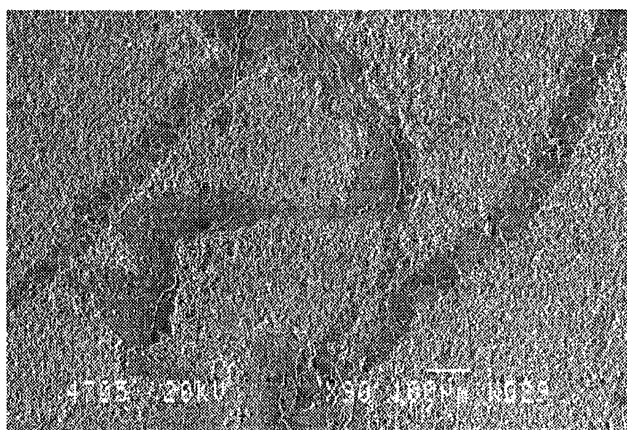


Figura 10.- Fotomicrografía con MEB-ES de Gris Pulpis después de realizado un ensayo de ataque ácido.

Figure 10.- SEM-SE microphotographs of a specimen after acid immersion.

5. CONCLUSIONES

Las calizas microcristalinas homogéneas son rocas con buen comportamiento frente a la alteración inducida en el laboratorio, tanto cristalización de sales y ataque ácido como hielo-deshielo. Esto es debido a las características de su sistema poroso.

El Gris Pulpis es una caliza microcristalina con buena aptitud para el pulido, lo que hace que sea un mármol comercial. Este material admite diversos acabados, que inducen variaciones cromáticas específicas.

La exposición en exteriores durante largos periodos de tiempo (escala de siglos) puede originar variaciones cromáticas homogéneas que llegan a revalorizar sus propiedades estéticas.

Es una roca bastante homogénea, de cuyo estudio petrográfico se puede concluir que sus propiedades mecánicas no están condicionadas por la alta densidad de estilolitos presentes como cabría esperar. El trazado sinuoso de estos estilolitos, junto con los procesos de cementación a que han estado sometidos (Figura 10) hace que no constituyan superficies de rotura preferentes. Asimismo, la presencia de vénulas sin orientación preferente, en las que se han producido procesos de cementación, contribuye también a mejorar sus propiedades mecánicas.

Las propiedades estéticas y físicas del Gris Pulpis, la hacen una roca adecuada para su uso en construcción tanto como roca portante (sillares y mampuestos) como en aplacados y pavimentos. Por su durabilidad es utilizable tanto en interiores como en exteriores, en trabajos recientes y en posibles trabajos de restauración del patrimonio arquitectónico como el interior de la Cripta de la Catedral de Santa María de la Almudena (23). Su homogeneidad la hace adecuada para su utilización en grandes superficies (Obras Públicas).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la Generalitat Valenciana (Proyecto CTIDIB/2002/159 y Grupo de Investigación 03/158) y el Ministerio de Fomento (Proyecto: "Evaluación de la durabilidad de la Piedra Natural utilizada en pavimentos de exteriores"). Agradecemos a Mármoles Serrat S.L. el suministro de material pétreo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) M. A. García del Cura, D. Benavente, A. Bernabéu, R. Fort, S. Ordóñez: *Caracterización de la superficie de acabados comerciales en rocas de construcción carbonáticas: aplicación al mármol comercial Gris Pulpis (Santa Magdalena de Pulpis, Castellón)*. 3ª Reunión Monográfica de la Red Temática de Patrimonio Histórico del CSIC. Madrid. Junio 2003, pp. 10.
- (2) M. Louis, M. A. García del Cura, Y. Spairani & D. De Blas: *Building stone and salt weathering in the civil palaces (18th century) of Alicante (Spain)*. Mater Construcc, Vol. 51 (2001), pp. 23-37.

5. CONCLUSIONS

Homogeneous microcrystalline limestone rocks perform well when subjected to laboratory-induced decay, namely salt crystallisation, acid immersion and freeze-thaw cycle testing. Such performance can be attributed to the characteristics of their porous media.

As a limestone well suited to polishing, Gris Pulpis is a commercial marble that accommodates a number of finishes, each featuring specific chromatic variations.

In the case of this particular stone, exposure to the elements over long periods of time (centuries) may generate homogeneous chromatic variations that enhance its aesthetic value.

Gris Pulpis is a fairly homogeneous stone, whose mechanical properties, contrary to what might be expected, are not affected by the high density of stylolites present in its structure, a fact confirmed by the detailed petrographical study conducted. Their wavy outline, together with the cementing processes taking place during the formation of the rock, prevent failure from occurring preferably along these surfaces (Figure 10). The existence of veins running in no prevalent direction on the one hand and developments involving cementation on the other also contributes to the mechanical strength of the stone.

The physical and aesthetic properties of Gris Pulpis make it suitable for use both as a structural material (ashlars) and for cladding, paving and tiling. Highly durable, it can be used in both interiors and exteriors, in actual works and in possible replacement works in architectural heritage, as the interior of the Crypt of the Cathedral of Santa María la Real de la Almudena (23). Its uniformity makes it particularly appropriate for large-scale projects, such as public works.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the Regional Government of Valencia (Project CTIDIB/2002/159 and Research Group 03/158) and the Ministry of Internal Development, (Project: "Evaluation of the durability of natural stone used in outdoor paving"). The authors wish to thank Mármoles Serrat S.L. for supplying the stone.

- (3) R. Salas: *Evolución estratigráfica secuencial y tipos de plataformas de carbonatos del intervalo Oxfordiense-Berriasiense en las cordilleras ibérica oriental y costero catalana meridional*. Cuadernos de Geología Ibérica, Vol. 13 (1989), pp. 121-157.
- (4) M. Aurell, G. Meléndez, F. Olóriz (coo.): *Jurassic*. In Gibbons, W & Montero, T. "The Geology of Spain". pp. 213-253, Geological Society. London., 2002.
- (5) L. G. Schulz: *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. US Geol. Surv. Prof. Paper, 391-C, (1964), pp. 1-31.
- (6) J. R. Goldsmith, D. L. Graf, H. C. Heard: *Lattice constants of the calcium magnesium carbonates*. Am. Miner. Vol. 46 (1961), pp. 453-457.
- (7) Norma UNE 22: *Mármoles y Calizas Ornamentales : 182 Absorción y peso específico aparente. p. 3 págs.: 185: Resistencia a la compresión . p. 2.: 186: Resistencia a la flexión. p. 3 : 188: Microdureza Knoop. p. 2 : 189: Resistencia al Choque. p. 2 .* IRANOR, Madrid. 1985.
- (8) Norma UNE-EN 1341: *Baldosas de piedra natural para uso como pavimento exterior: Requisitos y métodos de ensayo: Anexo C: Determinación de la resistencia al desgaste* AENOR. Madrid. p. 38. 2002.
- (9) J. H. Schön: *Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics*. p. 583. New York: Pergamon, 1996.
- (10) CIELAB, in Publication CIE nº 15.2: *Colorimetry*. 2nd Edition, Central Bureau of the CIE, Vienna, 1986.
- (11) Norma UNE-EN 12372: *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia flexión bajo carga concentrada*. AENOR. Madrid. p. 15. 1999.
- (12) Norma UNE-EN 12371: *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad*. AENOR. Madrid. p. 16 . 2002.
- (13) D. Benavente, M.A. García del Cura, A. Bernabéu, S. Ordóñez: *Salt weathering simulation using a continuous partial immersion method. A new durability test*. Engineering Geology. Vol. 59, 3 (2001), pp. 315-327.
- (14) Norma UNE-EN 13919: *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por acción del SO₂ en presencia de humedad*. AENOR. Madrid. p. 10. 2003.
- (15) A. Shadmon: *Stylolites: A diagnostic tool?*. Litos. Vol. 72 (2004), pp. 130-144.
- (16) M. A. García del Cura, A. La Iglesia, A. Bernabéu, D. Benavente, S. Ordóñez, *Caracterización mineralógica de superficies de discontinuidad en rocas carbonáticas marinas: el caso del mármol comercial Gris Pulpis (Jurásico Superior de Santa Magdalena de Pulpis. Castellón*. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía. Vol. 26 (2003), pp. 137-138.
- (17) J. V. Smith: *Three-dimensional morphology and connectivity of stylolites hyperactivated during veining*. Journal Structural Geology. Vol. 22 (1) (2000), pp. 59-64.
- (18) S. Ordóñez, M. A. García del Cura, R. Fort, J. A. Pina: *El «Crema Marfil» (Pinoso, Alicante). I. Características petrofísicas y parámetros de durabilidad*. Geogaceta 20 (3) (1996), pp. 727-730.
- (19) M. A. García del Cura, S. Ordóñez, R. Fort, J. A. Pina: *El «Crema Marfil» (Pinoso, Alicante). II. Criterios petrográficos de calidad*. Geogaceta 20 (3) (1996), pp. 731-734.
- (20) P. W. Choquette, L. C. Pray: *Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates*. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 54 (1970), pp. 207-250.
- (21) A. Rojo, F. J. Alonso, R. M. Esbert: *Propiedades hidricas de algunos granitos ornamentales de la península ibérica con distintos acabados superficiales: interpretación petrofísica*. Mater Construcc 53 (269) (2003), pp. 61-72.
- (22) D. Benavente, F. Martínez-Verdú, A. Bernabéu, V. Viqueira, R. Fort, M. A. García del Cura, M. A., C. Illueca, S. Ordóñez: *Influence of Surface Roughness on Color Changes in Building Stones*. Color Research and Application. Vol. 28/5(2003), pp. 343-351.
- (23) M. Gómez-Heras, R. Fort. *Location of quarries of non traditional stony materials in the architecture of Madrid: the Crypt of the Cathedral of Santa María la Real de la Almudena*. Mater Construcc, Vol. 54 (274) (2004), pp. 33-49.

* * *

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

ESPECIAL 50 ANIVERSARIO

Con motivo del cincuentenario de la revista **Materiales de Construcción** se preparó en el 2001 un número doble (n^{os} 263-264) conmemorativo, con artículos originales y de elevada calidad científica, elaborados por los principales investigadores nacionales y extranjeros en el campo de los materiales de construcción. Este número especial está compuesto de 15 artículos bilingües, y sus temáticas recogen aspectos tan variados, dentro del marco de los materiales de construcción, como la fabricación de cementos alternativos, diseño de hormigones más durables, durabilidad y comportamiento de materiales, Patrimonio Histórico, vitrocerámicos, etc.

El actual Comité de Redacción de la Revista **Materiales de Construcción** quería de esta forma rendir un homenaje a todas las personas que, de una u otra manera, han trabajado y colaborado, durante estas cinco décadas, a que **Materiales de Construcción** haya tenido una vida tan destacada y prolongada.

La composición de este número extraordinario es:

- Cincuenta años de la revista "Últimos avances en materiales de construcción" (Fiftieth anniversary of the journal "Ultimos avances en materiales de construcción), Prof. J. Calleja
- Objetividad en la cita de las referencias (Objectivity in citing references), Prof. A. Neville
- Diseño de hormigón durable (Designing concrete for durability), A.J. Boyd, S. Mindess, J. Skalny
- Hacia la fibra de carbono en la construcción (Towards the carbon fibers in the building industry), A. Miravete
- Empleo de los materiales secundarios como materia prima de nuevos tipos de cementos (Secondary raw materials for synthesising new kind of cements), S. Goñi, A. Guerrero, M.A. Macías, R. Peña, E. Fernández
- Clasificación de clínkeres basándose en sus elementos traza. Aplicación a clínkeres españoles (Trace elements based on classification on clinkers. Application to spanish clinkers), F.D. Tamás, J. Abonyi, F. Puertas
- Nuevas técnicas electroquímicas avanzadas para la medida in-situ de la corrosión en hormigón armado (New advanced electrochemical techniques for on site measurements of reinforcement corrosion), C. Andrade, I. Martínez, C. Alonso, F. Fulla
- Formación de taumasita mediante la deposición de SO₂ atmosférico (Thaumasite formation in hydraulic mortars by atmospheric SO₂ deposition), M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, C. Sabbioni, G. Zappia, C. Riontino, K. Van Valen, E.E. Toubakari
- Carbonatación de pastas de cemento aluminato de calcio (Carbonation of calcium aluminate cement pastes), L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez
- Reactividad y expansión de las escorias de acería de horno de arco eléctrico en relación con sus aplicaciones en la construcción (Reactivity and expansion of electric arc furnace slag in their application in construction), E. Vázquez, M. Barra
- Viabilidad de utilización de materiales de desecho procedentes de productos cerámicos en prefabricados de hormigón (Viability of utilization of waste materials from ceramic products in precast concretes), M.I. Sánchez de Rojas, F.P. Marín, M. Frías, J. Rivera
- Procesos de alteración asociados al contenido de minerales arcillosos en materiales pétreos (Role of clay constituents in stone decay processes), F. Veniale, M. Setti, C. Rodríguez-Navarro, S. Lodola
- Evaluación del comportamiento expansivo de las rocas y su interés en conservación (Swelling behaviour of stones and its interest in conservation. An appraisal), J. Delgado Rodríguez
- Residuos para la producción de vidrios y vitrocerámicos (Wastes based glasses and glass-ceramics), L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti
- La estructura de vidrios de aluminio-silicato y de granito para la fabricación de materiales de construcción vitrocerámicos de tipo petrórgico (Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of petrugical glass-ceramics construction materials), A.G. Simakin, T.P. Salova, M. Romero, J.M^a. Rincón

Venta de ejemplares: Distribución de Publicaciones
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)
Serrano Galvache s/n, 28033 Madrid
Tfno: (34) 91 3020440, Fax: (34) 91 3020700