



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio de las características composicionales de la Piedra de Calatorao relevantes para su calidad en usos constructivos.

-

Autor

Vicente Barrera Murciano

Director

Josep Gisbert Aguilar

Grado en Geología

Departamento de Ciencias de la Tierra
Facultad de Ciencias

Curso 2020/2021

INDICE

Contenido

1.ABSTRACT	2
2.INTRODUCCIÓN	2
3.OBJETIVOS	3
4.METODOLOGÍA.....	3
4.2Ensayos realizados.....	4
5.SITUACIÓN GEOGRÁFICA.....	5
6. CONTEXTO GEOLÓGICO	6
7.ESTRATIGRAFIA.....	7
8.PETROLOGÍA.....	9
8.2Descripción y caracterización litotipos estudiados:	11
9.PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	13
9.1. PETROFÍSICA	13
9.1.1 Ensayos hídricos	13
9.1.2. Medición del color.....	16
9.1.3. Ensayo de velocidad de propagación de ultrasonidos.	17
9.1.4 Ensayos mecánicos.....	18
9.2 Discusión de resultados.....	20
10.PROCESOS DE ENVEJECIMIENTO EN INSTALACIONES ANTIGUAS.....	21
11. Conclusions.....	23
12.Bibliografía	25
13.-Agradecimientos	26
14.-Anexos	

1.ABSTRACT

This work is focused on the technological characterization of Calatorao limestone through laboratory test and analytical techniques. This rocks are very important for use covering and paving slabs both indoor and outdoor and if these materials are polished, can have a high added value for decorative purposes. The more important installation in Aragon are the pavement of the Delicias Intermodal Station (Zaragoza) and the pavimento of Auditorium Zaragoza although these rocks are used in many part of Spain and the world due to its black color and high durability.

The characterization of these materials has been made by the study of the four lithotypes that were extracted from the quarries. First of all, it is made a petrographic microscopy study of each lithotype, after this, it is made test for made characterization of the rocks.

The petrophysical properties and mechanical properties are obtained by hydric tests and mechanical tests. The physical properties calculated are: bulk density, real density, porosity, absorption, capillarity water absorption, ultrasonic velocity and anisotropy of each lithotype. Also, it is calculated mechanical properties such as compressive strength and Shore D Hardness. The percentage of the components (CaCO_3 , organic matter and insoluble residue) is also calculated by los on ignition (LOI) and thermogravimetric analysis (TGA).

These properties calculated are very important by controlling the durability of these ornamental rocks. Because of it, finally, a correlation is established between the physical properties, mechanical properties and durability of these materials.

2.INTRODUCCIÓN

Este trabajo consiste en realizar un estudio de las características más relevantes de las Calizas de Calatorao. Estas rocas son explotadas en las canteras adyacentes a Calatorao por la empresa Gramablack y anteriormente por las empresas Ania, CIM y Pymcasa. Las calizas de Calatorao se explotan en grandes canteras a cielo abierto desde la antigüedad, los primeros indicios de explotación datan del siglo XV durante la época árabe aunque es probable que durante la época romana ya empezarán a extraer esta roca. Debido a su singularidad y belleza son utilizadas como piedra natural para uso ornamental o industrial, cuya características más llamativas son: color negro con brillo intenso brillante en sección pulida, gracias al cual es llamada Marmól Negro de Calatorao en el ámbito comercial, aunque también puede presentarse en distintas tonalidades grisáceas en corte de sierra o en corte fresco, tiene elevada cristalinidad, alta densidad, elevada dureza, baja porosidad, poca capacidad de absorción de agua y alta resistencia las variaciones de temperatura tanto en invierno como en verano, lo que le hace una roca idónea para la formación de pavimentos tanto interiores como exteriores.

Entre los monumentos históricos más importantes poseedores de esta roca destacan: la fachada de la Iglesia de San Bartolomé (Calatorao). En Zaragoza destaca el pavimento de la estación Intermodal Delicias aunque se encuentra en numerosos sitios como en el pavimento del

Auditorio, Paseo Independencia, Aragonia... etc así como en otras ciudades de España como Pamplona, San Sebastián, Marbella e incluso en edificios de Burdeos, EEUU o China .

3.OBJETIVOS

La finalidad de este trabajo es realizar un estudio de las calizas de Calatorao para identificar las propiedades relevantes que configuran la calidad de la roca como piedra ornamental. El estudio identificará los distintos litotipos presentes así como la calidad relativa y adecuaciones de uso de cada uno de ellos. El fin último es relacionar las propiedades composicionales, petrofísicas y mecánicas con la calidad de la roca para usos constructivos.

4.METODOLOGÍA

En este apartado se va a explicar los pasos que se han seguido en el desarrollo del estudio de estas rocas. El trabajo consistió principalmente en tres bloques: trabajo de campo, trabajo de laboratorio y trabajo de gabinete.

Antes de iniciar el estudio se consultaron trabajos bibliográficos ya realizados para obtener información previa sobre el entorno geológico y las características primordiales de las calizas de Calatorao.

El trabajo de campo consistió en el levantamiento de las columnas estratigráficas y la toma de muestras. En estas tareas se contó con la colaboración de Susana Gaspar (geóloga residente en Calatorao) y con la empresa Gramablack a través del Sr Alberto Lahuerta.

Las muestras recogidas fueron 23 muestras de mano correspondientes a los estratos de las canteras El Romeral y Ania, y 26 probetas cúbicas (Anexo I) de 6 cm de lado talladas por la empresa Gramablack, concretamente 7 probetas corresponden a los litotipos 1 y 4, y 6 probetas a los litotipos 2 y 3.

El estudio petrológico de las rocas se llevo en primer lugar mediante un estudio de videomicroscopio para poder ver la textura de la roca, y posteriormente se encargó a los trabajadores del servicio de preparación de rocas, la elaboración de 5 láminas delgadas: 1 lámina de cada litotipo y otra del estrato R-0.

Para convertir las rocas en polvo fue necesario en primer lugar triturar los fragmentos de roca para convertirla en fragmentos más pequeños, posteriormente esos fragmentos se pulverizan en un molino.

Una vez transformada la roca a polvo y para evaluar los contenidos en materia orgánica y componentes carbonatados de la roca se encargó al Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón la realización de unos análisis ATG y de pérdidas de peso al fuego a diversas muestras de estratos de las canteras. Un análisis ATG (Análisis Termogravimétrico) consiste en un análisis térmico en el cual se aplica una variación progresiva de temperatura a una pequeña muestra con el objetivo de observar las variaciones de peso de la muestra. El sistema operativo proporciona una gráfica en la que se representa la perdida de peso progresiva en función de la temperatura. La perdida al fuego tiene el mismo objetivo con la diferencia que el proceso es de forma manual, es decir, a unas determinadas temperaturas se pesa la muestra y se observan

las variaciones de peso que experimenta expresándolo en % de pérdida de peso, en este caso se pesó la muestra a 105°C, 200°C, 500°C, 600°C y 850°C.

Otra de las utilidades que se le dio al polvo de roca fue para la determinación de la densidad en polvo mediante el picnómetro(UNE-EN 1936:2007), el método requiere de una báscula de precisión de miligramos en la cual se realizan unas pesadas del picnómetro vacío, del picnómetro lleno de agua asegurándose que no contiene burbujas en su interior que podrían modificar los resultados, y finalmente se pesa el picnómetro con el polvo de roca y el picnómetro con el polvo de roca y lleno de agua hasta el tapón enrasante. Una vez anotados todos los resultados se calcula la densidad mediante unos cálculos que se expondrán en el apartado de resultados.

4.2 Ensayos realizados

Una vez talladas las probetas se realizaron unos ensayos normalizados para obtener las propiedades físicas y mecánicas de la roca.

Antes de comenzar a realizar los ensayos, se midió todas las probetas en las tres dimensiones del espacio (x,y,z) con un calibre electrónico, para poder calcular el volumen y la densidad de cada probeta.

Para determinar la densidad aparente y porosidad abierta de la roca se realizaron ensayos hídricos según la norma UNE-EN 13755:2002. En primer lugar se llevó a cabo el pesaje de las probetas en seco, para secar las probetas y eliminar el agua atmosférica se introdujo las probetas en un recipiente cubiertas completamente por sepiolita, la sepiolita tiene una gran capacidad de absorción y facilita el secado de las probetas. Previamente a esta acción, la sepiolita fue calentada hasta 70°C durante unas horas para poder aumentar su capacidad de absorción de agua. Tres días después, se sacaron las probetas del recipiente y se pesaron. También se obtuvo el peso hidrostático de cada probeta sumergiendo cada una completamente en agua mientras estaban sujetas a la balanza por un alambre metálico. Finalmente, para realizar las medidas de peso saturado se volvieron a introducir las probetas en un recipiente, esta vez cubierto de agua, durante una semana para que el agua cubra completamente la porosidad accesible de la roca. Posteriormente se pesaron las probetas obteniendo así el peso saturado.

El ensayo de succión (UNE-EN 1925:1999), se realizó mediante el método de registro continuo en el cual la báscula está conectada a un ordenador que registra de forma continua las variaciones de peso. La probeta está colgando de la báscula con agua en su base que asciende por capilaridad.

Para determinar la velocidad de propagación de las ondas dentro de la roca se realizó el ensayo de ultrasonidos(UNE-EN 14146:2004), , que es un ensayo no destructivo en el cual se aplican ondas sonoras para poder medir la velocidad de propagación y a su vez, poder estudiar la estructura interna de la roca así como la presencia de discontinuidades o anisotropías de la roca que provocarían cambios en la velocidad de los ultrasonidos. Este método consiste en aplicar una onda sonora mediante un generador de impulso a través de unos transductores que se colocan en cada uno en caras opuestas de la probeta de manera que la onda salga por el emisor y llegue al receptor habiendo atravesado la probeta, registrando el tiempo de llegada de la onda.

Para mayor transmisión de ondas se impregna las caras de la probeta con gel. Este ensayo fue realizado en todas las probetas tanto perpendicular como paralelo a la estratificación.

El primer ensayo mecánico que se realizó fue el ensayo de Dureza Shore para obtener la dureza o resistencia que tiene el material al ser atravesado por un punzón, dicho ensayo se realizó con un durómetro Shore D normalizado. El durómetro tiene una aguja calibrada del 0 al 100 la cual se desplaza en función de lo que penetra una punta de acero sobre la roca. Para poder obtener unos resultados más exactos se realizaron entre 70 y 80 medidas en cada cara de cada probeta.

Para determinar la resistencia a la compresión simple se utilizó el martillo de Smith (UNE-EN 1926:1999), también conocido como esclerómetro, este aparato permite medir la resistencia a la compresión uniaxial mediante el rebote que produce un muelle alojado en el interior del martillo, al impactar en la superficie de la roca. Se realizaron medidas en todas las probetas en las direcciones perpendicular y paralela a la estratificación.

Para la determinación del color de la roca se utilizó un espectrofotómetro portátil X RITE ci62 en el que se midió el color: en la carta Munsell, en coordenadas CIELAB ($L^*a^*b^*$), donde L^* mide la luminosidad, a^* mide la relación verde/rojo y b^* la relación amarillo/azul y en coordenadas CIELAB (L^*C^*h) L^* mide la luminosidad, C^* la saturación o intensidad de color y h^* el ángulo de tono. Las coordenadas $L^*C^*h^*$ son las más usadas ya que es el sistema que más se aproxima al color que percibe el ojo humano. De esta forma se puede realizar una medida de color de manera numérica y automática sin tener que realizarla con el ojo humano que siempre es susceptible a interpretaciones. Las medidas del color se realizaron en una probeta de cada litotipo tanto en cara pulida como en la cara que tiene un acabado de corte de sierra.

5.SITUACIÓN GEOGRÁFICA

Las rocas estudiadas se encuentran en las proximidades de la localidad de Calatorao (Zaragoza) a unos 50 km al suroeste de la ciudad de Zaragoza. Este municipio se encuentra dentro de la Comarca de Valdejalón, por la que transcurre el río Jalón afluente del río Ebro, este río conforma toda la red de drenaje de la comarca con un caudal irregular que está controlado por el clima mediterráneo continentalizado que se caracteriza por tener temperaturas medias templadas pero con una amplitud térmica considerable, y con amplios períodos sin precipitaciones intercalados con etapas con fuertes tormentas sobre todo en otoño y primavera, debido a ello el caudal del río es muy irregular.

La Comarca de Valdejalón está dividida por el límite entre la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica y la Depresión del Ebro. Concretamente las rocas fueron extraídas de la cantera El Romeral cuyas coordenadas UTM son: $41^{\circ}30'58''N$ y $1^{\circ}21'02''W$ y de la cantera Ania con coordenadas $41^{\circ}30'28''N$ y $1^{\circ}20'51''W$ a escasos metros del municipio de Calatorao (Figura 1).



Figura 1. Fotografía aérea de Calatorao y de la cantera El Romeral (en amarillo) y cantera Ania (en rojo). Modificada de Google Earth.

6. CONTEXTO GEOLÓGICO

Las calizas de Calatorao provienen de la parte norte de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, en contacto con el borde meridional de la Depresión del Ebro. Los materiales de la Cordillera Ibérica del Jurásico y Cretácico, cabalgan sobre materiales miocenos de la Depresión del Ebro formando cabalgamientos de orientación NO-SE, entre los que destaca el Cabalgamiento Noribérico. Todos estos materiales aparecen muy fracturados y fallados compartimentando incluso los anticlinales y sinclinales de la zona.

En la Figura 2.a se observa el contacto mencionado, al Oeste se encuentran los materiales del Jurásico (azules) de la Cordillera Ibérica y al Este se encuentran los materiales del terciarios (amarillo) de la Depresión del Ebro. En esta zona de la Cordillera Ibérica, como se observa en la columna estratigráfica de la Figura 2.b., se encuentran materiales del Paleozoico, Triásico, Jurásico y Cretácico afectados por la Orogenia Alpina (y orogenia Hercínica en materiales paleozoicos), con pliegues de orientación NW-SE entre los que destacan en esta hoja el sinclinal de Ricla y adyacente a éste un anticlinal laxo cerca de Calatorao en cuyo núcleo se encuentran los materiales Jurásicos de las calizas de Calatorao. Todos los materiales jurásicos se encuentran ampliamente representados en el núcleo del Sinclinal de Litago-Ricla» (Ritcher, 1930).

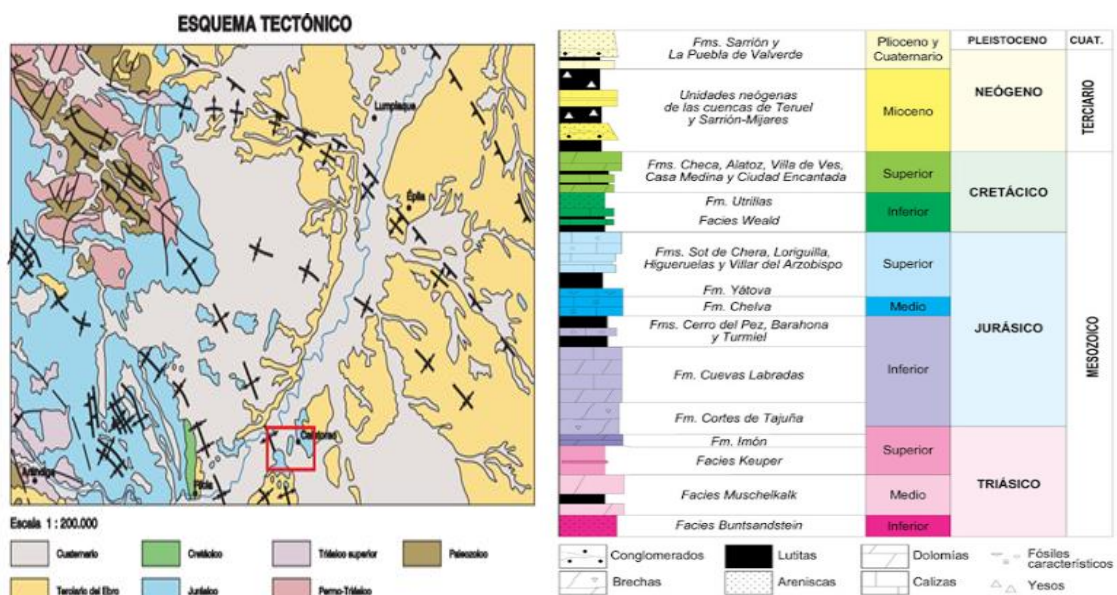


Figura 2.a) Esquema tectónico a escala 1:200.000. Modificado de la Hoja n° 382 (Épila) del MAGNA 50 (2° Serie). b) Columna estratigráfica de las formaciones geológicas de la Cordillera Ibérica. Tomado de Gil Bazán, E. (2012) (en línea).

En el corte geológico de la *Figura 3* se observa de forma simplificada las capas productivas de calizas a su paso por las canteras donde se extraen, este corte geológico esta simplificado ya que el autor (Garcia Guinea,2013) considera que los materiales se encuentran ampliamente compartimentados por numerosas fracturas y en este esquema solo se representan las más importantes a modo de resumen explicativo.

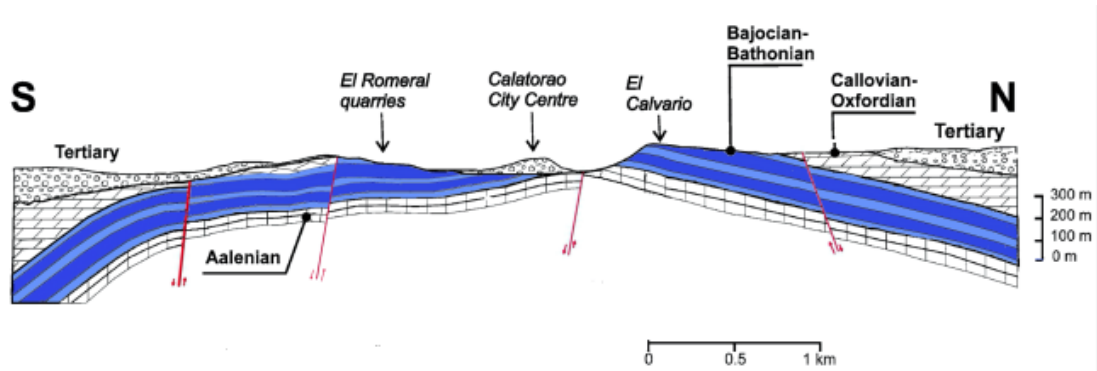


Figura 3. Corte geológico que pasa por las canteras (Modificado de Garcia-Guinea et al,2013).

7.ESTRATIGRAFIA

Como ya se ha expuesto anteriormente en la Cordillera Ibérica afloran materiales que abarcan todos los pisos del Jurásico, en concreto las calizas de Calatorao pertenecen a la Formación Chelva que corresponde al Dogger (Jurásico Medio), según las dataciones realizadas con fósiles correspondientes a restos de Belemnites, Rhynchonella tetraedra, Terebratula punctata y Ammonites (Procerites, Perisphinctes y Bullatimorphytes), permiten precisar una edad de Bathoniense Inferior para el conjunto de la sucesión, unos 170 m.a. aproximadamente. (Arranz et al, 2004).

La formación Chelva es una secuencia estratigráfica de 300 m de espesor que esta formada por una serie carbonatada que se inicia con una alternancia de margas y calizas superpuestas por unas calizas tableadas de color gris que son las que se explotan en Calatorao, y nuevamente superpuestas a éstas una alternancia de margas y calizas, la serie culmina con unas calizas con esponjas conocidas como la Formación Yátova.

Las rocas explotables forman estratos de geometría tabular entre 0.4 y 1.7 m de espesor, con alta continuidad lateral con una dirección de 20° con respecto al norte y un leve buzamiento hacia Este y Oeste dibujando una estructura anticlinal cuyo eje se orienta en dirección N-S . A muro y techo de cada estrato existe una zona más porosa y con más bioturbación con manchas rojizas debido a los óxidos de hierro que los canteros denominan “ corcho ”. Se extraen en bloques de tamaño 0.7 x 4 x 3 m generalmente aunque pueden llegar a ser de tamaño máximo: 1.6 x 4 x 3 m. (Gisbert et al., 2004).

En ámbito sedimentológico, estas rocas fueron formadas en un medio de sedimentación de plataforma carbonatada marina somera en cuyas aguas se generó una gran precipitación de carbonato de calcio, acumulación de restos esqueléticos carbonatados entre los que destacan fragmentos de conchas de pelecípodos (Bositra Buchi principalmente), belemnites, crinoideos, foraminíferos... así como la acumulación de restos orgánicos en condiciones reductoras que

favoreció la preservación de la materia orgánica. Se trata de un medio submareal somero de energía moderada e insuficiente para lavar el lodo micrítico.

En la figura 4 se muestra las columnas estratigráficas de las canteras donde actualmente se extrae roca, la Cantera Ania y El Romeral, como se puede ver en la imagen se ha establecido una correlación estratigráfica entre las dos columnas, entre las que se observa una clara correspondencia entre el estrato R-5 y A-1, ambos de espesor considerable a los que se les superpone numerosos estratos de menores espesores (0.5m). El estrato R-0 no se ha incluido en la columna el Romeral ya que no está considerado como un estrato explotable por unas características que se detallaran en el apartado de Petrología.

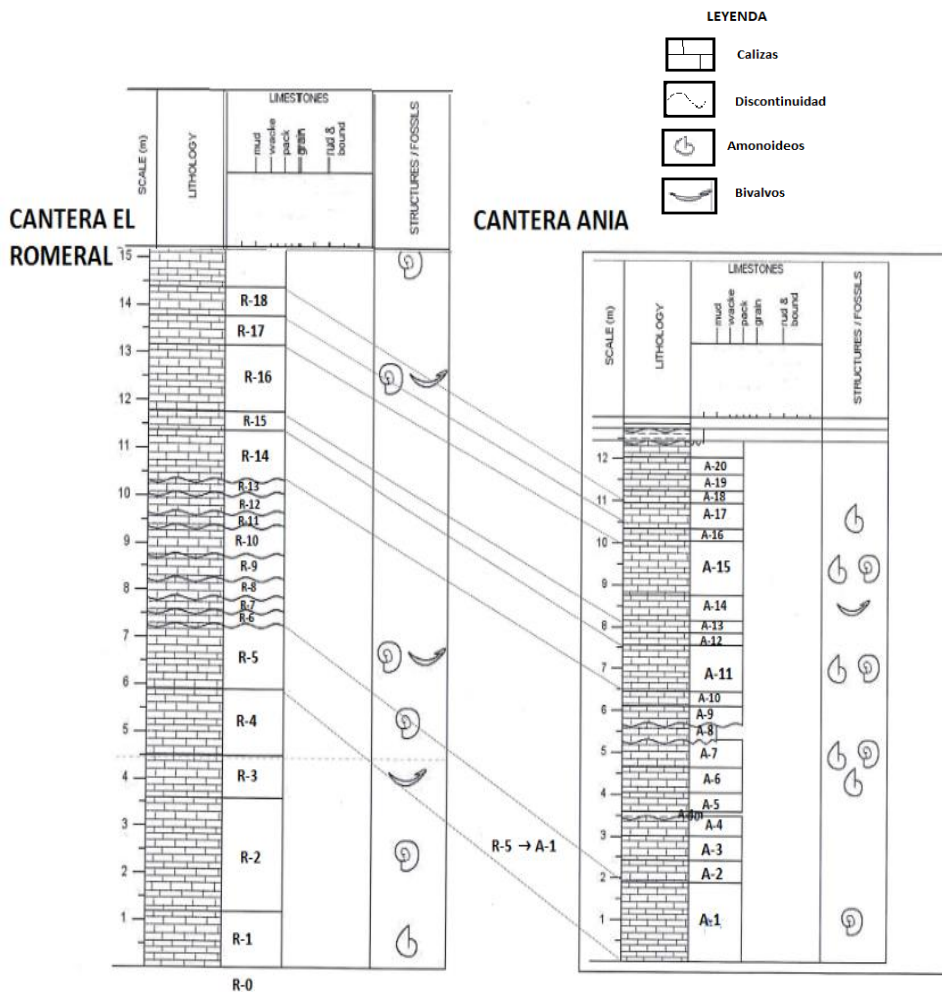


Figura 4. Columnas estratigráficas de las canteras, en las que se ha realizado la correlación entre ellas y se han situado las muestras recogidas.

Los litotipos de las probetas que van a ser estudiadas corresponden a la cantera Ania, en concreto el litotipo 1 corresponde al estrato A-5, el litotipo 2 al estrato A-6, el litotipo 3 corresponde al estrato denominado como A-3 y el litotipo 4 corresponde al estrato A-1. Pero esta identificación es relativa porque se han observado variaciones en las texturas dentro de cada estrato desde Mudstone a Packstone y podría darse la situación que un litotipo que proviene de un determinado punto de un estrato tenga más similitud con otro estrato que con el mismo estrato correspondiente a otra zona de donde se extrajo ya que también existe gran variabilidad en la dirección lateral de cada estrato.

8.PETROLOGÍA

Petrologicamente hablando la caliza de Calatorao es una roca caliza denominada como Biopelmicrita según la clasificación de Folk (1962) o Wackstone-Packstone de peloides y pelecípodos según la clasificación de Dunham (1962). La textura wackstone-packstone suele variar considerablemente tanto en distintos estratos como lateralmente en cada estrato, debido a acumulaciones locales de bioclastos (pelecípodos) que dan a la roca una textura granosostenida. Los componentes mayoritarios son: bioclastos (pelecípodos Bositra Buchi, crinoideos, belemnites) entre los que destacan fragmentos alargados de conchas de Bositra Buchi de tamaño de hasta 50 micras, peloides de tamaño entre 20 y 100 micras mayoritariamente y micrita. En proporción menor (no superior al 5%) se encuentra el cuarzo detrítico, pirita, y esparita. Dentro de cada litotipo estudiado se han localizado variaciones en la abundancia de cada componente.

A escala macroscópica la roca es masiva de color gris oscuro con bioturbación. Destaca la presencia de grietas de espesor submilimétrico rellenas de calcita, también puede presentar zonas oxidadas de color anaranjado asociadas a esas grietas por donde circularía el fluido oxidante. Los macrofósiles son escasos, y si los hay, están rellenos de calcita.

El estrato basal (R-O) de la secuencia estudiada es un estrato no explotable por los canteros debido a su mala calidad como roca ornamental. A escala visual esta roca no presenta la textura homogénea de colores grisáceos como presentan los demás estratos sino que es una roca muy heterogénea (Figura 5) con cristales de calcita de tamaño centimétrico presentando grandes superficies de oxidación. Esta textura tan heterogénea es debido a que estas rocas se formaron en la parte más superficial de la cuenca, y estaban afectadas por corrientes marinas y oleaje, es decir han sido formadas en un ambiente de mucha más energía, no tan restringido que el resto de las rocas explotadas, podría tratarse de una secuencia de somerización.

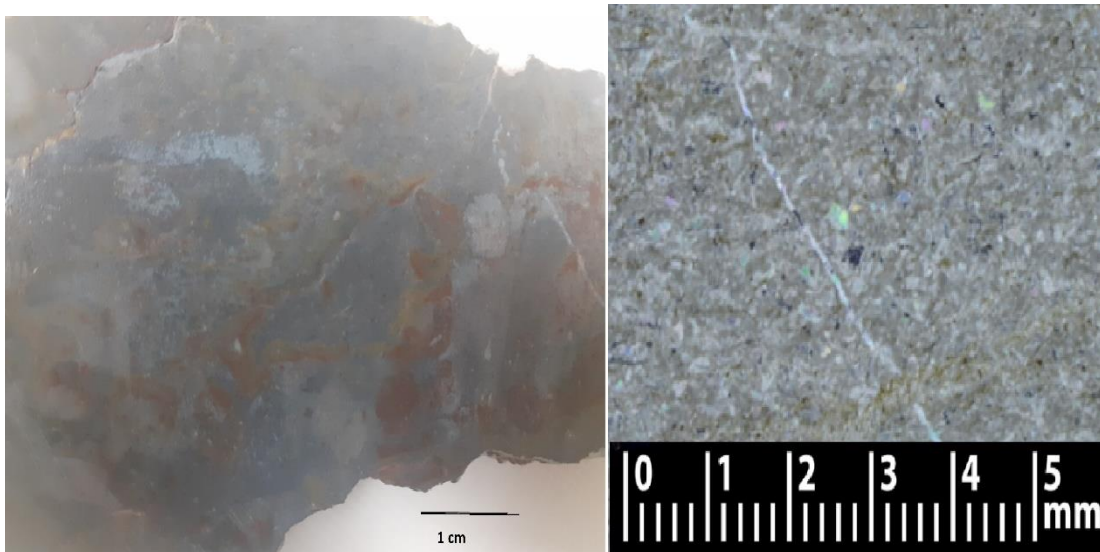


Figura 5.a) Muestra de mano del estrato R-O donde se observan las grandes superficies oxidadas. b) Imagen escaneada de microscopio del estrato R-O aunque pertenece a otra muestra diferente que la imagen a, también se observan numerosos estilolitos que facilitarían la oxidación posterior.

ATG/PERDIDAS AL FUEGO

Para obtener una correcta caracterización de la roca, se obtuvieron los porcentajes en CaCO_3 , materia orgánica y residuo insoluble mediante unas pruebas de pérdidas de peso al fuego (Loss of ignition) y unos análisis ATG de algunas muestras para poder relacionar unos resultados con otros. Al analizar los resultados, resulta curioso como el % en peso que pierde la muestra es inferior al esperado, ya que la roca debería presentar un alto contenido en materia orgánica (por eso tiene color oscuro) y sin embargo la pérdida de peso a 500% es siempre inferior al 1%, esto podría ser porque los componentes de la materia orgánica son muy volátiles y en el proceso de moler la roca para convertirla en polvo se evapora.

En la Tabla 1, se muestran los valores de % de peso calculados mediante las gráficas del análisis ATG, en los que se observan bastantes similitudes con los obtenidos mediante la pérdida al fuego, el % en agua sería menor al 0.1%, y el % de materia orgánica de 0.7% como pérdida de peso a 500°. Los cálculos del % CaCO_3 solo se realizaron en el análisis de pérdidas al fuego ya que al haber más muestras es más representativo.

En la Tabla 2, se presentan los % de pérdida de peso para 105,200,500,600 y 850°C. El % de pérdida de peso a 105° corresponde a pérdida del agua en el cual se observa que la mayoría de las muestras tienen valores menos a 0.2%, excepto la muestra denominada como "2" (0,35%) que corresponde al litotipo 2.

En cuanto al % de materia orgánica, se considera que las pérdidas de peso a 200°C corresponden a los componentes más volátiles de la materia orgánica, y las pérdidas a 500°C corresponden a los componentes más densos de la materia orgánica. Los datos obtenidos para el % a 200° son menores a 0.1% lo que hace indicar que parte de la materia orgánica que contenía la roca se ha evaporado previamente a su transformación a polvo. Los % a 500° son bastante más elevados (0.6% de media), entre los cuales destacan las muestras del estrato R-0 con casi 1% de pérdida de peso a esa temperatura. Las pérdidas de peso a 600° se deberían a contenido en arcillas entre los que destaca la muestra margosa A4-M1 con un 1,5% de pérdida de peso, el resto de valores se encuentran en torno al 1,5%.

Para el cálculo del % de carbonatos que hay en cada muestra se asume que a 850°C toda la pérdida de peso corresponde a pérdida de CO_2 , y que dicha pérdida corresponde al % en peso de CaCO_3 . Sabiendo el peso molecular del CO_2 se transforma en % en carbono relacionando el peso molecular del CO_2 con el peso molecular del CaCO_3 . De esta manera, se calculó que el contenido medio en carbonato es de 85,46%, con un residuo insoluble de 13,88%. Estos datos han sido calculados ignorando el % de humedad de la roca. En cuanto a los datos obtenidos de las probetas estudiadas, destaca el alto % en carbonato del litotipo 4 (92%) con respecto al litotipo 2 (75%), estos datos de % en carbonato son opuestos al % en residuo insoluble, ya que en este caso, en el litotipo 2 hay un 24% de residuo insoluble frente a un 7,4% en el litotipo 4.

Muestra	%105°C	%200°C	% 500°C	600°C	% 850°C
R-0.1	0,00	0,08	0,78	1,15	41,25
R-3	0,00	0,00	0,75	0,95	39,75
R-4	0,20	0,30	0,55	1,25	39,60
Media	0,07	0,13	0,69	1,12	40,20

Tabla 1. Porcentaje en pérdida de peso obtenidos de las gráficas de ATG.

Muestra	%105º	%200º	% 500º	600º	% 850º	% CaCO3	%Mat.orgánica	Residuo
1	0,27	0,13	0,66	0,93	35,67	81,06	0,79	18,15
2	0,35	0,17	0,72	1,20	33,03	75,07	0,88	24,05
3	0,13	0,08	0,48	0,73	39,05	88,74	0,56	10,70
4	0,08	0,06	0,27	0,42	40,60	92,28	0,33	7,39
A-1	0,15	0,06	0,60	1,47	38,91	88,43	0,66	10,91
A-3	0,16	0,07	0,66	1,75	38,20	86,81	0,73	12,46
A-5	0,15	0,07	0,48	1,33	39,15	88,98	0,55	10,47
A-6	0,09	0,06	0,59	1,65	39,54	89,87	0,66	9,48
A1-R5	0,12	0,06	0,54	1,56	38,73	88,02	0,61	11,37
A4-MI	0,19	0,10	1,03	3,53	35,44	80,54	1,13	18,34
C-I	0,16	0,07	0,30	0,99	40,78	92,67	0,38	6,95
R-0	0,23	0,12	0,69	2,49	34,85	79,19	0,81	20,00
RO-1	0,16	0,08	0,97	1,45	37,48	85,18	1,05	13,77
RO-2	0,14	0,03	0,87	2,19	37,35	84,89	0,90	14,21
R-1	0,08	0,05	0,29	1,77	37,07	84,24	0,34	15,41
R-2	0,12	0,08	0,34	1,70	33,12	75,26	0,42	24,32
R-2A	0,13	0,04	0,44	2,61	37,69	85,67	0,49	13,85
R-3	0,10	0,06	0,69	1,03	39,18	89,04	0,75	10,21
R-4	0,10	0,05	0,42	1,08	37,72	85,73	0,48	13,79
R-5	0,11	0,05	0,60	1,34	38,54	87,58	0,65	11,77
Media	0,15	0,07	0,58	1,56	37,60	85,46	0,66	13,88
Desv..	0,067	0,031	0,215	0,718	2,194	4,987	0,226	4,903
Variación	0,441	0,421	0,369	0,460	0,058	0,058	0,343	0,353

Tabla 2. Valores de pérdida de peso de las distintas muestras extraídas a 105,200,500,600 y 850°.

8.2 Descripción y caracterización litotipos estudiados:

LITOTIPO 1 Clasificación Dunham(1962): Wackstone-packstone de pelecípodos. Clasificación Folk(1962): Biomicrita.

Roca de textura Wackstone mayoritariamente aunque en alguna zona se observa acumulaciones de pelecípodos positra buchi y dan a la roca una textura Packstone de forma local.

Matriz micritica 45%, en algunas zonas se ve micrita recristalizada a pseudoesparita (5%)

Bioclastos 35% : Entre los que destaca un 30% de fragmentos alargados de concha del pelecípodo Positra Buchi de tamaño inferior a 100 micras. Minoritariamente se observan crinoides (2%) y belemnites (2%). La mayoría de bioclastos están rellenos de micrita y/o calcita dificultándose así su identificación.

Cuarzo inequigranular:(7%) de tamaño no superior a 0.2 mm. Opacos: 3%, pirita mayoritariamente. Peloides: 9% de diferentes tamaños, tamaño medio 0.2 mm

LITOTIPO 2 Clasificación Dunham: Wackstone de pelecipos. Folk: Biomicrita.

Roca con grandes grietas milimétricas rellenas de calcita esparítica, en la lámina se observa huecos debido a la alta porosidad de esta roca.

Matriz micritica (55%)

Bioclastos (24%): Destaca los filamentos de Positra Buchi (18%) que forman acumulaciones locales dentro de la lámina. También se observan fragmentos de Belemnites (3%) y crinoides (1%) minoritarios.

Peloides (5%) y agregados de peloides. Esféricos de tamaño medio 0.1 mm. Intraclastos esféricos carbonatados (5%) de tamaño hasta 0.3mm. Cuarzo (7%). Clastos inequigranulares de diversos tamaños Opaco (1%). Pirita diseminada. Porosidad (8%)

LITOTIPO 3 Dunham: Packstone de pelecípodos. Folk: Biomicrita de pelecidos.

Matriz micrítica (45%)

Bioclastos (34%). Entre los que destacan grandes acumulaciones de fragmentos de Positra Buchi (30%) de tamaño no superior a 100 micras, belemnites (3%), y foraminíferos y corales fragmentados (1%).

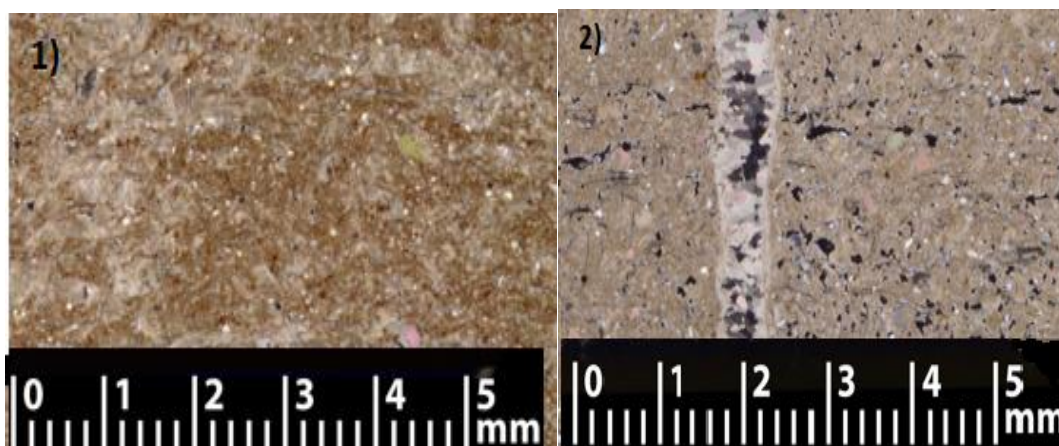
Intraclastos (5%) de tamaños menores a 0.2 mm. Peloides (8%). Cuarzo (8%) inequigranular. Grietas submilimétricas más finas que en el litotipo 2 rellenas de calcita esparítica. Opacos (1%): Pirita.

LITOTIPO 4 Packstone de pelecípodos con recristalización parcial. Folk: Biopelmicrita (bioesparita).

Matriz micrítica (30%) y calcita pseudoesparita-esparita (15%) que da a la roca localmente una textura de grainstone en zonas en las que existe gran cristalización de calcita esparítica reemplazando a micrita, este rasgo es distintivo con respecto a los otros 3 litotipos.

Bioclastos (37%). Positra Buchi mayoritariamente, Peloides (8%) de tamaño medio 0.15 mm. Cuarzo (4%), Opacos (1%). Intraclastos carbonatados (5%).

Entre los 4 litotipos, destaca la diferencia entre el litotipo 2 y 4, ya que el litotipo 2 (wackstone) es una roca porosa con más % en matriz micrítica y sin embargo la matriz del litotipo 4 aparece parcialmente recristalizada y sin porosidad existente. Los litotipos 1 y 3 son de características intermedias Wackstone-Packstone.



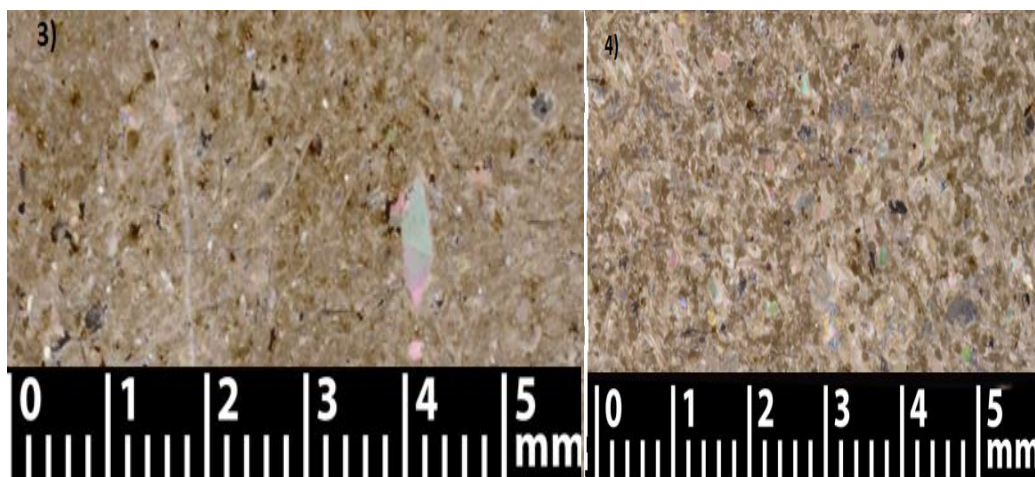


Figura 6. Imágenes escaneadas de láminas delgadas de los 4 litotipos.. A grandes rasgos destaca la porosidad del litotipo 2 con respecto a la del litotipo 4 que es prácticamente nula, el litotipo 4 está más recristalizado.

9. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

9.1. PETROFÍSICA

9.1.1 Ensayos hídricos

En este apartado se van a exponer los datos más relevantes de los ensayos realizados, debido a las limitaciones de espacio del informe se expone una tabla resumen para cada ensayo y en los anexos finales se presentan las tablas completas con todos los datos de los ensayos realizados a cada probeta.

Se puede obtener la densidad aparente de las probetas utilizando la expresión: $\rho_a = \frac{m}{v}$, para ello se midieron las probetas en las tres dimensiones (x,y,z) y se pesó cada una de ellas. Los resultados de la densidad media obtenida para cada tipo de probeta se pueden ver en la Tabla 3, donde se observa una densidad algo más elevada para las probetas de tipo 3 y 4. El valor medio de densidad es de $2.58 \text{ g/cm}^3 = 2580 \text{ kg/m}^3$. Los datos de las medidas para cada probeta se presentan en el anexo III.

Probetas	Dimensiones (mm)			V(cm ³)	M (g)	$\rho_a(\text{g/cm}^3)$
	X	Y	Z			
1	59,983	59,413	60,830	217,543	555,433	2,553
2	59,974	59,514	60,618	216,387	546,364	2,525
3	59,844	59,794	60,382	216,063	563,440	2,608
4	61,713	59,367	59,610	218,393	574,578	2,631
Media						2,580
Desv. Est.						0,048
Variación (%)						1,8

Tabla 3. Datos obtenidos para cada tipo de probeta. V: Volumen, M: masa, ρ_a : Densidad aparente.

Otra de las formas de calcular la densidad aparente es mediante el método de la pesada hidrostática, obteniendo los valores del peso hidrostático y del peso saturado se puede calcular la densidad aparente, densidad real, porosidad abierta y humedad (W). Los datos de los pesos

saturados y hidrostáticos se presentan en el Anexo IV. En la Tabla 4 se muestran los valores promedio de humedad (W), densidad aparente (ρ_a), porosidad abierta (P_o), densidad real (ρ_r), porosidad total (P_T) y porcentaje de porosidad inaccesible con respecto a la porosidad total (P_i/P_T) de cada tipo de probetas.

Para realizar los cálculos se han utilizado las siguientes fórmulas:

$$\text{humedad (W): } W = \frac{m_s - m_d}{m_d} * 100 \quad \text{Densidad aparente (} \rho_a \text{): } \rho_a = \frac{m_d}{m_s - m_h}$$

$$\text{Porosidad abierta (} P_o \text{): } P_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} * 100 \quad \text{Densidad real (} \rho_r \text{): } \rho_r = \frac{m_d}{m_d - m_h}$$

$$\text{Porosidad total (} P_T \text{): } P_T = \frac{\rho_{abs} - \rho_a}{\rho_{abs}} * 100$$

Donde m_s = masa saturada, m_d = masa seca, m_h = masa hidrostática y ρ_{abs} = densidad absoluta calculada mediante el método del picnómetro.

Probetas	W (%)	ρ_a (g/cm ³)	P_o (%)	ρ_r (g/cm ³)	P_T (%)	P_i/P_T (%)
1	1,197	2,637	3,156	2,721	3,877	13,829
2	1,254	2,605	3,262	2,692	4,597	29,513
3	0,891	2,677	2,382	2,73	2,660	10,818
4	0,360	2,721	0,983	2,734	1,372	26,406
Media	0,926	2,661	2,446	2,719	3,127	20,142
Desv. típica	0,409	0,052	1,051	0,027	1,416	9,19
Variación (%)	44	1,95	42,9	1	45,3	45,6

Tabla 4. Resultados calculados de humedad (W), densidad aparente (ρ_a), porosidad abierta (P_o), densidad real (ρ_r), porosidad total (P_T) y porcentaje entre porosidad inaccesible con respecto al total (P_i/P_T) para cada litotipo estudiado.

Analizando los datos obtenidos, el litotipo 1 y 2 corresponden a rocas de menor densidad y más porosidad con respecto al tipo 3 y 4, destaca la alta densidad y baja porosidad del litotipo 4 con respecto al resto.

Para el cálculo de la densidad absoluta se ha utilizado el método del picnómetro ya explicado anteriormente, los resultados obtenidos están en la Tabla 3, la densidad media de todas las muestras analizadas es de 2.738 g/cm³. Para el cálculo de la densidad mediante este método se han utilizado las siguientes fórmulas:

$$\rho_{abs} = m/v \quad \text{Masa: } m = P_{pp} - P_{ps} \quad \text{Volumen: } V = \frac{P_{pa} - P_{ps}}{P_{ppa} - P_{ps} - m}$$

Donde P_{ps} es el peso del picnómetro seco, P_{pa} : Peso picnómetro con agua, P_{pp} : Peso del picnómetro con polvo de roca, P_{ppa} : Peso picnómetro con polvo y agua y m : masa del polvo.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 5 donde se puede apreciar una importante variación en los resultados obtenidos de la densidad debido a que solo se ha calculado para una muestra correspondiente a 2 gramos de cada estrato y esta pequeña muestra podría no ser representativa del estrato, pero para el objetivo de este trabajo no tiene demasiada relevancia ya que el objetivo es obtener un valor de densidad media de la Caliza de Calatorao.

Pps	31,727				
Ppa	82,92				
Muestra	Ppp (g)	Pppa (g)	M (g)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)
R-01	33,929	84,389	2,202	0,733	3,00
R0,1	34,761	84,832	3,034	1,122	2,70
R-3	34,164	84,432	2,437	0,925	2,63
A1-R5	33,931	84,372	2,204	0,752	2,93
A-3	34,819	84,885	3,092	1,127	2,74
R-4	33,965	84,205	2,238	0,953	2,35
R-2	34,648	84,752	2,921	1,089	2,68
A4M1	34,84	84,884	3,113	1,149	2,71
R-3	34,387	84,632	2,66	0,948	2,81
C-1	34,596	84,736	2,869	1,053	2,72
R0	33,57	84,137	1,843	0,626	2,94
A-1	33,459	84,012	1,732	0,64	2,71
A-5	33,377	84,041	1,65	0,529	3,12
R-5	33,765	84,135	2,038	0,823	2,48
R0,2	33,631	84,107	1,904	0,717	2,66
A-6	34,252	84,47	2,525	0,975	2,59
Media	34,131	84,439	2,404	0,885	2,738
Desv.estand					0,19
Variación (%)					6,9

Tabla 5. Datos de densidad absoluta calculados a partir de polvo de roca obtenidos de cada estrato de las canteras Ania y El Romeral. Pps: peso del picnómetro seco, Ppa: Peso picnómetro con agua, Ppp: Peso del picnómetro con polvo de roca, Pppa: Peso picnómetro con polvo y agua.

ENSAYO DE SUCCIÓN

Para obtener el coeficiente de succión capilar se realizó ensayos de succión en una probeta de cada litotipo tanto perpendicular a la estratificación como paralelo. En el transcurso de los ensayos se observó la dificultad que tienen estas rocas para absorber agua ya que presento bastantes dificultades para observar un aumento de absorción de agua que aunque aumentaba progresivamente, era muy irregular y difuso. En la Tabla 6 se presentan los datos calculados del coeficiente de absorción capilar (C.A.C.), este coeficiente se calcula mediante la ecuación de la recta de una gráfica que representa en el eje x, los valores de absorción capilar (A.C.) y en el eje y la raíz cuadrada del tiempo. La absorción capilar se calcula mediante la fórmula: $A.C. = (m_t - m_d) / a$ donde m_t = es la masa de la probeta sumergida parcialmente en agua durante un determinado tiempo; m_d : masa de probeta justo antes de comenzar el ensayo; a: área de la superficie de la probeta que está en contacto con el agua ascendente.

Según los datos de la siguiente tabla, el litotipo 2 tiene el coeficiente de absorción mas alto, $10.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$, aunque el valor máximo corresponde al litotipo 3: $12.66 \text{ g/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$. Los valores más bajos del coeficiente de absorción corresponden al litotipo 4 ya que, como se ha explicado anteriormente, es el litotipo menos poroso y con más calcita cristalizada. El coeficiente de absorción es siempre algo menor en dirección paralela a la estratificación que en dirección perpendicular, lo que hace indicar que las láminas están muy compactas unas con otras ya que en la mayoría de rocas, el coeficiente de absorción capilar suele ser mayor en dirección paralela que en la perpendicular a la estratificación.

Probetas	C.A.C. (g/m ² * t ^{1/2})		
	Perp.	Paralelo	Media
1	8,22	8,13	8,175
2	10,11	9,91	10,01
3	12,66	3,38	8,02
4	6,45	3,47	4,96
Media	9,36	6,2225	7,7912
Desv.Estánd	2,66	3,31	2,09
C.Variación (%)	28	53	27

Tabla 6. Coeficiente de absorción capilar (C.A.C.) calculados para cada litotipo tanto perpendicular como paralelamente a la estratificación.

Las gráficas utilizadas para el cálculo de los coeficientes de absorción capilar (Anexo V) demuestran que el aumento de absorción capilar ha sido bastante irregular, todas las gráficas presentan tramos con mayor pendiente, otros con menos y tramos cuya ascensión es muy irregular intercalando periodos de subidas y bajadas, esto principalmente ocurre en las probetas con menor coeficiente de absorción capilar, es decir, el litotipo 4.

También se realizaron medidas de ascensión capilar para el cálculo del coeficiente de penetración capilar, aunque en este caso no pudo ser posible realizar los cálculos en todas las probetas en las que se realizó los ensayos ya que a escala visual prácticamente no se observaba ascenso del agua por las paredes de la probeta. De esta forma, el cálculo de dicho coeficiente solo se realizó en el litotipo 2 y 3 ya que en esos casos sí que se observó una pequeña ascensión del agua. Según los cálculos el litotipo 2 es el que presenta mayor coeficiente de penetración capilar : $0.0951 \text{ cm/min}^{1/2} = 0.73 \text{ cm/h}^{1/2}$ en dirección perpendicular a la estratificación. En dirección paralela: $0.08 \text{ cm/min}^{1/2} = 0.6190.73 \text{ cm/h}^{1/2}$. En el litotipo 3 el coeficiente de penetración obtenido en dirección perpendicular a la estratificación fue de: $0.0589 \text{ cm/min}^{1/2} = 0.45 \text{ cm/h}^{1/2}$. En el resto de litotipos la ascensión del agua fue insuficiente para poder realizar estos cálculos.

9.1.2. Medición del color

Los datos del color fueron obtenidos mediante el espectrofotómetro XRite CI62, como se explica en la metodología. En la Tabla 7 se presentan los datos obtenidos tanto de las superficies pulidas de cada litotipo (p.) como las superficies sin pulir (sp.) La notación Munsell contiene 3 numeraciones, la primera se refiere al matiz del color numerado del 1 al 10 que indica la proximidad a matices vecinos, la segunda a la claridad (1 blanco a 10 negro), y la tercera a la saturación (1 a 10) que la proporción en la cuál están mezclados en matiz de color con el gris.

En coordenadas CIELAB (L*a*b*), L* mide la luminosidad, a* mide la relación verde/rojo y b* la relación amarillo/azul y en coordenadas CIELAB (L*C*h) donde L* mide la luminosidad, C* la saturación o intensidad de color y h* el ángulo de tono, en sentido contrario a las agujas del reloj.

Según los datos obtenidos, la luminosidad media en sección pulida (45.04) es menor que en sección sin pulir (56.4), los valores de intensidad de color (c*) son muy bajos lo que indica que la roca tiene un color grisáceo pese a que según el ángulo de tono (h*) tenga tonalidades de diversos colores. En la notación Munsell se repite el mismo patrón, las rocas presentan matices de colores púrpura, rojizos, o azulados pero los valores de saturación son muy bajos (menores

a 0.5) y por eso la roca presenta color grisáceo sin posibilidad de percibir a simple vista otras tonalidades. Los gráficos explicativos de la notación Munsell y coordenadas CIElab se presentan en el Anexo VI.

Probeta	Munsell	L	c	h	a	b
1.1 p.	4,8 RP 4,3/0,3	44,13	1,41	343,89	1,35	-0,38
1.1 sp.	8,2 YR 5,2/0,5	53,82	3,23	63,42	1,45	2,89
2.1 p.	6,1P 4,5/0,2	46,32	0,65	298,12	0,3	-0,57
2.1 sp.	0,4Y 5,4/0,2	55,21	1,4	73,64	0,39	1,34
3.1 p.	9,8Y 4,9/0,1	47,1	1,3	148,33	-1,1	0,68
3.1 sp.	5,2Y 5,7/0,6	58,27	4,57	88,77	0,1	4,56
4.1 p.	2,6PB 4,2/0,5	42,6	4,43	246,58	-1,76	-4,1
4.1 sp.	6,9B 5,7/0,2	58,29	0,91	223,99	-0,66	-0,63
Media p.		45,04	1,95	259,23	-0,30	-1,09
Media Sp.		56,40	2,53	112,46	0,32	2,04

Tabla 7. Medidas de color en notación Munsell, y notación CIEL*a*b* (c*h*). p.: Sección pulida sp: sin pulir

La variación del color (E^*) se puede calcular mediante las coordenadas CIElab mediante la fórmula: $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$. En la tabla 8 se muestra las variaciones de color obtenidas entre las medidas realizadas en cada litotipo entre sección pulida y sin pulir. El litotipo con mayor variación de color es el litotipo 4 con $\Delta E = 16,11$.

Litotipo	ΔE
1	10,23
2	9,09
3	11,89
4	16,11

Tabla 8. Variación de color en cada litotipo.

También se ha calculado la diferencia de color entre todas las medidas realizadas en superficie pulida: $\Delta E = 7.26$, la diferencia entre todas medidas en sección sin pulir $\Delta E = 7.17$ y la diferencia entre todas medidas realizadas en conjunto. $\Delta E = 16.91$. Como era previsible la mayor variación de color se encuentra en la medida final ya que ahí se han tenido en cuenta las variaciones de color tanto en sección pulida como en sección en corte de sierra donde los colores de la roca son más claros.

9.1.3. Ensayo de velocidad de propagación de ultrasonidos.

Otro de los ensayos realizados fue el ensayo de ultrasonidos para obtener las distintas velocidades de propagación de onda dentro de los litotipos, las medidas se realizaron en seco y en húmedo para analizar las diferencias de velocidades obtenidas. La Tabla 9 corresponde a los valores obtenidos cuando las probetas estaban secas y la Tabla 10, cuando estaban húmedas. La velocidad de propagación en seco es siempre inferior que en húmedo.

Comparando los valores en cada uno de los litotipos, al igual que pasaba con la resistencia a compresión simple, los valores de velocidad más altos corresponden al litotipo 4 (6500 m/s), seguido de cerca por la velocidad del litotipo 3 (6300 m/s), y los más bajos corresponden a los litotipos 1 y 2 (5300 m/s). La anisotropía relativa correspondiente al plano X-Y paralelo a la estratificación es muy baja (<1%) en comparación con la anisotropía absoluta ya que existe una gran variabilidad en el plano perpendicular a la estratificación (YZ o XZ). En la Tabla 10 se observa

el mismo patrón de valores, aunque como ya se ha comentado las velocidades son mayores (unos 300 m/s más) en húmedo, el litotipo 4 también cuenta con los valores de velocidad más elevados (7000 m/s) con respecto a los otros 3, y el litotipo 2 los valores más bajos (5700 m/s). La anisotropía relativa es muy baja con respecto a la anisotropía absoluta, excepto en el litotipo 4 que a pesar de que la anisotropía absoluta también es mayor a la relativa, la diferencia es mucho menor con respecto a los otros 3 litotipos.

La anisotropía relativa se ha calculado mediante la fórmula $A = \left(1 - \frac{2 \cdot V_{\min}(x-y)}{V_x + V_y}\right) * 100$. Donde $V_{\min}(x,y)$: Velocidad mínima entre las velocidades del eje x e y. V_x : Velocidad en el eje x. V_y : Velocidad en el eje y.

Para la anisotropía absoluta se ha utilizado la fórmula: $A = \left(1 - \frac{2 \cdot V_{\min}}{V_{\max} - V_m}\right) * 100$. Donde V_{\min} : Velocidad más baja entre las 3 direcciones. V_{\max} : Velocidad máxima y V_m : Velocidad intermedia.

Probeta	Velocidad (m/s)						Anisotropía (%)	
	x	y	z	Media	Desviación	Variación (%)	Relativa	Absoluta
1	5755,73	5700,42	5211,63	5555,93	299,45	5,4	0,48	9,02
2	5649,22	5595,67	4664,89	5303,26	553,49	10,3	0,63	17
3	6442,92	6521,06	5940,61	6301,53	315,00	5	0,93	8,33
4	6935,39	6705,46	6116	6585,62	422,64	6,3	1,67	10,28
Media	6195,82	6130,65	5483,28	5936,59	393,92	6,7	0,93	11,16

Tabla 9. Velocidades de propagación en seco de cada litotipo y anisotropía calculadas.

Probeta	Velocidad (m/s)						Anisotropía (%)	
	x	y	z	Media	Desv. Estand.	Variación (%)	Relativa	Absoluta
1	6122,54	6127,16	5750,77	6000,16	215,99	3,6	0,04	6,11
2	6070,35	6112,51	5077,71	5753,52	585,65	10,1	0,35	16,64
3	6713,07	6695,83	6595,44	6668,11	63,52	0,9	0,13	1,63
4	7356,09	6793,78	6740,67	6963,51	341,02	4,8	3,97	4,72
Media	6565,51	6432,32	6041,15	6346,33	272,55	4,2	1,12	7,28

Tabla 10. Velocidades de propagación en húmedo de cada litotipo y anisotropías relativa y absoluta.

9.1.4 Ensayos mecánicos

Para el cálculo de la resistencia a compresión simple se ha realizado el ensayo del martillo de Smith, cuyos pasos a seguir se han explicado en el apartado anterior. En la Tabla 11 se presentan los valores medios de rebote medidos en cada litotipo y su valor correspondiente de resistencia a compresión simple y su dispersión típica, para poder correlacionar el rebote medido por el martillo y la resistencia a compresión simple se ha utilizado el gráfico de Miller (1965), en el cual, según el rebote obtenido en mm, es posible obtener un valor de resistencia y dispersión típica en función de la densidad de dicho material(Anexo VIII)

Según los datos obtenidos en la Tabla 11, destacan los valores de resistencia del litotipo 4 que son bastantes superiores a los otros 3 litotipos estudiados, los otros 3 litotipos tienen valores de resistencia más similares entre si. En cuanto a la anisotropía observada (Tabla 12), prácticamente no hay anisotropía en el plano X-Y excepto en el litotipo 2 ya que es el plano que está paralelo a la estratificación. En el plano Y-Z y X-Z hay más anisotropía (excepto en el litotipo 2), dichos planos son perpendiculares a la estratificación. En términos de anisotropía

absoluta entre las 3 direcciones, destaca la anisotropía de los litotipos 1 y 2 (superior al 10%). El litotipo más isoótropo es el 4, con valores menores al 5% en todos tipos de anisotropía calculadas.

Probetas	Rebote (mm)			σ_c (MPa)	
	x	y	z	Media	s
1	30.6	30.5	34.8	57	21
2	31.6	33.6	33.6	61	23
3	31.2	30.8	32.4	56	21
4	35.2	35.5	37.2	73	26
Media	32,1	33,4	34,5	61	23

Tabla 11. Rebotes medios medidos en cada uno de los litotipos y valores de resistencia a compresión simple (σ_c) y desviación típica (s) obtenidos en el gráfico de Miller (1965).

Probetas	σ_c (MPa)				ANISOTROPIA (%)			
					Relativa			Absoluta
	X	Y	Z	Media	XY	YZ	XZ	XYZ
1	54,0	53,5	66,5	58,00	0,47	10,83	10,37	11,20
2	56,0	62,0	62,50	60,17	5,08	0,40	5,49	10,04
3	55	54	59	56,00	0,92	4,42	3,51	5,26
4	71	72	76	73,00	0,70	2,70	4,05	2,04
Media	59	60,4	66	61,8	1,17	4,43	6,65	3,36
Desv. Estand.	8,04	8,7	7,3	7,6				
Variación (%)	13,5	14,4	11,8	12,2				

Tabla 12. Valores de resistencia a compresión simple en cada dirección para cada litotipo y anisotropía relativas y absoluta en los planos (XY,YZ,XZ).

Para la anisotropía absoluta se ha utilizado la fórmula: $A = \left(1 - \frac{2 \cdot V_{min}}{V_{max} - V_m}\right) * 100$. Donde V_{min} : Velocidad mas baja entre las 3 direcciones. V_{max} : Velocidad máxima y V_m : Velocidad intermedia.

ENSAYO DUREZA SHORE D

Mediante el durómetro de dureza Shore-D se puede comprobar la dureza relativa de los materiales, en este caso se realizaron 70-80 medidas en cada probeta de cada litotipo tanto en la dirección perpendicular a la estratificación como en la paralela. El durómetro mide la resistencia a la penetración de una punta de acero con valores del 1 al 100, es decir los materiales más duros son aquellos cuyo valor es más cercano al 100. En el caso de este trabajo se han tomado como valores los datos inversos, es decir los datos correspondientes a la facilidad de penetración de la punta del durómetro, así que en este trabajo los valores bajos corresponden a mayor dureza (menor facilidad de penetración). En la Tabla 13 se presentan el valor medio de dureza en cada litotipo, en dirección perpendicular y paralela a la estratificación. Según los datos obtenidos el litotipo con mayor dureza es el litotipo 4 (8,36 en dirección perpendicular a la estratificación y 7,64 en dirección paralela), aunque el litotipo 3 también tiene elevada dureza. El litotipo 2 es sin ninguna duda el de menor dureza ya que sus valores son superiores a 10 tanto perpendicular como paralelamente a la estratificación. En líneas generales se observa una mayor dureza en la dirección paralela a la estratificación. Analizando los histogramas de frecuencia que se presentan en el Anexo IX, dentro de las medidas obtenidas

para un mismo litotipo, los valores de dureza más frecuentes corresponden a la dureza de la calcita, las medidas de valores menores (parte izquierda de los histogramas) que corresponden a mayor dureza corresponderían al cuarzo, y las medidas de menor dureza (parte derecha) corresponden a zonas de límite de grano donde la dureza es menor.

Probeta	Perp.	Par.	Probeta	Perp.	Par.	Probeta	Perp.	Par.	Probeta	Perp.	Par.
1,2	9,27	9,37	2,2	10,46	10,47	3,2	8,7	7,87	4,2	7,51	8,22
1,3	9,1	9,23	2,3	10,28	9,39	3,3	8,82	8,5	4,3	8,57	7,78
1,4	8,88	9,42	2,4	11,54	10,57	3,4	8,7	8,22	4,4	8,73	7,37
1,5	8,97	8,95	2,5	13	10,48	3,5	8,76	8,43	4,5	8,81	7,31
1,6	9,76	9,1	2,6	11,75	10,52	3,6	8,8	8,25	4,6	8,5	7,4
1,7	9,33	8,68							4,7	8,09	7,78
Media	9,21833	9,125		11,406	10,286		8,756	8,254		8,36833	7,64333

Tabla 13. Valores de dureza Shore-D medidas en cada litotipo, en dirección paralela y perpendicular.

9.2 Discusión de resultados

En la Tabla 14 se comparan los datos obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado con datos obtenidos en otros trabajos bibliográficos. Los datos de densidad aparente, humedad, % en CaCO₃ % en residuo insoluble y color son similares, sin embargo los valores de porosidad abierta, absorción y coeficiente de absorción capilar calculados en este TFG son más elevados que los de la bibliografía y la resistencia a compresión simple calculada es menor que la de los datos bibliográficos, esto hace pensar que probablemente existan otros litotipos que no han sido estudiados en este trabajo de fin de grado.

	Bibliografía	TFG	
$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	2,6*	2,66	
	2,66**		
Po (%)	0,4-0,9*	2,44	
	0,72-1,03**		
Pt (%)	2,45+0,19*	3,13	
Absorción(%)	0,27-0,38**	0,92	
% CaCO ₃	86,3*	85,5	
%Residuo	12*	13,9	
Color	7,5YR 3/0*	5YR 5/0,3	
	37L 1a 1,5b**	45L -0,3a -1,1b	
C.Absorción capilar $\text{g/m}^{2*} \text{t}^{1/2}$)	3,84*	6,2	Paralelo
	2,95*	9,3	Perpendicular
Resist. Compresión (MPa)	86,3-102,3±31,5-51 **	66+25	Paralelo
	91,8-95,7±33,9-49,8 **	60,5+23	Perpendicular

Tabla 14. Comparación entre datos petrofísicos calculados y datos bibliográficos. (* Según Benavente et al.(2007) ** Según Arranz et al. (2004).

En cuanto a los datos de este trabajo, se observa una variabilidad de valores en los distintos litotipos estudiados. Para cada litotipo existe una buena correlación entre todos los datos obtenidos como se explica a continuación.

El litotipo 2 es la roca con menor densidad tanto en valores de densidad aparente como de densidad real, a causa de esto también es la roca con una mayor porosidad, la elevada porosidad es clave para los datos que se obtuvieron en las distintas propiedades petrofísicas y mecánicas calculadas. Estos datos se correlacionan con lo observado en lámina delgada ya que es la roca que contiene mayor porosidad en la lámina delgada estudiada. Esta alta porosidad provoca que este litotipo presente una mayor absorción, mayor coeficiente de absorción capilar y de penetración capilar. Al ser la roca más porosa facilita la circulación de fluidos oxidantes que provoca mayor oxidación del material. Al ser la roca menos compacta, este litotipo presenta las velocidades menores de propagación de ultrasonidos. En cuanto a las propiedades mecánicas también existe una buena correlación entre los datos obtenidos en el ensayo del martillo de Smith con respecto a la dureza Shore, ya que en ambos casos, presenta valores bajos de dureza Shore y de resistencia a compresión simple. También es debido a la gran porosidad de este litotipo su alto % en residuo insoluble ya que al ser una roca más porosa los sedimentos arcillosos encontraron mayor facilidad para alojarse en el sistema poroso del material.

El litotipo 4 presenta resultados muy contrarios a los del litotipo 2, es el litotipo con mayor % en CaCO_3 , debido a ello, en lámina delgada ya se observó que era el litotipo con mayor recristalización en la matriz, dicha cristalización provoca que esta roca tenga propiedades físicas y mecánicas diferentes respecto al resto. Debido a su mayor recristalización, la densidad aparente de esta roca es la más elevada con respecto a los otros litotipos, así como también presenta una menor porosidad y absorción. Debido a su gran compactación, presenta los valores más bajos de coeficiente de absorción capilar, así como los valores más altos de velocidad de propagación de ultrasonidos. En cuanto a las propiedades mecánicas, es el litotipo que presenta una mayor resistencia a compresión simple y mayor dureza shore, estas características también son debidas a la compactación y baja porosidad de la roca.

Los litotipos 1 y 3 presentan propiedades intermedias entre los litotipos 2 y 4, las propiedades del litotipo 1 se asemejan más a las del litotipo 2 en densidad, porosidad y humedad, aunque su coeficiente de succión ($8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$) se aproxima más al del litotipo 4. Las velocidades de propagación de los ultrasonidos también presentan valores intermedios con respecto al litotipo 2 y litotipo 4. En cuanto a las propiedades mecánicas, tanto el litotipo 1 como el 3, destaca por tener bajos valores de resistencia a la compresión simple, incluso algo más bajos que el litotipo 2.

10. PROCESOS DE ENVEJECIMIENTO EN INSTALACIONES ANTIGUAS

En las instalaciones fabricadas con material de las calizas de Calatorao se han observado alteraciones en causadas tanto por procesos naturales como provocadas por el uso humano.

Destaca las alteraciones producidas en la estación Intermodal de Zaragoza, que como se observa en la Figura 7a, numerosas baldosas de la estación presentan irregularidades en superficie, se observan juntas de extensión, dando a la baldosa un aspecto muy deteriorado. El deterioro de las baldosas se observó meses después de la instalación del pavimento, este deterioro puede ir aumentado por la presencia de pequeños escalones entre las baldosas que facilitan el deterioro por rozamiento debido al paso de los pasajeros con maletas. Otro factor que influye es la presencia de juntas de extensión en algunas baldosas,

En cuanto a los procesos de oxidación, se han observado patologías oxidantes tanto en el pavimento de la estación intermodal como en el Auditorio de Zaragoza. Al estar en contacto el material con el agua provoca la oxidación de la materia orgánica que contiene y la formación de pirita.

En la valla que rodea el campus de San Francisco de la Universidad de Zaragoza (Figura 7b) se presentan bloques de aspecto muy lajado cuya característica más llamativa es la oxidación que sufren dichos bloques en el interior de la roca. En la parte superficial de los bloques no se observan oxidaciones debido a que la radiación solar impediría el desarrollo de bacterias causantes de dicha oxidación. El proceso de fragmentación y lajado de los bloques podría deberse a la expansión de las arcillas que contiene la roca al estar en contacto con el agua, por eso existen bloques que están en buenas condiciones en contacto con otros bloques mucho más deteriorados y fragmentados.



Figura 7. A) Aspecto de deterioro del pavimento de la Estación Intermodal de Zaragoza. Se observan baldosas con distinto grado de deterioro debido a que la composición de las mismas es diferente. Una mayor porosidad ocasiona menor resistencia a compresión, un alto contenido en arcilla puede provocar mayor expansión y fragmentación del bloque. B) Aspecto de deterioro y descamación de la caliza de Calatorao en la valla del campus de San Francisco, Universidad de Zaragoza (> 50 años a la intemperie). Si no hay descamación el color negro evoluciona a gris claro (oxidación de la materia orgánica). El color rojo solo se manifiesta en el dorso debido a que esta en un lugar protegido de la luz solar, es una prueba de que la oxidación que conlleva recristalización de óxidos de hierro a hematites es un proceso bacteriano, ya que el ultravioleta de la luz solar es bactericida y la recristalización de los óxidos de hierro a hematites por bacterias es un proceso frecuente en suelos rojos actuales que ya documento Choukrov et al. (1972) y Turner,P., (1981).

11. CONCLUSIONS

The interpretation of data from technological characterizations test has allowed us to establish a correlation between the physical properties, the petrographic characteristics, and mechanical properties with behaviour of the stones and their durability. The high durability is essential for use as ornamental rocks.

The textural and mineralogical composition of the rocks studied has been characterized. The four defined lithotypes are wackstones and packstones in which Bositra Buchi (pelecypods) is the main fossil residue. The organic matter content oscillates between 0,35 and 1,05%, the insoluble residue (quartz and phyllosilicates) between 7,4 and 24%, the rest being calcium carbonate (CaCO_3).

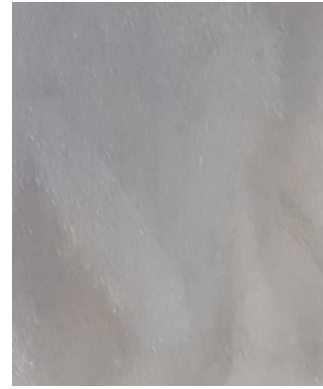
According to the interpretation of data, lithotype 4 is the best quality because it has low porosity, low absorption, and very low capillary water absorption. These properties are very important because these rocks absorb few water. The absorption water may reduce the mechanical strength but also influences on the water transport through the rock and the salt- and ice-induced deterioration, because of that, these rocks are the best for use as ornamental rocks. In addition, they have high compressive strength and hardness. These geotechnical characteristics provided a good enough ornamental rock for architectural purposes to cut-polish little sculptures, to pave floors or to cover outside walls.

It is not recommended to use rocks of lithotype 2, because these rocks have high porosity, large fissures and low compressive strength. These properties can induce a fragmentation or deterioration of these materials. These materials can be used as paved floors indoors but they can't be used as paved floors outdoors due to infiltration water.

Chip technology

Finally, it is concluded that lithotype 2 and 4 are very defined and for that reason are included in the final chip technology:

Mármol Calatorao	Pelecypods wackstone- packstone	85,5 %CaCO ₃ ,13,9% insoluble residue, 0,6% organic matter	
Properties		Desv. standart	Variation(%)
Bulk density (g/cm ²)	2,66	0,052	1,95
Lithotype 2	2,6	0,02	1,3
Lithotype 4	2,72	0,013	0,47
Real density (g/cm ²)	2,719	0,027	1
Lithotype 2	2,69	0,01	0,01
Lithotype 4	2,734	0,015	0,55
Absolutely density	2,739	0,19	6,93
Open porosity	2,44	1,05	42,9
Lithotype 2	3,26	0,75	23,1
Lithotype 4	0,98	0,12	12,5
Absorption	0,92	0,4	44
Lithotype 2	1,25	0,3	24
Lithotype 4	0,36	0,044	12,25
Ultrasonic velocity (m/s)	5483,2/6130 ,6	671,1/605,3	12,2/9,1
Perpendicular/ Parallel			
Lithotype 2	4664,2/5649,8	120,5/126,4	2,6/2,3
Lithotype 4	6116/6935,3	304,1/271,4	5/3,9
Capillary absorption (g/m ² * t ^{1/2})	9,36/6,2		
Perp./Parallel		2,66/3,31	28/53
Lithotype 2	10,1/9,9		
Lithotype 4	6,4/3,5		
Chromatic análisis	L*45c*1,9h*2 59		
Lithotype 2	L*46c*0,6 h*298		
Lithotype 4	L*42 c*4 h*246		
Compressive strength(MPa)	66/60,5	24/22	
Perp/Parallel			
Lithotype 2	62,5/62	23/23	
Lithotype 4	76/72	28/27	



12. BIBLIOGRAFÍA

Arranz E., Buj O., Franco B., Gisbert J., Mateos I. (2004). *Características tecnológicas de las rocas de usos constructivos*. pp 155-272 de "La Piedra Natural en Aragón" 272pp Ed. Gobierno de Aragón.

-Buj Fandos, O. y Gisbert Aguilar, J. (2008): Caracterización tecnológica de las rocas aragonesas de usos constructivos: Propiedades hídricas y durabilidad de las rocas con uso ornamental. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 483 p.

-Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Ermilova, L.P. and Gorshkov, A.I. (1972). New data on iron oxides in the weathering zone: Proc. Intern. Clay Conf. Madrid 1,333-342.

-Benavente, D., Cueto, N., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M.A., Cañaveras, J.C., (2007) The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol* 52:197–206.

-Dunham, R.J. (1962): Clasificación de carbonatos de rocas según sus texturas de deposición. In: Ham, W.E. (ed), *Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir*: 108-121.

-Folk, R.L. (1962). Subdivisión espectral de tipos de carbonatos. In: W.E. Ham. Ed, *Classification of carbonate rocks. The American Association of Petroleum Geologists*, 1:62-84.

-García Guinea, J., Recio Vázquez, L., Almendros, G., Benavente, D., Correcher, V., Pérez García, A., Sánchez Moral, S., Fernández Cortes, A. (2013) Propiedades petrofísicas, composición y deterioro de la piedra caliza biogénica de Calatorao: caso de las esculturas de masonería del Valle de los Caídos (Madrid, España) *Environ Earth Sciences* (2013) 69:1733–1750

-Gil Bazán, E. (2012) (en línea). La caliza de Calatorao (Zaragoza): recurso geológico e impacto ambiental. ¡Dejadme vivir! Geología, Paleontología, Ecología, Educación. (última modificación, 13/04/2012). Disponible en: <http://dejadmevivir.blogspot.com/2012/04/la-caliza-de-calatorao-zaragoza-recurso.html>

-Gisbert, J. (2014). *El color de las rocas*. Métodos y técnicas en geología. Medida de propiedades físicas. 10p.

-Gisbert, J., Aranda, M., Aurell, M., Buj, O., Mateos, I., Franco, B., Meléndez, A., Pérez, A., Ruiz, F., Navarro, P. y Arranz, E. (2004). *La piedra Natural en Aragón*. Gobierno de Aragón, Departamento de Industria, Comercio y Turismo: 273 p.

-Lendínez González, A., Gozalo Gutiérrez, R., Ramajo Cordero, J., Robador Moreno, A., Cabra Gil, P. y Pérez García, A (2006): Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 382 (Epila) y memoria. IGME, Madrid, 163 p.

-Lendínez González, A., Gozalo Gutiérrez, R., Ramajo Cordero, J., Robador Moreno, A., Cabra Gil, P. y Pérez García, A (2006): Mapa Geológico y Memoria de la hoja nº 382 (Epila) . Mapa Geológico de España E. 1:200.000 ITGE, , 163 p. Depósito legal: M-40.295-2006. ISBN: 84-7840-649-2. NIPO: 657-06-008-0.

-Munsell, A. (1905). A color notation. A measured color system, based on the three qualities. Hue, Value, and Chroma. Geo. H. Ellis, 1907 113 p.

-Norma UNE:EN 13755:2002. Método de ensayo para la piedra natural. *Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica.*

-Norma UNE:EN 14146:2004. Métodos de ensayo para la piedra natural. *Determinación del módulo de elasticidad dinámico.*

-Norma UNE:EN 1926:1999. Métodos de ensayo para la piedra natural. *Determinación de la resistencia a compresión uniaxial.*

-Norma UNE:EN 1925:1999. Métodos de ensayo para la piedra natural. *Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad.*

-Norma UNE-EN 1936:2007. Método de ensayos para la piedra natural. *Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total.*

-Ritcher, G. (1930). Die Iberischen Ketten zwischen Jalón und Demanda. Abh. Ges. Wiss. Göttingen Math-Phys. Kl. N. F., vol. 16, núm. 3, Göttingen, pp. 47-118.

-Turner, P. (1980). *Continental red beds*. Elsevier, 562 p.

-Wikipedia, versión en inglés (en línea). Munsell color system. Wikipedia, the Free Encyclopedia (última modificación, 23/08/2021). Disponible en: https://en.wikipedia.org/wiki/Munsell_color_system

13.-AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Sra Susana Gaspar Raluy por todas sus aportaciones y conocimiento geológico de las calizas de Calatorao. A la empresa Gramablack y al Sr. Alberto Lahuerta por las facilidades de acceso y por la elaboración de las probetas que fueron material indispensable para la elaboración de los ensayos tecnológicos.