

Caracterización petrográfica y comportamiento hídrico de diferentes litotipos de la Piedra de Borriol (Castellón)

Petrography and hydric characterization of the quarry material of the varieties of Borriol Stone (Castellon)

M. OVEJERO^(*); I. QUERALT^(*); C. DE LA FUENTE^(**)

^(*) Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (CSIC)

^(**) Universidad de Barcelona

Persona de contacto/*Corresponding author*: movejero@ija.csic.es

Fecha de recepción: 7-VII-03
Fecha de aceptación: 12-XI-04

ESPAÑA

RESUMEN

La "Piedra de Borriol" es uno de los materiales más utilizados y conocidos en la construcción de la provincia de Castellón que se han utilizado desde el siglo XVII como material de construcción en numerosos edificios históricos dentro del ámbito de la Comunidad Valenciana. Aunque comercialmente está clasificada como un único tipo de roca, en el afloramiento del Abeller es posible diferenciar dos litologías diferentes o "variedades" que representan cambios verticales en la serie del afloramiento, a las que en este trabajo denominamos "Borriol Ocre" y "Borriol Roja".

Se ha realizado un estudio petrográfico, mineralógico y químico además de la determinación del color. Se han obtenido sus parámetros hídricos mediante los ensayos de absorción al vacío, absorción libre, desorción de agua, permeabilidad al vapor de agua y capilaridad. "Borriol Roja" es un grainstone rojizo dolomítico que presenta texturas de dedolimitización. Es una roca poco porosa, compuesta mayoritariamente por calcita y dolomita, y cuarzo, illita, goethita y hematites como minerales secundarios. Su comportamiento hídrico se caracteriza por un bajo coeficiente de absorción, un bajo índice de capilaridad y una desorción de agua rápida por lo que cabe esperar un buen comportamiento frente a los agentes de alteración. "Borriol Ocre" es una packstone-grainstone con tonalidades amarillentas y de porosidad superior. Está compuesta mayoritariamente por calcita y su contenido en dolomita es inferior que en "Borriol Roja". Los minerales accesorios son cuarzo, illita y goethita. Presenta un mayor coeficiente de absorción y una mayor capilaridad. El proceso de absorción de agua se da más rápidamente mientras que la desorción es más lenta. "Borriol Ocre" presenta un comportamiento hídrico más desfavorable por lo que cabe esperar un mayor desarrollo de los procesos de deterioro favorecidos por la circulación de agua que en "Borriol Roja".

SUMMARY

Borriol stone is one of the most widely used and well-known building materials in the Spanish province of Castellón. It is a cretaceous limestone quarried in the El Abeller quarry, Borriol (Castellon). Since the seventeenth century it has been used in several historic buildings to be found both in the city of Castellón and in nearby Valencia. Although it is commercially classified as a single rock type, two different lithologies or varieties can be distinguished in the Abeller outcrop; these represent vertical changes in the outcrop series and are referred to in this paper as Ochre Borriol and Red Borriol.

Petrographic, mineralogical and chemical studies were carried out, along with color determination. The stone's hydric parameters were obtained via the following tests: vacuum water absorption, free water absorption, desorption and capillary water absorption. Red Borriol is a reddish dolomitic grainstone with textures of dedolimitization. It is a low-porosity rock consisting mainly of calcite and dolomite, with quartz, illite, goethite and hematite as secondary minerals. As it has a low absorption coefficient, low capillarity index and rapid water desorption, it is expected to behave well under the action of weathering agents. Ochre Borriol is a yellowish packstone-grainstone with higher porosity. It is fomed mainly of calcite and has less dolomite content than Red Borriol. Its accessory minerals are quartz, illite and goethite. It has a higher absorption coefficient and higher capillarity. Although it absorbs water more rapidly, its desorption is slower. As the hydric behavior of Ochre Borriol is less favorable, it is to be expected that its deterioration processes are encouraged by water circulation more than Red Borriol's are.

PALABRAS CLAVE: Piedra de Borriol, cantera, propiedades hídricas, calizas ornamentales.

KEYWORDS: Borriol Stone, quarry, hydric properties, ornamental limestone.

1. INTRODUCCIÓN

La “Piedra de Borriol” es una caliza bioclástica de edad aptiense con cierta tonalidad rojiza. Se extrae del paraje denominado “El Abeller”, dentro del término municipal de Borriol (Castellón) que da origen a su denominación comercial (Figura 1) (1). Su uso se remonta a 1604, fecha en la que está datado “El Fadri”, torre-campanario de Castellón y edificio emblemático de la ciudad (Figura 2), aunque probablemente se utilizó con anterioridad en otros edificios históricos en Castellón y Valencia .

Así, debido a la gran facilidad para su laboreo y la proximidad de las canteras a la ciudad de Castellón, la “Piedra de Borriol” se ha utilizado en sillería en numerosos edificios históricos de Castellón como la Lonja (1650), la Iglesia de San Agustín (1650), el Ayuntamiento (1689) y la Ermita de Lledó (1733) y en edificios más modernos como la Diputación de Castellón (1955) y la Plaza de Santa Clara (1980). A principios del siglo XX su uso se extendió, utilizándose parcialmente en la construcción de edificios en la ciudad de Valencia, tal es el caso de la Estación del Norte (1909), la Casa de Correos y Telégrafos (1923) o el Ayuntamiento (1930) (2). Actualmente la utilización de la Piedra de Borriol se limita principalmente al ámbito de la Comunidad Valenciana.

La “Piedra de Borriol” se explota en el paraje denominado “El Abeller”, situado 4 km al SO de la población de Borriol. Los cerros donde se localiza la cantera pertenecen a las estribaciones montañosas que cierran la plana pliocuaternaria de Castellón hacia el O, englobados geológicamente bajo el nombre de Desert de les Palmes. El macizo del Desert de les Palmes forma parte de la rama castellana de la Cordillera Ibérica. Los afloramientos explotados se encuentran en series sedimentarias carbonatadas del Cretácico estudiadas por Salas (3).

En el afloramiento del “Abeller” se llegan a distinguir tres tramos o unidades litológicas (Figura 3). La Unidad Inferior está compuesta por calizas de color ocre que pasan a margas laminadas con orbitolinas. La Unidad Media está compuesta por calcarenitas con intercalaciones de calizas nodulosas brechoideas. La Unidad Superior, de la cual se extrae Piedra de Borriol, es la más potente y está formada por dos grandes tramos. El primer tramo está constituido por calizas bioclásticas grisáceas de tonalidades ocre con orbitolinas. Hacia techo pasan a calizas bioclásticas de mayor potencia en las que se identifican abundantes fragmentos de bivalvos y orbitolinas. Éstas se caracterizan por presentar impurezas rojizas que confieren a las rocas de este segundo tramo el típico aspecto moteado rojizo.

Aunque existen trabajos previos de caracterización de “Piedra de Borriol”, hasta ahora únicamente se había tratado como una única litología (4), sin llegarse a conside-

1. INTRODUCTION

“Borriol Stone” is bioclastic limestone, dating from the Cretaceous. It is a reddish stone extracted from the ‘El Abeller’ quarry at Borriol (Castellón) (Figure 1) (1). Proof of the use of Borriol stone as construction material dates back to the 1604 building of “El Fadri”, the bell-tower of Castellón and the city’s most famous monument (Figure 2), though it was probably used earlier.

As Borriol stone is easy to carve and the quarries are close to Castellon city, it has been used in the masonry of many of Castellon’s main buildings, such as the Fish Market (1650), San Agustín Church (1650), the Town Hall (1689) and the Lledó Hermitage (1733). It has also been used in more recent buildings, such as the Regional Council of Castellón (1955) and the buildings of Santa Clara Square (1980). At the beginning of the twentieth century its use spread and it forms part of was used in many buildings throughout Castellon and Valencia provinces, such as Valencia’s North Railway Station (1909), Valencia’s Post Office (1923) or the Town Hall of Valencia (1930) (2). Today its use is still mainly limited to the Autonomous Region of Valencia.

“Borriol Stone” is extracted from “Abeller quarry”, 4 km South-West of Borriol village. The quarry is inside a hill in the range called “Desert de les Palmes”, which delimits the west side of the plioquaternary plain of Castellón. “Desert de les Palmes” is part of the Castilian branch of the Iberian chain. The outcrops of Borriol Stone quarried belong to sedimentary successions formed by limestone from the Cretaceous (see Salas (3)).

In the Abeller outcrop, three main lithologic levels can be distinguished (Figure 3), each from a different sedimentary facies. The Borriol Stone quarry is on the highest lithologic level. The lowest level consists of ochre limestone on the bottom and laminated ochre marls on top. The middle level has alternating layers of calcarenites and nodular brecciated limestone. Finally, the upper level is the thickest and has two layers. Yellowish bioclastic limestone with orbitolinids at the bottom gives way to stronger bioclastic limestone with a great many bivalve fragments and orbitolinids with red impurities, which give Borriol Stone its reddish mottled look.

Although studies characterizing Borriol Stone do exist, these see it as one single kind of stone, and ignore the possibility of different varieties existing (4). The present

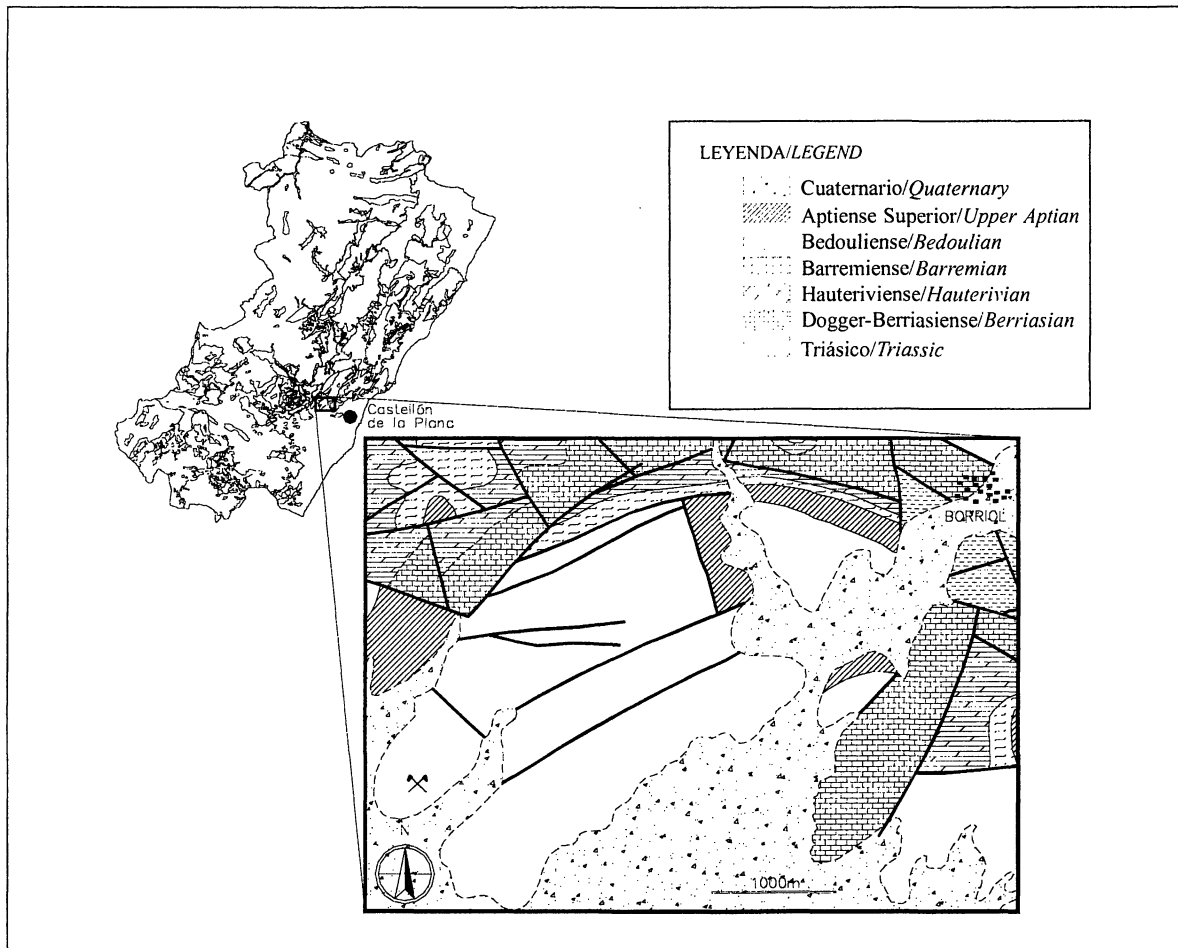


Figura 1.- Ubicación geológica de la explotación de "Piedra de Borriol".
 Figure 1.- Geological location of the "Borriol Stone".



Figura 2.- Torre-Campanario "El Fadri" de la ciudad de Castellón.
 Figure 2.- Bell-Tower "El Fadri" at Castellon city center.

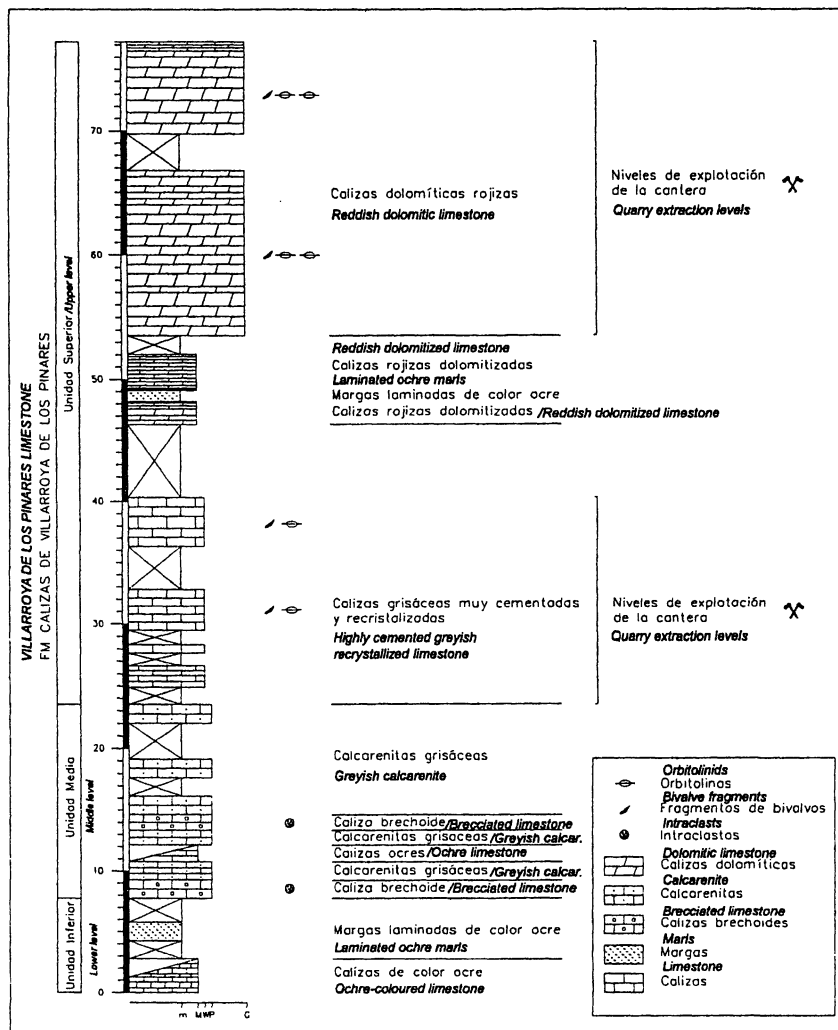


Figura 3.- Columna estratigráfica del afloramiento del Abeller.
Figure 3.- Stratigraphic succession of the "Abeller" outcrop.

rar diferentes variedades litológicas. El objetivo de este trabajo es establecer si existen diferencias significativas entre los materiales explotados que dan lugar a "Piedra de Borriol". Para ello se pretende profundizar tanto en el conocimiento mineralógico y textural de "Piedra de Borriol" como en su comportamiento hídrico, puesto que el agua es el principal agente de deterioro de los materiales pétreos y condiciona su durabilidad como material de construcción (5).

2. EXPERIMENTAL

De los materiales explotados en la cantera del "Abeller" se realizó un muestreo representativo y se extrajo un bloque de cada tramo diferenciado, de manera que se obtuvieron muestras de diferente color. De cada bloque se cortaron probetas de 5x5x5 cm para determinar las propiedades hídricas. Estas muestras pueden ser clasificadas en dos grupos o variedades a las que denominaremos

study is designed to understand better the mineralogy, texture and hydric behavior of Borriol Stone. As water is the most important cause of decay of natural stone used in buildings, the stone's hydric behavior defines its durability as construction material (5).

2. EXPERIMENTAL

Sample blocks measuring 5x5x5 cm were cut from the top level of the Abeller quarry. The samples were classified into two groups or varieties, called "Ochre Borriol" and

“Borriol Ocre” y “Borriol Roja” (Figura 4), pertenecientes respectivamente al tramo inferior y superior de la Unidad Superior definida anteriormente.

Se seleccionaron cinco muestras de cada bloque de las que se realizaron láminas delgadas para realizar el estudio petrográfico. Se utilizó un microscopio petrográfico marca ZEISS. Previamente se realizó una tinción combinada con alizarina S y ferrocianuro potásico (FCNK) de las láminas delgadas. La composición mineralógica se determinó mediante difracción de rayos X con un difractómetro Bruker/AXS D5005 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV y 30 mA. Este análisis se realizó tanto de muestra total como de la fracción no carbonática (residuo insoluble), resultante tras atacar la muestra con una disolución 1N de ácido acético y acetato sódico y lavado posterior con agua desionizada según metodología propuesta por Benavente (6). El residuo resultante fue estudiado por difracción de rayos X mediante difractograma de polvo total. De dicho residuo se extrajo la fracción menor de 20 μm y se realizaron agregados orientados secados al aire y agregados orientados solvatados con etilenglicol para su posterior análisis por difracción de rayos X (7). Por último se realizó un análisis semicuantitativo mediante el método de Chung (8).

Para corroborar los datos obtenidos en el estudio mineralógico, se realizó análisis químico por fluorescencia de rayos X con un equipo Bruker/AXS, modelo S4 Explorer. Para ello se han molido y tamizado las muestras de cada roca estudiada hasta la obtención final de un polvo fino (< 63 μm). Posteriormente se sometieron a desecación a 105 °C hasta peso constante. Para la obtención de la pastilla se pesaron 5 g con una precisión de $\pm 0,001$ g y se homogeneizó junto con 0,5 g de WAX. Dicho material fue introducido en un émbolo cilíndrico de 40 mm de diámetro sometido a una presión de 20 t durante un minuto.

“Red Borriol”, from the base and the top of the highest level of the Abeller outcrop (Figure 4).

For the petrographic study, five samples of each variety of stone were chosen, from which thin sections were taken. A ZEISS petrography microscope was employed. Previously, the thin sections were stained with alizarin red S and potassium ferricyanide. Mineral composition was determined by X-ray diffraction (power method) in a Bruker/AXS D5005 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation at 40 kV and 30 mA. The analysis was conducted on both the sample as a whole and the non-carbonatic fraction (insoluble residue). The insoluble residue was obtained from treating the sample with a 1N sodium acetate and acetic acid solution and after washing the residue with distilled water, following Benavente’s method (6). The resulting residue was examined by X-ray diffraction. The fraction under 20 μm was extracted from this residue; and air-dried aggregates and aggregates solvated with ethyleneglycol were formed for subsequent analysis by X-ray diffraction (7). Finally, the semi-quantitative analysis of the mineral species was based on the Chung method (8).

To confirm the mineralogical analysis, the main chemical elements of the two varieties of Borriol stone were characterized by X-ray fluorescence with a Bruker/AXS spectrometer (S4 Explorer model). The samples of each rock studied were ground and sieved until a fine powder was achieved (<63 μm). They were then dried at 105 °C till reaching constant weight. To obtain a powder pellet, 5 g were weighed to an accuracy of $\pm 0.001\text{g}$ and the result was homogenized with 0.5 g of WAX. This material was placed in a cylindrical piston and pressed at 20 t for one minute to obtain a cylindrical pellet of 40 mm diameter.

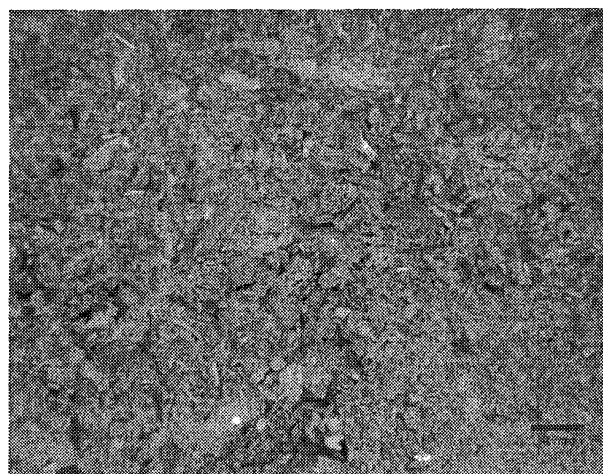
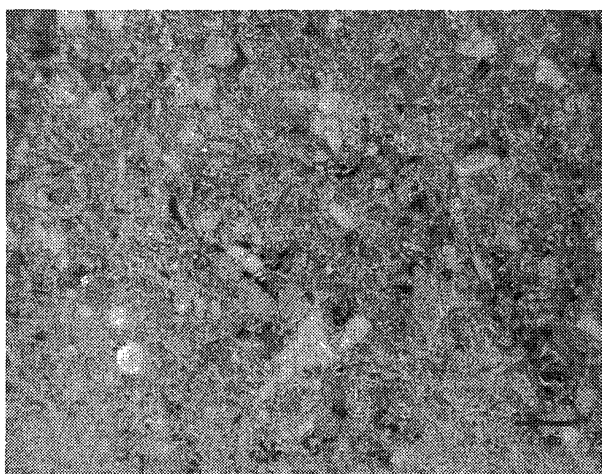


Figura 4.- Aspecto de las variedades “Borriol Roja” (derecha) y “Borriol Ocre” (izquierda) al estereomicroscopio.

Figure 4.- General overview of “Red Borriol” (left) and “Ochre Borriol” (right) stone varieties, under stereomicroscope observation.

Además del análisis químico por fluorescencia de rayos X, se determinó el contenido en Fe^{2+} de cada variedad rocosa mediante espectrofotometría de absorción molecular (9). Para ello se utilizó un espectrofotómetro marca Bauch & Lomb modelo Spectronic 100 dotado de una lámpara de incandescencia de wolframio de espectro continuo ya que la medición de absorción del espectro del complejo generado por el Fe^{2+} se verifica en el espectro visible con el máximo de absorción a 555 nm.

El color es una de las propiedades estéticas más valoradas en las rocas ornamentales y puesto que la primera clasificación de los materiales explotados se debe a esta característica, se ha procedido a una determinación del color mediante un colorímetro para sólidos de MINOLTA, modelo CM-503i, y se contrastó con las Cartas de Colores Munsell (10). Se tomaron 49 medidas para cada probeta. El iluminante utilizado ha sido el standard D65 con un ángulo de visión de 10°. Los parámetros cromáticos han sido los pertenecientes a la escala CIELAB (11)

Por último, para determinar el comportamiento hídrico y las propiedades físicas de estas rocas se siguieron las recomendaciones de la RILEM (12), NORMAL (13) y la normativa UNE (14). Se realizaron los ensayos de absorción libre de agua, absorción de agua al vacío, desorción, capilaridad y permeabilidad al vapor de agua. Los resultados presentados representan la media de los valores obtenidos sobre 7 probetas.

3. RESULTADOS

3.1. Petrografía

“Borriol Ocre” es una caliza bioclástica tipo packstone-grainstone (15) de color grisáceo con tonalidades ocreas (Figura 4). Está compuesta por orbitolinas, fragmentos de bivalvos, briozoos, algas rojas, placas y púas de equinodermos (Figura 5). Muchos componentes presentan envueltas micríticas y han sufrido un proceso de disolución y posterior precipitación de cemento esparítico intraparticular (Figura 6), hecho que dificulta su identificación. Es una roca muy cementada, se diferencian dos tipos de cemento: cemento esparítico (interparticular e intraparticular) y cemento syntaxial asociado a placas de equinodermo (Figura 7). El cemento interparticular está formado por cristales de esparita de tamaños comprendidos entre 40 y 500 μm que suelen presentar impurezas de hierro. La porosidad de la roca es reducida, de tipo inter e intraparticular.

“Borriol Roja” es una caliza bioclástica tipo grainstone caracterizada por un moteado rojizo (Figura 4). Está compuesta por orbitolinas, fragmentos de bivalvos, briozoos, placas y púas de equinodermo, fragmentos de corales, algas rojas y gasterópodos. Se diferencian tres tipos de

As well as the chemical analysis using X-ray fluorescence, molecular absorption spectrophotometry was used to determine the Fe^{2+} content of both varieties of rock (9). A Bauch & Lomb spectrophotometer (Spectronic 100 model), with a continuous-spectrum wolfram incandescence lamp, was used for this, since the absorption measurement of the spectrum of the complex generated by Fe^{2+} was verified in the visible spectrum with the absorption maximum at 555 nm.

Color is one of the more important aesthetic characteristics of construction material. The first classification of the Borriol stone samples was by color. After measurement for solids with a colorimeter (model MINOLTA CM-503i), the color was then estimated with Munsell Color Charts (10). For each 5x5x5 cm sample, 49 sets of readings were taken. A standard D_{65} was used for lighting at an angle of 10°. The chromatic scale used was the CIELAB (L, a, b) (11), where L represents the light index, and a and b are the color coordinates.

Finally, hydric behavior was determined according to the recommendations of the norms of the RILEM (12), the NORMAL (13) and the UNE rules (14). The laboratory tests run were: free water absorption, vacuum water absorption, real and apparent density in water, desorption, capillary water absorption and water vapor permeability. The results are for average values of seven test samples.

3. RESULTS

3.1. Petrographic description

Ochre Borriol is a bioclastic limestone, of the grainstone-packstone type (15), with a grayish color with ochre tones and a coarse-grained and fairly uniform appearance (Figure 4). The examination of thin sections under the microscope revealed the presence of orbitolinids, bivalve fragments, red algae, echinoderm plates and equinoid spines (Figure 5). Many of these components had dark micrite envelopes and had undergone a process of dissolution, and subsequent precipitation of sparry intraparticle cement (Figure 6). This characteristic makes their identification more difficult. Ochre Borriol is a highly cemented limestone, in which two types of cement can be distinguished: sparry cement (intraparticle and interparticle) and syntaxial cement linked to echinoderm plates (Figure 7). Interparticle cement consists of calcite spar crystals measuring from 40 to 500 μm that usually show iron impurities. Its porosity is low: it can be said to have intragranular and intergranular porosity.

The variety called Red Borriol is bioclastic limestone, of the grainstone type (11), characterized by reddish spotting and coarse grain (Figure 4). The skeletal carbonate grains are orbitolinids, bivalve fragments, bryozoans,

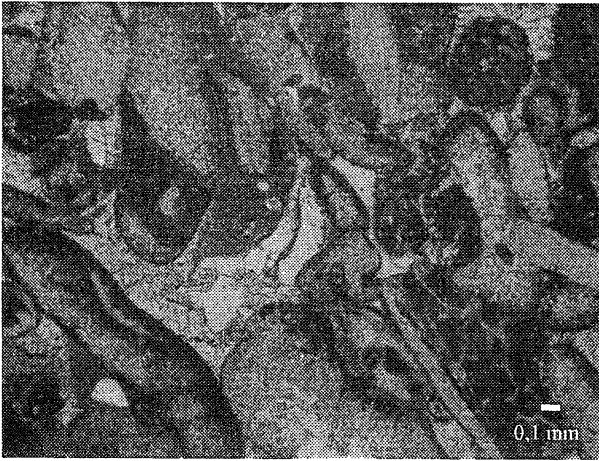


Figura 5.- «Borriol Ocre». Microfotografía con nicols paralelos de los componentes esqueléticos.

Figure 5.- «Ochre Borriol». Microphotograph taken with transmitted light of skeletal components.

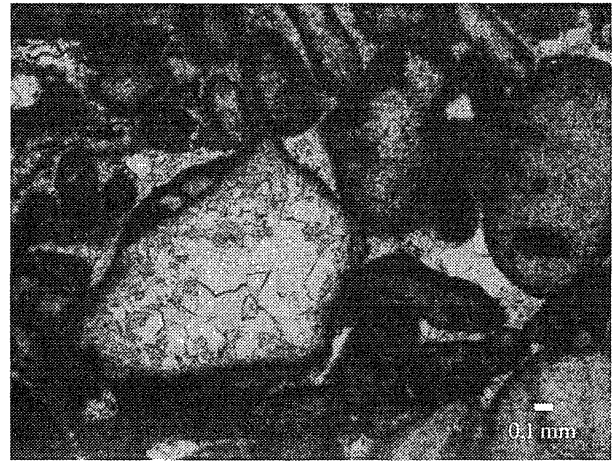


Figura 6.- «Ochre Borriol». Microfotografía con nicols paralelos del cemento interparticular esparítico.

Figure 6.- «Borriol Ocre». Microphotograph taken with transmitted light of interparticle cement formed by calcite spar crystals.

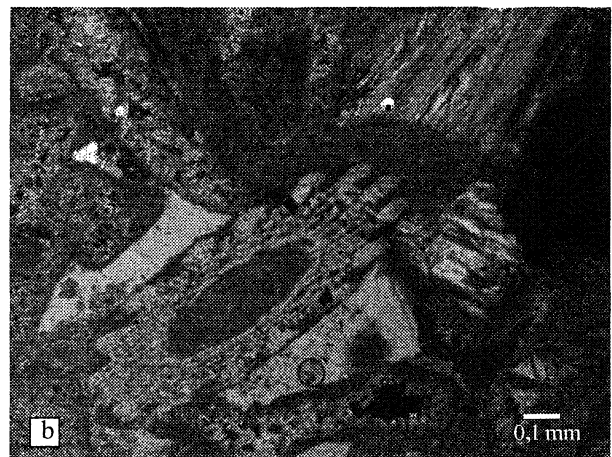
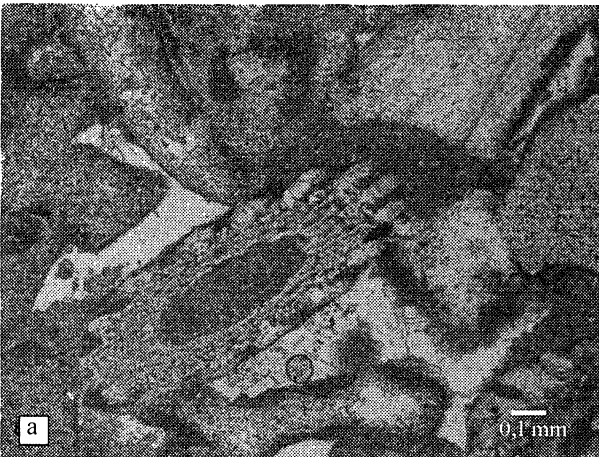


Figura 7.- «Borriol Roja». Microfotografía del cemento sintaxial asociado a púas de equinodermo. a) luz transmitida b) luz polarizada.

Figure 7.- «Red Borriol». Microphotograph that shows syntaxial overgrowths on echinoid spines. a) transmitted light. b) polarized light.

cemento: cemento rim, cemento esparítico, y cemento dolomítico de última generación que rellena la última porosidad de la roca. Se trata de dolomita barroca o tipo "saddle" (16) constituida por grandes cristales rómbicos de morfología cuédrica a subeúdrlica y tamaño variable (100-600 μm). Se caracteriza por presentar caras curvas, planos de exfoliación curvados y extinción ondulante (Figura 8). La porosidad existente en la roca es muy reducida y mayoritariamente es interparticular, relacionada con el cemento. Presenta cierto contenido en cuarzo, se identifican granos idiomórficos de origen autigénico cuyo tamaño varía entre 70 y 300 μm . Esta roca ha sufrido un proceso de dedolomitización, de manera que tenemos cristales de dolomita que han sido totalmente o parcialmente reemplazados por calcita (dedolomitas) conservando la morfología previa del cristal. Estas dedolomitas se encuentran teñidas con óxidos e hidróxidos de hierro, debido a que el hierro contenido en la dolomita no ha entrado

equinoderm plates, equinoid spines, corals, red algae and gastropods. Three kinds of cement can be distinguished: rim cement sparry cement and most recently calcite and dolomite cement that fills the latest porosity in the rock. The dolomite is saddle or baroque dolomite (16). This form of dolomite has huge rhomboid crystals with shapes running from euhedral to subeuhedral and varying sizes (100-600 μm). It is characterized by its curved faces, curved exfoliation planes and undulating extinction (Figure 8). Its porosity is much lower and is mainly related to the cement. It also has a small amount of quartz: idiomorphic grains of authigenic origin, whose size varied between 70 and 300 μm , were identified. This rock has suffered a dedolomitization process, whereby the dolomite crystals were wholly or partly replaced by calcite (dedolomite) whilst conserving the crystal's previous form. These dolomites are heavily stained with brown iron oxides and hydroxides, as the iron in the dolomite did not



Figura 8.- «Borriol Roja». Microfotografía de dolomita tipo «saddle» del cemento interparticular. a) luz transmitida. b) luz polarizada.
Figure 8.- «Red Borriol». Microphotograph of «saddle» dolomite of the interparticle cement. a) transmitted light. b) polarized light.

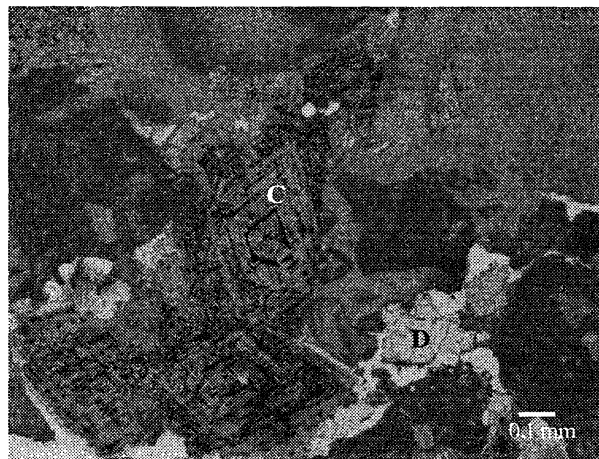


Figura 9.- «Borriol Roja». Microfotografía tomada con luz transmitida de dolomita reemplazada por calcita en una lámina teñida.
Figure 9.- «Red Borriol». Microphotograph taken with transmitted light. Dolomite replaced by calcite in a stained thin section.

a formar parte de la calcita y ha sido oxidado durante el proceso de reemplazamiento (17), se ha combinado con óxidos e hidróxidos de manera que se ha generado un precipitado de hierro que se ha acumulado en los planos de crecimiento y exfoliación del cristal (Figura 9). Por esta razón los cristales de dedolomita presentan una “sucia” apariencia al microscopio petrográfico (Figura 9).

3.2. Análisis mineralógico y químico

“Borriol Ocre” y “Borriol Roja” están compuestas mineralógicamente por calcita y dolomita como minerales mayoritarios, y cuarzo, illita, óxidos e hidróxidos de hierro como accesorios.

La fracción no carbonática o residuo insoluble es poco importante en ambos tipos de roca, representando aproximadamente un 5% en “Borriol Roja” y un 3% en “Borriol

become part of the calcite and was oxidized during the replacement process (17). It combined with oxides and hydroxides to produce iron precipitate that accumulated in the growth and exfoliation planes of the crystal (Figure 9). For this reason, the dolomite crystals replaced by calcite or dedolomite looks “dirty” under the petrographic microscope (Figure 9).

3.2. Mineralogical and chemical analyses

Ochre Borriol and Red Borriol are formed by calcite and dolomite as the dominant minerals; and quartz, illite, iron oxide and iron hydroxide, as the accessory minerals.

The insoluble residue is of little importance in both the varieties of Borriol stone distinguished. Red Borriol has about 5% and Ochre Borriol about 3% X-ray diffraction

Ocre". Mediante análisis por DRX de esta fracción se ha identificado illita, goethita, hematites y cuarzo en "Borriol Roja" e illita, goethita y cuarzo en "Borriol Ocre".

La composición mineralógica semicuantitativa obtenida por difracción de rayos X de la roca total mediante el método de Chung (6) se observa en la Tabla 1 y la del residuo insoluble en la Tabla 2.

"Borriol Roja" es una caliza más dolomítica, hecho ya observable en el estudio petrográfico previo y que se corrobora con el análisis químico por fluorescencia de rayos X. (Tabla 3). Respecto a los minerales accesorios presenta un ligero incremento en cuarzo y arcillas sobre "Borriol Ocre" y contiene óxidos de hierro, causantes del típico moteado rojizo característico de la roca.

of this residue revealed illite, goethite, hematite and quartz in Red Borriol; and illite, goethite and quartz in Ochre Borriol.

The semi-quantitative mineralogical composition of the total rock obtained by X-ray diffraction using Chung's method (6) is shown in Table 1; and of the insoluble residue, in Table 2.

Red Borriol is a more dolomitic limestone than Ochre Borriol. This characteristic was observed in the prior petrographic study and confirmed by the X-ray fluorescence chemical analysis (Table 3). It has slightly more quartz and clay accessory minerals than Ochre Borriol and contains iron oxide, which gives it its characteristic reddish spotting.

TABLA 1/TABLE 1
Análisis semicuantitativo por difracción de rayos X de la roca total
Semiquantitative análisis by X- ray diffraction of the total rock

	Borriol Roja <i>Red Borriol</i>	Borriol Ocre <i>Ochre Borriol</i>
Calcita (%) / <i>Calcite (%)</i>	75-85	90-95
Dolomita (%) / <i>Dolomite (%)</i>	15-20	5-7

TABLA 2/TABLE 2
Análisis semicuantitativo por difracción de rayos X del residuo insoluble
Semiquantitative análisis by X- ray diffraction of the insoluble residue

	Borriol Roja <i>Red Borriol</i>	Borriol Ocre <i>Ochre Borriol</i>
Residuo insoluble (%) <i>Insoluble residue (%)</i>	4,8	2,8
Cuarzo (%) / <i>Quartz (%)</i>	40-45	35-40
Illita (%) / <i>Illite (%)</i>	35-40	55-60
Goethita (%) / <i>Goethite (%)</i>	<5	5-10
Hematites (%) / <i>Hematite (%)</i>	5-10	

TABLA 3/TABLE 3
Composición química (%) en elementos mayores de las dos variedades de Piedra de Borriol
Chemical composition (%) (major elements) of the two varieties of "Borriol Stone"

	Borriol Roja <i>Red Borriol</i>	Borriol Ocre <i>Ochre Borriol</i>
Na ₂ O	0,022	
MgO	1,832	1,087
Al ₂ O ₃	0,987	0,863
SiO ₂	6,006	5,844
P ₂ O ₅	1,472	1,511
CaO	51,38	53,54
TiO ₂	0,360	0,370
MnO	0,048	0,043
Fe ₂ O ₃	0,750	0,620
LOI	43,16	43,03

En la Tabla 4 se muestra el análisis químico por espectrofotometría del contenido en Fe^{2+} para cada variedad rocosa. Los resultados expuestos representan la media obtenida sobre 3 muestras para cada variedad rocosa. El contenido en Fe se ha obtenido a partir de los datos de análisis químico por fluorescencia de rayos X.

La variedad Borriol Roja es la que presenta un mayor contenido en Fe^{3+} debido a su mayor contenido en sesquióxidos de hierro y la relación Fe^{2+}/Fe es superior al tratarse de una roca más dolomítica que la variedad Borriol Ocre.

Table 4 shows the Fe^{2+} content of both varieties of the two kinds of rock, revealed by spectrophotometry analysis. Results are the average from three samples of each rock. The Fe content was obtained by X-ray fluorescence analysis.

Red Borriol has higher Fe^{3+} content due to its higher iron sesquioxide content and because the Fe^{2+}/Fe relationship is higher, as Red Borriol is a more dolomitic rock than Ochre Borriol.

TABLA 4/TABLE 4
Análisis químico del contenido en Fe^{2+} para cada variedad rocosa estudiada
Chemical analysis of the Fe^{2+} content of the two varieties of rock.

	Fe^{2+} (ppm)	Fe^{3+} (ppm)	Fe (ppm)
Borriol Roja <i>Red Borriol</i>	1076	4280	5280
Borriol Ocre <i>Ochre Borriol</i>	610	3757	4364

TABLA 5/ TABLE 5
Parámetros cromáticos de Borriol Ocre y Borriol Roja
Chromatic parameters of Ochre Borriol and Red Borriol

	L	a	b	Munsell
Borriol Ocre <i>Ochre Borriol</i>	$56,91 \pm 1,95$	$2,58 \pm 0,49$	$18,05 \pm 0,99$	10 YR 6/4 light yellowish brown
Borriol Roja <i>Red Borriol</i>	$50,55 \pm 0,49$	$1,57 \pm 0,43$	$14,41 \pm 0,90$	10 YR 5/2 grayish brown

3.3. Parámetros cromáticos

“Borriol Ocre” y “Borriol Roja” quedan diferenciadas por sus parámetros cromáticos y luminosidad tal como se aprecia en la Tabla 5. “Borriol Ocre” es la variedad que presenta una mayor luminosidad.

3.4. Propiedades hídricas

El agua es uno de los principales agentes de alteración, además de servir de medio de transporte para la acción de otras sustancias con poder de alteración. Por lo tanto, constituye un factor siempre presente en el desarrollo de los procesos de deterioro (hielo-deshielo, sales solubles, depósito de contaminantes, etc.) (18). Así pues, la durabilidad de los materiales rocosos como materiales de construcción está condicionada por los parámetros medioambientales y por su comportamiento hídrico, que, a su vez, viene definido por todas aquellas propiedades que caracterizan los procesos de captación, pérdida y circulación de agua por su interior.

Las propiedades hídricas y físicas determinadas de “Piedra de Borriol” se muestran en la Tabla 6.

3.3. Chromatic parameters

Ochre Borriol and Red Borriol can be distinguished by their luminosity and color. Table 5 shows the chromatic parameters for the two varieties. Ochre Borriol has the higher lightness value.

3.4. Hydric properties

Water is one of the most important agents of change in stone and also helps along deterioration by other agents. For this reason, water is also present in the development of decay processes (freeze-thawing, soluble salts, atmospheric pollutants, deposits etc.) (18). The durability of natural stone as a construction material depends on the environmental parameters and its hydric behavior. Hydric behavior is directly linked to the properties that control the processes of absorption, circulation and desorption of fluids through the rock.

Table 6 shows the hydric and physical properties of Red and Ochre Borriol.

TABLA 6/TABLE 6

Propiedades hídricas y físicas de las dos variedades pétreas identificadas como "Piedra de Borriol"
Hydric and physical properties of the two varieties of stone identified as "Borriol Stone"

	Borriol Ocre <i>Ochre Borriol</i>	Borriol Roja <i>Red Borriol</i>
Porosidad libre (%) / <i>Free porosity (%)</i>	3,72 ± 0,42	1,33 ± 0,23
Contenido en agua en saturación (%) <i>Water content in saturation (%)</i>	1,43 ± 0,16	0,50 ± 0,09
Coefficiente de saturación (%) <i>Coefficient of saturation (%)</i>	77,2 ± 5,3	68,2 ± 7,3
Coef. absorción capilar paralela a estratificación <i>Coeff of capillary absorption parallel to the plane bed</i> (g/m ² ·s ^{1/2})	3,89 ± 0,9	1,00 ± 0,1
Coefficiente de absorción capilar perpendicular a estratificación <i>Coefficient of capillary absorption perpendicular to the plane bed</i> (g/m ² ·s ^{1/2})	3,48 ± 0,5	1,03 ± 0,2
Densidad Real / <i>Real Density</i> (g/cm ³)	2,70 ± 0,01	2,71 ± 0,06
Densidad Aparente / <i>Apparent Density</i> (g/m ³)	2,60 ± 0,01	2,68 ± 0,01

En general "Piedra de Borriol" se caracteriza por una baja porosidad accesible al agua, siendo inferior al 5%, aunque existe una notable diferencia entre "Borriol Ocre" (3,72%) y "Borriol Roja" (1,33%) que condiciona el hecho de que el coeficiente de absorción de agua de Borriol (1,43%) sea superior.

Though all Borriol stone has low open porosity, in all cases under 5%, there is a big difference between the Ochre (3.72%) and Red (1.33%) varieties. This difference determines that Ochre Borriol (1.43%) has higher water content in saturation than Red Borriol.

En la Figura 10 se muestra el proceso de absorción libre de agua de las dos litologías diferenciadas, que presentan diferente comportamiento. En "Borriol Roja" hay dos eta-

Figure 10 shows the water absorption process of the two varieties. Two steps can be distinguished. In Red Borriol at the beginning of the process, during the first half-hour

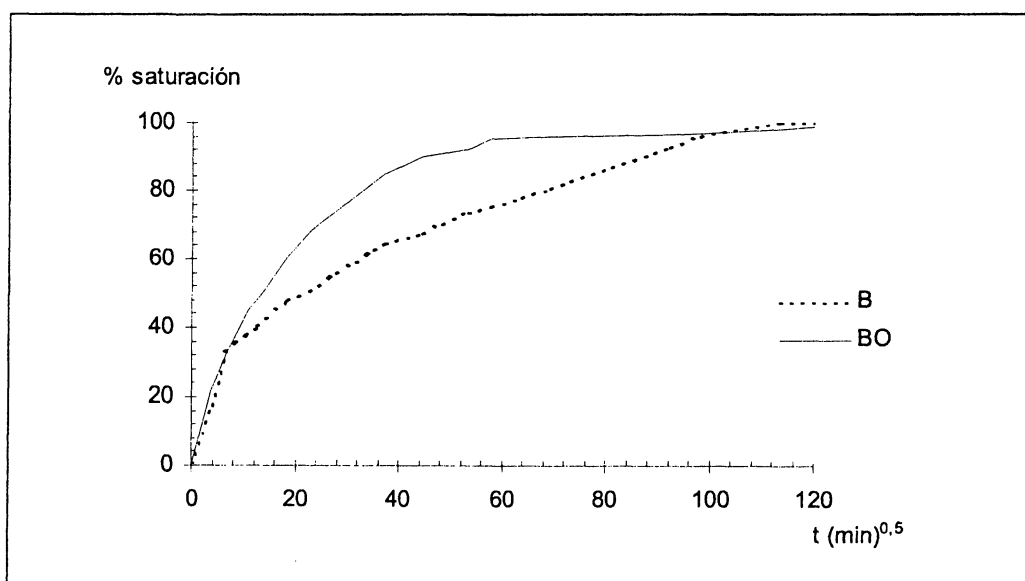


Figura 10.- Absorción libre de agua de «Borriol Roja» (B) y «Borriol Ocre» (BO).
Figure 10.- Free Water absorption. « Red Borriol » (B) and « Ochre Borriol » (BO).

pas claramente diferenciadas. Durante la primera hora y media la absorción es muy rápida llegando prácticamente al 40% de su saturación. Después se pasa a una absorción más lenta determinada por un cambio de pendiente de la recta hasta llegar a su completa saturación o estabilización a los 8 días. En cambio, para la variedad "Borriol Ocre" la absorción se produce más rápidamente, a la hora y media ha llegado al 50% de su saturación, pasando a la etapa de absorción más lenta y a los 2,5 días se ha saturado totalmente.

En la Figura 11 se observa la cinética del proceso de desorción en ambas variedades pétreas. La desorción de agua contenida en el interior de la piedra es mucho más rápida en "Borriol Roja" que en "Borriol Ocre". A la hora y media, "Borriol Roja" ha perdido el 50% de su contenido en agua mientras que "Borriol Ocre" el 30%. A partir de ese momento, denominado punto crítico (punto de inflexión de la curva) la desorción se hace más lenta, hasta llegar a estabilizarse.

"Borriol Ocre" presenta un coeficiente de capilaridad superior al de "Borriol Roja" (Figura 12) aunque su dispersión de valores es mayor. "Borriol Roja" no presenta variaciones significativas del índice de capilaridad respecto a la orientación de la muestra. En cambio, "Borriol Ocre" presenta una mayor capilaridad paralela a la estratificación. Hecho que puede indicar una mayor comunicación de los poros en este sentido.

4. CONCLUSIONES

Entre los materiales explotados que dan origen a la roca ornamental "Piedra de Borriol" existen notables diferencias mineralógicas, colorimétricas y físicas. Estas dife-

absorption is very fast, absorbing 40% of the total water. Afterwards, the absorption process slows down: the slope of the curve changes until total saturation is reached in 8 days. In Ochre Borriol the absorption process is quicker. In half-an-hour it absorbs 50% of total water and during the slower phase reaches total saturation in about 2 days.

Figure 11 shows the kinetics of water evaporation in both varieties. The desorption of water is quicker in Red Borriol than in Ochre Borriol. At half-an-hour Red Borriol loses 50% of the total water absorbed, whilst Ochre Borriol loses 30%. After this, known as the critical water content (turning-point of the evaporation curve), desorption slows until it becomes stable.

Ochre Borriol has the higher capillarity index (Figure 12), although its values are more dispersed. The anisotropic-capillarity behavior of Red Borriol does not depend on the orientation of the sample, whereas Ochre Borriol has higher capillarity when parallel to the plane bed. This may be due to the pores being better communicated in this orientation.

4. CONCLUSIONS

There are mineralogical, textural, physical and colorimetric differences that divide natural Borriol Stone into two varieties (Ochre and Red Borriol), which follow

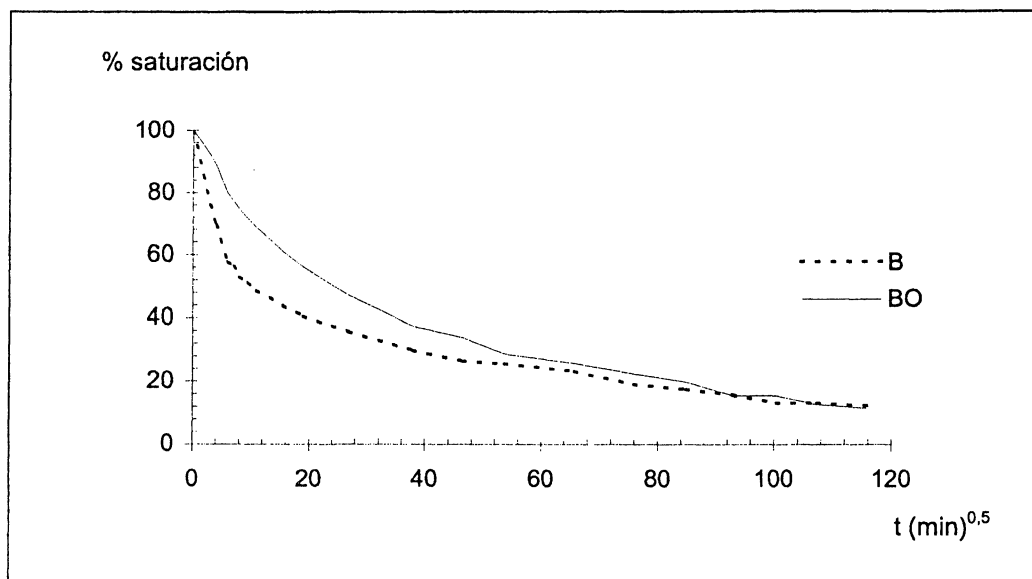


Figure 11.- Desorción de agua de «Borriol Roja» (B) y «Borriol Ocre» (BO).

Figure 11.- Kinetic desorption graphs of «Red Borriol» (B) and «Ochre Borriol» (BO).

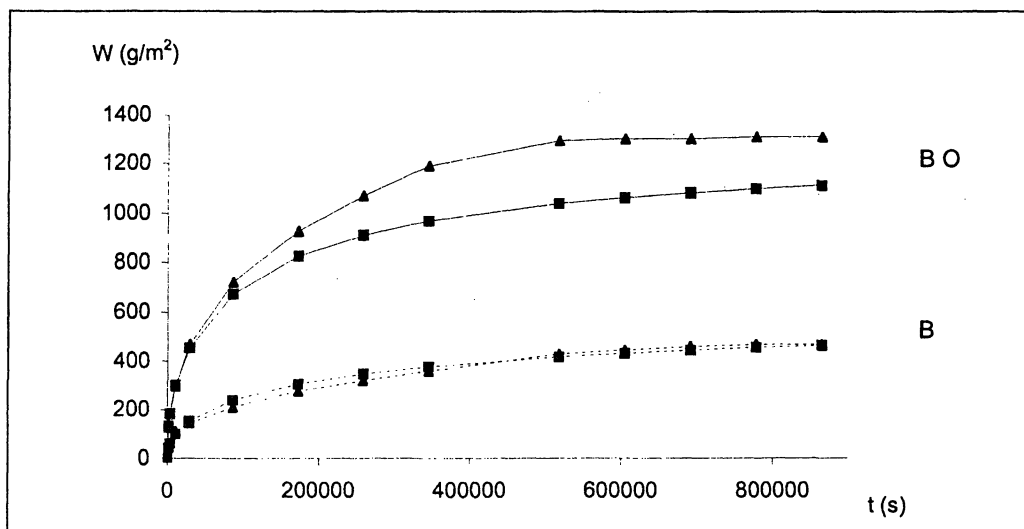


Figura 12.- Capilaridad de «Borriol Roja» (B) y «Borriol Ocre» (BO). Los marcadores triangulares representan la capilaridad paralela a la estratificación y los marcadores cuadrados la capilaridad perpendicular a la estratificación.

Figure 12.- Capillarity test plots for «Red Borriol» (B) and «Ochre Borriol» (BO). The triangular markers show capillarity parallel to the plane bed and the square markers capillarity perpendicular to the plane bed.

rencias nos conducen a poder establecer dos variedades litológicas («Borriol Ocre» y «Borriol Roja») que, además de quedar ya diferenciadas en la medición de sus parámetros cromáticos, se diferencian petrográficamente y por su comportamiento hídrico, que condiciona su empleo como material de construcción.

«Borriol Roja» es un grainstone dolomítico de color rojizo muy compacto y poco poroso que presenta un bajo contenido de agua en saturación y un reducido coeficiente de capilaridad. La cinética de absorción y desorción de agua nos muestran una absorción lenta y una desorción rápida por lo que cabe esperar un buen comportamiento frente a los procesos de alteración y un menor deterioro con el transcurso del tiempo.

«Borriol Ocre» es una caliza de tonalidades ocres de menor densidad aparente y mayor porosidad que «Borriol Roja». Presenta un mayor poder de absorción de agua y un coeficiente de capilaridad superior, siendo éste más acusado paralelamente a la estratificación. La absorción de agua por capilaridad es el proceso fundamental de transporte de sales hacia el interior de la roca, además de controlar la humedad o movimiento vertical de agua, por lo que es un factor negativo para su durabilidad. Respecto a su comportamiento hídrico «Borriol Ocre» no sólo absorbe más agua sino que lo hace más rápidamente, mientras que la desorción se produce más lentamente, hecho que no nos asegura una libre y rápida transferencia de agua hacia el exterior. Por todas estas características «Borriol Ocre» presenta un comportamiento hídrico más desfavorable por lo que cabe esperar un mayor deterioro que en «Borriol Roja».

one another in vertical succession. The differences between the two lie in their hydric behavior, which affects their use as construction materials and their weatherability. In general, Red Borriol and Ochre Borriol is stone with low porosity, low capacity to absorb water, low capillarity and low water vapor permeability, although there are important differences between the two.

Red Borriol is a very compact, reddish dolomitic grainstone with low porosity, low water content in saturation and a low capillarity index. The kinetics of water absorption and desorption shows that water is captured slowly and lost fast. This is why this stone behaves well under the action of weathering agents and deteriorates little.

Ochre Borriol is a yellowish packstone-grainstone limestone, with higher porosity than Red Borriol, which leads to lower apparent density. Ochre Borriol shows higher water absorption capacity and capillarity. This capillary water absorption in Ochre Borriol is greater when the stone is parallel to the plane bed than when perpendicular. Understanding of a stone's capillarity is crucial to the study of its possible degradation when used in construction. Capillary absorption in the walls of a building is one of the main sources of access of saline solution to the stone and also controls the uptake and transfer of humidity. Capillarity is a negative factor for durability and accelerates the process of deterioration of stone. In its hydric behavior, Ochre Borriol not only absorbs more water, but also does so faster than Red Borriol. Its desorption is slower, which impedes free and fast transfer of water out of the stone. These characteristics mean that Ochre Borriol has worse hydric behavior and deteriorates more than Red Borriol.

En las labores de restauración de los edificios históricos donde se ha utilizado "Piedra de Borriol" la sustitución de los sillares deteriorados por materiales de cantera debe realizarse teniendo en cuenta las propiedades hídricas de estos materiales, diferentes según las variedades estudiadas, ya que la falta de selección puede acelerar el proceso de degradación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al soporte económico del proyecto FIT 050000-2001-50, convocatorias Profit, del Ministerio de Ciencia y Tecnología. Queremos agradecer también las facilidades dadas en el suministro de las muestras de cantera por la empresa Mármoles Busquets.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Roc Maquina. *Anuario: Piedras Naturales de España*. p. 687. Ed. Roc Maquina, S. A., Bilbao, 1998.
- (2) L. Palaia, V. Galvan y M. A. Garcia. *Air pollution and stone decay in urban environment: The facade of the main house at Valencia city*. In: 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Seville (2000), pp. 37-39.
- (3) R. Salas. *El Malm i el Cretaci inferior entre el Massís de Garraf i la Serra d'Espadà. Anàlisi de conca*. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. p. 345, Barcelona, 1987.
- (4) A. M. Pitarch, J.M. Valiente: *El Borriol. Un modelo de calidad en piedra*. pp 194-198 Libro de comunicaciones de III Congreso Internacional de Rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación. Granada, 1996.
- (5) R. M. Esbert, J. Ordaz, F. J. Alonso., M. Montoto; T. González, M. Alvarez del Burgo. *Manual de diagnosis de materiales petreos y cerámicos*. 126 p. Col.legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona, Barcelona, 1997.
- (6) D. Benavente, A. Bernabéu, R. Fort, M.A. García del Cura, A. La Iglesia y S. Ordóñez: *Caracterización mineralógica, petrológica y petrofísica del mármol comercial Rojo Alicante (Cavarrasa, Alicante)*.pp 255-260. Geotemas 1 (1). V Congreso Geológico de España. Alicante, 2000.
- (7) M. J. Wilson. *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy* p. 308. Blackie. Glasgow, 1987.
- (8) Chung, F. H.: *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponents analysis*. J. App. Cryst..nº 7, (1974), pp 526-531.
- (9) P. G. Jeffery. *Chemical Methods of rocks analysis*, p. 507. Pergamon Press. Great Britain, 1970
- (10) MUNSELL COLOR. *Munsell Soil Color Charts*. Baltimore. Maryland, 1977.
- (11) CNR-ICR: *NORMAL 43/93 Misura colorimetrica strumentali di superfici opache*. Italia, 1994
- (12) RILEM. *Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluation l'efficacité des méthodes de traitement/ recommended test to measure the deterioration of stone and to asses the effectiveness of treatment methods*. Comission 25-PEN: *Protection et erosion des monuments*. Materials and Structure, vol. 13, pp. 175-217. París, 1980
- (13) *NORMAL 21/85. Permeabilità al vapor d'acqua*.CNR-ICR. Roma, 1985
- (14) *UNE-EN 1925. Métodos de ensayo para Piedra Natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad*. IRANOR. Madrid, 1999.
- (15) R. J. Dunham. *Clasificación de carbonate rocks according to depositional texture*. In: *Classification of carbonate rocks*, W.E. Ham (Ed). Symp Am. Ass. Pet Geol (1962). pp 108-121.
- (16) B. M. Radke, R. L. Mathis: *On the formation and occurrence of saddle dolomite*. Journal of Sedimentary Petrology, nº 50 (1980), pp 1149-1168.
- (17) A. E. Adams, W. S. Mackenzie. *A colour atlas of carbonate sediments and rocks under the microscope*. p 180, Manson publishing Ltd, London, 2001.
- (18) R. M. Esbert, M. Montoto, J. Ordaz. *La piedra como material de construcción: durabilidad, deterioro y conservación*. Mater Construcc, vol. 41, nº 221 (1991), pp 61-73.

In restorations of historical buildings using "Borriol stone", the replacement of damaged stones by new quarry material must bear in mind the hydric properties of the two varieties. Failure to choose the right materials can accelerate the decay process.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the project FIT 050000-2001-50 (PROFIT projects) of the Spanish Ministry of Science and Technology for its financial backing. We are also grateful to the Mármoles Busquets company for their help in providing us with samples from their quarry.