



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

Facultad de Ciencias

Departamento de Geología

Área de Petrología y Geoquímica

**ESTUDIO DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO
NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERA BÉTICA). USOS Y
APLICACIONES EN CONSTRUCCIÓN Y PATRIMONIO
ARQUITECTÓNICO**

*STUDY OF THE SERPENTINITES OF THE NEVADO-FILÁBRIDE COMPLEX
(BETIC CORDILLERA). USES AND APPLICATIONS IN BUILDING AND
ARCHITECTONIC HERITAGE*

Rafael Navarro Domínguez

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Geológicas

Tesis Doctoral dirigida por:

Dra. M^a Dolores Pereira Gómez (Profesora Titular de la Universidad de Salamanca)

Dr. Santiago del Barrio Martín (Científico Titular del Instituto Geológico y Minero de España)

Dra. Lidia María Gil Catarino (Profesora Auxiliar de la Facultad de Ciencias y Tecnología de
la Universidad de Coimbra, Portugal)

Dña. Dolores Pereira Gómez, profesora titular del departamento de Geología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca, **Dña. Lidia María Gil Catarino**, profesora auxiliar del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Coimbra (Portugal) y **D. Santiago del Barrio Martín**, científico titular del Instituto Geológico y Minero de España,

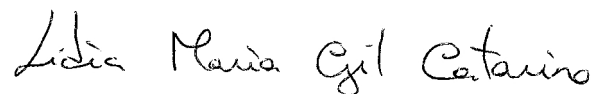
CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada “*Estudio de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride (Cordillera Bética). Usos y aplicaciones en construcción y patrimonio arquitectónico*” presentada por D. Rafael Navarro Domínguez para optar al título de Doctor por la Universidad de Salamanca ha sido realizada bajo nuestra supervisión y consideramos que cumple con los requisitos en cuanto a los contenidos científicos y metodológicos exigidos para ser defendida.

Por tanto, consideramos que reúne las condiciones necesarias para ser evaluada, y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente documento.

VºBº de la Directora

VºBº de la Directora



Dña. Dolores Pereira Gómez

Dña. Lidia María Gil Catarino

VºBº del Director

D. Santiago del Barrio Martín

Salamanca, a 18 de diciembre de 2015

A Ana

A Elvira

Este trabajo de investigación doctoral fue parcialmente financiado por

- Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCT) a través de los proyectos: BTE2003–04812, CGL2004–03048, CGL2005-03048/BTE, CGL2006–05128/BTE, CGL2010-18579/BTE (Investigadora responsable: Dra. Dolores Pereira Gómez).
- Universidad de Salamanca a través del proyecto KAGZ (Investigadora responsable: Dolores Pereira Gómez).
- Instituto Geológico y Minero de España a través del proyecto: CONSTROCK (Red de la Piedra Natural y su relación con el Patrimonio Histórico-Monumental y la obra nueva, en el ámbito del Estado español) (responsables: José M. Baltuille Martín - Dr. Santiago del Barrio Martín).
- Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) en el ámbito de los proyectos estratégicos PEst-OE/CTE/UI0073/2011 y PEst-OE/CTE/UI0073/2014 (investigadora responsable: Dra. Lidia María Gil Catarino) y el proyecto PTDC/AUR-URB/113635/2009 (investigador responsable: Dr. Francisco Paulo de Sá Campos Gil)
- Fundación General de la Universidad de Salamanca a través de la convocatoria Doctor TCUE 2015.

This doctoral research was partially funded by:

- Spanish Science and Technology Ministry (MCT) through the projects: BTE2003–04812, CGL2004–03048, CGL2005-03048/BTE, CGL2006–05128/BTE, CGL2010-18579/BTE (responsible researcher: Dra. Dolores Pereira Gómez).
- University of Salamanca through the project KAGZ responsible researcher: Dra. Dolores Pereira Gómez).
- Spanish Geological Survey (I.G.M.E.) through the project CONSTRUROCK (Natural stone and their relation with historic and monumental heritage and new building network) (responsibles: José M. Baltuille Martín - Dr. Santiago del Barrio Martín).
- Foundation for Science and Technology (FCT) through the strategic projects PEst-OE/CTE/UI0073/2011 and PEst-OE/CTE/UI0073/2014 (responsible researcher: Dra. Lidia María Gil Catarino) and the project PTDC/AUR-URB/113635/2009 (responsible researcher: Dr. Francisco Paulo de Sá Campos Gil).
- General Foundation of the University of Salamanca through the call Doctor TCUE 2015.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación que aquí presento no habría sido posible sin la colaboración de muchas personas e instituciones, las cuales de forma totalmente desinteresada, me han prestado algo tan valioso e imposible de recuperar como es su tiempo, así como el apoyo necesario y sus conocimientos para poder llevarlo a cabo.

En primer lugar, quiero agradecer muy especialmente a la Dra. Dolores Pereira Gómez su implicación desde el primer momento hasta el último, su constante apoyo, amistad y disponibilidad, así como sus sabios consejos a la hora de abordar este proyecto. También a la Dra. Lidia María Gil Catarino por su más que amable acogida en Coimbra y su enorme implicación en el trabajo allí desarrollado y para con esta Tesis. También quiero agradecer al Dr. Santiago del Barrio Martín su apoyo en todas las tareas y ensayos de laboratorio desarrolladas en el Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

Por parte del IGME, me gustaría hacer una mención especial a José Manuel Baltuille Martín por su gran apoyo, ayuda, amistad y por la confianza depositada siempre en mí, desde mucho antes de que este proyecto empezara a arrancar. También al personal del laboratorio de Tres Cantos, muy especialmente a Ana Gimeno así como a Elena Fernández de Arévalo y a Vicente Bellod, sin cuya ayuda, habría sido imposible llevar a cabo todos los ensayos aquí realizados. También le quiero agradecer a los que fueron mis compañeros durante algunos años en la oficina de Granada, y en especial, a su director, el Dr. Juan Carlos Rubio por animarme y apoyarme desde un principio a realizar, primero el Master de Geología de la UGR y posteriormente la tesis doctoral, y poner a mi disposición todos los recursos de este organismo necesarios para poder llevarla a cabo. También a los que fueron mis compañeros del Proyecto de Rocas y Minerales Industriales de Andalucía: Manuel Ruiz-Montes, Ángel García Cortés, Fini Sánchez, Victorio Monteserín, Mayte López, Javier Marimón, Andrés del Olmo, Esther Boixereu, Conchi Fernández y Jorge Fernández, por constante apoyo en todos los aspectos, profesionales y personales.

Por parte de la Universidad de Salamanca, quisiera agradecer al Dr. Juan Carlos Gonzalo su ayuda con todos los trámites administrativos y facilidades dadas con todas las cuestiones referentes al doctorado. Al Dr. Ildfonso Armenteros por su ayuda y sus aportaciones, siempre enriquecedoras, al estudiar las muestras mediante catodoluminiscencia. También a la Dra. Jacinta García-Talegón su amistad, ayuda y disposición en todo lo que he necesitado durante mi tiempo en esa universidad.

Por parte de la Universidad de Coimbra (Portugal), agradezco la fabulosa acogida brindada por el personal del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias y Tecnología, donde realicé mi estancia de investigación. Especialmente al Dr. Alcides José Sousa

Castilho Pereira por poner a mi disposición todos los recursos del departamento y por su ayuda con el trabajo de radioactividad. También al Dr. Fernando Pedro Figueredo Ortega por su amistad y apoyo brindado desde el primer día de mi estancia y su ayuda con múltiples cuestiones en el laboratorio de rocas ornamentales y con otras cuestiones más mundanas que me facilitaron el día a día de mi estancia allí. También al Dr. Francisco Paulo de Sá Campos Gil por su ayuda con algunos de los ensayos y análisis efectuados en el Dpto. de Física y la amistad y apoyo brindado desde el primer día. No puedo olvidarme de otros compañeros del departamento con los que compartía dudas y conversaciones en las cantinas como el Dr. Mário de Oliveira Quinta Ferreira, Dra. Ana Maria de Aguiar Castilho Ramos Lopes, Dr. Fernando Antunes Gaspar Pita y el Dr. Fernando Carlos da Silva Coelho Lopes.

Por parte de la Universidad de Granada, siempre estaré especialmente agradecido a los Dres. Carlos Rodríguez Navarro y Eduardo Sebastián Pardo por aceptar amablemente dirigir mi primer trabajo de investigación científica realizado en la Tesis de Master, a pesar de sus muchos compromisos y tareas e introducirme así en este apasionante mundo. También quiero expresar un sincero agradecimiento a Luis Ortega y Eduardo Molina, del departamento de Mineralogía y Petrología, por su inestimable ayuda, de vital importancia, en todos los aspectos del laboratorio.

También quiero agradecerles muy especialmente a Anasol Cruz y a Belén de CESTEMA Ingeniería y a Lourdes Arriaga, de la Asociación de Empresarios del Mármol de Macael (AEMA) su inestimable ayuda y colaboración en absolutamente todo lo que he necesitado, sin la cual, habría sido imposible llevar a cabo este trabajo. También a las empresas Marmoles Naturales Macael, S.L. y Mármoles Martínez Arriaga, S.L. que siempre me facilitaron todo lo que necesité de sus explotaciones.

En el aspecto más personal, desde aquí quiero agradecer a Ana todo lo que me ha dado desde el primer momento, por ser el faro que guía mis pasos en la vida y mi apoyo constante e incondicional. Por darme siempre su cariño, su amor, comprensión y tantas cosas, que no hay palabras para expresarlo. Sin ella habría sido imposible llevar esto a cabo. Y, por supuesto, a nuestra hija maravillosa, Elvira, que es la que hace que todo esto tenga sentido.

Y por último, y no menos importante, a mi padre, que sé lo orgulloso que se sentiría, y a mi madre y hermanas por animarme a seguir siempre estudiando y estar siempre a mi lado.

Mi más sincero agradecimiento. Estaré siempre en deuda con vosotros y vosotras.

ÍNDICE

ABSTRACT.....	15
RESUMEN	16
ABRIDGED VERSION.....	17
1 INTRODUCCIÓN	35
1.1 <i>INTRODUCCIÓN</i>	37
1.2 <i>OBJETIVOS</i>	40
1.3 <i>ESTRUCTURA DE LA MEMORIA</i>	42
1.4 <i>ANTECEDENTES AL ESTUDIO DE LAS SERPENTINITAS Y SUS APLICACIONES</i>	44
1.5 <i>LAS SERPENTINITAS COMO ROCA ORNAMENTAL</i>	52
1.5.1 ESTADO DEL ARTE.....	53
1.5.2 USOS HISTÓRICOS.....	64
1.5.3 USOS ACTUALES	72
1.6 <i>LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA</i>	78
2 DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA	83
2.1 <i>INTRODUCCIÓN</i>	85
2.2 <i>EL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE</i>	87
2.3 <i>CARACTERIZACIÓN GEOLÓGICA DE LAS CANTERAS DE SERPENTINITA ESTUDIADAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE</i>	92
2.3.1 CANTERA “BARRANCO DE SAN JUAN” (GRANADA)	92
2.3.2 CANTERA “VIRGEN DEL ROSARIO” (ALMERÍA)	96
2.3.3 CANTERA “C.E. VERDE ALMERÍA” (ALMERÍA)	98
2.3.4 CANTERA “LA CARRASCA” (ALMERÍA).....	100
2.3.5 CANTERA “LA MILAGROSA” (ALMERÍA).....	103
3 METODOLOGÍA	105
3.1 <i>TRABAJO DE CAMPO</i>	107
3.1.1 ESTUDIO Y MUESTREO EN CANTERAS	107
3.1.2 ESTUDIO Y MUESTREO DE MONUMENTOS.....	108
3.2 <i>MÉTODOS ANALÍTICOS</i>	110
3.2.1 MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA.....	110
3.2.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	111
3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	111
3.2.1.3 CÁTODOLUMINISCENCIA.....	112
3.2.1.4 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA (ICP-OES).....	114

3.2.1.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO CON MICROANÁLISIS EDX (FESEM-EDX)	115
3.2.1.6	RADIOACTIVIDAD NATURAL.....	116
3.2.2	PROPIEDADES FÍSICAS	120
3.2.2.1	PROPIEDADES HÍDRICAS	120
3.2.2.2	POROSIMETRÍA DE INYECCIÓN DE MERCURIO.....	125
3.2.2.3	VELOCIDAD DE ONDAS SÓNICAS (ULTRASONIDOS)	128
3.2.3	PROPIEDADES MECÁNICAS	129
3.2.3.1	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	129
3.2.3.2	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN BAJO CARGA CONCENTRADA	130
3.2.3.3	MICRODUREZA KNOOP	132
3.2.4	ENSAYOS DE ALTERACIÓN.....	132
3.2.4.1	FORMACIÓN DE SALES POR SUCCIÓN CAPILAR EN AGUA DESIONIZADA.....	132
3.2.4.2	ENVEJECIMIENTO EN ATMÓSFERA ÁCIDA	134
3.2.4.3	ENVEJECIMIENTO MEDIANTE LÁMPARA DE ARCO-XENÓN.....	135
4	USO Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE EN EL PATRIMONIO HISTÓRICO NACIONAL.....	141
4.1	<i>INTRODUCCIÓN</i>	<i>143</i>
4.2	<i>USO Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS SERPENTINITAS EMPLEADAS EN EL PATRIMONIO ARQUITECTÓNICO DE MADRID</i>	<i>146</i>
4.2.1	MONASTERIO DE SAN LORENZO DE EL ESCORIAL.....	146
4.2.2	PALACIO REAL DE MADRID.....	148
4.2.3	CONVENTO LA VISITACIÓN DE NUESTRA SEÑORA (SALESAS REALES).....	153
4.2.4	MONASTERIO DE LAS DESCALZAS REALES	155
4.2.5	CATEDRAL DE SANTA MARÍA LA REAL DE LA ALMUDENA	157
4.3	<i>USO Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS SERPENTINITAS EMPLEADAS EN EL PATRIMONIO DE GRANADA.</i>	<i>160</i>
4.3.1	LA ALHAMBRA.....	160
4.3.2	EL PALACIO DE CARLOS V	162
4.3.3	CATEDRAL DE GRANADA	165
4.3.4	REAL CHANCILLERÍA DE GRANADA	169
4.3.5	IGLESIA DE SAN JUAN DE DIOS	174
4.3.6	MONASTERIO DE LA CARTUJA	176
4.3.7	MONASTERIO DE SAN JERÓNIMO.....	178
4.4	<i>CONCLUSIONES</i>	<i>181</i>

5	CARACTERIZACION DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE. INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE CARBONATACIÓN EN SU COMPORTAMIENTO COMO ROCA ORNAMENTAL.....	183
5.1	INTRODUCCIÓN.....	185
5.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE	187
5.2.1	BARRANCO DE SAN JUAN (<i>VERDE GRANADA</i>).....	187
5.2.1.1	CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES.....	187
5.2.1.2	GEOQUÍMICA	189
5.2.1.3	PROPIEDADES FÍSICAS	191
5.2.1.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	193
5.2.2	VIRGEN DEL ROSARIO (<i>VERDE MACAEL</i>).....	194
5.2.2.1	CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES.....	194
5.2.2.2	GEOQUÍMICA	198
5.2.2.3	PROPIEDADES FÍSICAS	200
5.2.2.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	202
5.2.3	C.E. VERDE ALMERÍA (<i>VERDE ALMERÍA</i>)	203
5.2.3.1	CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES.....	203
5.2.3.2	GEOQUÍMICA	206
5.2.3.3	PROPIEDADES FÍSICAS	206
5.2.3.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	208
5.2.4	LA CARRASCA.....	209
5.2.4.1	CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES.....	209
5.2.4.2	GEOQUÍMICA	211
5.2.4.3	PROPIEDADES FÍSICAS	213
5.2.4.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	214
5.2.5	LA MILAGROSA	214
5.2.5.1	CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES.....	214
5.2.5.2	GEOQUÍMICA	218
5.2.5.3	PROPIEDADES FÍSICAS	218
5.2.5.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	220
5.3	INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE CARBONATACIÓN EN SU COMPORTAMIENTO COMO ROCA ORNAMENTAL.....	221
5.3.1	CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES	221
5.3.2	GEOQUÍMICA.....	225
5.3.3	PROPIEDADES FÍSICAS.....	228
5.3.3.1	PROPIEDADES HÍDRICAS	228
5.3.3.2	CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA POROSO	231

5.3.3.3	VELOCIDAD DE ONDAS SÓNICAS	234
5.3.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	237
5.4	CONCLUSIONES	243
6	CAUSAS Y MECANISMOS DE ALTERACIÓN	249
6.1	INTRODUCCIÓN	251
6.2	FORMACIÓN DE SALES POR SUCCIÓN CAPILAR EN AGUA DESIONIZADA.....	253
6.3	ENVEJECIMIENTO EN ATMÓSFERA ÁCIDA	263
6.4	ENVEJECIMIENTO MEDIANTE LÁMPARA DE ARCO-XENÓN.....	271
6.5	CARACTERIZACIÓN Y CAUSAS DE LAS ALTERACIONES DE LAS SERPENTINITAS DEL EDIFICIO DE LA REAL CHANCILLERÍA.....	281
6.5.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS ALTERACIONES.....	281
6.5.2	CAUSAS Y MECANISMOS DE ALTERACIÓN	289
6.6	CONCLUSIONES	294
7	USO Y RECOMENDACIONES DE USO EN CONSTRUCCIÓN DE LAS SERPENTINITAS EN BASE A LAS NORMATIVAS ASTM Y UNE-EN	299
7.1	INTRODUCCIÓN	301
7.2	RECOMENDACIONES DE USO DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO- FILÁBRIDE EN BASE A LAS DIFERENTES NORMATIVAS	303
7.3	RADIOACTIVIDAD NATURAL.....	318
7.4	CONCLUSIONES	325
8	LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE COMO GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE.....	327
8.1	INTRODUCCIÓN	329
8.2	LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE COMO POSIBLES CANDIDATAS A GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE.....	333
8.2.1	LAS SERPENTINITAS DE SIERRA NEVADA COMO GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE (GHSR).....	333
8.2.2	LAS SERPENTINITAS DE LAS SIERRA DE LOS FILABRES COMO GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE (GHSR).....	342
8.3	CONCLUSIONES	352
9	CONCLUSIONES FINALES/ FINAL CONCLUSIONS	353
9.1	CONCLUSIONES FINALES.....	355
9.2	FINAL CONCLUSIONS.....	361
10	BIBLIOGRAFÍA.....	367

ABSTRACT

This work studies serpentinites that have been quarried with ornamental purposes in southern Spain. From a geological point of view, they belong to the Nevado-Filábride Complex. In this complex it is possible to differentiate two important massifs: Sierra Nevada and Sierra de los Filabres, located in the provinces of Granada and Almeria respectively. The serpentinites from Sierra Nevada, commercially named Verde Granada, were mainly exploited in the quarry called "Barranco de San Juan". They are one of the natural stones that have been traditionally used in historic buildings all over the country, especially since 16th century. Their use can be observed in places such as Monasterio de El Escorial or The Palacio Real in Madrid or the Palacio de Carlos V, the Cathedral, the Real Chancillería in Granada, among many others monuments. The serpentinites from Sierra de los Filabres, traded mainly as *Verde Macael* or *Verde Almería*, are quarried in the area of Macael (Almería). They were used in historical buildings, but they are also very demanded at present for construction. This serpentinites can be found in monuments such as the cathedral of Nuestra Señora de la Almudena, in Madrid. Despite its historical importance, these rocks have been hardly studied from the point of view of its use as an ornamental rock. Serpentinites often can be altered to carbonate; this has led the industry to catalogue them as "green marble", although they have very different characteristics compared with marble. This work studies original quarries in detail, but also the monuments in which these stones were used, and their state of conservation. Physical and mechanical characteristics have also been determined following the UNE-EN Standards. The effect of the carbonation processes and the water saturation state has been determined as well. Carbonation causes a reduction in properties as water absorption at atmospheric pressure, porosity accessible to water and water absorption by capillarity as well as to the mechanical strength of the rock, similarly to water saturation. Main causes of decay has been established by aging test and by studying in detail the specific case of the building Real Chancillería of Granada, home of the High Superior Court between 1505 and 1834 (it is currently the headquarters of the High Court of Andalusia), where the serpentinites were used as plates to cover in part the façade. At present, these slabs have a very advanced state of decay. We have determined that the presence of salts (mainly gypsum) is one of the main causes of alteration of serpentinite. According to the physical and mechanical determined characterization, we conclude with some recommendations for the use of the serpentinites, based on what is established in the UNE-EN and ASTM Standards. Serpentinites of the Nevado-Filábride complex are more susceptible to alteration outdoors than indoors and in presence of moisture. We conclude that outdoor use should be restricted for this natural stone. Finally, we list the fulfil requirements for its possible candidacy for the title of Global Stone Heritage Resource.

RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado las serpentinitas que se han explotado con fines ornamentales en el sur de España. Se ubican geológicamente en el denominado Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas), dentro del cual se diferencian dos importantes relieves como Sierra Nevada y la Sierra de los Filabres, en las provincias de Granada y Almería. Las serpentinitas de Sierra Nevada, conocidas como *Verde Granada*, fueron explotadas principalmente en la cantera del “Barranco de San Juan”, en Granada. Son una de las rocas ornamentales que han sido empleadas tradicionalmente en edificios históricos por todo el país, especialmente a partir del s. XVI. Destaca su uso en lugares como el Monasterio de El Escorial o el Palacio Real, en Madrid o El Palacio de Carlos V, la Catedral o la Real Chancillería, en Granada, entre otros muchos monumentos distribuidos por toda la geografía nacional. Las serpentinitas de la Sierra de los Filabres, comercializadas como *Verde Macael* o *Verde Almería*, se extraen en la zona de Macael (Almería). Actualmente tienen un gran interés desde el punto de vista de su comercialización, siendo también usadas en monumentos como la catedral de Nuestra Señora de la Almudena en Madrid. No obstante, a pesar de su importancia histórica, son rocas que apenas han sido estudiadas desde el punto de vista de su uso como roca ornamental. Las serpentinitas, con frecuencia pueden estar alteradas a carbonatos, lo que ha motivado que en la industria se las catalogue como “mármol verde”, aunque tienen características muy diferentes respecto a un mármol. En el presente trabajo se han estudiado las canteras de procedencia, los monumentos en que se emplearon y su estado de conservación. También se han determinado las principales características físicas y mecánicas que regulan su uso como roca ornamental siguiendo las Normas UNE-EN y como les afectan los procesos de carbonatación a estas propiedades y las condiciones de saturación. Estos procesos de carbonatación producen una reducción en la absorción a presión atmosférica, en la porosidad accesible al agua y en la absorción por capilaridad. Asimismo, influyen en la resistencia mecánica de la roca, al igual que las condiciones de saturación. Se han establecido las principales causas de alteración y se ha estudiado el caso concreto del edificio de la Real Chancillería de Granada, sede del Alto Tribunal Superior de Justicia entre 1505 y 1834 (actualmente es la sede del Tribunal Superior de Justicia de Andalucía). Las serpentinitas empleadas en las placas de la fachada principal presentan un estado de degradación muy avanzado. La presencia de sales, principalmente yeso, es una de las principales causas de alteración de las serpentinitas. En función de las características físicas y mecánicas determinadas, se han establecido recomendaciones de uso en base a lo establecido en las normas UNE-EN y ASTM. Tras todo lo observado en esta memoria, las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride son rocas más susceptibles de alteración en exteriores que en interiores así como en presencia de humedad, por lo que, a priori, su uso en exteriores sería el menos recomendado. Por último, se han puesto de manifiesto los requisitos necesarios para su posible candidatura a la denominación de *Global Heritage Stone Resource*.

ABRIDGED VERSION

The serpentinite are rocks that have been used as ornamental stone throughout the history of civilization for performing both decorative and structural elements. Currently, this natural stone, is being widely used and sought mainly for its aesthetic features, existing hundreds of varieties exploited and marketed worldwide.

These rocks have a very complex origin, therefore, there are many aspects that can influence their use as ornamental stone (Pereira *et al.* 2005, 2007; Ismael and Hassan 2008; Navarro *et al.* 2013b, d), as the degree of serpentinitization and / or carbonation (Pereira *et al.* 2007; Ismael and Hassan 2008; Navarro *et al.* 2013b, d). Despite its widespread use, serpentinites are rocks that lack their own regulations in Europe (Pereira *et al.* 2005). Due to the high degree of carbonation, many of the traded varieties are included in the technical datasheets of marble, although their mineralogical, geochemical or their physical and mechanical properties do not correspond to marble. This fact can lead to misuse the material (Pereira 2012; Pereira and Peinado 2012; Pereira *et al.* 2013b).

In this research the serpentinite which have been exploited for ornamental purposes in southern Spain have been studied. Geologically, they belong to the so called Nevado-Filábride Complex (Betic Cordilleras), which include the massifs of Sierra Nevada and the Sierra de los Filabres in the provinces of Granada and Almeria respectively.

Serpentinites of Sierra Nevada were used in the construction of some of the most emblematic historic buildings of Spain (e.g. Palacio Real, Monasterio of El Escorial and Convento of the Salesas Reales in Madrid or the Alhambra, Palacio de Carlos V, Cathedral, Real Chancillería, among others, in Granada). Commercially they were known as *Verde Granada*. It has been studied in detail the case of decay of the slabs of the façade made with serpentinites of the Real Chancillería in Granada. This building was the High Superior Court between 1505 and 1834 and nowadays it is the headquarters of the High Court of Andalusia. Serpentinites of the Sierra de los Filabres are used in many recently constructed buildings, some of them as important as the Cathedral of Nuestra Señora de la Almudena in Madrid. In the stone industry, main trade varieties are known as *Verde Macael* and *Verde Almería*.

The main aims to be achieved in this thesis are:

1. Complete characterization of serpentinites of Sierra Nevada and Sierra de los Filabres: mineralogical, geochemical, physical and mechanical characterization.

2. Inventory of the main buildings that are part of historical heritage in Spain (mainly in Granada and Madrid) where serpentinites of Sierra Nevada and Sierra de los Filabres were used.
3. Study of the decay of pieces or ornamental elements of historical buildings made with these materials and the causes and mechanisms of the alterations.
4. Study the carbonation process that affects the selected serpentinites and its relation with the main physical and mechanical properties.
5. Comparative study of serpentinite with the Standards that governs their use (UNE-EN and ASTM).
6. Comparison with other serpentinites used in construction.
7. Propose serpentinites of Sierra Nevada and the Sierra de los Filabres as *Global Stone Heritage Resource*.

Serpentinites come from the alteration of ultramafic rocks and are formed mainly by minerals of the group of serpentine (hydrated magnesium silicate) and whose ideal formula is $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. There are a lot of studies from the petrogenetic point of view. The most important studies on these rocks are focussed on the serpentinization processes at subduction zones (Stern 2002; Patrón-Navarta 2010; Alt *et al.* 2012, 2013); geological storage of CO₂ (Lackner *et al.* 1995; Hansen *et al.* 2005; Kelemen and Matter 2008; Teir 2008; Power *et al.* 2013a); formation processes of life in hydrothermal vents and "black smokers" (Kelley *et al.* 2005, 2007) and greenstone belts (Guillot and Hattori 2013); production of asbestos (Bernstein 2009) or studies of lateritic deposits of nickel-cobalt sulphides (Brand *et al.* 1998; Berger *et al.* 2011; Uddin *et al.* 2012). However, there are few systematic studies of serpentinite as natural stone and the alteration processes. The first took place between the 80s and 90s of the 20th century, but it was not until 2001 when more papers on this topic were published. Some examples are Dorchester (2001), Cimmino *et al.* (2003), Malesani *et al.* (2003), Bastogi y Fratini (2004), Marino *et al.* (2004), Meierding (2005), Pereira *et al.* (2004, 2005, 2007, 2008, 2010, 2013b), Pereira (2012), Pereira y Peinado (2012), Harrell *et al.* (2009), Ismael y Hassan (2008); Melfos (2008), Diamantis *et al.* (2009), Ozsoy *et al.* (2010) or Navarro *et al.* (2013b,c,d, 2014a, 2015b).

Serpentinites have been a highly valued material in many ancient cultures: Ancient Greece, Roman Empire, Byzantine Empire, Pre-ottoman Islamic buildings, etc. From the Middle Ages, it is present in many palaces, churches and cathedrals throughout Europe. In America, its use in the Maya or Aztec cultures and, recently, in cities such as Philadelphia (United States) is prominent as well. Some of the most common varieties used in antiquity were *Verde antico*,

Porfido serpentino verde, Verde Alpi, Verde Tenos, Verde Ranocchia, Verde de Tesalia, Verde di Prato, etc.

Regarding Spanish serpentinites, the best known of the quarried varieties are commercially called *Verde Pirineos* (from Galicia), *Verde Macael* and *Verde Almería* (both from Andalucía). However, the most commonly used varieties come from countries such as Italy, India or China or Central America, especially Guatemala. Due to the lack of a nomenclature for these rocks, in trade catalogues are included in the group of marbles with the label of "green marble". Nowadays there are more than 360 varieties of more than 30 countries (Contact Stone 2015).

From the **geographical** point of view, the Sierra Nevada serpentinites were extracted from several quarries (fig. 13, main document) located in Granada (southern Spain). The most important is the one known as "Barranco de San Juan", which stands out as the main quarry from which the material used for the realization of the different elements made of serpentinite in the studied monuments was extracted. This quarry is where samples have been taken for conducting the tests. Other quarries are "San Jerónimo", "Chorreras of Manguela" or "Dílar".

The quarries of the Sierra de los Filabres (fig. 14, main document) are located in Almería. Serpentinites have been studied from various quarries: "Virgen del Rosario", which extracts the variety *Verde Macael*; "C.E. Verde Almería", which extracts the variety *Verde Almería*; "The Carrasca", which is abandoned at present and "La Milagrosa", which currently extracts aggregates.

From a **geological** point of view, serpentinites belong to the Nevado-Filábride Complex, which is the lowest metamorphic complex of the Internal Zones of the Betic Cordillera. Within it, serpentinites are located in the upper unit. This unit is composed mainly of schists and marbles with irregular bodies of basic and ultrabasic rocks intercalated, totally or partially transformed into eclogites, amphibolites and serpentinites (Nijhuis 1964; Puga 1971; Díaz de Federico 1980; Gómez-Pugnaire 1981; Martínez-Martínez 1986; Puga *et al.* 1999, 2002, 2007).

The quarry of "Barranco de San Juan" is a massive boudin-shape body of irregular morphology, formed by compact fine-grained serpentinites; with tones that varies between light and dark green, abundant sub-rounded crystals of magnetite and oxidation reddish patinas. The maximum thickness is about 40 meters. It is limited upward by quartzitic schist and at the bottom by graphitic schists.

The quarry "Virgen del Rosario", exploited by Mármoles Naturales, S.L, markets serpentinite called *Verde Macael*. White and gray marble (calcitic) and yellow marble (dolomitic) are exploited together with the serpentinites. Serpentinite outcrops as a body of irregular

morphology, with an extension about 120 meters and 30 meters of maximum thickness. It is a compact body, colour ranging between light and dark green, fine-grained with frequent sub-rounded magnetite crystals. It presents a high degree of carbonation which is particularly evident in some areas of the outcrop. It is common the presence of milimetric size crystals of metal sulphides (pyrite). Serpentinite body is limited by quartzite schists and white marble at the bottom and gray and ochre schist at the top.

The quarry called "C.E. Verde Almería", owned by the company Canteras Martínez Arriaga, S.L., extracts the variety known as *Verde Almería*. It is a massive dark green serpentinite, cut by many cracks and veins, the latter filled with carbonate or chrysotile fibbers. The carbonates are possibly present due to preferential flow of CO₂ + Ca rich fluids through the fractures. This serpentinites body is limited at the top by grey dolomites and shales with quartzite and dark micaceous graphitic schist with quartzite at the bottom.

The quarry "La Carrasca" is abandoned at present. The serpentinite outcrops as an irregular morphology body. The structure is a tight overturned syncline on whose hinge serpentinites can be found. It is light green in colour, fine to medium grained, with schistosity and many fracture zones. The thickness is about 50 meters. It is limited at the top by quartzite and schist and at the bottom by dark grey graphitic schists. Linked to some of the major fractures it is possible to observe incipient carbonation processes, which has progressed very unevenly, being more prominent in certain areas over others.

"La Milagrosa" was recently quarried for aggregates, but it is without activity at present. It is a massive dark green serpentinite, fine-grained and very compact, more than 70 meters thick. It is one of the largest serpentinite outcrops of the region, with an extension greater than 1 kilometre. In general, very few cracks of calcite filled and a great development of reddish patina of oxidation are observed. It is limited, top and bottom, by mica schist, alternating with darker graphitic schists with quartzite.

In fig. 18-29 (main document), details of these quarries are shown.

The methodology applied for the complete characterization of the selected rocks is described below. In each quarry, enough material to perform the tests was collected. To facilitate the read of data, we named the selected samples in each quarry as following: "Barranco de San Juan": *Verde Granada 1* and *Verde Granada 2*; "Virgen del Rosario": *Verde Macael 1* and *Verde Macael 2*; quarry "C.E. Verde Almería": *Verde Almería*; quarry "La Carrasca": *La Carrasca*; quarry "La Milagrosa": *La Milagrosa*. We also collected some alteration material present in the quarry "Barranco de San Juan", and samples were labelled as BSJ-10 to BSJ-16. To characterize the processes of alteration of serpentinite in monuments, some samples were taken from the

building façade of the Real Chancillería of Granada. They have been called Chancillería and Chan 1 to 5. In fig. 30 (main document), pictures of collected samples are shown. Analyses and tests have been performed at the University of Salamanca (USAL), the laboratory of the Spanish Geological Survey (IGME), the University of Coimbra (UC), the University of Granada (UGR) and the Technological Institute of Ornamental Rocks and Building Materials (INTROMAC).

The study of the mineralogy was carried out by transmitted and reflected optical microscopy (USAL-UC), X-ray diffraction (XRD) (IGME) and cathodoluminescence (CL) (USAL). The chemical composition of the whole rock was obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (USAL). The materials of the Real Chancillería and efflorescences generated in one of the tests have been studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM) with energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) (UGR). Natural radioactivity was determined by multi-detector NaI(Tl) gamma-ray spectrometry (UC). Regarding physical properties, we determined bulk density, open porosity (UNE-EN 1936: 2007), water absorption at atmospheric pressure (EN 13755: 2008), water absorption coefficient by capillarity at atmospheric pressure (EN 1925: 1999) (IGME), characteristics of the pore system by mercury injection porosimetry (INTROMAC) and ultrasonic wave velocities (Vp) (IGME). As for the mechanical properties, uniaxial compressive strength (UNE-EN 1926: 2007), flexural strength under concentrated load (EN 12372: 2007) (IGME) and Knoop microhardness (UNE EN 14205: 2004) (INTROMAC) were measured. To characterize the alteration we performed a test to produce salts by capillary suction in deionized water (UGR), aging in acidic environment (UNE-EN 13919: 2003) (IGME) and aging by arc lamp-xenon (UC). In fig. 31-40 (main document), various aspects of the tested samples and laboratory equipment are shown.

To assess the **use and state of conservation** of the serpentinite of the Nevado-Filábride complex in national heritage, some monuments in Madrid and Granada, in which these serpentinites were used, have been documented. In most cases, the source material was the quarry "Barranco de San Juan". Their systematic quarrying started in 1572 (Cervera 1985), although there are references to the use of these materials in the 13th century (Marinetto-Sánchez 1999). To evaluate the degree and the different processes of decay that affect the stone, we used the criteria and the nomenclature established by the ICOMOS-ISCS (Verges-Belmin 2008). It is indicated in brackets and italics where appropriate. The first monument where this material was used was the **Monasterio de El Escorial** (Madrid), declared World Heritage Site by UNESCO in 1984. It was applied, between 1579 and 1583, for the construction of different parts of the main altar of the basilica. It is also possible to observe some slabs and pieces in places such as the Panteón de los Reyes (1617-1654) or in the Panteón de Infantes (1888). It has

been used mainly as decorative slabs and columns. The state of conservation is good, although it is possible to observe some lost surface brightness (*discolouration: fading*) in places and there are minor losses of material at millimeter scale, especially in the natural fractures of the rock (*fragmentation: splintering*). Another emblematic place is the **Palacio Real** (1738-1754) in Madrid, which was build and decorated entirely with Spanish stones (Tárraga-Baldó 2009). Some of the rooms where it is possible to see different elements made of serpentinite from Granada are the halberdier room, the Columns room, the Throne room, the antechamber of Carlos II, the chamber of Carlos III, the hall of Carlos III, the cabinet of Porcelain, the Cinema room, the Dinnerware room, the Royal Chapel, the room of Stucco or the cabinet of Fine Woods. The principal use of the stone was as part of the mosaic of the floor, baseboards, friezes, jambs and lintels. As for the state of conservation, no significant deterioration was observed. Only some elements of the floor in some of the rooms have a minor loss of polished or some wear (*erosion: roughening, differential erosion*) respect to the parts surrounding it. Another monument of Madrid belonging to National Heritage is the **Convento de las Salesas Reales** (1748). It is a church arranged in the shape of a Christian cross with an extensive use of serpentinite of Sierra Nevada in multiple elements (Tormo 1979). Some prominent places are the altars located on each transept, where there are elements such as columns, plaques and medallions and the presbytery, where six great columns can be seen, among others ornaments. Another outstanding piece is the pulpit. All the elements show a good state of conservation, with small losses of material (*fragmentation: splintering*), especially in the natural fractures of the rock and some loss of polishing (*erosion: differential erosion*). A pair of slabs in one of the altars, as well as the pulpit, have an incipient process of fading, with widespread loss of polished, areas which have become more opaque, blackening of the serpentinite slabs (*discolouration: fading*) and pitting. In the **Monasterio de las Descalzas Reales** (Madrid) it has also been widely used serpentinite of Sierra Nevada (Entrala 1864). We find serpentinite in the high altar, the tabernacle and the altarpiece, used after restoration in 1862. They are mainly columns, slabs and ornamental details. They have a good state of preservation, showing some loss of material (*fragmentation: splintering*) in favour of natural fractures of the rock and some surface deposit (*soiling*). Pedestals slabs were restored in 1991 given the advanced state of deterioration caused by salt attack due to the use of inadequate mortar (Blanco-Varela 1991). At present, in none of the restored pieces was observed damage, except one, which has lost its brightness completely (*discolouration: fading*) and presents some pitting. Another emblematic building in Madrid distinctive for the use of serpentinites, in this case from the Sierra de los Filabres, is the **cathedral of Nuestra Señora de la Almudena** (1883-1993). The whole floor is a mosaic of serpentinite *Verde Macael* and limestone *Crema Marfil*. The presbytery is another prominent place, with numerous elements made of serpentinite, as the altar and the pulpit among others. It can also be observed in some chapels and altars distributed throughout the

temple. Regarding the state of conservation, some deterioration on some floor tiles (*erosion: roughening*) was observed. Additionally, it is possible to note some colour contrast (*discolouration*) between adjacent pieces, probably because of the use of tiles from different shipments. Figs. 42-47 (main document) show details of the monuments described.

In Granada, there are a large number of places where serpentinite from Sierra Nevada was used. The oldest known site is the **Alhambra**. In the Patio del Harem, a room next to the Patio de los Leones, we can find the rests of what is known as the Almohades capitals (1153-1238). It is possible to observe other similar capitals in the Museum of the Alhambra. All of them have a poor state of conservation, with significant loss of material (in some cases up to 50%) (*missing part*), pitting and erosion at the edges. Marinetto-Sánchez (1999) asseverates that they come from the quarry of "Barranco de San Juan". From the 16th century is continuous the presence of elements made with this material. Nevertheless, from the 13th century to the 16th century have not been observed more pieces made with this material. The material for the construction of the Alhambra was obtained from the alluvial of the Genil river. It is therefore possible that the mentioned capitals were made with serpentinite blocks from the alluvial of the Genil river, given that the ravine San Juan (hence the name Barranco de San Juan) is tributary of this river. Also in the Alhambra is located the **Palacio de Carlos V** (1533-1637), where it is possible to observe serpentinite in the medallions and pedestals that decorate the façade of the western side, finished in 1589 (Rosenthal 1988). The more relevant damages observed were loss of fragments (*Fragmentation: splintering and chipping*), with possible development of salt and black crusts (*crust: black crust and salt crust*), and surface deposits (*soiling*). Another prominent place is the **cathedral** of Granada (1523-1704), where numerous elements made of serpentinite (Gómez-Moreno 1892) are present. Notable places herein are the sacristy (1783), the tabernacle of the main chapel (1929), the chapel of San Miguel (1804-1807), the choir (1652) and the pulpit (1713-1716). They are principally present as decorative elements such as slabs, but columns and a full table is also in place. They have some conservation problem as breakage and loss of material through pre-existing fractures (*fragmentation: splintering and chipping*), discoloration or loss of polishing (*discolouration: fading*). The façade of the **Real Chancillería** of Granada (1531-1587) is distinctive for the use of serpentinite from Sierra Nevada (Lopez-Guzman 1992). Numerous decorative elements such as medallions or slabs are observed. As for the state of conservation, on the one hand, the medallions have a relatively good preservation condition. Minor deterioration is observed: fracturing trough natural discontinuities of the piece (*fragmentation: splintering*) as much as in the contact piece-mortar; detachment of fragments (*bursting*) and small surface deposits (*soiling*). But the slabs on the columns pedestals standing out of the main façade have a significant deterioration. The more relevant is a very substantial loss of material (*missing parts*) that has been to restore using white marble and Portland cement.

The outer surface has completely lost the polished surface (*discolouration: fading*) and has a very advanced process of disintegration (*disintegration: powdering*), breaking at the slightest touch, lots of efflorescences (*efflorescences*) and yellowish patinas (*discolouration: colouration*). Another studied monument is the **Iglesia de San Juan de Dios** (1759), where some decorative elements made with serpentinite of Sierra Nevada (Gallego-Burín 1982) are seen in the front door. Damage is diverse, but mild. It is mainly crusts (*encrustation*), loss of polishing (*discolouration: fading*) and a starting process of alveolization (*alveolization*) or pitting (*pitting*), efflorescences (*efflorescences*), surface disintegration (*bursting*), fracturing for natural discontinuities of the piece or in the contact with mortar (*fragmentation: splintering*) and material loss (*missing part: gap*). Also in the **Monasterio de La Cartuja** (1516-1662) (Gallego-Burín 1982) can be seen, as part of the floor of the main altar and the tabernacle, ornamental details made of serpentinite. Regarding the state of conservation, only the pieces of the mosaic of the floor have significant wear (*erosion: roughening*), with loss of polished surface and broken fragments, especially in the corners. The last of the buildings taken as example for this study was the **Monasterio de S. Jerónimo** (1519-1522). One of its chapels presents an altarpiece made in 1795, whose columns are made of serpentinite from Sierra Nevada (Gallego-Burín 1982). The same material decorates another altar of the monastery as well. The columns are badly deteriorated. They are made of two pieces: the base and the shaft, and in the four columns a horizontal line at about 25 cm from the base can be followed, with significant loss of material (*fragmentation: splintering*), right on this edge. Occasionally, it looks as if it had been filled with stucco painted in green colour. Figs. 48-60 (main document) show details of these monuments.

On the **characterization of the serpentinite** of the Nevado-Filábride complex, we document the following issues:

- **Mineralogically**, they consist mainly of antigorite. Other phases such as magnetite, carbonates (magnesite, calcite and/or dolomite) and other minerals such as iron sulphides or oxides were observed in small proportions. The variety *Verde Macael* has a fairly advanced carbonation process, containing carbonates (calcite and dolomite) between 60% and 17%. These carbonates are generally replacing antigorite. In the variety *La Carrasca*, although antigorite is documented as main mineral, in one of the samples some variations in mineralogy were detected due to an incomplete serpentinization. Tables 33 and 34 (main document) show mineralogical and textural characteristics.
- **Geochemically**, these rocks are very magnesian, with water content close to 13%, characteristic of serpentinite. Only samples having a high degree of carbonation showed an unusual geochemistry for serpentinites, with significant anomalies in Ca, that is replacing

Mg in mineral transformations. This is the case of the sample *Verde Macael 1*. Further geochemical variations between samples are associated with Fe and the disappearance of magnetite during carbonation. In specific cases, such as the variety *La Carrasca*, only partial serpentinization was observed, reflected in a lower content of volatile material. *Verde Macael 1* and *La Carrasca* have lower values in trace concentration as Cr, Ni, Co and Zn compared to other samples. On the contrary, *Verde Macael 1* has a higher concentration of S, reflected in the high presence of sulphides, which again confirms the heterogeneity of these rocks even on a small scale. Tables 35 and 36 (main document) show content in major and trace elements.

- Regarding **physical properties** (table 39, main document): **bulk density** values are ranging from 2650 kg/m³ and 2949 kg/m³, which are similar to those published on serpentinites (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995; Ismael y Hassan 2008; Pereira *et al.* 2007; Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009; Ozsoy *et al.* 2010). The differences between samples are explained by their different mineralogy and carbonation degree. **Water accessible porosity** ranges between 0.27 and 1.37%, values that are somewhat lower than other published for serpentinite used as ornamental stone (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995; Diamantis *et al.* 2009). With regard to **absorption at atmospheric pressure**, although some variations were observed between samples, their mean values ranging between 0.10 and 0.53%, similar to those reported by other authors (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995; Ismael y Hassan, 2008; Pereira *et al.* 2007; Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009; Ozsoy *et al.* 2010). **Water absorption coefficient by capillarity** varies between 2.19 - 0.26 g/m²·s^{0.5}, although all values, except the variety *Verde Almería* which has the maximum value, are below 1.20 g/m²·s^{0.5}. Regarding the kinetics of water absorption by capillarity (fig. 85, main document), the variety *Verde Almería* has showed a very rapid absorption during the first moments of the test, while *Verde Macael 1* showed the slowest. This is because water absorption occurs mainly due to well-connected small capillary pores (less than 1 µm) (Franzen and Mirwald 2004). By contrast, in the case of the carbonated sample, *Verde Macael 1*, water absorption by capillarity, in the first moments of the test, was slower, which is characteristic of larger pores, where capillary forces are less important. For the other samples, intermediate values are obtained, with similar absorption velocity values. Regarding the **characteristics of the porous system**, varieties *Verde Granada*, *Verde Almería* and *La Carrasca* have approximately the same number of micropores (<2.5 µm) than macropore (> 2.5 µm), while both of the variety *Verde Macael* has greater proportion of macropores. *La Milagrosa* is on the opposite side, predominating small pores (table 40–fig. 86, main document). The mean pore size is about 0.020 µm, with the exception of samples of *Verde Macael*, in which the pore size ranging between 0.048 and 0.062 µm due to the higher percentage of macropores.

As for the **velocity of the ultrasonic p-waves** (V_p), the highest average value of V_p , both dry and saturated, is *Verde Macael 1*, consisting mainly of dolomite ($V_p = 7.37$ km/s) and calcite ($V_p = 6.54$ km/s). On the opposite side is situated, in the dry state, samples of the variety *La Carrasca*, which presented a greater mineralogical diversity. This aspect is reflected in the high standard deviation of this sample. In saturated state, the variety *Verde Almería* has the lowest average value of V_p . All other samples analysed have very similar values between them. It was observed that transmission speed V_p increases with decreasing porosity as well (fig. 87, main document). Regarding the coefficient of anisotropy (Guldader and Denis 1984), their low value is notable. In the case of total anisotropy, all values were below 8% and for relative anisotropy were below of 4%, both in dry and saturated water conditions. This is indicative of the homogeneity of the samples in the three-dimensional space.

- Regarding **mechanical properties** (table 42, main document), high values of uniaxial **compressive strength** compared with other serpentinites (Pereira *et al.* 2007; Ismael y Hassan 2008; Ozsoy *et al.* 2010; Diamantis *et al.* 2013) were obtained. Dry conditions values range from 139 MPa for sample *Verde Macael 1* and 361 MPa for the sample *Verde Granada 2*, while in saturated conditions values varied between 122 MPa and 240 MPa respectively for the same samples. In the case of carbonated samples, the difference between samples is prominent. *Verde Macael 2* has average values of 315 MPa dry and 239 MPa saturated, which is much higher than *Verde Macael 1*. The average reduction of the compressive strength due to saturation was 29% (fig. 88, main document). As for the **flexural strength** under concentrated load, the results were very heterogeneous. Dry values ranging from 14 MPa in sample *Verde Macael 1* to 34 Mpa in sample *Verde Granada 1*. In the saturated samples, values ranged from 5 MPa in sample *Verde Macael 2* to 27 MPa of sample *Verde Granada 1*. Nonetheless, the values are similar to those published by other authors (Pereira *et al.* 2007). The average reduction due to saturation was 40% (fig. 89, main document). Regarding the **Knoop microhardness** values, a wide variation was observed. If the values are compared with those expected according to their mineralogy, it is possible to establish three groups based on sample hardness: high hardness: *Verde Granada 2* y *Verde Macael 2* with values of 2798 MPa and 3235 MPa; intermediate hardness: *Verde Granada 1*, *Verde Macael 1* and *La Milagrosa*, with values of 2398 MPa, 1928 MPa and 1631 MPa, respectively; and low hardness: *Verde Almería* (1150 MPa) and *La Carrasca* (790 MPa), which are low values to what was expected by their mineralogy.
- **Carbonation of serpentinite** of the Nevado-Filábride complex affects its properties as ornamental stone. The samples of the quarry "Virgen del Rosario" (*Verde Macael*) are the ones that can be considered carbonated, although at different degrees. *Verde Macael 1* has

60% carbonate content, principally dolomite and calcite, while *Verde Macael 2* has a content of 17%. This carbonation process is reflected in the chemical composition of the samples as well, in which, especially in *Verde Macael 1*, the calcium content is very high as expected. These carbonation processes have produced an increase of bulk density and a decrease of the water accessible porosity, water absorption under atmospheric pressure and water absorption coefficient by capillarity. Macropores predominate, with about 65% (pore size between 600-2.5 μm). The pore size is larger in these samples as well. This is because, although in the initial instants of carbonation pores close and reduce their size, as carbonation progresses the pressure exerted by crystallization of carbonates will cause the fracture of the rock, increasing porosity and pore size. Carbonation also leads to an increase in the velocity of ultrasonic p-waves (V_p) in dry conditions as well as saturated conditions. The uniaxial compressive strength of the sample *Verde Macael 1* has very low values compared with the other samples. However, *Verde Macael 2* has a very high uniaxial compressive strength value. This is caused due to carbonation process plugs the smaller pores acting as carbonated concrete, increasing the resistance of the material in the early stages of carbonation. As carbonation progresses, pressures produced due to the crystallization of new phases or replacement of existing phases will cause fractures that will reduce the resistance of the material. The values obtained for flexural strength are similar, or slightly lower, compared to the non-carbonated serpentinite. Knoop microhardness increases with carbonation.

To determine the **causes and mechanisms of deterioration** of serpentinites we held some testing to determine their behaviour against some alteration conditions. Some of these conditions were related to salt formation derived from the rock intrinsic components, pollution (acidic environment) or discoloration and/or loss of brightness due to continuous exposure to UV rays. It was also performed a detailed characterization of the main causes of alterations in the serpentinite slabs placed in the building of the Real Chancillería, originally from the quarry of "Barranco de San Juan" in Granada.

The test of **forming salts by capillary suction** in deionized water was performed from four samples of the variety *Verde Granada*, which is used in most of the historical monuments. In the source quarry of this material were also collected samples of presumably altered material that was in the face/surface. The phases were identified by XRD as hydrated sulphates of iron and magnesium (fig.91 - table 44 and 45, main document). The origin of these sulphates is weathering or alteration of other existing phases, such as pyrite or other sulphides (Bhatti *et al.* 1993; Nordstrom and Alpers 1999). This test was performed to determine if the origin of these alterations was in the intrinsic components of the serpentinite. After two months of immersion in deionized water, efflorescences were observed in one sample (fig. 92, main document). It was

identified by XRD and FESEM-EDX as gypsum (fig. 92-94, main document). The origin of this salt could be the presence of pyrite, which oxidise in presence of water oxygen causing an acidic environment and facilitating dissolution of other components, such as carbonates or antigorite, with later precipitation as salts (i.e. gypsum, epsomite or other hydrated sulphates). This process could well be one of the causes of decay of the serpentinites.

The test of **aging in acidic environment** simulates deterioration produced in a material upon exposure to SO₂ polluted environment. After the test, weight loss was below 1% (table 46, main document). Maximum weight loss corresponds to the most carbonated samples (*Verde Macael*), as expected. Dissolution processes and colour changes due to oxidation were observed in the surface, especially in the carbonated samples (fig. 95, main document), but also in fractures, causing, in some cases, the complete rupture of the sample. These alterations had already been revealed by Meierding (2005) in serpentinite used in buildings in Philadelphia (USA). Efflorescence was identified by XRD as gypsum, hexahydrate and epsomite (fig. 96 and 96, main document). In the case of the variety *Verde Granada*, other phases, such as moorhouseite or rozenite (hydrated sulphates), were also distinguished in minor proportions. This fact had already been detected in samples of alterations taken directly from the quarry. All these later phases are very sensitive to changes in relative humidity and temperature. Small variations in environmental conditions, including day/night cycles, produces mineral transformations, especially in magnesium salts (fig. 97, main document). These phase changes imply significant increase in the intracrystalline pressure (table memory 47 and 48), which will cause tensions within the rock that will influence its deterioration.

Regarding the **aging test due to exposure to UV rays using xenon-arc lamp**, it is noteworthy that the effect of UV radiation on the studied materials is low, not being perceptible by the human eye at the time of the test. In general, samples tend to darken. Gloss was the parameter that had more variation, which fell between 10.44% (*Verde Almería*) and 0.73% (*Verde Macael* 2). A relation between loss of gloss and colour variation (chroma) was observed (fig. 101, main document). The samples that have lost less gloss tend to change their colour to more saturated colours (+ ΔC^*), while the samples with more gloss lost, tend to less saturated colors (- ΔC^*). Samples containing more mineralogical diversity (antigorite, carbonates, amphibole and pyroxene), i.e., *Verde Macael* and *La Carrasca*, have lost least gloss, being below than 4%. Samples composed mostly of antigorite, have suffered losses of gloss ranging between 4 and 11%. As Careddu and Marras (2013) had highlighted, loss of gloss can be related to other physical properties of the material. In this case, there are some direct relation between loss of gloss and parameters as open porosity, water absorption at atmospheric pressure and water absorption by capillarity and inverse with bulk density (fig. 102, main document). There is also

an inverse relation with uniaxial compression strength, which is observed when dividing the samples by carbonate content, i.e. *Verde Macael* and *La Carrasca* (gloss loss of less than 4%). In a second group are samples almost exclusively composed of antigorite (i.e. *Verde Granada*, *Verde Almería* and *La Milagrosa*), in which the loss of gloss is between 4 and 11%. There is no clear correlation with other parameters tested.

With respect to the **alteration of the Real Chancillería of Granada** is noteworthy that part of the decoration of the façade is made with slabs of serpentinites from the quarry of "Barranco de San Juan". They have a deep state of alteration, threatening their conservation (fig. 103, main document). The characterization of alterations of these slabs by XRD and FESEM-EDX has revealed that, with antigorite, appear salts as gypsum or other elements such as calcite (fig. 104, main document). This is also confirmed by chemical analysis (table 52 and 53, main document). Values of approximately 2% sulphur were obtained in addition with other typical salt compounds such as sodium or potassium. This percentage is higher compared to quarry samples. With respect to porosity, another sign of the degree of alteration of a stone (Rodríguez-Navarro y Doehne 1999; de la Torre 2003), it was observed a significant increase in the values compared to the quarry samples, as well as in the average pore radius (table 54; fig 105, main document). This increase in macropores might be due to the effect of salt crystallization inside the rock, which would create tensile stresses on the surface of the pores, causing microfracturing and extension and widening of the preexisting microfractures and pores. The increase of the micropores could be caused by dissolution processes of minerals of the serpentine (antigorite) as a result of acid attack due to rainwater in a contaminated environment due to traffic, heating of buildings and other urban facts (fig. 106, main document). The presence of acids as H_2SO_4 in concentrations of 1M can produce the dissolution of more than 20% of Mg and 12% of Fe in an hour, in 10 g of serpentinite with a particle size of 74-125 μm , at 20°C (Teir *et al.* 2007). Besides dissolution in acidic environment of the serpentine minerals, it should be considered that the dissolution of carbonates also cause the generation of micropores. By field emission scanning electron microscopy (FESEM) it was observed a great amount of precipitated salts in the serpentinite, especially gypsum (fig. 107 the, main document), that is accompanied by other phases such as calcite, halite or epsomite (fig. 108, main document). There are several causes that can be invoked for this deterioration, acting synergistically. Some of them are related to the incorrect application of restorative treatment. The use of Portland cement and white marble to replace missing parts provides an almost inexhaustible source of sulphates and calcium. The fact that the stone is placed in urban environment, exposed to vehicle traffic and therefore polluting gases in the atmosphere (acid attack) contributes to increase the dissolution and salt formation processes as well. Both processes are going to be increased in the lower part of the building due to the greater

contribution of water, mainly by capillarity. Additionally, the nearby presence of the riverbed Darro, increases the relative humidity in the area. Other factor is the presence of minerals such as pyrite, that can induce the formation of salts such as gypsum, contributing to deterioration. In fig. 109 (main document) some details of the conservation status are shown.

In order to **recommend the use of serpentinites in construction**, we have compared the analysed parameters to the ASTM standards for serpentinites and the UNE-EN standards for natural stone that affects the main uses observed. It was also evaluated the natural radiation doses (following the methodology suggested by the European Commission, EC 1999) that could get a person due to continued contact with serpentinites, in order to ensure that the use of this material cannot be a problem for long-term health.

Serpentinites are natural stones that, despite being very common materials used by professionals in the construction sector, lack their own regulations at European level (Pereira *et al.* 2005) defining common features and regulating the most appropriate use in the industry. This fact can eventually lead to misuse of stone (Pereira *et al.* 2013b) as, traditionally, in commercial catalogues (e.g. 2010 Roc-Machine; Stone Contact or Chooseby), serpentinites have been included within the group of marbles. In Europe, the use of natural stone is regulated by the UNE-EN. These standards are generic to all types of natural stone (i.e. limestone, marble, granite, slate, and also serpentinite), without considering their intrinsic characteristics. Currently, only the American specification ASTM C1526-02 (2002) *Standard Specification for Serpentine Dimension Stone* regulates some aspects about the properties that this material must meet in order to be used in construction, specifying some maximum or minimum values of some parameters. Also the ASTM C 1528-12b (2012) *Standard Guide for Selection of Dimension Stone* indicate that, in general terms, although most of serpentinites are suitable for outdoor use, they can sometimes suffer problems of discoloration, which should be taken into account by professionals. Following ASTM C1526-02 (2002), the studied serpentinites comply with the requirements in parameters such as bulk density, uniaxial compressive strength and flexural strength. The value of water absorption at atmospheric pressure required is fulfilled indoors in all cases, while outdoors, only *Verde Granada 1* and both samples of *Verde Macael* would fulfil the required maximum value (table 56, main document). It should be taken into account that testing of the serpentinites was made following UNE-EN methods, and the results, compared with ASTM methods, could have some differences. As regards the second Standard (ASTM C 1528-12b), it should only be noted that these serpentinites could be classified in groups B and C specified in the Standard. This is because, although the presence of fractures or veins filled with carbonates is common in these rocks, the application of any measures to strengthen treatment is usually not necessary. Nonetheless, it has been observed that over time

these veins and filled fractures evolve losing material, causing deterioration of the piece, so that, in many cases, the application of consolidation treatments previously to use would be necessary to prevent further deterioration.

Because the UNE-EN Standards are applied in Europe and under whose instructions were performed characterization tests, it has been analysed those that refer to the most common uses of serpentinites studied herein, i.e. paving, modular tiles, slabs for façade and masonry units. All standards recommend the realization of certain tests and the statement of the values, without established minimum or maximum requirements in most cases. Some standards, such as UNE-EN 22202 (2011), referred to slabs for paving grade of floor and stairs, establishes, for certain uses, 0.6% as the maximum value for water absorption at atmospheric pressure and, when open porosity exceeds 1%, the coefficient of water absorption by capillarity must be less than $4 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$ in the case of an outer pavement. The serpentinite of the Nevado-Filábride complex meet both requirements. Also the UNE-EN 22203 (2011), concerning the construction of slabs for façade, establishes that, when open porosity is greater than 1% and the slabs is placed in certain positions, such as close to the ground, water absorption coefficient by capillarity shall not exceed 4%, determining the expected higher value (VSE). In the case of the studied serpentinites, only the variety *Verde Almería* does not fulfil this requirement. It has been calculated minimum thickness of the pieces for pavements (UNE-EN 1341) (table 60 and 61, main document) and slabs for façades (EN 22203) (table 62 and 63, main document), making a series of assumptions about the slab size, specific application, etc. It has been established that the sample that required smaller thickness is *Verde Granada 1*, both in dry and saturated conditions. On the contrary, *Verde Macael 2* would require greater thickness in dry state, whereas in saturated state the variety would be *Verde Almería*.

Another important aspect, in which the European institutions are putting more emphasis, is generation of **natural radioactivity** of building materials, including natural stone. In the case of the serpentinite of the Nevado-Filábride complex it has been determined that the concentration of activity corresponding to ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K , is, in all cases, very low (table 64, main document), reflected by the gamma activity index (I_γ) (table 66, main document). Other serpentinites studied by other authors (Ahmed *et al.* 2006; Pereira *et al.* 2011) obtained similarly low values. It has also determined the annual radiation dose (D) that a person would receive in a room of a certain size (Norm 112, European Commission) due to the use of the serpentinite of the Nevado-Filábride complex (table 70, main document). In all cases the value is negative, meaning that the use of this material does not suppose any health risk.

Another objective of this thesis is to propose the Nevado-Filábride complex serpentinite as **Global Heritage Stone Resource (GHSR)**, according to the criteria defined by the *Heritage*

Stone Task Group (Cooper *et al.* 2013). Serpentinites from Sierra Nevada and Sierra de los Filabres were considered independently. **Serpentinites from Sierra Nevada** are the most important, in terms of historical uses, in Spain. They have been used in multiple elements such as columns, slabs, medallions and many other decorative details throughout Spain, and in buildings as important as Monasterio de San Lorenzo de El Escorial or the Palacio Real of Madrid and the Alhambra or the cathedral in Granada, as revealed throughout this research and in papers such as Navarro *et al.* 2015b. These materials comply with almost all requirements established by Marker (2015) to be a possible candidate to GHSR designation: they have been used for a significant period (since 13th century); they has been used throughout the whole Spanish geography, having a wide distribution, at least, at national level; this material appears in some very important national monuments; it is recognized as a cultural icon due to serpentinite of Sierra Nevada, along with the limestone of Sierra Elvira, are the best known ornamental stones that were extracted in Granada (Navarro *et al.* 2014b). In fact, the main quarry from which the material was extracted, "Barranco de San Juan" has been preserved as part of the touristic attraction of Sierra Nevada National Park. Currently there are no active quarries, since all of them are in protected areas from an environmental point of view. Nonetheless, the recognition of the stone as Heritage Stone can safeguard and guarantee its availability for restoration actions. The potential benefits of the nomination are mainly scientific and environmental. It would favour the protection of a natural resource, performing good mining practices, as the quarries are within a natural park. On the other hand, it would enhance the interest for Sierra Nevada, designing new touristic routes and activities to explain the use of stone, the importance in national heritage, how the work was developed in antiquity, etc. This recognition also awakens greater interest in scientific studies related to this material, in order to establish and compare this behaviour and aging with similar materials used in construction. Regarding the **serpentinites from the Sierra de los Filabres**, although they are not as important historically as the Sierra Nevada, they are very important from a commercial point of view. These are the only serpentinites sold in Spain at present. Although all the studied varieties have some differences in composition and technical characteristics, they are included here under the generic name of "Verde Macael" because of its similarities in the area of exploitation. With regard to the requirements to be fulfilled for its nomination as GHSR (Marker 2015), also complies with most of them. The period of use is over 50 years. Their exploitation began in the 60s of 20th century although it is possible that the extraction period is greater, because in some of the quarries serpentinites outcrops jointly with white marble, which has being quarried for more than 2000 years (Navarro *et al.* 2015a). In terms of geographical distribution, although the principal market is local, it has had some international trade as well. It has been exported to countries such as Russia or the United States, among others. Regarding their use in significant public or industrial buildings, although most use is in private houses and buildings, they have

also been used in public buildings and very important monuments such as the cathedral of Nuestra Señora de la Almudena in Madrid, among others. These serpentinites have not the same recognition in terms of heritage than the serpentinites from Granada. Nevertheless, marble extracted in the area of Macael, have a unique recognition and are well known all over the world, being the most important economic engine of the region. With regard to quarries, currently, both "Virgen del Rosario" and "C.E. Almería Verde" are active, extracting material on demand. Reserves at present are enough to meet moderate demand for materials to ensure the future supply. The potential benefits of the GHSR nomination are principally commercial, social, scientific and environmental. Recognition as GHRS would provide an important added value for their marketing, both nationally and internationally, which would add to the already established for Macael marbles. Another benefit would be the international cooperation on a scientific level with other regions where similar materials are extracted, in order to establish similarities and differences and determine their evolution, achieving a greater knowledge about the behaviour of this ornamental stone and their alteration processes. This nomination, together with the white marble from Macael (Navarro *et al.* 2013a, 2015a), would enhance the nomination of the District of Marble in Almería as GHSPs because of the historical importance of mining activity in the region.

The **main conclusions** obtained during the realization of this work are exposed below.

- It must be emphasized the historical significance of the **serpentinite of Sierra Nevada**. It has been used in many monuments throughout the country since the 13th century. **Serpentinite of the Sierra de los Filabres** was used since 20th century. Its use is widespread in buildings and modern works.
- The different elements made with this material in the studied monuments have, generally, **good state of conservation**, with the exception of the Real Chancillería in Granada. Some of the observed damages were loss of surface gloss, loss of material in natural veins or cracks, wear, especially in the slabs placed close to or in the ground, pitting and fractured pieces, crusts or surface deposits. In the case of the Real Chancillería, the slabs of the façade have suffered an important alteration, with significant loss of material, surface polishing and disintegration, efflorescences and yellowish patinas, mainly due to bad restoration actions.
- **Carbonation processes** produce variations in mineralogy, geochemistry and changes in the behaviour of serpentinites as ornamental stone. It affects both physical and mechanical properties. The **water saturation** level also affects the main properties, reducing mechanical behaviour.

- The presence of salts (mainly sulphates) is estimated as one of the main **causes of deterioration**. Other factors such as exposure to acidic environments or continuous exposure to UV rays also produce alterations in this material. In the case of the **Real Chancillería**, the alteration is influenced by multiple factors that have acted synergistically: incorrect restoration treatments; materials very susceptible to acid attack; exposure to pollutant gases such as CO₂, SO₂, NO_x; ground proximity or the presence of minerals such as pyrite have contributed to its deterioration.
- As for the **Standards** regulating the use of natural stone in construction, since there is no specific European legislation to serpentinites, it has been employed the American ASTM C-1526-02 (2002). The rocks studied meet most of the requirements of this Standard. With regard to the UNE-EN, used at European level for the control of quality of natural stone in general, they meet the requirements when a maximum or minimum value is established, as well. In relation to the **natural radioactivity** of the serpentinites, in all cases, the annual dose that a person could absorb in a room of the Norm 112 characteristics is always negative.
- Finally, it is considered that the serpentinites of the Nevado-Filábride complex could be possible candidates for **Heritage Stone Global Resource**, since, as it has been justified, all requirements are fulfilled. This nomination would add cultural, patrimonial and economic value to the area in which they are quarried.

After everything stated herein, it is concluded that the serpentinites of the Nevado-Filábride complex are more susceptible to alteration outdoors than indoors and in the presence of water as well. The common presence of cracks, usually filled with carbonate or chrysotile, makes recommendable to study the possibility of application of consolidating products before using them in exterior environments, as they are one of weakest aspects of this natural stone.

We consider this research as a great advance in the study of serpentinites as natural stones and their appropriate use in the construction sector.

1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

El uso de la piedra natural como elemento de construcción se remonta a los orígenes de la civilización y ha jugado un papel fundamental en la evolución de la Humanidad, constituyendo la base de todas las culturas clásicas (López-Jimeno 1995). En el uso de la piedra se han tenido siempre en cuenta dos constantes que se repiten en toda la Historia del Arte: el gusto por las grandes formas y el cuidado del detalle ornamental. Los materiales pétreos ya acabados, es decir, tras someterlos al proceso industrial de corte, desbaste y tratamiento superficial final, pueden tener muchos usos. Algunos de estos son revestimientos para suelos, revestimientos exteriores o interiores o arte funerario, entre otros (Bernabeu 2006). Este uso, con frecuencia, obedece en mayor medida a las características estéticas de un determinado producto más que a sus cualidades y no se tiene en cuenta si es apropiado o no para su empleo. En la figura 1 se muestran los principales usos del producto ya acabado de piedra natural:

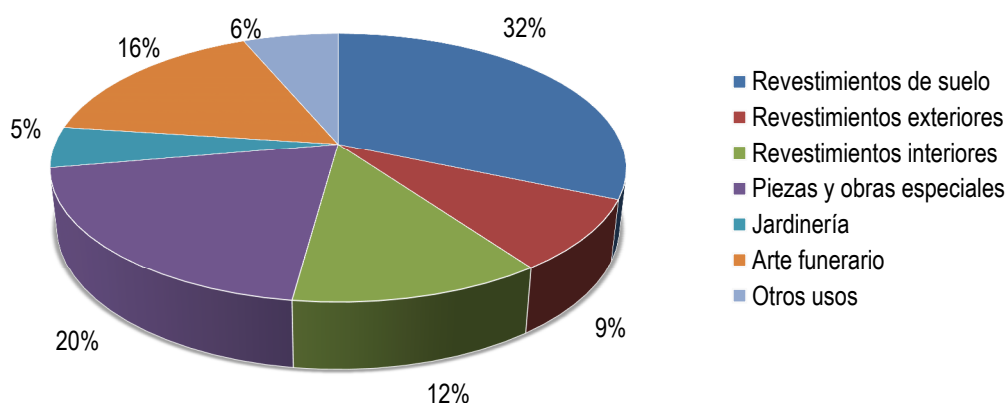


Figura 1. Usos del producto ya acabado de piedra natural (Fuente: Cluster Piedra 2014).

Debido a las características naturales intrínsecas de la piedra, en ocasiones, algunas de las propiedades pueden variar en función de la escala del producto (baldosa, placa, plaqueta, etc.). Además a este producto, se le somete a un proceso de manipulación para darle los diferentes tamaños y acabados superficiales (pulido, abujardado, flameado, envejecido, etc.) con el fin de resaltar sus propiedades físicas y estéticas. Estas propiedades constituyen el principal valor de una piedra natural. Al ser usadas en construcción, es necesario que cumpla con unos requerimientos y especificaciones técnicas para garantizar la integridad y la durabilidad en el tiempo de dichas propiedades (IVE-AIDICO 2011). Por ello es básico disponer de una serie de herramientas que permita a los profesionales del sector tener una información precisa y estandarizada acerca de sus características. Esto permitirá hacer un mejor uso y garantizar una mayor durabilidad del producto final.

La explotación y manufactura de rocas ornamentales en España es una de las actividades mineras de mayor relevancia en el sector, siendo actualmente el séptimo productor mundial y el sexto exportador, tras Brasil y la India (Gussoni 2015). Se extraen una gran variedad de piedra con fines ornamentales, entre las que destacan el granito, la pizarra y la caliza, el mármol, además de otras como arenisca, cuarcita, alabastro o serpentinita.

Las serpentinitas son rocas que se llevan usando como roca ornamental desde hace milenios. Se han empleado a lo largo de toda la historia de la civilización para la realización tanto de elementos decorativos como estructurales. Algunos de los mejores ejemplos se encuentran en el Antiguo Egipto, la Grecia Clásica, el Imperio Romano o a lo largo de la Edad Media por toda Europa. También en culturas americanas precolombinas como la Maya y la Azteca aparecen bellos ejemplos de uso de estos materiales. Actualmente esta piedra natural está siendo muy empleada y demandada, fundamentalmente por sus características estéticas, existiendo cientos de variedades explotadas y comercializadas por todo el mundo.

Desde el punto de vista de la industria de la piedra ornamental, a las serpentinitas se las conoce como “mármol verde”, aunque por sus características mineralógicas, geoquímicas o por sus propiedades físicas y mecánicas no se correspondan con un mármol. Esto se debe a que algunas de las variedades más importantes que se comercializan en la actualidad, como las denominadas *Rajasthan Green* y *Emerald Green*, de India o Pakistán o incluso el *Verde Macael*, pueden estar completamente transformadas a carbonatos (Pereira *et al.* 2005, 2007).

El origen tan complejo de estas rocas hace que haya múltiples aspectos que pueden influir de cara a su uso como roca ornamental (Pereira *et al.* 2005, 2007; Ismael y Hassan 2008; Navarro *et al.* 2013b,d). Así, en función del grado de serpentinitización y/o carbonatación y de sus principales características mineralógicas y geoquímicas la roca puede presentar diferentes texturas y propiedades físicas y mecánicas, y por tanto, comportarse de forma diferente una vez emplazada en construcción (Pereira *et al.* 2007; Ismael y Hassan 2008; Navarro *et al.* 2013b,d). Si esto no es tenido en cuenta de forma apropiada, se pueden producir problemas de deterioro acelerado (Blanco-Varela *et al.* 1991; Meierding 2005). Tras la serpentinitización pueden ocurrir otra serie de cambios químicos y mineralógicos, por los cuales se reemplacen minerales primarios por otros con alto contenido en volátiles, como es el caso de la carbonatación, lo que va a influir de forma decisiva en su comportamiento como roca ornamental (Pereira *et al.* 2005, 2007).

Por lo tanto, al ser un material muy heterogéneo por las diferentes variedades mineralógicas, texturales o composicionales que puede presentar en función de su génesis y su evolución tectonometamórfica, su comportamiento en construcción puede ser muy diferente de unas rocas

a otras. Estos materiales son muy susceptibles a la alteración y así, se encuentran con distintos grados de conservación o deterioro. Dentro de las patologías más frecuentes está la pérdida de material, debido a que suele ser una roca bastante heterogénea, con frecuentes discontinuidades que favorecen la ruptura, especialmente en exteriores, pero también en interiores. Otra patología importante es la alteración debido a la formación de sales, especialmente de calcio, magnesio o níquel (Blanco-Varela *et al.* 1991; Navarro 2011), así como el reemplazo por carbonatos de la mineralogía original (Pereira *et al.* 2005, 2007; Pereira y Peinado 2012).

A pesar de su uso generalizado son rocas que carecen de una normativa propia en el ámbito europeo (Pereira *et al.* 2005). Debido al elevado grado de carbonatación que presentan muchas de las variedades explotadas se engloban en las fichas técnicas de los mármoles, lo que puede llevar a un mal uso del material (Pereira 2012; Pereira y Peinado 2012; Pereira *et al.* 2013b). De hecho, aparecen en la mayor parte de los catálogos comerciales en la sección de mármoles. Actualmente tan sólo la Norma americana ASTM C1526-20: *Standard Specification for Serpentine Dimension Stone* (ASTM 2002) regula algunos aspectos acerca de las propiedades que debe cumplir este material para poder ser usado en construcción.

En la presente Tesis Doctoral se van a estudiar las serpentinitas que se han explotado con fines ornamentales en el sur de España. Pertenecen geológicamente al denominado Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas), donde destacan dos relieves como Sierra Nevada y la Sierra de los Filabres. Dentro de estas sierras, afloran las serpentinitas objeto de estudio:

- **Serpentinitas de Sierra Nevada**, empleadas por toda España en la construcción de algunos de los edificios históricos más emblemáticos. Algunos de los ejemplos más destacados se observan en ciudades como Madrid (e.g. Palacio Real, Monasterio de El Escorial, Convento de las Salesas Reales, etc.), y especialmente de la ciudad de Granada (Alhambra, Palacio de Carlos V, catedral, Real Chancillería, Iglesia de San Juan de Dios, Monasterio de la Cartuja o de San Jerónimo). Las canteras estuvieron en activo hasta los años 60 del s. XX. Se conocían comercialmente como *Verde Granada*. Asimismo se estudiará el caso concreto de las alteraciones de las serpentinitas del edificio de la Real Chancillería en Granada.
- **Serpentinitas de la Sierra de los Filabres**, utilizadas en la actualidad en gran cantidad de edificios de reciente construcción, alguno de ellos tan importante como la Catedral de Nuestra Señora de la Almudena, en Madrid. Las dos variedades más conocidas que se explotan en la zona se denominan en la industria de la piedra *Verde Macael* y *Verde Almería*.

1.2 OBJETIVOS

Los principales objetivos que se pretenden alcanzar en la presente Tesis Doctoral son:

1. **Caracterización completa de las serpentinitas de Sierra Nevada y Sierra de los Filabres.** En este trabajo se pretende ofrecer una caracterización mineralógica, textural, geoquímica y físico-mecánica de las variedades de serpentinitas en la zona de estudio (Sierra Nevada y Sierra de los Filabres), tanto del material de las canteras históricas como de las actuales. Esto incrementará el conocimiento sobre estos materiales y permitirá predecir el comportamiento una vez emplazado en obra. Asimismo, la caracterización de estas propiedades permitirá disponer de una valiosa información de cara a la aplicación de medidas tendentes a frenar la degradación que sufren estos materiales, especialmente de utilidad para la adecuada restauración en patrimonio histórico, pero también en edificios actuales.
2. **Inventario de las principales construcciones que forman parte del patrimonio histórico en Granada y Madrid en las que se utilizaron las serpentinitas de Sierra Nevada y de Sierra de los Filabres.** Las serpentinitas que se estudiarán en esta Tesis Doctoral fueron utilizadas como parte del material de construcción en monumentos en España, especialmente en las ciudades de Granada y Madrid.
3. **Estudio del deterioro y de las causas y mecanismos que lo provocan** en las edificaciones o elementos ornamentales de edificios históricos contruidos con los materiales de este estudio. A partir del análisis mediante distintas técnicas analíticas de los diferentes elementos arquitectónicos de los monumentos más relevantes en los que se ha empleado la serpentinita de este trabajo, se estudiará el estado de conservación y las alteraciones macroscópicas que presentan. Mediante diferentes ensayos se van a estudiar algunos de los procesos que causan y favorecen el deterioro observado en estos materiales. Se estudia en detalle el caso del edificio de la Real Chancillería de Granada.
4. **Estudio del grado de carbonatación que afecta a las serpentinitas del estudio y su relación con las principales propiedades físicas y mecánicas.** En el área de Macael, en afloramientos relativamente cercanos geográficamente y pertenecientes a la misma unidad geológica, las serpentinitas presentan procesos de carbonatación muy diferentes. Mediante distintas técnicas analíticas se estudiará el grado de carbonatación, las características de la misma y cómo influye en su comportamiento como roca ornamental
5. **Estudio comparativo de las serpentinitas con las distintas Normas que regulan su uso (UNE-EN y ASTM).** Se determinarán, en base a los ensayos efectuados, los mejores usos

de esta piedra en base a las normativas ASTM y UNE-EN. Se establecerá también, de acuerdo con las recomendaciones de la Comisión Europea, el contenido en sustancias peligrosas, centrándonos en las sustancias radioactivas con el fin de comprobar el posible riesgo por radiación derivado de la exposición continua a estos materiales. Con este objetivo se pretende facilitar la tarea de los profesionales de la arquitectura y la restauración para que sepan qué material es apropiado para usos concretos.

6. **Comparación con otras serpentinitas utilizadas en construcción.** El uso de otras serpentinitas en construcción tradicional y contemporánea, como la variedad *Verde Pirineos* u otras procedentes de Italia, Egipto, Grecia o Turquía permitirá ver las diferencias en las principales propiedades que determinan su uso en construcción de las distintas variedades encontradas.
7. **Proponer las serpentinitas de Sierra Nevada y de la Sierra de los Filabres como *Global Heritage Stone Resource*** para su conservación, reconocimiento y mejor uso por parte de los profesionales del sector de la piedra natural, así como la conservación de las canteras históricas de los recursos que ya no son explotados en la actualidad.

1.3 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Para lograr los objetivos planteados, esta memoria se ha estructurado en diez capítulos siguiendo el siguiente esquema:

- En el **capítulo 1** se introduce la temática de estudio y la problemática que puede plantearse cuando se decide emplear una serpentinita como roca ornamental; se plantean los objetivos de esta Tesis Doctoral; se analizan los antecedentes al estudio de las serpentinitas y sus aplicaciones en diferentes campos de la ciencia; se hace un estudio detallado del estado del arte actual de las serpentinitas como roca ornamental y se describen sus usos históricos y actuales. Asimismo se hace un encuadre geográfico de la zona estudiada.
- En el **capítulo 2** se tratan las características geológicas del Complejo Nevado-Filábride (Zonas Internas de las Cordilleras Béticas), dominio al que pertenecen las serpentinitas estudiadas. También se hace una descripción geológica detallada de las canteras estudiadas en la presente tesis. Se describen las canteras históricas de Sierra Nevada de donde se extrajo el material para la realización de las diferentes piezas localizadas en monumentos así como las canteras de la zona de Macael, Albanchez y Lubrín (Almería), donde se extraen las variedades que se comercializan actualmente, como la variedad *Verde Macael* o *Verde Almería*.
- En el **capítulo 3** se describe de forma detallada la metodología de trabajo empleada para los diferentes ensayos realizados.
- En el **capítulo 4** se hace una descripción detallada de los principales monumentos de las ciudades de Madrid y Granada en los que se ha empleado la serpentinita objeto de estudio. Se muestra el uso que ha tenido y su función y se describe el estado de conservación en el que se encuentran las diferentes piezas observadas.
- En el **capítulo 5** se muestran las características mineralógicas y geoquímicas de todas las variedades de serpentinitas que se analizan en el presente trabajo. Se muestran sus principales propiedades físicas y mecánicas, cuyos valores se han obtenido a raíz de los ensayos normalizados que se han realizado. En base a los resultados obtenidos se establecen las similitudes y diferencias de estas rocas con otras serpentinitas procedentes de otras regiones y se valora como afecta el fenómeno de la carbonatación que sufren algunas muestras, como la variedad *Verde Macael*, a su comportamiento como roca ornamental, así como el grado de saturación.

- En el **capítulo 6**, mediante ensayos de envejecimiento acelerado, se determinan algunas de las causas y mecanismos de alteración que sufren estas rocas. Se estudia en detalle las piezas de uno de los monumentos en los que la serpentinita de Granada está más alterada, que es la Real Chancillería de Granada. Se determinan las características de la alteración y se establecen sus posibles causas.
- En el **capítulo 7** se comparan los valores obtenidos en los ensayos con las normativa UNE-EN y ASTM que regulan el uso de la piedra natural para determinar los posibles usos más apropiados de las distintas variedades estudiadas. Asimismo se determina el posible riesgo de irradiación derivado del uso de las serpentinitas como roca ornamental.
- En el **capítulo 8** se indican las características principales de las serpentinitas para su posible nominación como *Global Heritage Stone Resource (GHSR)*, una denominación de carácter global creada recientemente por parte del grupo denominado "*Heritage Stone Task Group*" (HSTG), grupo dependiente de la "*International Union of Geological Sciences*" (IUGS). Pretende establecer una nueva denominación geológica internacional formal para algunos tipos de piedras naturales y rocas ornamentales que han sido muy utilizadas históricamente y/o que tienen un amplio reconocimiento cultural y arquitectónico.
- En el **capítulo 9** se exponen las principales conclusiones de este trabajo obtenidas a partir de las conclusiones parciales a las que se ha llegado en los diferentes capítulos.
- En el **capítulo 10** se indican las referencias bibliográficas.

Los trabajos que se exponen en la presente Tesis Doctoral se han desarrollado en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca, en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Coimbra (Portugal) y en el Laboratorio del Instituto Geológico y Minero de España, en Tres Cantos (Madrid). Se contó además con la colaboración del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

1.4 ANTECEDENTES AL ESTUDIO DE LAS SERPENTINITAS Y SUS APLICACIONES

Las serpentinitas son rocas formadas principalmente por minerales del grupo de la serpentina (silicatos de magnesio hidratados). Son filosilicatos trioctaédricos, de composición principalmente magnésica, con una estructura laminar de tipo 1:1, formados por una capa tetraédrica [Si_2O_5] y una octaédrica [$\text{Mg}(\text{OH})$], y cuya fórmula ideal es $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Dado que las dimensiones de la capa octaédrica y tetraédrica en el eje b son diferentes, se produce un desajuste geométrico entre las dos capas, y la forma de compensar este desajuste es lo que da lugar a los distintos polimorfos de la serpentina, como la antigorita, la lizardita o el crisotilo (Wicks y Whittaker 1975; O'Hanley 1996). La antigorita para formar su estructura, necesita una pequeña variación composicional respecto a la fórmula ideal, lo que hizo que Wicks y Whittaker (1975) no la consideraran como un polimorfo de serpentina, como se había considerado tradicionalmente. Además de estos minerales citados, las serpentinitas contienen también como accesorios otros minerales como talco, clorita o magnetita. Otros minerales del grupo de la serpentina menos frecuentes, en los que varían tanto la estructura como la composición, son la berthierita, amesita, nepouita, odinita, cronsteddita, pecoraíta, greenalita, caryopilita o la carlosturanita (Jolyon y Chau 2012).

En la figura 2 se muestran de manera esquemática las estructuras de los tres minerales más frecuentes que se encuentran en las serpentinitas.

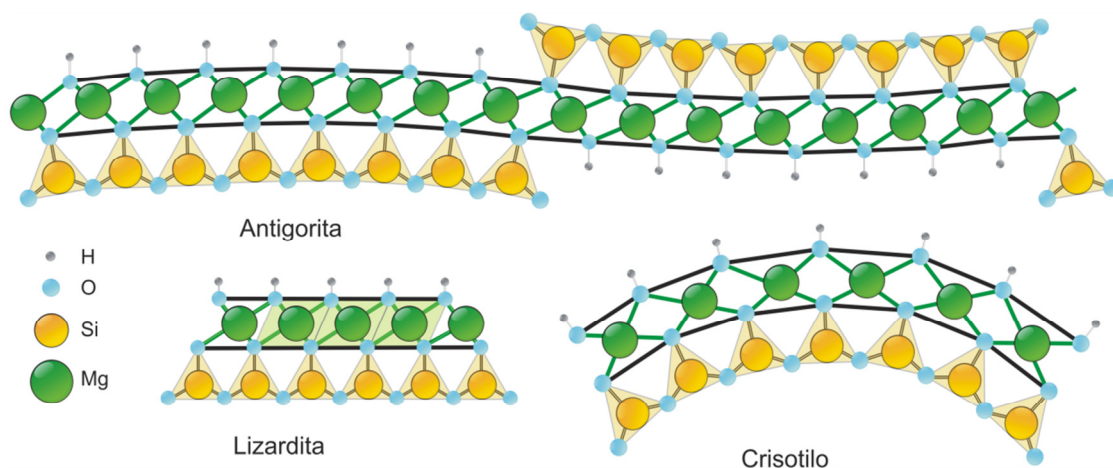


Figura 2. Estructura de la antigorita (modificado de Uehara 1998), de la lizardita (modificado de Mellini 1982) y del crisotilo (modificado de Wicks 1979).

Proceden de la alteración de rocas ultramáficas (Moody 1976; O'Hanley 1996), que están principalmente compuestas por olivino con ortopiroxeno y/o clinopiroxeno, pudiendo contener además otras fases en menor cantidad como granate, plagioclasa, anfíbol o flogopita. Además se

encuentran en cantidades traza sulfuros de hierro, níquel o cobre. El proceso de alteración se inicia por el olivino, seguido de los piroxenos, por lo que una roca ultramáfica se serpentinitizará más cuanto mayor sea el contenido en olivino (Moody 1976; Wicks y Whittaker 1977). Estos minerales, por hidratación, se transforman en los diferentes minerales del grupo de la serpentina. La serpentinitización puede tener lugar en momentos diferentes a lo largo de la evolución de un complejo ultramáfico. Pueden formarse en relación a la entrada de agua del mar a favor de fracturas y fallas transformantes en las crestas de dorsales mediooceánicas, siendo denominadas serpentinitas de fondo oceánico (Bonatti 1968; Aumento y Loubat 1971; Christensen 1972; Prichard 1979). El proceso de serpentinitización también puede desarrollarse por los procesos tectónicos que implica el emplazamiento cortical de complejos ofiolíticos o bien estar asociado a procesos de deformación dúctil relacionados con zonas de cizalla y fracturación frágil una vez emplazados (Wicks 1984). También la serpentinitización puede tener lugar por difusión de fluidos a partir de la intrusión de diques leucograníticos, muy ricos en volátiles, que cortan una roca ultramáfica, provocando la serpentinitización de la zona adyacente a la intrusión. Este proceso fue estudiado en detalle en las peridotitas de Ronda por Pereira *et al.* (2003).

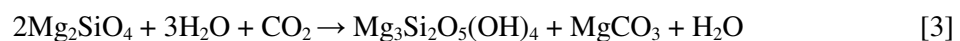
Algunas de las reacciones de las transformaciones que se dan son (Toft *et al.* 1990; Hansen *et al.* 2005; Frost *et al.* 2007):



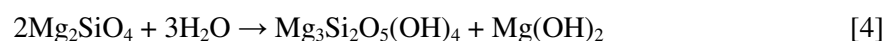
olivino \rightarrow serpentina + magnetita



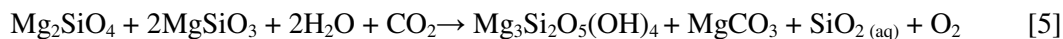
olivino + enstatita \rightarrow serpentina



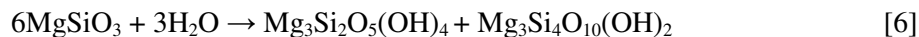
olivino \rightarrow serpentina + magnesita



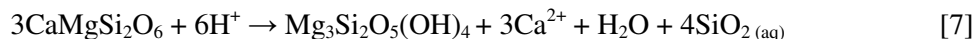
olivino \rightarrow serpentina + brucita



olivino + enstatita → serpentina + magnesita



enstatita → serpentina + talco



diópsido → serpentina



tremolita → serpentina + diópsido

La alteración del olivino se inicia mediante la nucleación y el crecimiento de la serpentina a lo largo de bordes de grano y fracturas, provocando la fragmentación de los cristales originales, dando lugar a una textura denominada mallada (Gervilla 2003). Según Whittaker y Wicks (1970), la asociación mineral más frecuente que caracteriza a las serpentinitas con textura mallada es la formada por lizardita-magnetita o lizardita-brucita-magnetita.

La magnetita se forma durante el proceso de serpentinización a partir del hierro contenido en el olivino, dado que este elemento no tiene afinidad por la estructura de la serpentina (O'Hanley 1996).

Los piroxenos se pseudomorfizan por serpentina al alterarse inicialmente por los bordes y fracturas y posteriormente por los planos de exfoliación. Estos pseudomorfos se denominan bastita, y suelen estar formados por lizardita o antigorita (Whittaker y Wicks 1970).

La espinela cromífera suele ser reemplazada por magnetita u otra espinela de composición intermedia, mientras que la plagioclasa, el granate o la flogopita se alteran a otros inosilicatos o filosilicatos tipo anfíbol, clorita y/o talco, con presencia de grupos OH (Wicks y Whittaker 1977).

Con respecto a los sulfuros de hierro, níquel y cobre, hay que indicar que dado que el proceso de serpentinización genera H_2 , se crea un ambiente muy reductor, por lo que los sulfuros originales que proceden de la roca peridotítica original, se transforman en fases cada vez más pobres en S, hasta formar aleaciones de Fe y Ni (Eckstrand 1975). Sin embargo, Frost (1985)

sostiene que este proceso depende de las condiciones de fugacidad de oxígeno, siendo las serpentinitas con sulfuros más pobres en S, las relacionadas con rocas ultramáficas parcialmente serpentinizadas, mientras que las serpentinitas que contienen fases carbonatadas presentan sulfuros ricos en S, tipo pirita o millerita (Gervilla 2003).

Son rocas que han sido muy estudiadas desde el punto de vista mineralógico y petrológico, especialmente a partir de los años 70 en que se generalizó la teoría de la tectónica de placas. Esto es debido a su importancia en los procesos de subducción, pudiendo encontrar cientos de publicaciones sobre el tema a nivel global. A partir del año 2000 y tras el descubrimiento de las posibilidades de captura de CO₂ que presentan estas rocas, se comienzan a realizar nuevos estudios centrados en este tema, ante la problemática medioambiental suscitada con las teorías del cambio climático. También, recientemente se han publicado algunos artículos que relacionan estas rocas con el origen de la vida, en chimeneas hidrotermales y “*black smokers*” en zonas de dorsal mediooceánicas. A continuación se describen de forma sucinta, los principales campos en los que se han realizado los estudios más importantes sobre estas rocas.

Los **procesos de serpentinitización en zonas de subducción** han sido ampliamente estudiados por gran cantidad de autores. Por un lado, los filosilicatos como la serpentinita o el talco pueden actuar como lubricante facilitando los movimientos entre placas, produciendo deslizamientos asísmicos y permitiendo un comportamiento más dúctil (Guillot y Hattori 2013). Por otro lado, durante la subducción del manto litosférico serpentinizado se produce un importante proceso de deshidratación, liberando H₂O que puede provocar la fusión parcial y afectar a las propiedades reológicas y sísmicas de las rocas del manto. La presencia de incluso pequeñas cantidades de serpentinita en la corteza oceánica es importante para el ciclo del agua en las zonas de subducción, ya que volúmenes iguales de serpentinita llevan más cantidad de agua en un orden de magnitud que otros componentes máficos hidratados de la corteza (13% H₂O frente a 1.2%). Además la serpentinita es estable a presiones mucho mayores que estos componentes máficos (7 GPa o más en comparación con ~3 GPa) (Pawley y Holloway 1993; Ulmer y Trommsdorf 1995).

Cuando una placa subducida desciende, se va calentando y comprimiendo cada vez más, lo que implica transformaciones en la mineralogía y en el contenido en volátiles, tanto de los sedimentos, como de la corteza y del manto litosférico (Stern 2002 y referencias incluidas). Una de las reacciones más importantes que se dan en este contexto es la descomposición de la serpentina (antigorita) a olivino, ortopiroxeno y agua, lo que se traduce en un incremento de la densidad muy grande, ya que se libera una gran cantidad de agua (13% en peso). Dependiendo de la temperatura, la antigorita es estable hasta presiones de 8 GPa, ~250 km de profundidad en una zona de subducción (Ulmer y Trommsdorf 1995), proporcionando una forma eficaz para

transportar agua a grandes profundidades. Uno de los mejores ejemplos a nivel mundial de este proceso en la naturaleza y que ha quedado preservado es el Cerro del Almirante (Complejo Nevado-Filábride de las Cordilleras Béticas), en la provincia de Almería, y que fue estudiado en detalle por Padrón-Navarta (2010) y Padrón-Navarta *et al.* (2011, 2012) u otros autores como Alt *et al.* (2012, 2013).

Otro campo en el que las serpentinitas están siendo muy estudiadas en la actualidad es el del **almacenamiento geológico de CO₂**, junto con otras rocas afines como las peridotitas. Esto es debido a las reacciones naturales de carbonatación que se dan en ellas (Lackner *et al.* 1995), bien durante la serpentinitización o bien por alteración hidrotermal (Power *et al.* 2013a). Los silicatos de magnesio son considerados mejor opción para el almacenamiento que los de calcio por varias razones: son minerales más reactivos que los de calcio, frecuentemente tienen un porcentaje en peso de óxido puro mayor. Los silicatos de magnesio pueden tener un 35-40% en peso de MgO mientras que los silicatos de calcio, normalmente, solo tienen un 12-15% de CaO y además los depósitos de silicatos de magnesio son más grandes y más numerosos (I.G.M.E. 2011). La serpentina ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) y el olivino (Mg_2SiO_4), son los dos principales minerales de magnesio utilizados para la reacción de carbonatación con el CO₂, dando lugar a la magnesita (MgCO₃) mediante una reacción exotérmica a baja temperatura (Lackner *et al.* 1995). La carbonatación ocurre normalmente a baja temperatura (200-300°C) y baja presión (equivalente a 3-5 km de profundidad) (Power *et al.* 2013a). Estas reacciones de carbonatación ocurren espontáneamente en la naturaleza, pero son demasiado lentas (Lackner *et al.* 1995; Kelemen y Matter 2008). Los procesos de carbonatación (figura 3) pueden darse, bien durante el propio proceso de serpentinitización, por hidrotermalismo o por procesos de meteorización, tanto de forma abiótica como por la acción de microorganismos que facilitan la disolución de los minerales de la serpentina y la precipitación de carbonatos (Power *et al.* 2013a).

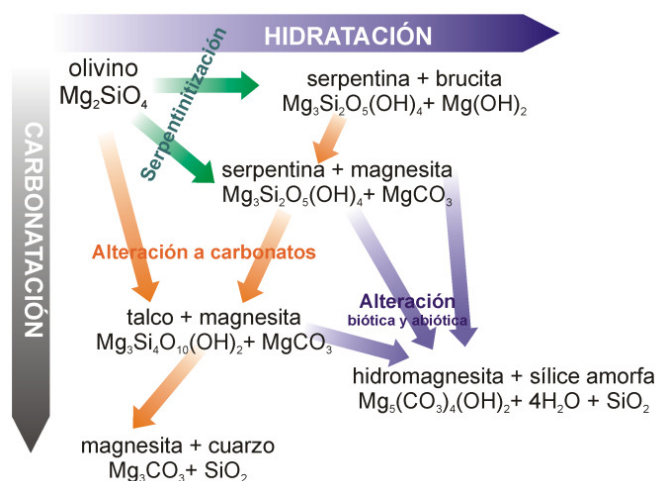
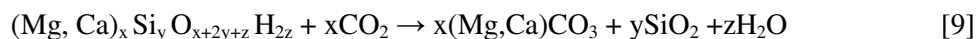
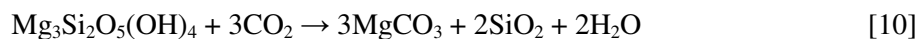


Figura 3. Procesos de carbonatación mineral en rocas ultrabásicas (modificado de Power *et al.* 2013).

La reacción general de este proceso es (Goldberg *et al.* 2000):



En el caso de la serpentina, la reacción sería [10]:



Mientras que en el caso del olivino (forsterita), la reacción sería la siguiente [11]:



Existen grandes depósitos de silicatos de magnesio y calcio repartidos por todo el mundo que son más que suficientes para llevar a cabo el secuestro de todo el CO₂ de origen antropogénico. La abundancia de este tipo de depósitos es tal que un sólo depósito en Omán contiene unos 30.000 km³ de silicatos de magnesio, capaces de capturar todo el CO₂ atmosférico mundial (Kelemen y Matter 2008). Además de éste, son muy importantes los de Noruega, Japón, España, Estados Unidos e Italia (I.G.M.E. 2011). En la actualidad se están realizando estudios muy diversos que pretenden encontrar una forma rentable de acelerar las reacciones que son lentas en la naturaleza, aunque se encuentran todavía en fase preliminar. A la aceleración del proceso de carbonatación para el almacenamiento de CO₂ se le conoce comúnmente como “carbonatación mineral” (Teir 2008). Algunos de los trabajos más importantes en este campo son los de Lackner *et al.* (1995); Goldberg *et al.* (2000); Lackner (2003); Matter y Kelemen (2009); Hansen *et al.* (2005); O’Connor *et al.* (2005); Gerdemann *et al.* (2007); Kelemen y Matter (2008); Kelemen *et al.* (2011); Klein y Garrido (2011); Dabirian *et al.* 2012; Kelemen y Hirth (2012); Nduagu *et al.* (2012a,b); Power *et al.* (2013a, b), Pasquier *et al.* 2014, Harrison *et al.* 2015 o Falk y Kelemen (2015).

Otro de los focos de estudio de las serpentinitas, especialmente a partir de los años 80, es su relación con los **procesos de formación de vida** en chimeneas hidrotermales y “*black smokers*”. Uno de los mejores y más espectaculares ejemplos de estos procesos es el que se desarrolla en el sistema hidrotermal submarino denominado “*Lost City*” (Kelley *et al.* 2005). Se trata de un sistema hidrotermal submarino localizado a unos 15 km del eje de la dorsal medioatlántica, a una profundidad de entre 700 y 900 metros. En este complejo, las reacciones entre el agua de mar y las peridotitas del manto superior producen fluidos ricos en metano e hidrógeno a temperaturas entre 40 y 90°C a pH 9 a 11 y chimeneas carbonatadas de entre 30 y 60 metros de altura, donde prosperan bacterias arqueociáticas relacionadas con el ciclo del

Metano (Kelley *et al.* 2007). Investigaciones experimentales, trabajos de campo en las peridotitas y serpentinitas de los Alpes, resultados de perforaciones en dorsales mediooceánicas, el estudio de sistemas hidrotermales submarinos activos así como cálculos teóricos demuestran que los procesos de serpentinitización producen fluidos ricos en H₂, soluciones alcalinas y aleaciones de hierro y níquel (Früh-Green *et al.* 2004; Sleep *et al.* 2004; Sleep *et al.* 2011). El agua, en contacto con los minerales de la peridotita, principalmente olivino y piroxenos, se reduce para formar hidrógeno molecular, oxidando el hierro. El hidrógeno liberado durante la serpentinitización es de vital importancia para que surja la vida, ya que actúa como fuente de energía para el metabolismo (Corliss *et al.* 1981; Kelley *et al.* 2005; Russell 2007; Russell *et al.* 2010). A altas temperaturas, puede también combinarse con CO₂ para la formación abiótica de compuestos orgánicos como los hidrocarburos y los ácidos grasos (Holm y Charlou 2001; Russell 2007; Russell *et al.* 2010). Sin embargo, el grado de eficiencia de estos procesos depende de la formación de magnetita y aleaciones Fe-Ni, que actúan como catalizadores para aumentar la producción de hidrógeno, el metano y los hidrocarburos (Müntener 2010). También, la abundancia de rocas ultramáficas y serpentinitas en los cinturones de rocas verdes (*greenstone belts*), como el caso del cinturón de Isua que contiene las rocas supracorticales más antiguas del planeta (3.81-3.70 G.a.) (Guillot y Hattori 2013) hace pensar que estas rocas pudieron crear un ambiente favorable para la producción abiótica y la estabilización de aminoácidos, precursores de la eclosión de la vida en La Tierra (Schulte *et al.* 2006; Müntener 2010).

Otro campo de utilidad de las serpentinitas es la **producción de asbesto** a partir de las mineralizaciones de crisotilo. El “asbesto” es un término comercial que se da a un grupo de minerales cuyos cristales presentan forma fibrosa. Los seis minerales comúnmente referidos como asbesto pertenecen a dos grupos distintivos de minerales, el de la serpentina (crisotilo o asbesto blanco) y al de los anfíboles (amosita o asbesto café; crocidolita o asbesto azul; antofilita; tremolita; y actinolita) (Bernstein 2009). El crisotilo es un mineral consistente en silicatos fibrosos que no se queman o se corroen. Se encuentran en lugares alrededor del mundo como son Europa, Australia, Brasil, Canadá, China, Kazajstán, Rusia, África del Sur, Los Estados Unidos de América, etc. Es resistente a la mayoría de sustancias químicas, es soluble al ácido, es flexible y posee una alta resistencia a la tensión. Esta combinación especial de sus extraordinarias propiedades hace al crisotilo un material extremadamente útil por lo que se ha comercializado durante muchas décadas. El crisotilo se ha utilizado como un componente principal en la fabricación de los productos con cemento, ligeros y reforzados, en materiales de fricción y selladores de alta temperatura, así como los que se usan en juntas, etc. No obstante, debido a los problemas de salud derivados de la inhalación de sus fibras, su uso, comercialización y distribución está prohibida o limitada en muchos lugares, como en el caso de

la Unión Europea. La Directiva 1999/77/ C.E. de 26 de julio de 1999 prohíbe la introducción en el mercado o la utilización de fibras de crisotilo y de productos a los que se han añadido estas fibras intencionalmente. Tan sólo hay una excepción con la comercialización y uso de crisotilo para diafragmas destinados a las instalaciones de electrólisis existentes hasta que lleguen al final de su vida útil, o en su defecto, hasta que se disponga de productos sustitutivos adecuados.

También las serpentinitas pueden constituir importantes yacimientos de metales como el níquel o el cobalto, bien como depósitos lateríticos o bien como sulfuros. Los **depósitos lateríticos de níquel-cobalto** son depósitos supergénicos formados por meteorización química y mecánica de rocas ultrabásicas. La formación y distribución de este tipo de depósitos está controlada por múltiples factores como son la litología, la tectónica, el clima o la geomorfología. Se dan normalmente en los complejos ofiolíticos formados por harzburgitas y dunitas, en komatiitas o en complejos peridotíticos, todos ellos con abundante desarrollo de serpentinitización (Brand *et al.* 1998). La formación de concentraciones secundarias de Ni \pm Co requiere que la litología del protolito esté inicialmente más o menos enriquecida en estos elementos. Las rocas ultrabásicas pueden contener hasta un 0.3% de Ni (Lelong *et al.* 1976). Se dan normalmente en prismas de acreción, grandes cabalgamientos, ofiolitas obducidas y cratones (Brand *et al.* 1998; Berger *et al.* 2011). Estas lateritas ocurren, excepto algunas excepciones, a una latitud inferior a 20°, es decir, en climas tropicales o subtropicales. La meteorización extrema que se da de forma característica en estos climas removiliza todos los elementos del protolito excepto los menos solubles. Este material residual puede contener al menos el 5% de Ni o el 0.06% de Co (Freysinnet *et al.* 2005). Otro factor que favorece esta meteorización es la presencia de fracturas y fallas. Hay tres tipos de depósitos basados en el mineral predominante que alberga el Ni: tipo óxidos, donde el Ni está asociado principalmente a goethita; tipo silicatos de magnesio hidratados, donde las menas minerales son silicatos de Mg-Ni como la garnierita y tipo arcilla, en los que el Ni se acumula en minerales de la arcilla como las nontronitas y esmectitas (Butt y Cluzel 2013). Algunos de los depósitos más importantes del mundo son “The Nickel Mountain deposit”, en Oregon (USA), “The Goro-Goro deposit” en Nueva Caledonia (USA), “Murrin Murrin”, “Bulong deposit” o “Cawse deposit” en Australia occidental o los depósitos de Cuba, Grecia o los montes Urales en Rusia (Marsh y Anderson, 2011). Además de estos depósitos lateríticos, el níquel puede aparecer como **sulfuros** (pentlandita y millerita, principalmente) dentro de rocas ultrabásicas y serpentinitas. Pueden ser depósitos masivos, con 90% de sulfuros, de los cuales más del 10% corresponden al Ni, pueden estar en la matriz (20-50% de sulfuros) o bien diseminados (0.5% Ni) (Uddin *et al.* 2012). Entre los mayores productores a nivel mundial, Rusia (19 %) se mantiene como líder, seguido por Indonesia (14 %), Australia (12 %), Filipinas (9%) y Canadá (9%) (I.G.M.E. 2010).

1.5 LAS SERPENTINITAS COMO ROCA ORNAMENTAL

Otro campo de estudio de las serpentinitas, sin duda el menos desarrollado hasta la fecha, es su utilidad como **roca ornamental**.

En la Península Ibérica existen macizos de rocas ultramáficas ubicados en el sur (Sierra de Ronda, Sierra Nevada, Sierra de los Filabres) y noroeste (Complejo de Cabo Ortegal y Complejo de Moráis-Bragança) (figura 4) que están más o menos afectados por procesos de serpentización. Algunas de estas serpentinitas han sido tradicionalmente empleadas como piedra ornamental, tanto para edificios históricos en Granada o Madrid, como para nueva construcción. Las de Cabo Ortegal se han comercializado bajo el nombre de *Verde Pirineos*, las del Complejo de Moráis-Bragança como *Verde Donai*, mientras que las variedades más comercializadas del sur de España se conocen como *Verde Macael* y *Verde Almería*.

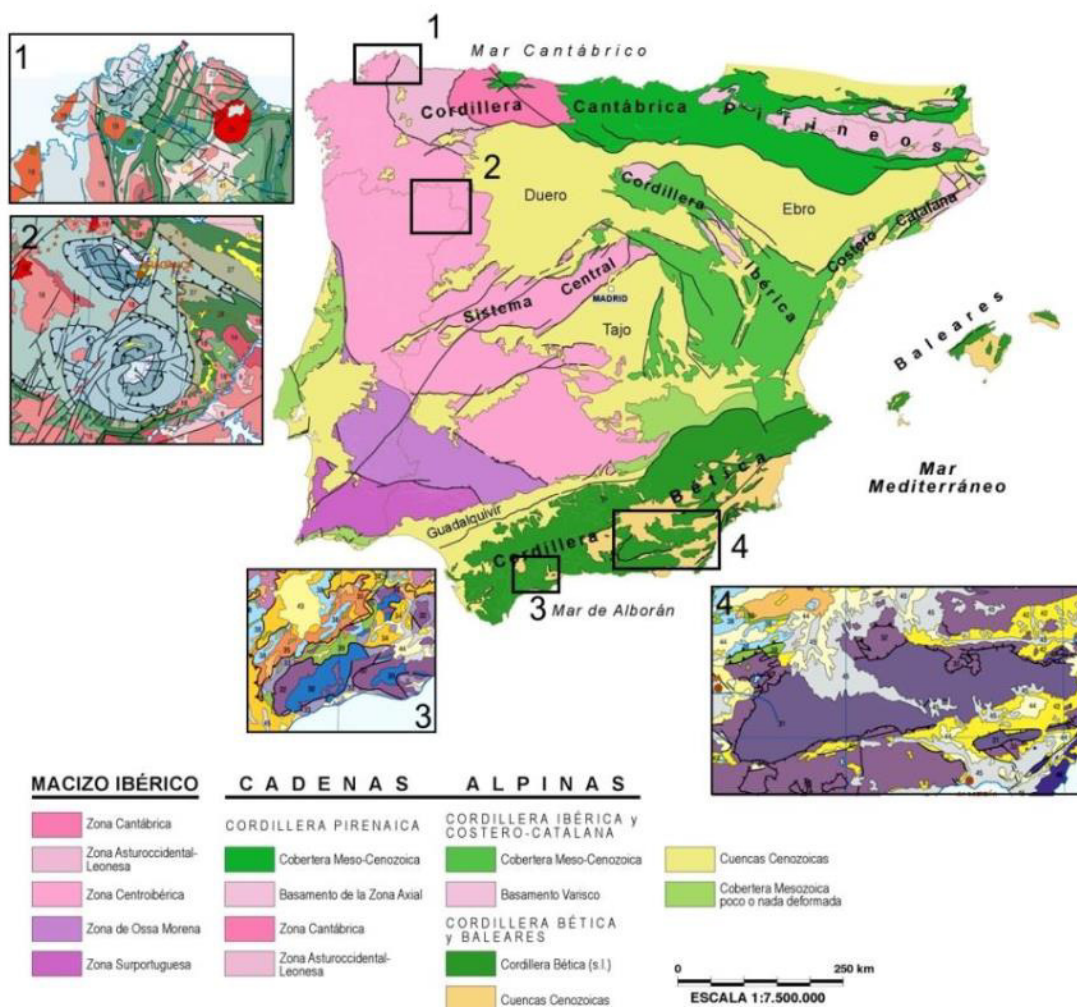


Figura 4. Localización y esquema geológico de los principales complejos de rocas ultramáficas de la Península Ibérica (modificado de Vera 2004): 1: Complejo de Cabo Ortegal; 2: Complejo de Moráis-Bragança; 3: macizo peridotítico de Ronda; 4: Complejo Nevado-Filábride.

1.5.1 ESTADO DEL ARTE

A pesar de que hay gran cantidad de estudios y publicaciones sobre la mineralogía y los procesos de serpentinitización tanto en contextos geológicos globales como por los estudios recientes para almacenamiento de CO₂ o los “*black smokers*”, apenas hay estudios sistemáticos de las serpentinitas como roca ornamental y sus procesos de alteración en ambientes supergénicos urbanos.

Los primeros estudios se realizan entre los años 80 y 90 del siglo XX: Guardia-Olmedo *et al.* (1986), Blanco-Varela *et al.* (1991), de Vecchi *et al.* (1991), Fratini *et al.* (1991) o Bralia *et al.* (1995). Pero no es hasta el 2001 cuando comienzan a publicarse un mayor número de trabajos sobre este tema, como los de Dorchester (2001); Cimmino *et al.* (2003); Malesani *et al.* (2003); Bastogi y Fratini (2004); Marino *et al.* (2004); Meierding (2005); Pereira *et al.* (2004, 2005, 2007, 2008, 2010, 2013b); Pereira (2012); Pereira y Peinado (2012); Harrell *et al.* (2009); Ismael y Hassan (2008); Melfos (2008); Diamantis *et al.* (2009); Ozsoy *et al.* (2010) o Navarro *et al.* (2013b,c,d, 2014a, 2015b).

En la mayor parte de estos trabajos (Dorchester 2001; Cimmino *et al.* 2003; Marino *et al.* 2004; Harrell *et al.* 2009; Navarro *et al.* 2015b) tan sólo se realiza una descripción de las rocas con las que se realizaron los distintos elementos de construcción, su ubicación y función en los distintos edificios, así como la zona o canteras de procedencia, sin que se indique el estado de conservación o las patologías que presentan. Únicamente se habla de patologías y deterioro en los trabajos de Blanco-Varela *et al.* (1991); de Vecchi *et al.* (1991); Fratini *et al.* (1991); Bralia *et al.* (1995); Bastogi y Fratini (2004); Meirding (2005) y Pereira *et al.* (2005, 2007, 2010). En otros trabajos, como Pereira (2012) y Pereira y Peinado (2012) se habla de forma genérica de las serpentinitas y de la importancia de una apropiada caracterización previa al uso en arquitectura y restauración. Por otra parte, en los trabajos de Ismael y Hassan (2008), Melfos (2008) o Navarro *et al.* (2013b,d) se analizan las características de las rocas de las canteras originales que sirvieron de fuente para su uso como roca ornamental en algunos lugares como Egipto, Grecia, Italia o España. En los trabajos de Diamantis *et al.* (2009) se analizan las características geomecánicas y las relaciones entre los distintos parámetros calculados de serpentinitas de Grecia, mientras que en Ozsoy *et al.* (2010) se analizan distintos parámetros geomecánicos de ofiolitas de Turquía, entre las que los autores incluyen un grupo de serpentinitas. Los trabajos más importantes se describen a continuación.

El primer trabajo en el que se estudian las serpentinitas procedentes de Sierra Nevada como roca ornamental es en el libro de Guardia-Olmedo *et al.* (1986). Los autores hacen una descripción del estado de conservación en el que se encuentran las fachadas de algunos monumentos

granadinos como la Catedral, la Real Chancillería o el Palacio de Carlos V. Caracterizan desde el punto de vista físico, químico y mecánico y realizan algunos ensayos de alteración de las rocas empleadas, entre las que se encuentra la serpentinita de Sierra Nevada, que procede de la cantera del “Barranco de San Juan”. En la descripción de las alteraciones, tan sólo hacen referencia a las serpentinitas cuando describen la fachada de la Real Chancillería. Indican que, en general, se encuentra en buen estado, aunque hacen mención a que en la zona basal, tanto el mármol blanco de Macael como la serpentinita presentan un grado de alteración apreciable. Indican que la serpentinita se degrada en forma de hojas o gajos. En cuanto a las propiedades, algunas de las propiedades que determinan presentan los siguientes valores: densidad real: 2.6-2.9 g/cm³; densidad aparente: 2.69 g/cm³; porosidad: 7.24%; resistencia a la compresión: 400-700 kg/cm² en seco y 151 kg/cm² en húmedo (0.6% de humedad) y velocidad ultrasónica (Vp): 4150 m/s. En cuanto a los ensayos de alteración los autores obtienen los siguientes valores: humedad-sequedad: 0.40% de pérdida de peso; hielo-deshielo: 1.02% de pérdida de peso y cristalización de sales: afectada. Los autores, no obstante, ponen una nota al pie de página indicando que los resultados de la serpentinita no son muy fiables ya que está muy diaclasada.

Blanco-Varela *et al.* (1991) analizaron las principales causas que producen laminaciones y desconchamientos debido al ataque por sulfatos en losas de serpentinita y mármol en el altar mayor del Monasterio de las Descalzas Reales, en Madrid. Fue remodelado en 1990 y emplearon, junto con ladrillos y mármoles, dos tipos de serpentinita, la original y una de la que no citan la procedencia. La serpentinita original, que procede de Sierra Nevada (Cook 1834), presentaba un color verde oscuro y estaba compuesta por antigorita y magnetita principalmente, mientras que la no identificada, que presentaba un mayor veteado calcítico, estaba compuesta por antigorita, calcita y magnetita. Al año de la remodelación se comenzaron a observar importantes deterioros en la superficie, afectando especialmente a las losas viejas, aunque también a las nuevas y al mármol. Se identificaron principalmente sales solubles de calcio (yeso – CaSO₄) y de níquel (retgersita – NiSO₄·6H₂O y K₂Ni(SO₄)₂·6H₂O), siendo más abundantes cerca de la superficie, observándose yeso también en los mármoles. Los autores concluyeron que la fuente de sulfatos en el monumento es el yeso empleado como mortero entre las losas y los ladrillos. Llevaron a cabo experimentos de laboratorio mediante la inmersión de prismas de serpentinita en una solución saturada de sulfato cálcico, por un lado, y en agua destilada por otro lado. En la serpentinita original, en ambos casos aparecieron sulfatos de níquel, potasio y magnesio, sin que apareciera yeso, mientras que en la serpentinita no identificada tan sólo aparecieron eflorescencias en las muestras introducidas en la solución saturada de CaSO₄, compuestas por sulfatos de calcio y de magnesio. Los autores dedujeron que se producía un intercambio iónico Ca-Mg en presencia de iones de SO₄²⁻ y Ca²⁺, permitiendo la cristalización

de sulfato magnésico en las serpentinitas, ya que las estas rocas presentan una mayor solubilidad en agua con presencia de estos iones.

De Vecchi *et al.* (1991) estudian las serpentinitas de la Catedral de Santa María del Fiore y su entorno (Florencia, Italia) y el deterioro que presentan, los materiales de la cantera original (cantera Monte Ferrato) y de otras canteras que explotan el mismo material. La variedad usada es la denominada *Verde di Prato*. Los signos de deterioro que presentan los elementos realizados con este material son principalmente fenómenos de delaminación y aplastamiento en los marcos y bordes, opacificación de las superficies y formación de una fina costra continua, muy extendida en las superficies planas, que provoca trituración, formación de copos y fragmentos poliédricos en el sustrato bajo la costra formada, lo que conlleva una desintegración gradual de la piedra. Desde el punto de vista químico, todas las muestras presentan características idénticas excepto por la presencia de yeso en las muestras de los monumentos, cuya génesis, según los autores, está relacionada con la sulfatación de los carbonatos en los revestimientos de mármol suprayacentes. Estos cristales de yeso se encuentran presentes especialmente en la costra que cubre el material así como en las propias fracturas y discontinuidades naturales de la roca. En cuanto a las características físicas, observan cómo las muestras de la cantera Monte Ferrato, presentan unos valores de coeficiente de absorción muy elevados, por encima de 100%, mientras que en las muestras de otras canteras, estos valores están por debajo. Los autores concluyen que el yeso, que se encuentra normalmente en forma de cristales recién formados dentro de las fracturas de la serpentinita, es un producto de la solución de lixiviación de sulfato del mármol suprayacente, considerándose, en este caso, un acelerante del proceso de desintegración de la serpentinita. Por otro lado destacan que en las canteras de serpentinita de Monte Ferrato está presente una fase serpentinitica, ópticamente isotrópica, con un carácter tal vez coloidal (que denominan “protoserpentino”) y a la que sería atribuible los fenómenos de absorción de agua excepcionalmente elevados. Los autores finalizan indicando que si este diagnóstico se confirmara, los continuos ciclos de absorción/desorción provocarían expansión y contracción en la roca, siendo por tanto, la causa principal de su deterioro.

Fratini *et al.* (1991) estudian las alteraciones del mármol y de la serpentinita que forma el revestimiento de la fachada de la Colegiata de S. Andrea de Empoli (Italia). Las principales patologías que presenta son exfoliación y fractura además de costra superficial. Las muestras analizadas proceden tanto de testigos como de fragmentos, además de la pátina superficial y están formadas por lizardita, crisotilo y magnetita. Distingue dos tipos de serpentina, una de aspecto más fibroso, con textura en reloj de arena y otra de mayor tamaño de grano que denomina *Ranocchiaia* y que no presenta esta textura. En todas las muestras la fracturación es muy abundante. En cuanto a las características físicas, los autores destacan que en los testigos la

porosidad es relativamente baja (7.6%) y la absorción es muy alta, por encima del 100%, excepto en la variedad *Ranocchiaia*, que está en torno al 75%, mientras que en los fragmentos la porosidad es mayor (20-25%) y la absorción menor (35-46%). La causa de este fenómeno, aunque no se asegura en este trabajo, podría ser la presencia de estructuras internas específicas de los constituyentes minerales o a la presencia de sustancias higroscópicas (como el crisotilo). En cuanto a la pátina superficial, identifican la presencia de yeso y whewellitita (oxalato cálcico monohidrato), indicando que éste último puede proceder de algún tratamiento de conservación realizado antes del siglo XVIII, ya que está solo en las piezas colocadas antes de ese periodo.

Bralia *et al.* (1995) analizan los procesos anómalos de absorción de agua que se dan en las serpentinitas empleadas en la Catedral de Siena (Italia). Para ello seleccionan muestras de las serpentinitas del monumento, de las canteras originales en Murlo y de otra cantera reciente en la isla de Elba. Todas ellas están compuestas por lizardita y crisotilo con diferente grado de alteración. También toman muestras de otros afloramientos, en los que la fase principal es antigorita. Comprueban como los índices de saturación por encima del 100% se dan solamente en las serpentinitas de la catedral y en las de la cantera original, formadas por lizardita + crisotilo, y no en el resto. Además los valores de saturación son mayores en las muestras de la catedral, que presentan mayor grado de alteración, que en las de la cantera original. Por otro lado, relacionan la densidad con los índices de saturación de tal manera que las muestras con menor densidad son las que presentan mayor índice de saturación. En cuanto a la cinética de la absorción de agua, las muestras de antigorita o crisotilo absorben todo el agua de forma más o menos rápida, al igual que la pierden, mientras que las muestras compuestas por lizardita + crisotilo, tras tres meses aún continuaban absorbiendo agua. Para eliminar totalmente dicha agua, hubo que calentarlas a 110°C durante 24 horas. El análisis porosimétrico reveló que mientras que las muestras de antigorita presentaban una distribución unimodal, con un pico a 30-40 nm, las muestras más alteradas, presentaban una distribución bimodal, con picos a 500 nm, achacables a fracturación, y a 5 nm, achacables a la presencia de crisotilo. Mientras que la correlación entre la absorción y la porosidad era negativa con la muestras de antigorita, con las muestras de lizardita+crisotilo, no se observó ningún tipo de tendencia, por lo que debe haber algún otro mecanismo, además de los procesos de difusión, que explique la absorción anómala de agua. Tras los análisis químicos realizados no observaron la presencia de minerales expansivos ni sales solubles que pudieran explicar este comportamiento; sin embargo sí observaron que exclusivamente en las muestras más alteradas había un importante contenido en sílice amorfa, que era además proporcional al coeficiente de saturación. Esta sílice amorfa hace de barrera, creando un efecto de cuello de botella en el sistema poroso que hace que una gran parte de los poros sean inaccesibles al mercurio o al helio, pero sí al agua. Tras tratar las muestras con un solución básica (NaOH 1N) para solubilizar la sílice amorfa, observaron un

incremento de la porosidad y una reducción del índice de saturación hasta valores cercanos al 100% o incluso por debajo. Esta sílice amorfa se trataría de un residuo generado por procesos de disolución del crisotilo en medio ácido. Los autores concluyen que el proceso de absorción anómala de agua en las muestras de lizardita+crisotilo es debido a la alteración que sufre el material debido a agentes atmosféricos, desarrollándose en un corto espacio de tiempo, y que no depende de los constituyentes de la roca.

Bastogi y Fratini (2004) describen las principales rocas ornamentales empleadas en el área de Florencia, sus características petrológicas, cantera de procedencia, principales usos en obra y patologías que presentan. Describen entre ellas la serpentinita *Verde Alpi*, pero hace una recopilación de los datos aportados por de Vecchi *et al.* (1991); Fratini *et al.* (1991) y Bralía *et al.* (1995).

Meierding (2005) estudió el deterioro de numerosos edificios construidos con serpentinitas tanto en ambientes urbanos como rurales, en relación con procesos de deposición ácida. Comparó el estado de la roca en unos y otros en la zona de Filadelfia, una región con gran tradición de industrias del carbón, especialmente en los años 30 del siglo XX, considerándose una de las ciudades con mayor polución de Norte América ($500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 en los años 30). Las principales alteraciones que sufren estas rocas son la pérdida de fragmentos y la formación de costras amarillentas y rojizas por posibles alteraciones de olivinos ricos en hierro y cromita a limonita. En la zona subyacente a estas costras, cuando éstas se desprenden se produce exfoliación de la superficie, desintegración granular, descamación, formación de grietas, etc., lo que conlleva un rápido deterioro del bloque. Las causas de este deterioro las achacó principalmente al efecto del flujo del agua, ya que los principales deterioros se observan en las ventanas, chimeneas y sitios con menor protección frente a la lluvia y a la succión capilar, puesto que las zonas más cercanas al suelo son las más alteradas. Éste último proceso de alteración es mayor en la ciudad que en el campo, lo que puede ser debido a un efecto de retención de componentes (SO_2 o NO_x) procedentes de la fuerte contaminación ambiental que sufrió la zona, especialmente a principios del siglo XX, y que hayan quedado retenidos en la estructura porosa de la roca. Por otro lado, consideró que la orientación también influye, puesto que en las zonas sur y oeste es donde más alteración se observa debido, posiblemente, a efectos de cristalización de sales, al estar sometida a mayores cambios de temperatura estacionales en base a los vientos de la región. Otro factor de deterioro observado fue la presencia de carbonato. Los bloques que están en contacto con morteros de cal o cerca de estos presentan un mayor deterioro. Esto es debido, posiblemente, a que el carbonato disuelto penetra en la estructura porosa de la serpentinita, reprecipitando en su interior o reacciona con algunos minerales de la propia serpentinita más susceptibles de formar yeso, provocando la ruptura mecánica. Sin

embargo, a pesar de que en el centro de la ciudad la alteración en general es mayor, incluso comparándola con otras rocas en ambientes similares, el autor no encontró una clara relación entre los procesos de alteración de esta roca y el efecto de la deposición ácida, puesto que no halló evidencias de pérdida por disolución o formación de costras negras. Además el deterioro de las serpentinitas (<25% CaCO₃) es mucho mayor que el de los mármoles (~100% CaCO₃), con lo que debe haber otros factores más complejos que influyan en el deterioro de los edificios en la región.

Pereira *et al.* (2005) realizaron un estudio comparativo entre serpentinitas procedentes de Cabo Ortegal, en Galicia (variedad *Verde Pirineos*), formada por un elevado porcentaje de serpentina, con otras con un elevado grado de transformación a carbonatos, procedentes de Almería (*Verde Macael*) y de India (*Rajasthan Green*). Analizaron tanto la composición como el comportamiento mecánico, llegando a la conclusión de que, en base a la normativa americana ASTM (2002), que es la única que regula el uso de la serpentinita como roca ornamental, la variedad *Verde Pirineos*, usada en edificios históricos en el área de Moeche (A Coruña) no cumple con los requisitos mínimos para ser empleada en esta industria. Por otra parte observaron como las variedades más carbonatadas, en las que distingue varias generaciones de carbonatos, presentan mayores problemas de alteración debido especialmente a la presencia de una gran cantidad de venas y fracturas rellenas de calcita que en ocasiones pierden el material de relleno, dando lugar a un agrietamiento de la roca e incluso a la disgregación de parte de la pieza. Asimismo, resaltaron la importancia de los diferentes comportamientos que pueden tener las serpentinitas en base a sus características mineralógicas, ya que aunque en ocasiones puedan estar completamente transformadas a carbonato, la presencia de minerales previos que responden de manera muy diferente al pulido, sobre todo los minerales metálicos (como las espinelas) que son muy frecuentes en este tipo de rocas, puede hacer que las transformaciones continúen, incluso después de la puesta en obra.

Pereira *et al.* (2007) realizaron una completa caracterización mineralógica, geoquímica y de los parámetros mecánicos de las serpentinitas de Cabo Ortegal. La variedad analizada (*Verde Pirineos*) está compuesta principalmente por lizardita y algo de magnesita, con relictos de enstatita, tremolita y forsterita. La comparan además con los valores comerciales declarados de otras variedades como *Vermont Verde Antique*, *Verde Alpi* o *Verde Macael*, además de con los requisitos que establece la normativa americana ASTM para las serpentinitas. Concluyeron que presentan un pobre comportamiento en construcción, lo que hace que se fracturen con facilidad, debido a la falta, por ejemplo, de fases carbonatadas que cohesionen el material, a diferencia de las serpentinitas de Macael, que aunque son también susceptibles de alteración debido a la

presencia de venas rellenas de calcita, especialmente por ataque ácido, tiene mejor comportamiento mecánico.

Ismael y Hassan (2008) analizaron el comportamiento de diferentes tipos de serpentinita procedentes de canteras de Egipto, en base a su composición. Las serpentinitas de Barramiya están compuestas por antigorita, con pequeñas cantidades de crisotilo, asociado con talco-carbonatos. Los carbonatos son una mezcla de dolomita y magnesita con algo de calcita. Las considera talco-serpentininas. Las serpentinitas de Wadi-Attla están compuestas por antigorita, con algo de crisotilo, talco, actinolita, tremolita y clorita, sin apenas carbonatos, considerándolas como anfíbol-serpentininas. Las de Wadi Sadmire están formadas por antigorita, crisotilo y carbonatos, magnesita principalmente, siendo carbonato-serpentininas. En todos los casos, estos minerales asociados con la antigorita no exceden el 35%. Además determinan otros parámetros como la densidad de grietas, la composición química, las propiedades físicas (densidad, absorción, porosidad y abrasión), y la resistencia a la compresión, cumpliendo todas las muestras analizadas los parámetros establecidos por la normativa ASTM-C97. Concluyen que el principal factor que favorece la resistencia de una serpentinita como roca ornamental es la naturaleza de los minerales que acompañan a la serpentina, así como las características intrínsecas de estos minerales (tamaño de grano, forma, distribución y microfracturación). Así, rocas compuestas principalmente por antigorita, con pequeñas cantidades de crisotilo y carbonatos, como las de Wadi Sadmire parecen las ideales para ser usadas en la industria de la piedra ornamental, por su débil degradación mecánica y química, en detrimento de otras serpentinitas con mayor contenido en talco o carbonatos (dolomita y magnesita, principalmente), que presentan una mayor degradación.

Melfos (2008) estudia la variedad *Verde de Tesalia* a partir de material de las canteras originales. Se extrajo de dos zonas del monte Chasanbali en el área de Larissa, en Grecia, tanto a finales de la época romana, como durante el período bizantino. Se empleó con fines decorativos y estructurales en la Roma imperial, sobre todo en el periodo Bizantino, en sarcófagos, pilares, fustes de columnas, losas de revestimiento, púlpitos, pilas bautismales, etc. Hace un detallado estudio de todo el sistema de extracción y comercialización con gran cantidad de referencias históricas acerca del uso de este material y da ejemplos del uso a lo largo de toda el área ocupada por el Imperio Romano, primero y posteriormente por el Imperio Bizantino. Se trata de una oficalcita compuesta por un mosaico de fragmentos de serpentinita verde y mármol blanco, con clastos de tamaño entre 1 cm hasta 5 m, con una matriz cementada de grano fino. Los fragmentos de serpentinita encontrados están compuestos por antigorita. No superan, en general, los 30 cm y son de color verde claro. En lo que respecta a las propiedades físicas y mecánicas, tiene una resistencia a la compresión de 1265 kg/cm² (124.1 MPa) y una resistencia

a la tensión de 342 kg/cm^2 (33.5 MPa) con un peso específico de 2670 kg/m^3 , un coeficiente de absorción de agua de 0.48% y una resistencia a la abrasión de 3.21 mm. Mineralógicamente están compuestas principalmente por antigorita (aunque también hay algo de lizardita y crisotilo), magnetita y calcita, con magnetita cromífera, hematites y cromita como constituyentes menores. También se encuentran pequeñas cantidades de talco, epidota, tremolita y millerita. Presenta textura mallada de grano fino. No obstante, la calcita es el mineral principal, ya que está tanto en los clastos de mármol como en el cemento de la matriz, en la que también se observan intercrecimientos de antigorita, magnetita, talco, etc. En lo que respecta a la composición química, los análisis revelan un elevado contenido en CaO (26.39-31.00% en peso), mientras que el cromo varía entre 940 y 1430 ppm. El análisis isotópico, permite afirmar al autor que los carbonatos son marinos, pero con empobrecimiento en $\sigma^{18}\text{O}$ debido al metamorfismo, y los compara con otro mármol denominado *Mármol de Agia*, que se explota en la misma región, concluyendo que tienen orígenes diferentes. Asimismo las compara desde un punto de vista geoquímico con la oficalcita de Tinos. Aunque son similares en mineralogía y composición, la de Tinos presenta una densa red de venas de carbonato, siendo ésta la diferencia principal. El autor concluye destacando la importancia de la protección de las canteras históricas frente a explotaciones más recientes que han destruido parte de ellas.

Diamantis *et al.* (2009) estudian un conjunto de serpentinitas procedentes de Othrys y Kallidromo, en la zona central de Grecia. Analizan un total de 32 muestras con grados de serpentinitización que van desde el 70% al 97%. Desde el punto de vista mineralógico están compuestas principalmente por serpentina (68–94%) (sin que especifiquen que variedad exactamente), junto con los que aparecen otros minerales en distinta proporción como clorita, talco o actinolita (~4%) o restos del protolito original compuestos por olivino y piroxenos (hasta el 30%). Analizan parámetros como la densidad seca (valor medio de 2614 kg/m^3) y saturada (media de 2628 kg/m^3), la absorción de agua (0.41% de media) y la porosidad efectiva (1.46% de media) siguiendo la metodología de ensayo propuesta por la *International Society for Rock Mechanics* (ISRM 2007). Analizan también parámetros como la velocidad de propagación de ondas sónicas V_p y V_s (valores medios de 5344 m/s y 2783 m/s respectivamente) y otros parámetros mecánicos como la resistencia a la compresión uniaxial (valor medio de 60.30 MPa) y el índice de resistencia a la carga puntual (valor medio de 3.08 MPa), todo ello siguiendo las diferentes Normas ASTM que regulan estos parámetros. Los autores realizan distintas correlaciones estadísticas entre los parámetros calculados. Concluyen que el análisis estadístico de los resultados de las pruebas de laboratorio indica que hay muy buenas relaciones entre las propiedades físicas, dinámicas y mecánicas de serpentinitas ensayadas. Los valores de densidad seca y saturada se correlacionan con la porosidad efectiva mediante ecuaciones lineales y logarítmicas. Además, la densidad seca muestra una importante correlación lineal con la

velocidad del sonido y la resistencia a la compresión, mientras que existen correlaciones logarítmicas entre la porosidad efectiva y la resistencia a la compresión. La relación entre la velocidad de ondas V_p y V_s se expresa mediante una ecuación lineal. Por otra parte, existen correlaciones lineales significativas entre las velocidades de sonido y resistencia a la compresión, mientras que la ecuación ideal entre la resistencia a la compresión y el grado de serpentización es exponencial. Respecto al índice de resistencia a la carga puntual, aunque los autores indican que puede estar relacionada con la resistencia a la compresión según cuatro modelos diferentes, concluyen que el mejor ajuste se realiza mediante una función potencial. Por último indican que se observan algunas desviaciones, posiblemente debidas a la variedad petrográfica, al diferente grado serpentización, a la complejidad estructural y la deformación tectónica impresa internamente en las serpentinitas.

Ozsoy *et al.* (2010) analizan los parámetros geomecánicos de un conjunto de muestras de ofiolitas tomadas en la región de Yakakayı, en la zona norte de la provincia de Eskisehir (Turquía). Analizan un conjunto de muestras que incluyen basaltos, calizas, serpentinitas y radiolaritas. Los ensayos los realizan siguiendo la metodología propuesta por la *Society for Rock Mechanics* (ISRM 2007) y por las diferentes especificaciones ASTM. En cuanto a los valores medios obtenidos para las serpentinitas, indican que la densidad media es de 2.88 gr/cm^3 , la absorción de agua es de 0.07% , el contenido en agua es del 0.06% y la porosidad abierta es del 0.61% . Con respecto a las propiedades mecánicas determinan que la resistencia a la compresión media de las serpentinitas es de 13.47 MPa , la resistencia a tracción indirecta (Ensayo brasileño) es de 3.78 MPa y la resistencia a la carga puntual de 0.30 MPa . Desde el punto de vista petrográfico, destacan que las serpentinitas presentan un avanzado estado de carbonatación y talquificación, así como oxidaciones de hierro y silicificaciones.

En Pereira *et al.* (2010) se estudiaron tres tipos de serpentinitas del Complejo de Cabo Ortegal empleadas en fachadas de diferentes elementos en edificios históricos de Galicia. Compararon la serpentinita conocida como *Verde Pirineos* con una segunda variedad conocida localmente como *Pedra de Toelo*, que es una serpentinita muy transformada a talco y con una tercera, de aspecto brechoide y que se asemeja a una "oficalcita". Las variedades *Verde Pirineos* y *Pedra de Toelo*, por lo observado en los monumentos, presentan un mal comportamiento en revestimientos y fachadas, ya que tienden a desmoronarse y desintegrarse a la intemperie, debido principalmente por su composición mineralógica. Se encuentran además muy afectadas especialmente por la humedad característica del clima de Galicia, lo que hace que estén muy deterioradas. Además, en lo referente a las propiedades físicas, la variedad *Verde Pirineos* no cumple con los valores de absorción, compresión simple o resistencia a flexión de la normativa americana ASTM C1526-02, que determina las características de las serpentinitas empleadas en

construcción. La tercera variedad, aunque faltan estudios más precisos, presenta una elevada absorción y una intensa foliación que hace que tenga una reducida resistencia a la compresión simple, por lo que no cumple con los valores establecidos por la norma ASTM C1526-02 referida. Este estudio ha permitido descartar estas variedades como posible material fuente para futuras restauraciones.

En Pereira y Peinado (2012) se habla de forma genérica sobre todos los procesos de transformación que puede sufrir una roca para convertirse en una serpentinita, y como estas transformaciones van a influir en su comportamiento como roca ornamental, especialmente, los procesos de carbonatación. Hacen también una reflexión acerca de la importancia de una adecuada caracterización del material ya que de esto va a depender un mejor uso en arquitectura, especialmente si se emplea, erróneamente, como si de un mármol se tratara. Esto es especialmente importante en el caso de la restauración de monumentos históricos, donde el impacto es mayor.

Pereira *et al.* (2013) comparan los principales parámetros (mineralogía, composición química, propiedades físicas, etc.) de una serie de serpentinitas comerciales procedentes de la zona de Moeche (Galicia), variedad *Verde Pirineos*, con otras procedentes de la India, de la variedad *Rajasthan Green*, de acuerdo con los criterios establecidos en la normativa americana ASTM C-97, que es la normativa que se refiere específicamente a la serpentinita. Observan que mientras que en el caso de las serpentinitas de Galicia, los carbonatos (magnesita) están progresivamente reemplazando a la lizardita, en el caso de la variedad de la India, compuesta por antigorita, los carbonatos (magnesio-calcita), no reemplazan los minerales de la serpentina, sino que se han formado por precipitación directa. Esto hace que las serpentinitas formadas por lizardita presenten un peor comportamiento, siendo más frágiles. Muchas de ellas no llegan a cumplir con la normativa, mientras que las de la India, cumplen perfectamente con las especificaciones de la normativa. Los carbonatos actúan como agente cementante, incrementando la resistencia. También el grado de alteración influye en su comportamiento, de tal manera que las serpentinitas más alteradas dan valores de absorción y resistencia mecánica sistemáticamente por debajo de los establecidos por la normativa americana. Por último, hacen una llamada de atención al hecho de que no exista en Europa una normativa que regule el uso de las serpentinitas como roca ornamental, ya que tradicionalmente se han incluido en el grupo de los mármoles.

En Navarro *et al.* (2013d) se estudian en detalle dos variedades de serpentinitas procedentes de las canteras “La Milagrosa” y “La Carrasca”, localizadas respectivamente en Lubrín y Albánchez (Almería). La primera de ellas era una serpentinita s.e., mientras que la segunda presentaba mayor variedad mineralógica, con contenidos en carbonatos más elevados. Se realizó

una completa caracterización mineralógica y textural y se determinaron algunas de las principales propiedades físicas tales como densidad aparente, porosidad abierta, absorción a presión atmosférica, resistencia a la compresión o velocidad de transmisión de ondas sísmicas (V_p). Los resultados obtenidos se compararon con un auténtico mármol procedente de Macael (*Blanco Macael*). Se observó que la serpentinita con mayor grado de carbonatación presentaba un valor de densidad superior al mármol, debido a la presencia de minerales como la dolomita. Ambas serpentinitas tenían un mayor valor de porosidad abierta que el mármol, siendo además, el doble en la serpentinita carbonatada, lo que se explicó debido a que los procesos de transformación a carbonatos van a producir presiones que van a inducir fracturas en la roca. La absorción a presión atmosférica también era muy superior en las serpentinitas respecto al mármol, lo que se debe a su mayor porosidad. En cuanto a la resistencia a la compresión, los valores obtenidos indicaron que era mucho mayor en el caso de las serpentinitas, siendo a su vez algo mayor en la más carbonatada. El valor de resistencia a la compresión en el mármol fue de 125 MPa, mientras que en las serpentinitas fue de 252 MPa y 279 MPa. En este caso, la carbonatación, que puede ocurrir tanto reemplazando a la mineralogía original como precipitando en las fisuras y puede actuar de agente cementante, incrementando la resistencia mecánica. Además se determinó el coeficiente de anisotropía (ΔM) a partir de los valores de velocidad de ondas sísmicas. Se observó que la muestra de serpentinita s.e. presentaba un valor de ΔM de 0.98%, en la serpentinita carbonatada era de 7.92%, mientras que en el mármol era de 13.10%. Estas diferencias se explicaron por la fuerte anisotropía que presenta la calcita a lo largo del eje “c”, como habían puesto de manifiesto algunos autores (Luque 2010; Luque *et al.* 2011). La conclusión fue que, aunque no se pueden establecer claramente una correlación entre carbonatación y propiedades físicas y mecánicas entre unas serpentinitas y otras, las características son muy diferentes a un mármol. Asimismo indicaron la elevada variabilidad en las propiedades entre serpentinitas de diferentes afloramientos debido al complejo origen de estas rocas, por lo que subrayan la importancia de una adecuada caracterización.

En Navarro *et al.* (2015b) se describen detalladamente las serpentinitas de Sierra Nevada conocidas como *Verde Granada* con el fin de proponer esta roca ornamental como posible candidata a “*Global Heritage Stone Resource*” (GHSR), una designación de reconocimiento internacional recientemente establecida por el “*Heritage Stone Task Group*” (HSTG) de la “*International Union of Geological Sciences*” (IUGS), y que fue ideada por la “*Commission C-10 Building Stones and Ornamental Rocks of the International Association of Engineering Geology and the Environment*” (IAEG C-10)” (Cooper 2010). En esta publicación se aporta una serie de información detallada la cual ha sido establecida por el órgano directivo del HSTG, referente a detalles como periodo de uso, principales obras, estado actual, características técnicas, etc. Se detallan las canteras de donde se extrajo el material, las características

geológicas, las características mineralógicas y geoquímicas así como sus propiedades físicas y mecánicas. Además se indican todos los edificios y lugares en los que se conoce el uso de esta roca así como el periodo en el que se usó. Algunos ejemplos son el Monasterio de San Lorenzo de El Escorial, el Palacio Real de Madrid, las catedrales de Granada, Toledo, Cuenca o Segovia, entre muchos otros monumentos. Se concluye que esta roca, en principio cumple con los requisitos establecidos por el órgano directivo del HSTG para su posible nominación como GHSR y que son: uso histórico por un periodo de tiempo significativo (al menos 50 años); amplia distribución geográfica; utilización en edificios significativos, públicos o industriales; reconocimiento común como icono cultural; existencia de explotaciones en marcha y disponibilidad y beneficios potenciales (culturales, científicos, medioambientales y/o comerciales).

1.5.2 USOS HISTÓRICOS

Las serpentinitas son rocas usadas desde hace milenios, siendo un material muy valorado en las culturas clásicas. Esta roca se describe como parte de las edificaciones en la Grecia Antigua, a lo largo de todo el área ocupada por el Imperio Romano (Marchei *et al.* 1989) o en el Imperio Bizantino (Melfos 2008), incluyendo ciudades de Hispania, como Itálica (Gutiérrez-Deza 2006) o Tarraco Nova (Macías-Solé *et al.* 2010), entre otros lugares. Harrell (2003, 2007) describe también el uso de serpentinitas en construcciones islámicas Preotomanas en El Cairo (Egipto). A partir de la Edad Media, está presente en gran cantidad de palacios, iglesias y catedrales a lo largo de toda Europa. Algunos de los ejemplos más destacados pueden observarse en monumentos como el Palacio Massimo o la Basílica de Santa María La Mayor, en Roma; la Catedral (de Vecchi *et al.* 1991; Malesani 2003; Marino *et al.* 2004) y la colegiata de S.Andrea en Empoli, en Florencia (Fratini *et al.* 1991), la Catedral de Siena (Bralia *et al.* 1995) la Catedral de San Marcos, en Venecia (Italia), la Plaza y la Basílica de San Pedro, en el Vaticano, la Catedral de Santa Sofía en Estambul (Turquía), la Abadía de Westminster, en Inglaterra (Sharp 1999). En América, destacan los numerosos objetos ornamentales y decorativos de la cultura Azteca, realizados, además de con jadeíta, con serpentinitas (Ruvalcaba *et al.* 2008). Además, ya en monumentos, pueden observarse en lugares como la Catedral de La Habana (Cuba) o en ciudades como Filadelfia (Estados Unidos), donde es muy característico el uso de este material (Dorchester 2001; Meirding 2005).

Algunas de las variedades más comunes empleadas en la antigüedad se presentan a continuación, con sus características más peculiares que las hacen recibir diferentes denominaciones.

- *Verde antico* (o *Lapis Atracius*) (Pullen 1894; Harrell 2003; Burnham 2010; ISPRA 2014): serpentinita calcárea o brecha de mármol con clastos angulares tanto de mármol blanco como de serpentinita verde a negra, en una matriz verde a verde oscuro, con pátinas azuladas y rojizas. Se explotó durante los siglos II a VI en el monte Thyseo, cerca de Larisa, en Tesalia, en la zona este-centro de Grecia. El nombre romano era *Marmor Thessalicum*. Fue introducida en Roma en el siglo II. d.C (durante el gobierno de Adriano). Su uso alcanzó su máximo desarrollo a mediados del siglo V. d.C (bajo Justiniano), cuando esta piedra ornamental sustituyó al *Pórfido Rojo Antiguo* cuya extracción había cesado. De hecho, se utilizó hasta el siglo IX (período bizantino) para realizar las tumbas de algunos emperadores y sus consortes. Su uso fue muy extendido por todo el imperio. Se empleó especialmente para elementos portantes (columnas), revestimientos (marcos y placas de pared, zócalos, etc.), elementos ornamentales (balaustradas; sarcófagos, esculturas, etc.).
- *Pórfido serpentino verde* (o *Pórfido Verde di Grecia*, *Pórfido Verde Antico* o simplemente *Serpentino*) (Pullen 1894; Harrell 2003; ISPRA 2014): a pesar del nombre, no se trata de una serpentinita, pero tradicionalmente se la ha incluido en este grupo y pensamos que debe incluirse en el estudio, pues las implicaciones derivadas de la confusión de caracterización de la piedra natural es parte importante de esta memoria de Tesis. Se trata de un pórfido de andesita o diabasa, con fenocristales de plagioclasa, de tamaño grande, mediano o pequeño, de color amarillento a verde en una matriz verde oscura. Se extrajeron de Krokeai (Grecia) entre Laconia y Stephania (cerca de la antigua Esparta), al sur de Grecia. Fue utilizada en la antigua Creta y Micenas para la creación de artefactos. Fue introducida en Roma a finales del siglo I a.C y se explotó durante todo el periodo romano. Su uso fue muy extendido por todo el Imperio. El nombre griego es *Krokeatis Litos* (piedra de Crokeatis), mientras que el nombre romano era *Lapis Lacedaemonius* o *Marmor Lacedaemonium*. Se empleó principalmente como placas en muros, aunque también en columnas y mosaicos.
- *Verde Alpi*: (Harrell 2003): brecha de serpentinita de color verde medio a negro verdoso, cortada por numerosas vetas ligeramente verdosas a blancas. Se explotó en el Valle de Aosta, al noroeste de Italia. Otras de aspecto similar fueron extraídas de las zonas del norte de Italia: Piamonte y Liguria, y eran conocidas como *Marmor Ligusticum*.
- *Verde Tenos* (Harrell 2003): se trata de una serpentinita calcárea de color verde oscuro con numerosas grietas rellenas de calcita. Se extrajo de la Isla de Tinos, el sur del mar Egeo (Cícladas), Grecia, desde la época romana hasta la actualidad. Posiblemente se empleara como sustitutivo del *Verde Antico*, por su parecido e inferior precio.
- *Verde Ranocchia o Serpentinita de Wadi Umm Esh (WUE)*: (Pullen 1894; Harrell 2003): serpentinita de grano medio a grueso, moteada con zonas amarillento-verdoso y verde oscuro. Se extrajo de canteras en Wadi Umm Esh (cerca de Wadi Atalla), en Egipto. Se explotó durante la época romana, y de nuevo en el siglo XX. La denominación romana es

desconocida, pero probablemente fuese *Lapis Ophites* o *Lapis Batrachites*. También se denomina *Serpentina Moschinata*. Se empleó como placas en muros.

- *Verde de Tesalia* (Melfos 2008): se trata de una oficalcita compuesta por un mosaico de fragmentos de serpentinita verde y mármol blanco. Se extrajo en el monte Chasanbali en el área de Larissa, en Grecia, tanto a finales de la época romana, como durante el período bizantino. Se empleó con fines decorativos en la Roma imperial y sobre todo, en el periodo Bizantino, en sarcófagos, fustes de columnas, losas de revestimiento, tubos, púlpitos, pilas bautismales, etc.
- *Verde di Prato* (Bastogi 2004): serpentinita con colores que van desde el verde claro al verde oscuro, casi negro, con reflejos azulados, con venas de tonos amarillentos. Se extrajo en el Monte Ferrato, al norte de la localidad de Prato (Italia). Se empleó especialmente a partir del siglo XII para la realización de las policromías en edificios religiosos, especialmente en la zona de la Toscana.
- *Piedra Nefrítica* (Pullen 1894; ISPRA 2014): serpentinita caracterizada por tener un fondo uniforme de color verde oscuro, que contiene manchas de color verde claro de forma irregular y de tamaño inferior al milímetro. El nombre litológico, dado por los albañiles romanos, es inapropiado ya es una serpentinita y no una nefrita (anfíbol actinolítico). La denominación romana era *Lapis Aequipondus* y *Lapis Martyrum*. La primera se refiere al hecho de que era utilizada por los romanos para la fabricación de los pesos de la balanza y la segunda denominación hace referencia a que estos pesos de las balanzas también fueron utilizados en los instrumentos de tortura durante las persecuciones contra los cristianos. Esta piedra se empleó como reliquia en las paredes de algunas de las iglesias primitivas de Roma. Se extrajo de la zona de Liguria (Italia).

Otras variedades de serpentinita empleada en la antigüedad en Europa son las denominadas *Lapis Tiberianus* o *Verde Ranocchia Fiorito*, *Lapis Augusteus* o *Verde Ranocchia Ondato*, *Serpentinita oficalcita* o *Mármol Verde Imperial*, *Oficalcita de Tinos*, *Brecha Serpentina*, *Verde duro de Massa-Carrara*, *Oficalcita de Tuscani* y *Verde di Ponsevera* (Pullen 1894; Schaller et al. 2007),

En la figura 5 se muestra los litotipos de algunas de estas variedades de serpentinita y rocas similares englobadas dentro de este grupo.

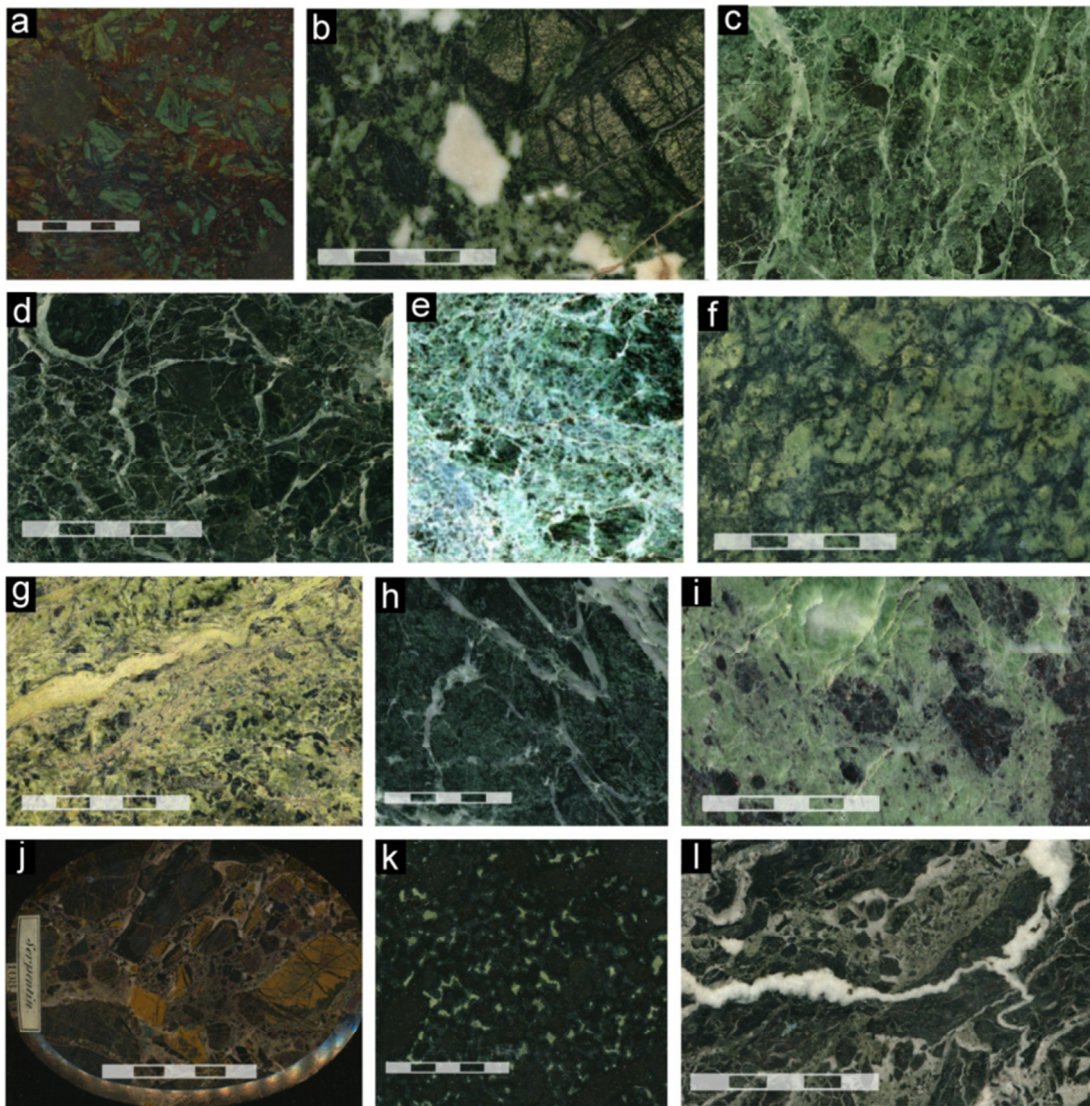


Figura 5. Litotipos de algunas de las variedades de serpentinitas y rocas similares empleadas en la antigüedad. Entre paréntesis se indica el lugar donde se emplearon preferentemente: a) *Pórfido serpentino verde* (Egipto, Italia); b) *Verde antico* o *Lapis Atracius* (Egipto, Grecia, Italia); c) *Verdi Alpi* (Italia); d) *Verde Tinos* (Grecia); e) *Verde Ranocchia* o *Serpentina moschiata* (Italia); f) *Lapis Augusteus* o *Verde Ranocchia Ondato* (Egipto); g) *Lapis Tiberianus* o *Verde Ranocchia Fiorito* (Egipto); h) Serpentinita oficalcita o *Mármol Verde Imperial* (Grecia); i) Oficalcita de Tinos (Grecia); j) Brecha Serpentina (Italia); k) *Verde duro* de Massa-Carrara (Italia); l) Oficalcita de Tuscani (Italia). Fuente: Schaller *et al.* 2007, excepto c) Chooseby (2004). Escala 5 cm.

Hay dos estilos de decoraciones ornamentales, especialmente pavimentos y mosaicos, en las que se empleó la serpentinita de manera habitual y abundante para dar variedad cromática a las obras. Son las denominadas “*Opus Sectile*”, empleada especialmente a lo largo del Imperio Romano y el denominado “*Pavimento Cosmati*”, empleado en toda Europa a partir de la Edad Media.

El sistema de recubrimiento arquitectónico conocido como *opus sectile* empleado en la época romana consiste en formar esquemas y diseños más o menos complicados para la realización de pavimentos y mosaicos a partir de fragmentos de mármoles u otras piedras, recortadas y

ensambladas. Se empleaba especialmente en la decoración de lujosas villas y casa palaciegas, ya que se usaban los mejores materiales (especialmente mármoles) de todo el mundo conocido para su realización (López-Monteagudo 2010). Hay numerosos ejemplos conservados de este tipo de decoración a lo largo de toda la zona ocupada por el Imperio Romano. Alguno de los más destacados son la villa romana de Cassale (Sicilia, Italia), la Basílica de Junios Lasso o Villa Adriana (Tivoli, Italia) o el palacio Massimo (Roma, Italia). En España se puede observar restos de este tipo de mosaicos con serpentinita (*Pórfido Verde Antico*) en la villa de la Estación en Antequera, Málaga (López-Monteagudo 2010); en lugares como Itálica (Santiponce, Sevilla), en la casa de la Exedra, donde se emplearon las variedades “*Verde Antico*” y “*Pórfido Verde Antico*” o en la casa de la Condesa de Lebrija, donde se empleó la variedad “*Pórfido Verde Antico*” (Gutiérrez-Deza 2006). También en las ruinas de Tarraco en Tarragona, donde se empleó la variedad “*Verde Antico*” (Macías-Solé *et al.* 2010).

El Pavimento Cosmati es un estilo decorativo empleado en suelos durante la época medieval (a partir del S.XII), especialmente en Italia, aunque se extendió a otros puntos de Europa. Debe su nombre a la familia Cosmati, un grupo de artesanos italianos del mármol, que fueron diseñando complejos mosaicos geométricos a partir de restos de mármol de antiguas ruinas romanas. Se trata de una técnica elaborada a partir del “*opus sectile*”, compuesta por incrustaciones elaboradas con pequeños triángulos y rectángulos de piedras de colores y mosaicos de vidrio puesto en matrices de piedra o incrustaciones sobre las superficies de piedra, de tal manera que tengan un fuerte contraste (Pajares-Ayuela 2002). Algunos ejemplos de este tipo de decoración, en la que se empleó especialmente el “*Pórfido Verde Antico*” se pueden observar en la Iglesia de Santa María Aracoeli o de Santa María la Mayor (Roma, Italia) o incluso en la abadía de Westminster (Londres, Inglaterra) (Katsetos 2011).

En las figuras 6, 7 y 8 se muestran algunas de las construcciones y detalles ornamentales realizados en serpentinita en numerosas culturas a lo largo de los siglos.



Figura 6. a) Ejemplo de mosaico característico de decoración tipo “Opus sectile”, en Villa Adriana (Tivoli, Italia); b) otro ejemplo de esta decoración realizada con “Pórfido Verde Antico” en las termas de Villa Adriana; c) mosaico que representa a Hylas y las ninfas en la Basílica de Junius Bassus (Roma, Italia); d) pavimento Cosmati en la Iglesia de Santa María Aracoeli (Roma, Italia); e) pavimento Cosmati en la Abadía de Westminster, en Londres (Inglaterra); f) detalle de este pavimento en el que se observa el Pórfido Verde Antico; g) y h) otros ejemplos de suelo realizados mediante la técnica Cosmati, en el palacio Massimo (Roma, Italia). Fuente: Katsetos (2011).



Figura 7. a) Mihrab de mezquita Al-Azhar en El Cairo (Egipto); b) vasija zoomórfica egipcia (año 3000-2575 a.C.); c) urna funeraria egipcia (año 2040-1640 a.C.); d) vasija procedente de Micenas (Grecia); e) pavimento de la Catedral de Santa Sofía en Estambul (Turquía); f) mosaico decorativo en la Catedral de Santa Sofía, realizado en *Pórfido Verde Antico*; g) columnas de la primera planta de la Catedral de Santa Sofía realizadas en serpentinita; h) detalle de estas columnas. Fuente: a, g y h: Lepkowski (2011); b y c: Christie's (2011); d, e y f: Katsetos (2011).



Figura 8. Ejemplos de diversos elementos arquitectónicos realizados con serpentinita: a) catedral de Siena (Italia); b) catedral, baptisterio y campanario de Florencia (Italia); c) catedral de Génova (Italia); d) La Piedad, de Miguel Ángel, sobre un muro realizado en mármol rojo y amarillo separado por una banda de serpentinita (Basílica de San Pedro, Ciudad del Vaticano); e) escudo de San Gregorio Magno, en la Basílica de San Pedro, en el Vaticano; f) iglesia de S. Miniato al Monte, en Florencia (Italia); g) detalle en una de las paredes de la fachada de la Catedral de San Marcos, en Venecia (Italia); h) entrada principal del *College Hall*, en la Universidad de Pensilvania (Filadelfia, EE.UU.); i y j) interior de la Catedral de La Habana (Cuba). Fuente: a y c: *Catedrales católicas del mundo* (2011) h: *The Penn Fund* (2009).

1.5.3 USOS ACTUALES

En lo que respecta a España, las variedades más conocidas y explotadas son las denominadas *Verde Pirineos*, *Verde Macael* y *Verde Almería*. Sin embargo las variedades que más se usan provienen de países como Italia, la India o China o de Centroamérica, especialmente Guatemala.

La variedad *Verde Pirineos* se explotaba en Moeche (La Coruña) por parte de la empresa Marmolera Gallega, S.L. Desde el punto de vista geológico se localiza en el Complejo de Cabo Ortegal, perteneciente a la zona de Galicia Tras-os-montes (Dominio Hercínico). Se trata de una harzburgita serpentinizada, de color verde esmeralda, compuesta principalmente por lizardita y, en menor medida, antigorita, magnetita, piroxenos, con un fino veteado blanco, compuesto por carbonatos y crisotilo (Pereira, *et al.* 2007). Ya no se explota debido a su mal comportamiento en construcción, ya que se rompe con facilidad a través de las grietas carbonatadas (Pereira *et al.* 2005, 2007). En la figura 9 se muestran algunos ejemplos del uso de este material, tanto en edificaciones antiguas como en actuales:



Figura 9. Algunas construcciones realizadas con la serpentinita *Verde Pirineos*. Arquitectura antigua: a) iglesia de San Xurxo de Moeche (Pereira 2012); b) escudo de la capilla de San Xiao Dos Osos (s.XII), en Moeche (Pereira 2012). Arquitectura moderna: c) casa particular en San Ramón de Moeche (Pereira *et al.* 2010); d) fuente en San Ramón de Moeche.

La variedad *Verde Macael* se explota en Macael (Almería), mientras que la otra variedad que actualmente se comercializa se denomina *Verde Almería* y se explota en las localidades de Albanchez y Lubrín. De forma puntual se comercializó también otra serpentinita bajo la denominación *Verde Lubrín*, que se explotaba en la zona de la Rambla Aljibe, en Lubrín aunque en la actualidad esta denominación ya no se emplea debido a que ya no se extrae este material en esa zona. Pertenecen geológicamente al Complejo Nevado-Filábride de las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas. Son serpentinitas compuestas principalmente por antigorita y con contenidos muy variables en carbonatos (Pereira *et al.* 2010). Hay una gran cantidad de elementos arquitectónicos realizados con este material, tanto en edificios públicos como privados, entre los que destaca la ciudad de la Justicia en Almería, el pavimento en algunas salas del Palacio de las Cinco Llagas, actual sede del parlamento de Andalucía en Sevilla o el interior del Ayuntamiento de Estepona, en Málaga, además de gran cantidad de casas particulares. Tiene también un importante comercio internacional, destacando su uso en un palacio en Sochi (Rusia), junto con otros mármoles de procedentes de Macael. En la figura 10 se muestran algunos ejemplos de obras realizadas con serpentinitas de Macael.

En Granada, en la arquitectura moderna la serpentinita se ha empleado en construcción como roca ornamental en numerosos elementos, tanto decorativos como estructurales, destacando el Palacio de Exposiciones y Congresos, cuyos exteriores, así como gran parte del interior, está realizado completamente con serpentinitas procedentes de Centroamérica (variedad *Verde Quetzal*, de Guatemala) Encontramos serpentinitas también en el reciente Centro Comercial Nevada, las cuales proceden también de Guatemala, así como en gran cantidad de fachadas de portales de edificios modernos o de comercios, suelos, escaleras, encimeras o baños (figura 11). Curiosamente es muy utilizada en exteriores de las farmacias granadinas.

Debido a la falta de una nomenclatura propia, en los catálogos comerciales se incluyen dentro del grupo de los mármoles. Esto implica que no existen datos económicos sobre la producción, valor de mercado, volumen de importaciones o exportaciones, principales países productores, etc., ni a nivel global ni nacional, ya que están siempre incluidos en los datos económicos referentes al mármol. Por lo observado en uno de los principales catálogos comerciales de rocas ornamentales (Stone Contact 2015), bajo la denominación de “mármol verde” vienen definidas 360 variedades de más de 30 países. Algunas de las variedades internacionales que más se comercializan son las procedentes de países como Italia (*Verde Alpi*, *Verde Saint Nicolaus*, *Verde Patrizia*, *Verde Issorie*, *Verde Rameggiato*, *Serpentino Verde*, *Verde Acceglio*, *Verde Aver*, *Verde Giada*, etc.), India (*Rajasthan Green*, *Rainforest Green*; *Emerald Green*; *Olive Green*; *Gemstone*; *Baroda Green*; *Verde Cashmere*, *Acu Green*, *Tropical Forest*, *Green Valleys*, *Imperial Green*, etc.), Grecia (*Verde Larissa*, *Verde Veria*, *Verde Tinos*, etc.);

Guatemala (*Verde Quetzal, Verde Tikal, Verde Guatemala*), Estados Unidos (*Vermont Verde Antique, Vermont Green, Verde Cavendish*), China (*Verde Ming, Hualien Jade Marble, Verde Decalio Marble, Big Variegated Green Marble, Jiuhua Jade Marble, Nine Dragon Jade Marble, Shanxi Green Marble*), Taiwan (*Empress Serpentine marble, Dark Green Marble, Yuli Marble, Verde Pacífico, Taiwan Emerald Marble*), Turquía (*Verde Elazig, Teos Green Marble, Sea Wave, etc.*), Finlandia (*Lipasvaara Green Marble, Tulikivi Green Marble*) o Portugal (*Verde Donai*). En la figura 12 se muestran algunos ejemplos de estas variedades.

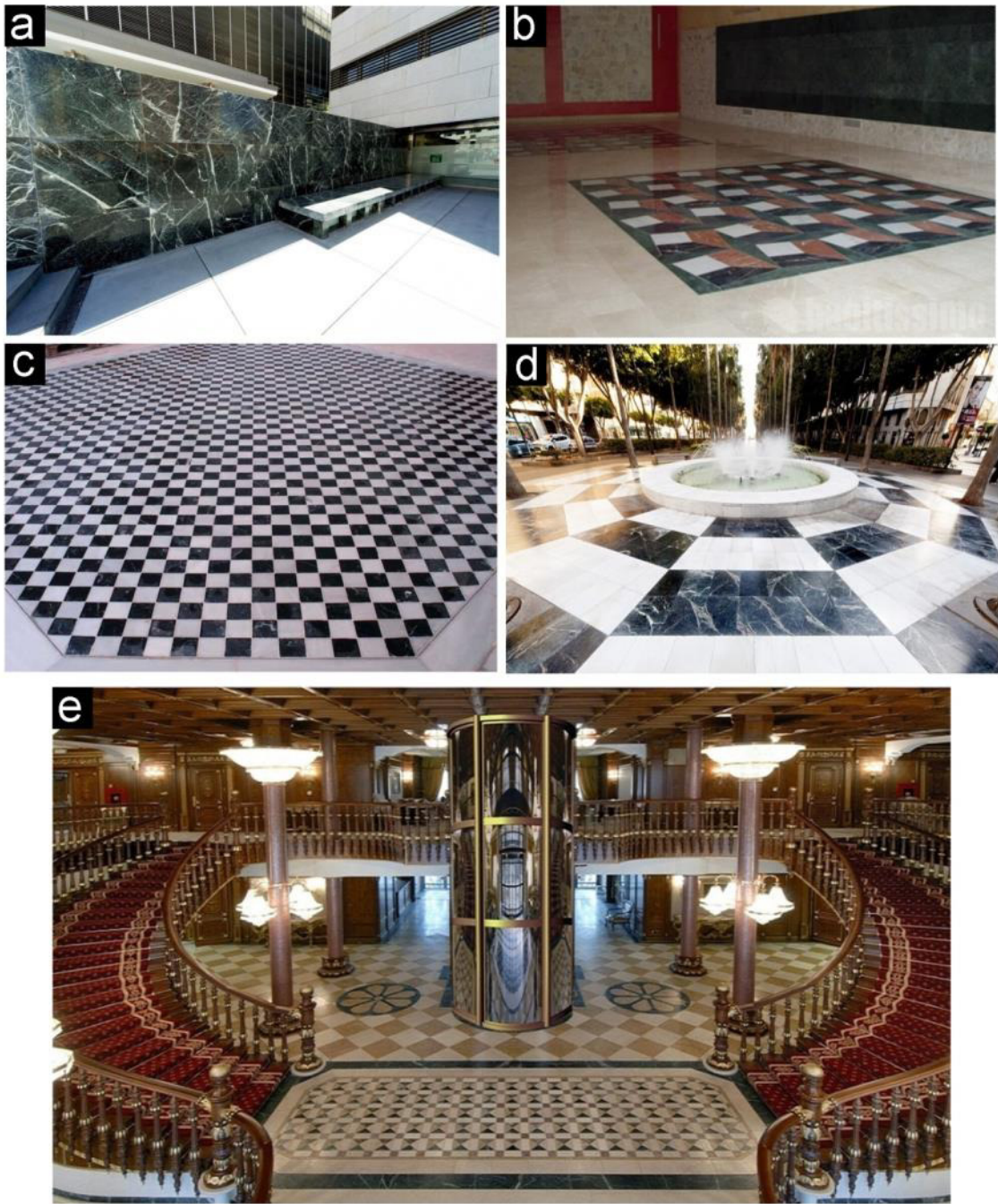


Figura 10. Algunos ejemplos de arquitectura actual en los que se ha empleado el *Verde Macael*: a) vista de los exteriores de la ciudad de la Justicia de Almería; b) interior de la Sala de Juntas del Ayuntamiento de Estepona; c) pavimento Interior en el Palacio de las Cinco Llagas, en Sevilla (sede del Parlamento de Andalucía); d) pavimento de la Rambla de Almería; e) pavimento de un palacio en Sochi (Rusia). Fotos cedidas por Mármoles Naturales Macael, S.L.



Figura 11. Algunos ejemplos de arquitectura actual en Granada en los que se ha empleado serpentinita en su construcción: a) vista de la fachada del Centro Comercial Nevada, actualmente en construcción; b) detalle de la fachada de este centro comercial; c) palacio de Exposiciones y Congresos; d) fachada y suelo del hotel San Antón; e) suelo y encimera de un baño del hotel San Antón.

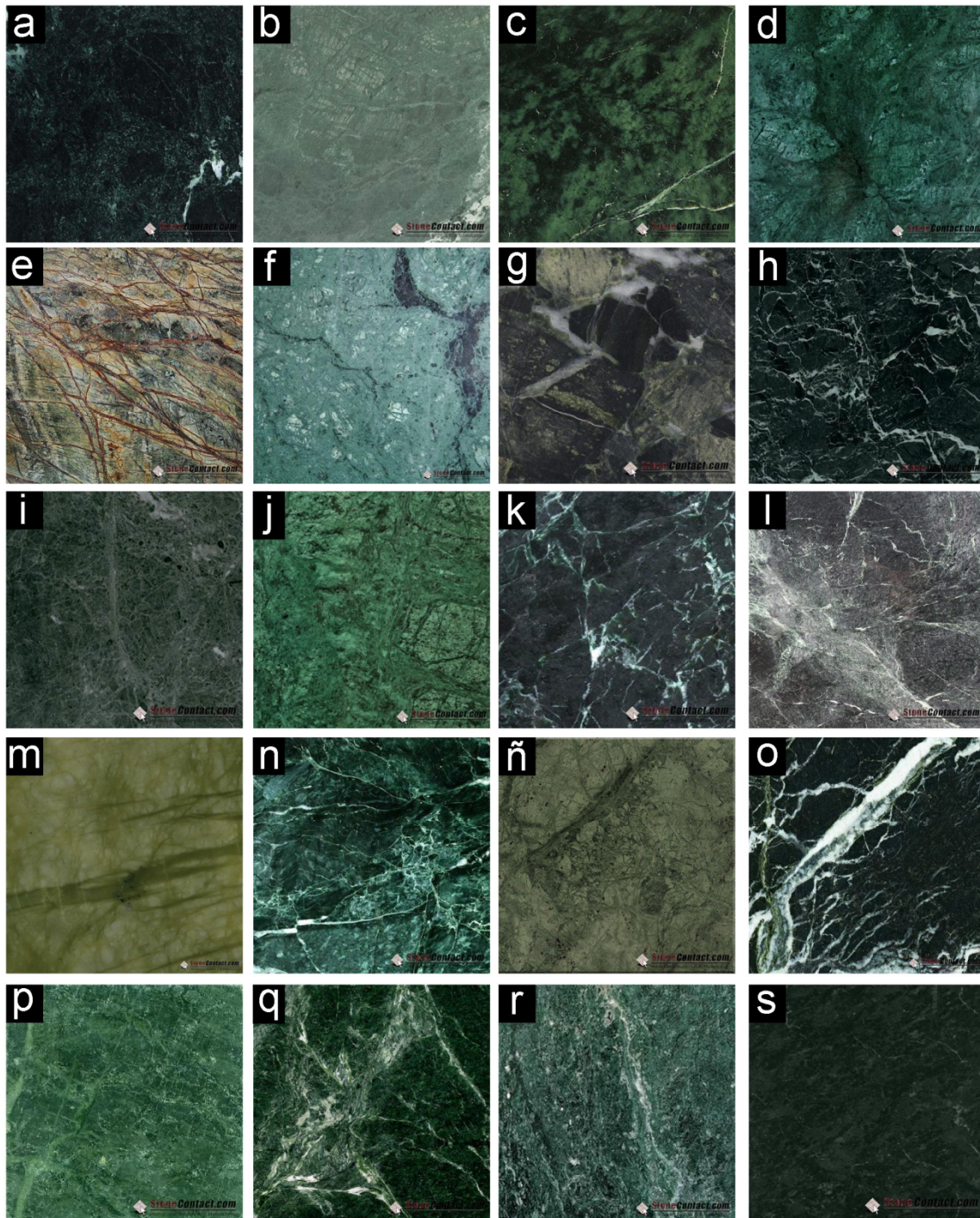


Figura 12. Losetas pulidas (40x40cm) de algunas de las variedades internacionales de serpentinita que se comercializan en la actualidad: Italia: a) *Verde Alpi*; b) *Verde Patrizia*; c) *Verde Giada*; India: d) *Rajasthan Green*; e) *Rainforest Green* f); *Emerald Green*; Grecia: g) *Verde Larissa*; h) *Verde Tinos*; Guatemala: i) *Verde Quetzal*; j) *Verde Guatemala*; Estados Unidos: k) *Vermont Verde Antique*; l) *Vermont Green*; China: m) *Verde Ming*; n) *Hualien Jade Marble*; ñ) *Big Variegated Green Marble*; Turquía: o) *Verde Elazig*; p) *Teos Green Marble*; Taiwan: q) *Empress Serpentine marble*; Finlandia: r) *Tulikivi Green Marble*; Portugal: s) *Verde Donai*. Fuente: Stone Contact (2015).

1.6 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA

Desde el punto de vista geográfico, las serpentinitas estudiadas se emplazan en la provincia de Granada, concretamente en las localidades de Güéjar Sierra y Monachil (figura 13) y en la provincia de Almería, en las localidades de Macael, Albánchez y Lubrín.

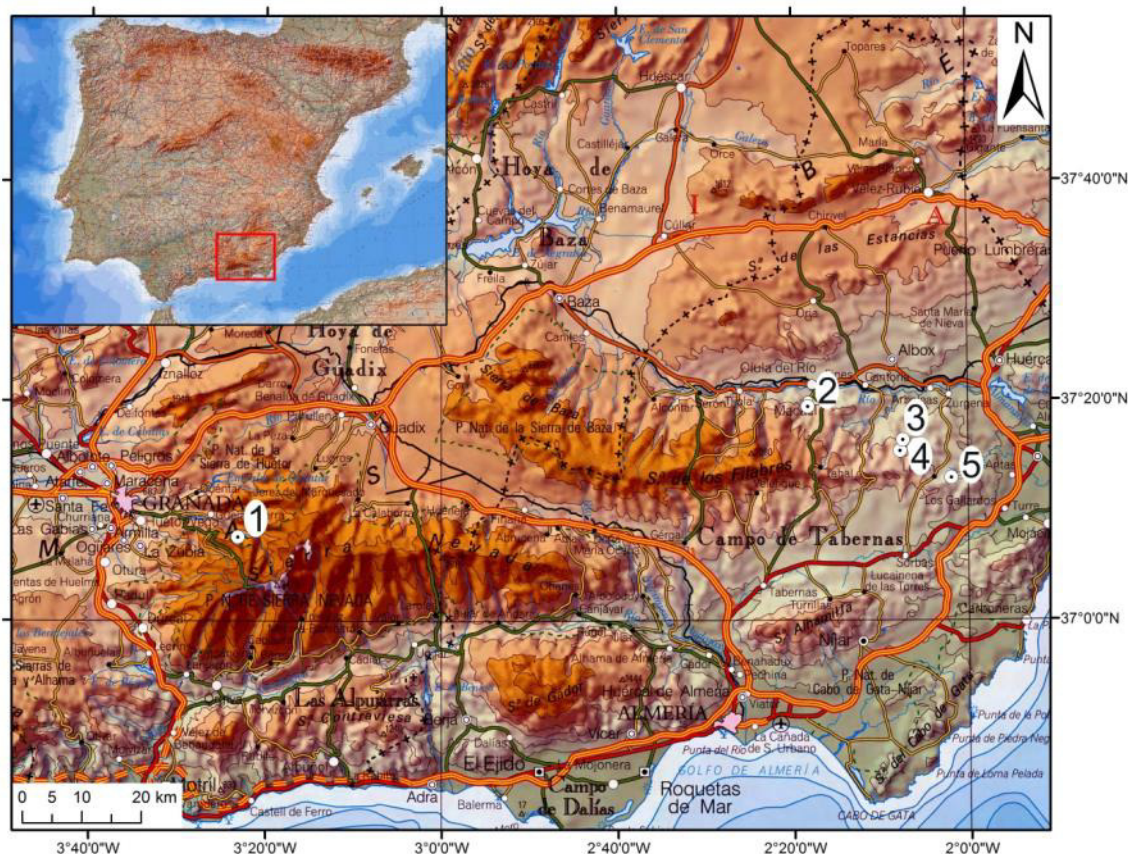


Figura 13. Situación general de la zona de estudio: 1. cantera “Barranco de San Juan” (Güéjar Sierra, Granada); cantera “Virgen del Rosario” (Macael, Almería); 3. cantera “C.E. Verde Almería” (Albánchez, Almería); 4. cantera “La Carrasca” (Albánchez y Lubrín, Almería); 5. cantera “La Milagrosa” (Lubrín, Almería).

Las **serpentinitas de Sierra Nevada** se extrajeron de varias explotaciones localizadas en la misma zona y que se indican en la figura 14a y b. La primera de ellas y la más importante, denominada “*Barranco de San Juan*” (ETRS89 30N X465650; Y4109100), se localiza en el término municipal de Güéjar Sierra. Se encuentra a 16 kilómetros de Granada, en la vertiente noroeste del Parque Natural de Sierra Nevada, a media ladera del cerro del Calar. La cantera está ambos lados del cauce del mismo nombre, en las proximidades del cortijo de “La Hortichuela”, accediéndose por la pista que discurre desde “El Charcón” hasta el centro de visitantes de “El Dornajo”. Esta cantera presenta intactos parte de sus frentes (figura 14c), ya que ha sido conservada como parte del atractivo turístico del Parque Natural de Sierra Nevada. Comercialmente, en la antigüedad, se conocía esta variedad principalmente como *Verde*

Granada (Cook 1834). De esta cantera es de donde se han tomado las muestras para la realización de los ensayos de caracterización.

Otra explotación de donde se extrajo el material se denomina “*San Jerónimo*” (ETRS89 30N X462400 Y4106900) y está localizada en el municipio de Monachil, en la Loma de las Yeguas, junto al barranco de los Prados del Aire, en los alrededores del centro operativo militar “Las Sabinas” de Sierra Nevada (figura 14a). La distancia respecto a Granada es de unos 23 kilómetros. En esta cantera, debido a los procesos de restauración y reforestación llevados a cabo en los años 80 del siglo XX, no se observan, de forma directa, restos de los frentes de extracción, ya que han sido cubiertos por escombros y pinar de repoblación (figura 14d). Quedan tan sólo algunos restos de bloques y algunos restos de escombreras.

Además se ha localizado otra pequeña explotación a unos 1400 metros al norte de la anterior en el paraje denominado “Chorreras de Manguela” (figura 14e) (ERTS89 30N X463050 Y4108200) perteneciente al término municipal de Güejar Sierra y que conserva aún restos del frente de explotación, aunque es de reducidas dimensiones. No se ha podido obtener información acerca del periodo de actividad de esta pequeña explotación. Aunque parece relativamente reciente (s.XX), se sabe que es anterior a 1956, fecha del Vuelo General de España de 1956, conocido coloquialmente como “el vuelo americano”, ya que en estas fotografías aéreas se observa la presencia de la explotación.

Otra cantera en Sierra Nevada de la que se extrajo serpentinita es la localizada en el término municipal de Dílar, en el paraje “Puntal de los Mecheros” (ETRS89 30N X457000 Y 4101500). Se conoce como cantera de “Dílar”. Esta cantera, según comunicación personal de un vecino de la zona, estuvo en explotación desde los años 50 hasta los años 80 del siglo XX. Fue explotada por la empresa Colores Naturales de España, S.A. No hay constancia de que se usara en edificios históricos de Granada. Esta explotación resulta interesante puesto que conserva el frente en buen estado al no haber sido restaurado (figura 14f). Por los restos existentes, se extrajeron bloques de hasta 2 m³, lo que puede ser interesante de cara a disponer de un material similar al extraído en las canteras históricas referidas para futuros procesos de restauración, con una afección ambiental mínima, al haber disponibles bloques de dimensiones adecuadas ya extraídos. No obstante, y como paso previo a la utilización del material, habría que realizar estudios detallados de caracterización para determinar su compatibilidad.

Las canteras de la **Sierra de los Filabres** se localizan en Almería, en la denominada “Comarca del Mármol” que está formada por los municipios de Macael, Olula del Río, Fines, Cantoria y Purchena, aunque también hay canteras en Chercos, Cóbdar, Líjar o Lubrín, de donde se extraen las diferentes variedades del mármol de Macael como el *Blanco Macael*, *Gris Macael*, *Amarillo*

Macael o *Anasol* conocidas y usadas en todo el mundo (Navarro *et al.* 2015a). Sin embargo, las serpentinitas son explotadas tan sólo en unas pocas canteras, ya que los afloramientos son escasos.

Una de las canteras estudiadas es la denominada “*Virgen del Rosario*” (ETRS89 30N X561560 Y4131050) en el término municipal de Macael (figura 15a) explotada por la empresa Mármoles Naturales Macael, S.L. Se ubica a unos 500 m al sur de la localidad de Macael, en el paraje “Jotatell” y extrae y comercializa la variedad de serpentinita denominada *Verde Macael*, empleada en gran cantidad de obras y monumentos, tanto a nivel nacional como internacional. Es una cantera que está activa actualmente. En esta cantera se extraen también variedades de mármol como el blanco, el gris y el amarillo. En la figura 15d se muestra el aspecto que presenta uno de los frentes de explotación.

Otra de las canteras estudiadas es la denominada “*C.E. Verde Almería*” (ETRS89 30N X577560 Y4125500) que se ubica en el término municipal de Albaladejo, junto a la pedanía “Los Molinas” (figura 15b). Es explotada por la empresa Canteras Martínez Arriaga, S.L. y extrae serpentinitas exclusivamente, comercializándolas con la denominación de *Verde Almería*. En la figura 15e se muestra el frente de explotación.

La cantera denominada “*La Carrasca*” (ETRS89 X577100 Y4123680 30N) se localiza en el término municipal de Lubrín, estando junto a las cortijadas denominadas “*La Carrasca*” y “*Los Borregos*”, que pertenecen a Albaladejo (figura 15b). La cantera explotaba exclusivamente serpentinita y actualmente se encuentra abandonada (figura 15f). No existen datos en el registro de la Delegación Provincial de Industria y Minas de Almería acerca de esta explotación. No se conoce la denominación comercial de esta serpentinita.

La última de las canteras estudiadas es la cantera “*La Milagrosa*” (ETRS89 X585750 Y4119220 30N), localizada en la pedanía de “*El Marchal*”, en el término municipal de Lubrín (figura 15c). Se trata de una explotación que actualmente destina este recurso para la obtención de áridos y que es explotada por la empresa Romá Catalana d’Arids, S.L. No se conoce la denominación comercial de esta serpentinita. En la figura 15g se muestra el aspecto actual de la explotación.

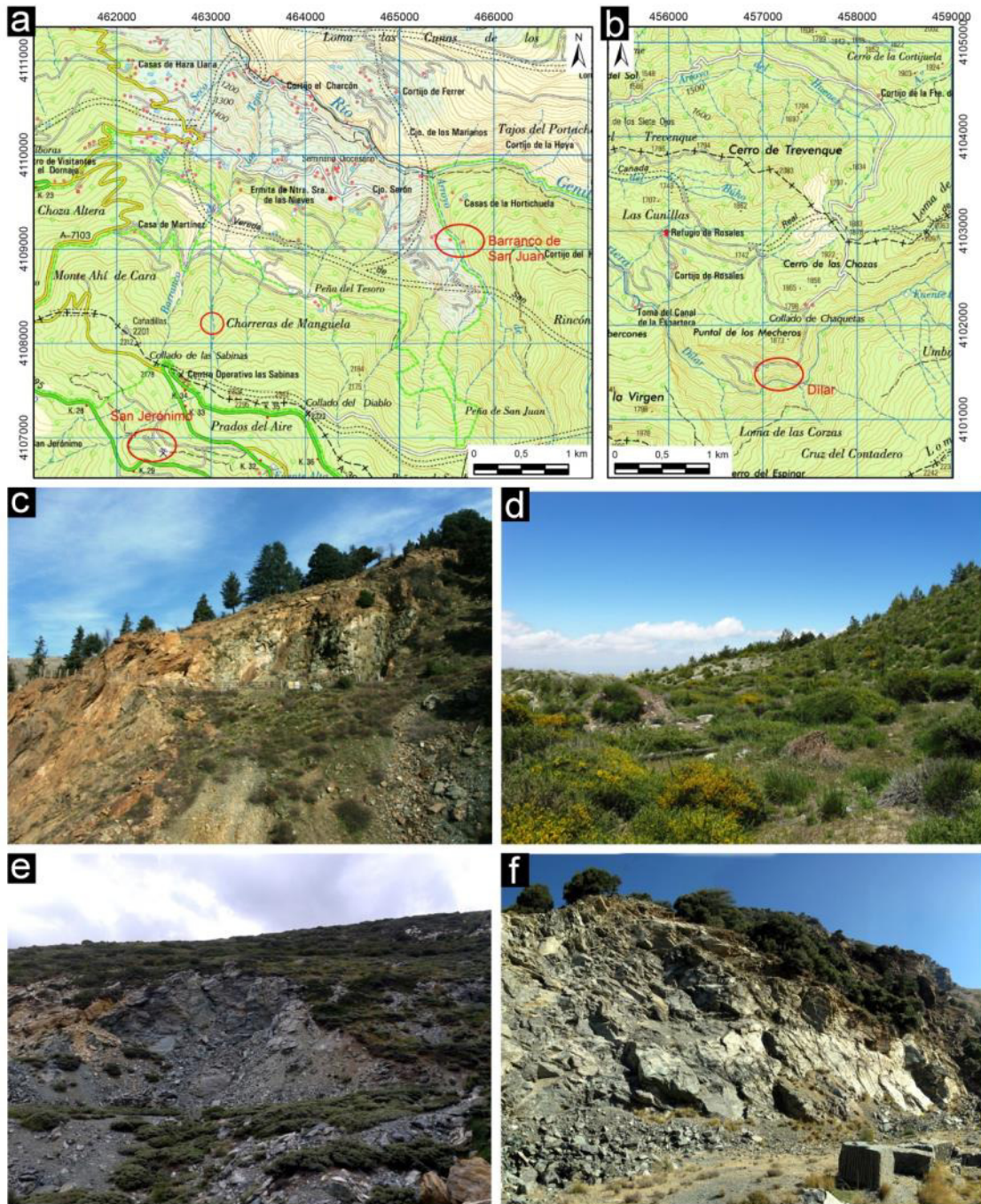


Figura 14. Situación detallada de las canteras de serpentinita de Sierra Nevada: a y b): situación geográfica de las canteras; aspecto actual de los frentes de explotación: c) “Barranco de San Juan”; d) “San Jerónimo”; e) “Chorreras de Manguela” y f) “Dílar”.

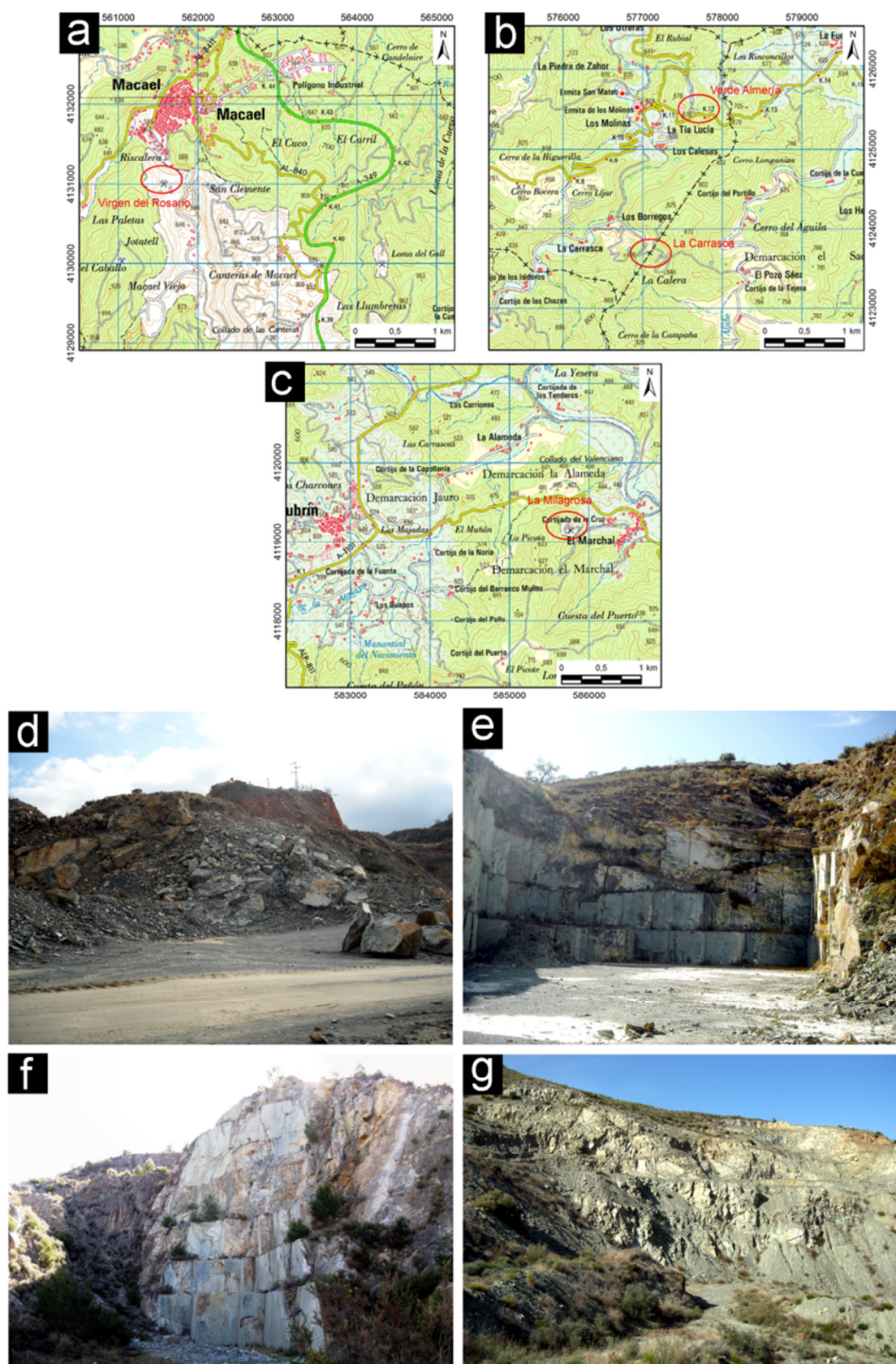


Figura 15. Situación detallada de las canteras de serpentinita de la Sierra de los Filabres: a) “Virgen del Rosario”; b) “C.E. Verde Almería” y “La Carrasca”; c) “La Milagrosa”. Aspecto actual de los frentes de explotación: d) “Virgen del Rosario”; e) “C.E. Verde Almería”; f) “La Carrasca”; g) “La Milagrosa”.

2

DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA

2.1 INTRODUCCIÓN

Las canteras de donde se extrajeron las serpentinitas empleadas en el presente estudio se localizan desde el punto de vista geológico en el denominado Complejo Nevado-Filábride (Egeler 1963), dentro de las Zonas Internas de la Cordillera Bética.

La Cordillera Bética constituye el gran dominio geológico del sur peninsular. Se extiende, en dirección OSO-ENE, desde la provincia de Cádiz hasta las Islas Baleares, limitando al norte con el macizo Varisco y con la Cordillera Ibérica, y con el macizo del Atlas, al sur. Forma parte del orógeno Bético-Rifeño y representa la rama más occidental de las cadenas alpinas perimediterráneas (figura 16). Se generó por la convergencia entre la placa Africana y la placa Ibérica y su interacción con el dominio intermedio de Alborán, desde el Mioceno superior hasta la actualidad (de Mets *et al.* 1990).

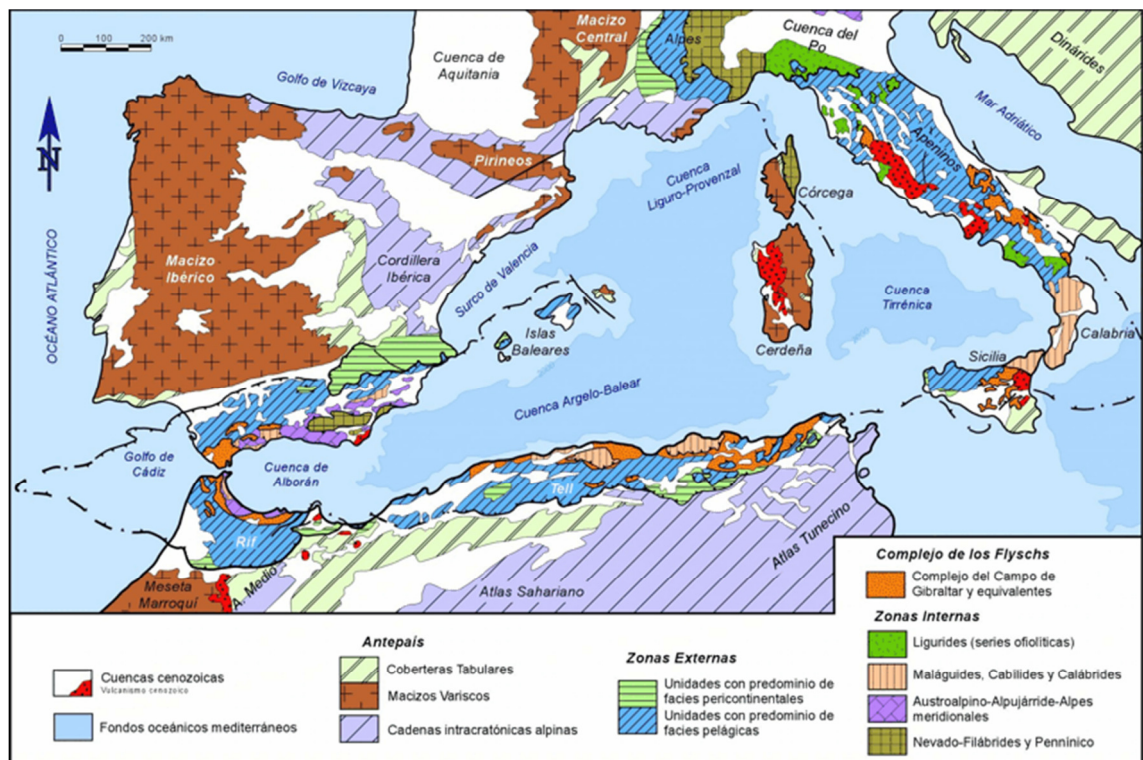


Figura 16. Mapa geológico del segmento occidental del Orógeno Alpino Perimediterráneo (Vera 2004).

Se ha dividido tradicionalmente en tres dominios paleogeográficos (Egeler 1963; Egeler y Simon 1969) (figura 17):

- Zonas Externas (Dominio Sudibético), en la que se distinguen dos grandes dominios geológicos denominados: Zona Prebética y Zona Subbética. La primera corresponde a los sedimentos depositados en las partes más próximas al antepaís Ibérico, con

facies marinas someras y continentales. La segunda corresponde a las áreas del paleomargen más distal o alejadas del continente.

- Zonas Internas (Dominio de Alborán), que están formadas por una pila antiformal compuesta por tres conjuntos alóctonos tectónicamente superpuestos. Se denominan, en orden ascendente respecto de su posición tectónica, Complejo Nevado-Filábride, Complejo Alpujárride y Complejo Maláguide. Además se diferencia un complejo de unidades frontales imbricadas, denominado el Complejo Frontal de las Zonas Internas (Martín-Algarra *et al.* 2004). Solamente en los tres primeros complejos puede diferenciarse un basamento paleozoico y una cobertera mesozoica, más o menos adelgazada.
- Complejo del Campo de Gibraltar, compuesto por potentes formaciones turbidíticas en un área subsidente ligada a grandes fallas transcurrentes situada entre el Margen Sudibérico, el Bloque de Alborán, aún situado más al E, y el Margen Africano, y que se depositaron durante el Cretácico y Terciario (hasta el Mioceno inferior).

Relacionados con estos dominios geológicos existen numerosas cuencas postorogénicas, formadas por materiales de edad Neógeno, que participaron en la estructuración de esta Cordillera.

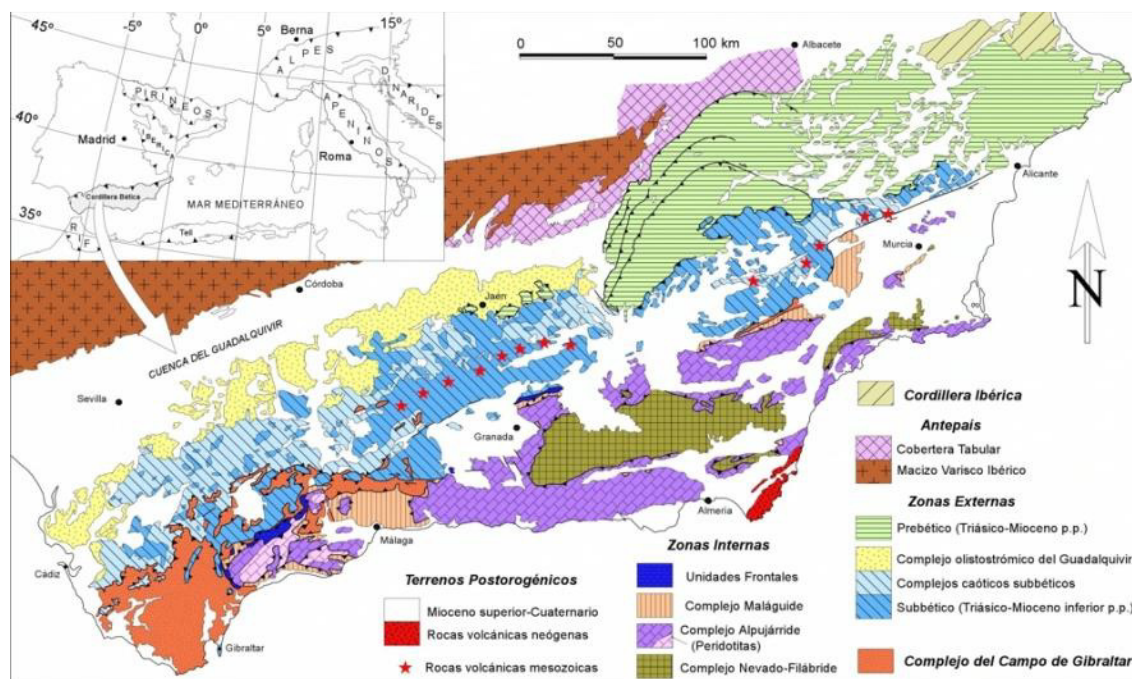


Figura 17. Síntesis geológica de las Cordilleras Béticas (Modificado de Vera 2004).

La zona de estudio se englobaría dentro del conjunto inferior de las Zonas Internas, denominado Complejo Nevado-Filábride.

2.2 EL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE

Constituye el complejo metamórfico más bajo de las Zonas Internas de la Cordillera Bética. Engloba dos grandes zonas geográficas como son Sierra Nevada y la Sierra de los Filabres, en las provincias de Granada y Almería, entre otras. Actualmente, no hay consenso acerca del número de unidades tectónicas que lo constituyen. Puga *et al.* (2002) lo subdivide en base a datos petrológicos y geoquímicos, por sus distintas características metamórficas. Diferencia dos unidades tectónicas: el Complejo Veleta (Unidad de la Ragua) de naturaleza esquistosa principalmente y el Complejo Mulhacén, subdividiéndolo a su vez en dos unidades tectónicas con sustrato de corteza continental: la Unidad de la Caldera (inferior), compuesto por mármoles alternantes con metapelitas claras y metapelitas con ortogneises y la Unidad de las Sabinas (superior), compuesta principalmente por mármoles con niveles de ortogneises estratiformes. Ambos conjuntos están separados por la formación Soportújar, formada por sedimentos intraorogénicos y por una unidad denominada “Unidad Ofiolítica” que está compuesta por metasedimentos, metabasitas y metaultramafitas mesozoicas y de procedencia oceánica (Puga *et al.* 1989a, b, 1995 1999a, b, 2002a, b, 2003; Díaz de Federico *et al.* 1990).

Otros autores (García-Dueñas 1988; Martínez-Martínez *et al.* 2002) establecen tres unidades dentro del Complejo Nevado-Filábride en base a criterios estructurales. La Unidad Inferior, denominada Unidad de la Ragua, está compuesta por metareniscas y esquistos; la unidad intermedia, denominada Unidad de Calar Alto, compuesta por esquistos, metabasitas y mármoles y la superior, denominada Unidad de Bédar- Macael, constituida por mármoles, metabasitas y serpentinitas y esquistos con ortogneises. Otros autores que establecen otras divisiones también basadas en criterios estructurales son de Jong y Bakker (1991) y de Jong (2003), que nombra, al igual que Puga *et al.* (2002), la Unidad Inferior como Complejo Veleta y divide la Unidad Superior, de muro a techo en: Unidad de Nevado-Lubrín, formada por esquistos, mármoles y anfíbolitas, principalmente; Unidad de Macael-Chive, en la que se incluyen los mármoles de Macael así como mármoles y esquistos con niveles de metabasitas y serpentinitas; y la denominada Unidad de Huertecicas Altas-Almocáizar, formada por los esquistos de Huertecicas Altas.

Martín-Algarra *et al.* (2004) dividen el Complejo Nevado-Filábride en dos unidades, una inferior y otra superior (figura 18):

- La Unidad Inferior (equivalente al Complejo Veleta o Unidad de la Ragua) está formada por una sucesión de metapelitas oscuras, con metamorfismo de grado bajo, compuesta principalmente por esquistos grafitosos, cuarcitas y metaareniscas de grano fino (Puga y Díaz de Federico 1978; Martínez-Martínez 1986; Álvarez 1987; Jabaloy 1993), junto con

otras rocas como ortogneises riolíticos con turmalina, mármoles con grafito y biotita, escasos niveles de cloritoesquistos albíticos y anfibolitas. Por encima de las metapelitas predominan bancos de cuarcitas asociadas a micaesquistos con cloritoide y distena. Esta unidad aflora extensamente en la parte oriental de Sierra Nevada y la parte central de la Sierra de los Filabres. En la parte occidental, esta unidad únicamente aflora en algunas ventanas tectónicas que coinciden con el núcleo de antifórmas. Los micaesquistos grafitosos están datados como precámbrico (Gómez-Pugnaire *et al.* 1982), los mármoles con grafito y biotita, como Devónico Medio (Lafuste y Pavillon 1976), mientras que el nivel superior más cuarcítico ha sido datado como permo-triásico (Puga y Díaz de Federico 1978; Díaz de Federico 1980; Díaz de Federico *et al.* 1990; Puga *et al.* 2002)

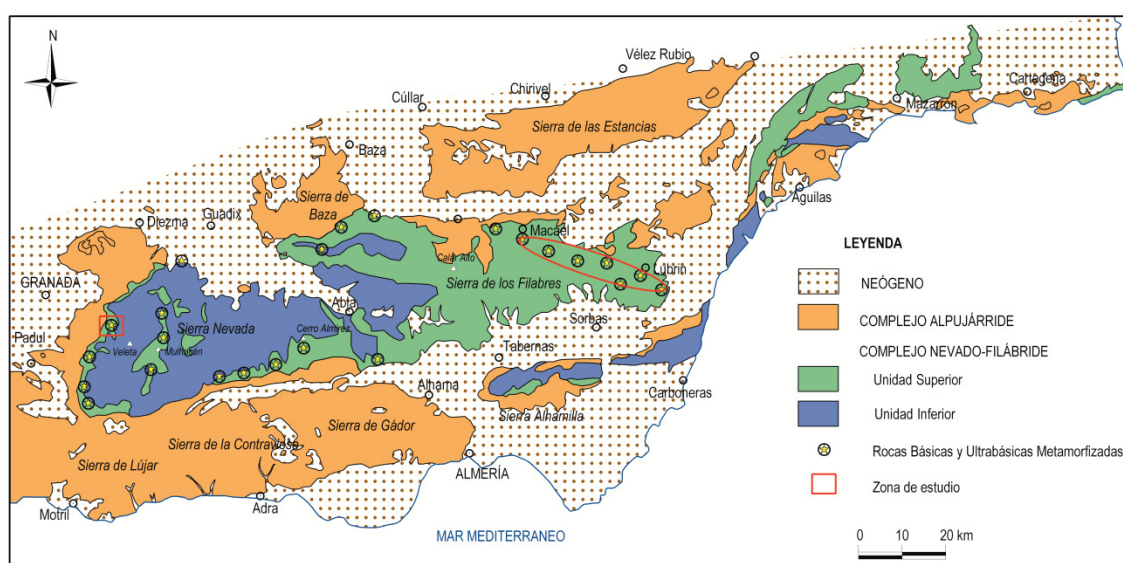


Figura 18. Afloramientos principales y diferenciación de Unidad Inferior y Unidad Superiores del Complejo Nevado-Filábride, con indicación de la ubicación de los principales afloramientos de rocas básicas y ultrabásicas metamorfizadas (Modificada de Vera 2004).

- La Unidad Superior (equivalente al Complejo Mulhacén o a las Unidades de Calar Alto y Unidad de Calar Alto y de Bédar- Macael) comienza, en la parte basal, por un paquete de metaconglomerados deformados (Fallot *et al.* 1960; Egeler y Simon 1969; Gómez Pugnaire 1981; Gómez-Pugnaire *et al.* 1981, 2000; Jabaloy 1993) sobre los que se sitúan micaesquistos y cuarcitas de colores claros (esquistos de Tahal), con niveles de mármoles en la parte superior. A lo largo de toda esta secuencia se intercalan cuerpos de rocas ígneas metamorfizadas, compuestas por niveles estratoides de ortogneises turmalínicos y que han sido datados del Pérmico y Triásico (Puga 1971; Andriessen *et al.* 1991; Nieto *et al.* 1997; Gómez-Pugnaire *et al.* 2000; Puga *et al.* 2002), aunque dataciones recientes realizadas en circones le asignan una edad Paleozoica, posiblemente Carbonífero (Gómez-Pugnaire *et al.* 2004; Martínez-Martínez *et al.* 2010). A los mármoles de la parte superior de esta unidad se

les ha asignado tradicionalmente una edad Triásico o menor, aunque recientemente han sido atribuidos en su totalidad al Paleozoico (Gómez-Pugnaire *et al.* 2000).

Una de las principales peculiaridades del Complejo Nevado-Filábride es la presencia, en la Unidad Superior, de lentejones de dimensiones desde métricas a kilométricas de **rocas básicas y ultrabásicas**, total o parcialmente transformadas a eclogitas, anfibolitas o serpentinitas (Nijhuis 1964; Puga 1971; Díaz de Federico 1980; Gómez-Pugnaire 1981; Martínez-Martínez 1986; Puga *et al.* 1999, 2002, 2007).

Se pueden diferenciar los siguientes litotipos (Puga *et al.* 1999, 2007, 2011):

- Rocas meta-ultramáficas: Principalmente son serpentinitas con diópsido y Ti-clinohumita y rocas ultramáficas metamorizadas formadas por agregados aciculares de olivino y enstatita con texturas pseudo-spinifex (Burgos *et al.* 1980; Puga *et al.* 1999; Trommsdorf *et al.* 1998). Son rocas de composición lherzolítica y harzburgitas secundarias serpentinizadas que provienen de lherzolitas metamorizadas carentes de calcio.
- Diques metadoleríticos: son diques doleríticos que afloran como boudines de espesor decimétrico parcialmente rodingitizados por metasomatismo y que han sido transformados en metarodingitas o eclogitas durante el metamorfismo (Puga *et al.* 2007). Están compuestos por silicatos ricos en calcio y se encuentran encajados en las serpentinitas anteriores.

Según estos autores, en la secuencia ultramáfica, el primer evento de serpentinitización fue causado por procesos de metasomatismo oceánico y metamorfismo prealpino durante el Carbonífero. En esta fase el metamorfismo se desarrolló en un rango de bajas presiones y temperaturas intermedias, alcanzándose facies de anfibolitas. Se caracteriza por una descomposición de los clinopiroxenos, con agotamiento en el contenido en calcio y una rodingitización de los diques intruidos en ellos. Tras ésta, en la fase Eoalpina (Cretácico terminal-Paleoceno), de alta presión (16-25 kb) y temperatura (650-750°C), se alcanzan facies de eclogitas. El desarrollo heterogéneo del metasomatismo oceánico en los diferentes tipos de rocas ultramáficas produjo un desarrollo desigual de la serpentinitización, con una transición gradual desde las ultramafitas ricas en clinopiroxeno, de composición lherzolítica, menos serpentinizadas, hasta las harzburgita secundarias, que pueden llegar a estar totalmente serpentinitizadas. Los diques doleríticos se transforman durante esta fase en metarodingitas en los bordes y en eclogitas hacia las zonas más internas, menos rodingitizadas. Durante la fase Mesoalpina (Eoceno Superior-Oligoceno) se produce una retrogradación de tal manera que se produce un metamorfismo de presiones intermedias en facies de anfibolitas. Las harzburgitas

secundarias se transforman parcialmente en serpentinitas con antigorita, talco y clorita, mientras que las metalherzolitas con diópsido y clinohumita se transforman en serpentinitas con clinopiroxeno. Los diques doleríticos son parcialmente anfibolitizados mediante el reemplazo de granates y clinopiroxenos por anfíboles cálcicos en los litotipos más rodingíticos y por anfíboles sódico-cálcicos y epidota en los litotipos más eclogitizados.

El origen de estas rocas es ampliamente debatido. Algunos autores sostienen que se trata de parte de una secuencia ofiolítica generada en un contexto de corteza oceánica, de edad Jurásico (Bodinier *et al.* 1987; Puga 1990; Puga *et al.* 1989a, 1995, 1999a,b, 2002, 2003). Sin embargo, otros autores sostienen que se trata de un magmatismo de corteza continental adelgazada, siendo los metasedimientos asociados a ellas exclusivamente paleozoicos o triásicos (Gómez Pugnaire 1981; Muñoz *et al.* 1988; Bakker *et al.* 1989; Gómez-Pugnaire *et al.* 2000).

En lo referente a la estructura de este Complejo, se pueden reconocer distintas generaciones de estructuras penetrativas. Varían en función de distintos factores, como la cercanía a los límites entre las distintas unidades o su posición en ellas. Las deformaciones más marcadas están asociadas a una tectónica extensional, tardi- o postmetamórfica, que además borra las estructuras más antiguas, que sólo se conservan en minerales metamórficos y en algunas zonas de la Unidad Superior (González-Lodeiro *et al.* 2004). Estas deformaciones más antiguas están asociadas a los procesos de metamorfismo alpino, aunque también pueden observarse estructuras prealpinas. Parece que estuvieron ligadas a un apilamiento de mantos de corrimiento (Estévez y Pérez-Lorente 1974), previo a la fase extensional, aunque es de esta última fase extensional de la que quedan evidencias más notables y sobre la que hay un acuerdo general.

La distinta evolución del metamorfismo y las diferencias litológicas indican que la superposición de las unidades más bajas de la Unidad Superior sobre la Unidad Inferior es tectónica y que fue posterior al metamorfismo de alta presión de la Unidad Superior (Puga 1971; Puga y Díaz de Federico 1976, 1978; Puga *et al.* 1974, 2002a).

Los contactos entre las distintas unidades establecidas se realizan a través de zonas de cizalla dúctil, denominadas de “*Dos Picos*” (García Dueñas *et al.* 1988; González Casado *et al.* 1995) y “*del Marchal*” (García Dueñas *et al.* 1988; Soto 1991). Estas zonas de cizalla han sido interpretadas como límites entre unidades cabalgantes de origen tardi- a postmetamórficos, asociados a una tectónica contractiva (García-Dueñas *et al.* 1987, 1988; Martínez-Martínez y Azañón 1997), reactivados luego en extensión (Soto 1991; González-Casado *et al.* 1995). Interpretaciones recientes sugieren que todas las rocas del Complejo Nevado-Filábride serían paleozoicas, y que la evolución tectono-metamórfica de este conjunto y de las unidades alpujárrides, sería similar (Gómez-Pugnaire *et al.* 2000, 2004).

La **Unidad Ofiolítica o lentejones de rocas ultrabásicas metamorfizadas**, a diferencia de las otras unidades, independientemente de su nomenclatura, se estableció según criterios petrológicos y geoquímicos (Bodinier *et al.* 1987; Puga *et al.* 1989a; Puga 1990; Puga *et al.* 1995, 1999, 2002), siendo consideradas por algunos autores como García-Dueñas *et al.* 1988; Martínez-Martínez *et al.* 2002 o González-Lodeiro *et al.* 2003 como intrusiones magmáticas tectonizadas encajadas en unidades de corteza continental y no fragmentos de una corteza oceánica desmembrada y metamorfizada. Las serpentinitas estudiadas en esta memoria corresponderían a esta unidad.

2.3 CARACTERIZACIÓN GEOLÓGICA DE LAS CANTERAS DE SERPENTINITA ESTUDIADAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE

2.3.1 CANTERA “BARRANCO DE SAN JUAN” (GRANADA)

La cantera del “Barranco de San Juan”, en Güéjar Sierra (Granada) (figura 19) constituye uno de los afloramientos más importantes del sur de España desde el punto de vista de la explotación de serpentinitas como roca ornamental, especialmente a partir del s. XVI. Concretamente desde el año 1572, en que el cantero malagueño Juan de Guzmán presenta a Felipe II muestras de esta cantera para las obras del Real Monasterio de El Escorial, en Madrid (Cervera 1985). Estuvo en actividad hasta finales de los años 60 del siglo XX, época en la que cesa definitivamente la explotación. Comercialmente se conocía como *Verde Granada* (Cook 1834) o “jaspe verde” del río Genil, como se refería en el s. XVI (Cervera 1985; de Sigüenza 2003). Aunque hay referencias de usos anteriores (Marinetti-Sánchez 1999), parece que fue a partir del s.XVI cuando se empezó la extracción sistemática.



Figura 19. Vista general del afloramiento de serpentinitas del barranco de San Juan.

Se trata de un cuerpo masivo, de morfología lentejonar, aboudinada, de dirección aproximada N60°E, formado por serpentinitas compactas, de tonos que varían entre verde claro y oscuro, de grano fino con frecuentes cristales de magnetita subredondeados y frecuentes pátinas rojizas de oxidación. La potencia máxima observada es de unos 40 metros, acunándose hacia el este hasta desaparecer. Todo el frente se halla muy fracturado y diaclasado. Algunas de estas fracturas están rellenas de fibras de crisotilo (figura 20a y b), observándose también zonas totalmente milonitizadas, con espesores decimétricos (figura 20c). Las direcciones principales de fracturación son N80°E/80°N y N105°E/35°N, con estrías generalmente subverticales que indican hundimiento del bloque de muro (falla normal) (figura 20d).

Otro aspecto destacable del afloramiento es la presencia de gran cantidad de material de alteración de aspecto terroso y colores entre blanco, amarillo y rojo (figura 20e y f). Se observa en las zonas por donde parece que se concentra más humedad, bien por ser zonas de umbría permanente o bien porque son zonas fracturadas por donde circula preferentemente el agua.

En la base del cuerpo de serpentinitas se localizan esquistos grafitosos, bastante micáceos, de color gris y ocre con frecuentes venas cuarcíticas (figura 21a). La foliación principal tiene una dirección general N30°-70°E y buza unos 60°- 80°O. Sobre la foliación principal, se puede observar una lineación de crenulación de dirección media N70°E. Además se observan pliegues de plano axial vertical, con ejes de dirección N70°E, que deforman la foliación principal. También son frecuentes las diaclasas subverticales y con direcciones que oscilan entre N150°E y N160°E. En la zona de contacto entre los esquistos y las serpentinitas se observa el desarrollo preferente de minerales fibrosos. El contacto es neto, subparalelo a la foliación principal (N70°E/75° N), con una zona de esquistos triturados de unos 10-20 cm de espesor.

A techo de las serpentinitas, al noroeste de la cantera, afloran esquistos cuarcíticos claros, micáceos, granatíferos, con frecuentes pátinas ferruginosas, y con una foliación principal de dirección media N50°E y buzamiento de 60° al NO (figura 21b). Sobre esta foliación se reconoce una lineación de crenulación de dirección N60°E. La foliación principal está cortada por fallas de bajo ángulo con direcciones N10°-20°E, con un buzamiento de unos 15° al O. Estas fallas desarrollan estructuras SC que indican movimientos del bloque de techo hacia el SE (hacia N230°E).

En la zona de contacto entre las serpentinitas y estos esquistos claros se observa un nivel más o menos continuo de entre 1.5 m y 0.5 m de potencia compuesto por un gneiss albitico de grano fino, con una foliación N78°E/38°NO. El nivel de gneiss está cortado por fracturas rellenas de cuarzo, aproximadamente de dirección N170°E/80°E. Se observan interdigitaciones con la serpentinita, concentrándose melanocratos (magnetita) en estas interdigitaciones (figura 21c).

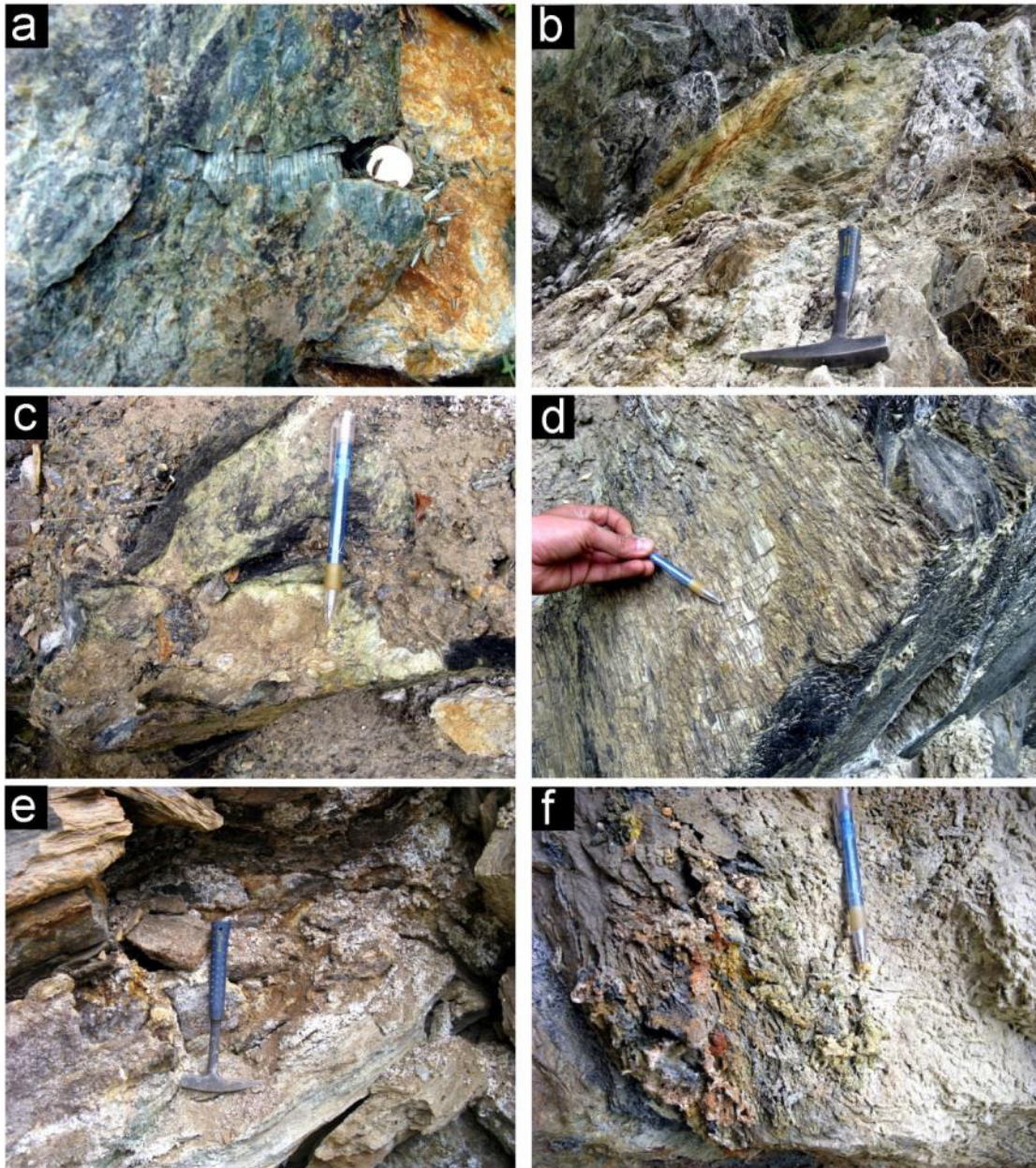


Figura 20. a) Fractura rellena de fibras de crisotilo, perpendiculares a la dirección de la fractura; b) zona de falla rellena con crisotilo; c) zona de falla milonitizada; d) estrías de falla; e) zona cubierta por material de alteración; f) detalle del aspecto que presenta el material de alteración.

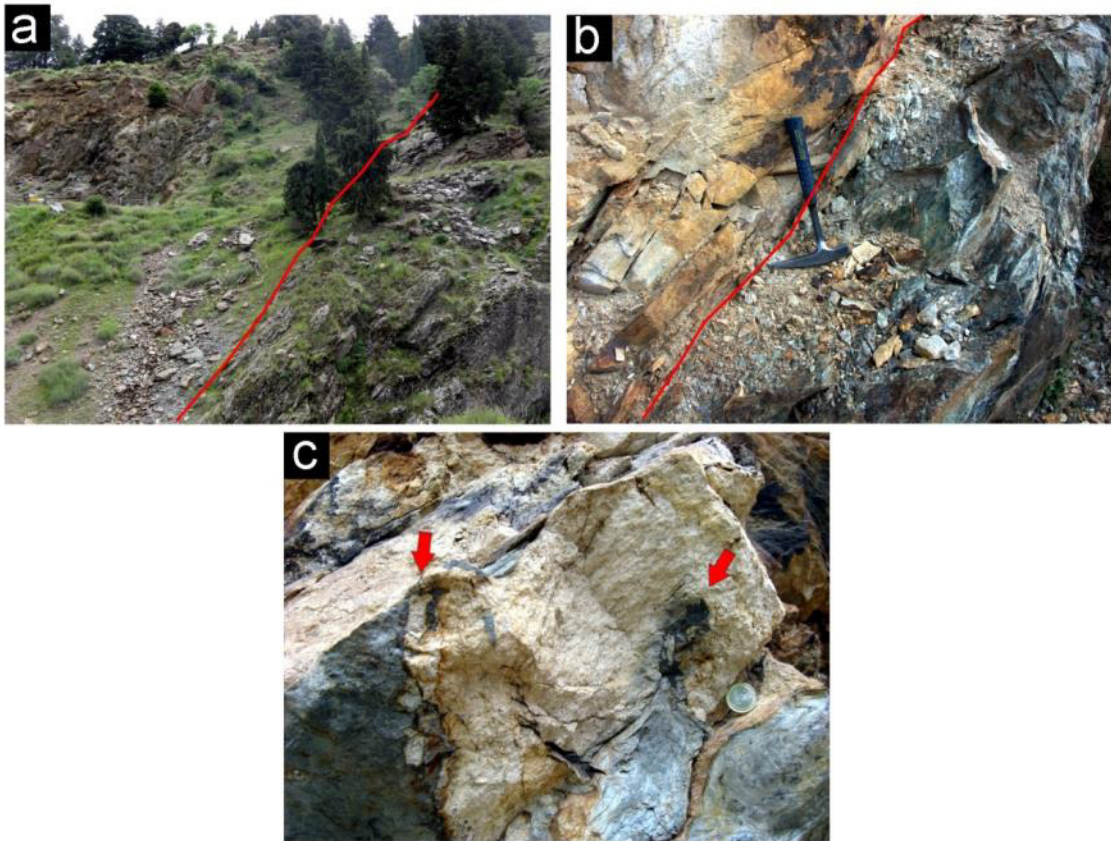


Figura 21. a) Aspecto del contacto de muro de las serpentinitas con los esquistos grafitosos; b) contacto del bloque de techo con las serpentinitas; c) nivel de gneiss albitico interdigitado con las serpentinitas.

La cantera está dividida en varios bancos, pudiéndose distinguir actualmente hasta tres. Con seguridad originalmente era mucho mayor, ya que se distinguen muchas zonas cubiertas por escombros. El banco inferior presenta una altura de unos 20 metros y una longitud de unos 60 metros; el intermedio tiene una altura de unos 5 metros y una longitud de unos 30 metros, mientras que en el banco superior la altura es de unos 10 metros, con una longitud de unos 20 metros. En este banco superior se observa como disminuye el espesor de las serpentinitas hasta su desaparición. En la figura 22 se muestran los diferentes aspectos de la explotación minera.

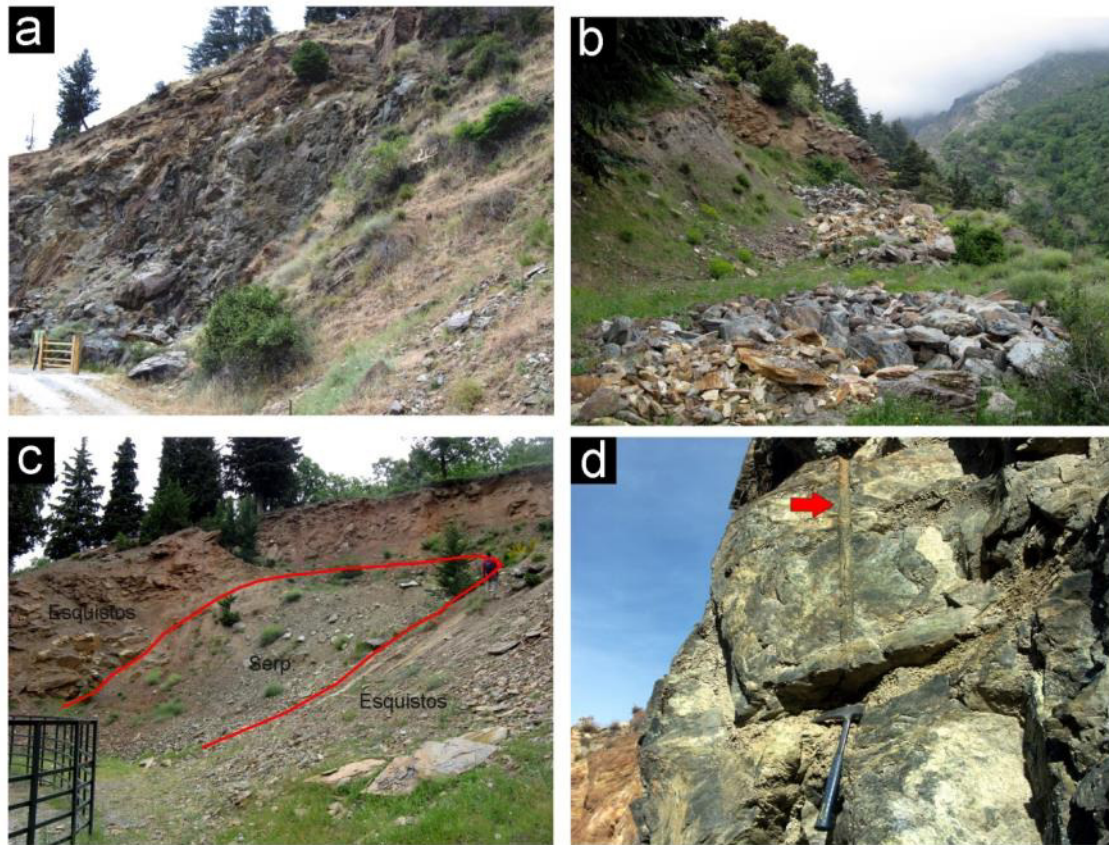


Figura 22. a) Banco inferior, que parece que fue el frente principal de explotación; b) banco intermedio, en el que no se observa la presencia de serpentinitas “*in situ*”; c) banco superior, en el que las serpentinitas se adelgazan hasta desaparecer; d) detalles de marcas de extracción.

2.3.2 CANTERA “VIRGEN DEL ROSARIO” (ALMERÍA)

Esta cantera se localiza en el término municipal de Macael (Almería). Actualmente es explotada por la empresa Mármol Naturales Macael, S.L., que comercializa la serpentinita explotada bajo la denominación de *Verde Macael*. Junto a las serpentinitas se explota también mármol blanco y gris (calcítico) y mármol amarillo (dolomítico). En la figura 23a y b se muestran los dos frentes de donde extraen serpentinitas actualmente en esta cantera. También, en el frente principal de extracción de mármol, aparece un nivel de serpentinitas intercaladas entre paquetes de mármoles blancos (calcíticos) y amarillos (dolomíticos), del que en ocasiones se extraen algunos bloques (figura 23c).

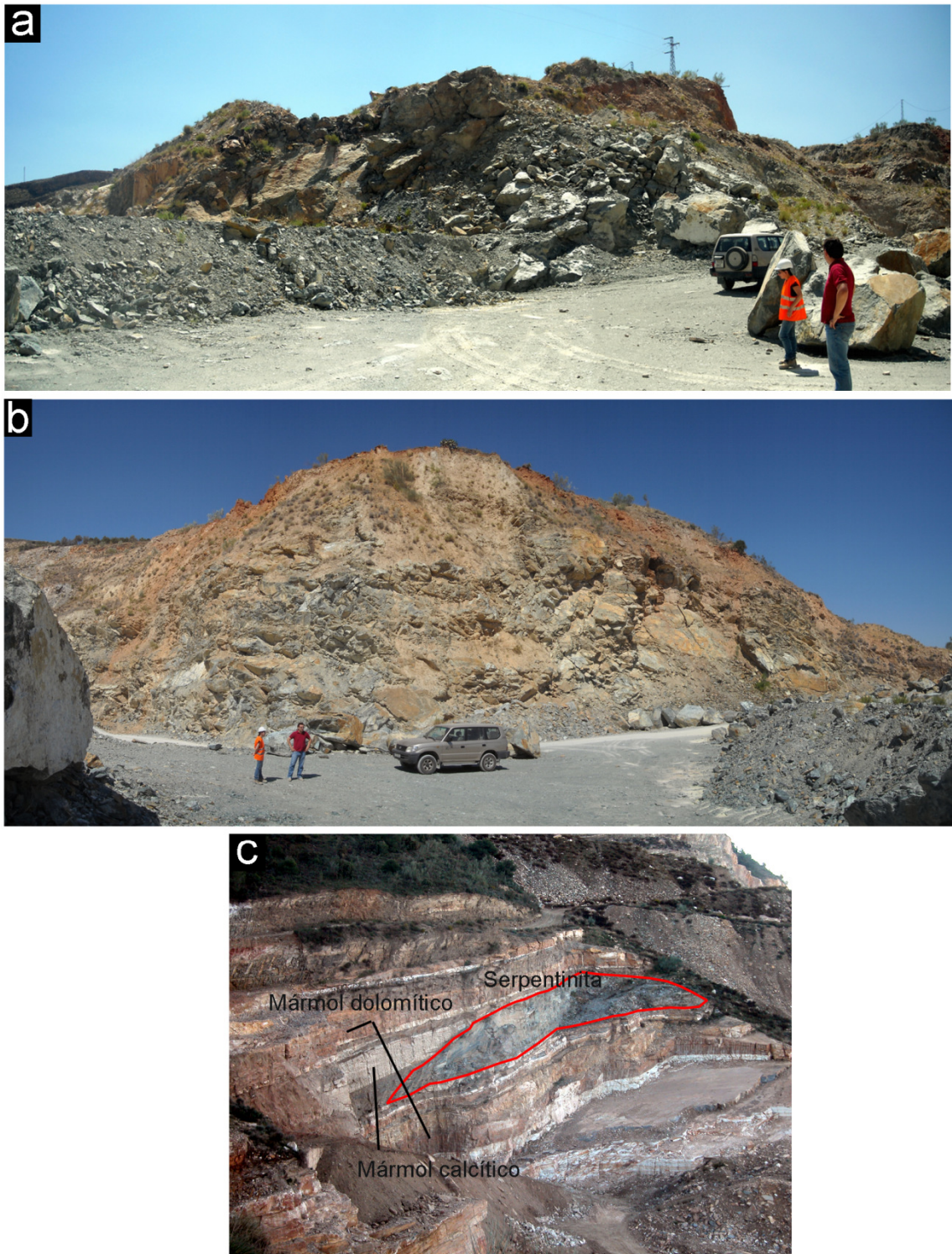


Figura 23. Vista general del afloramiento de serpentinitas de la cantera “Virgen del Rosario”: a) frente sureste; b) frente noroeste; c) nivel de serpentinitas intercalada en el frente principal de mármoles.

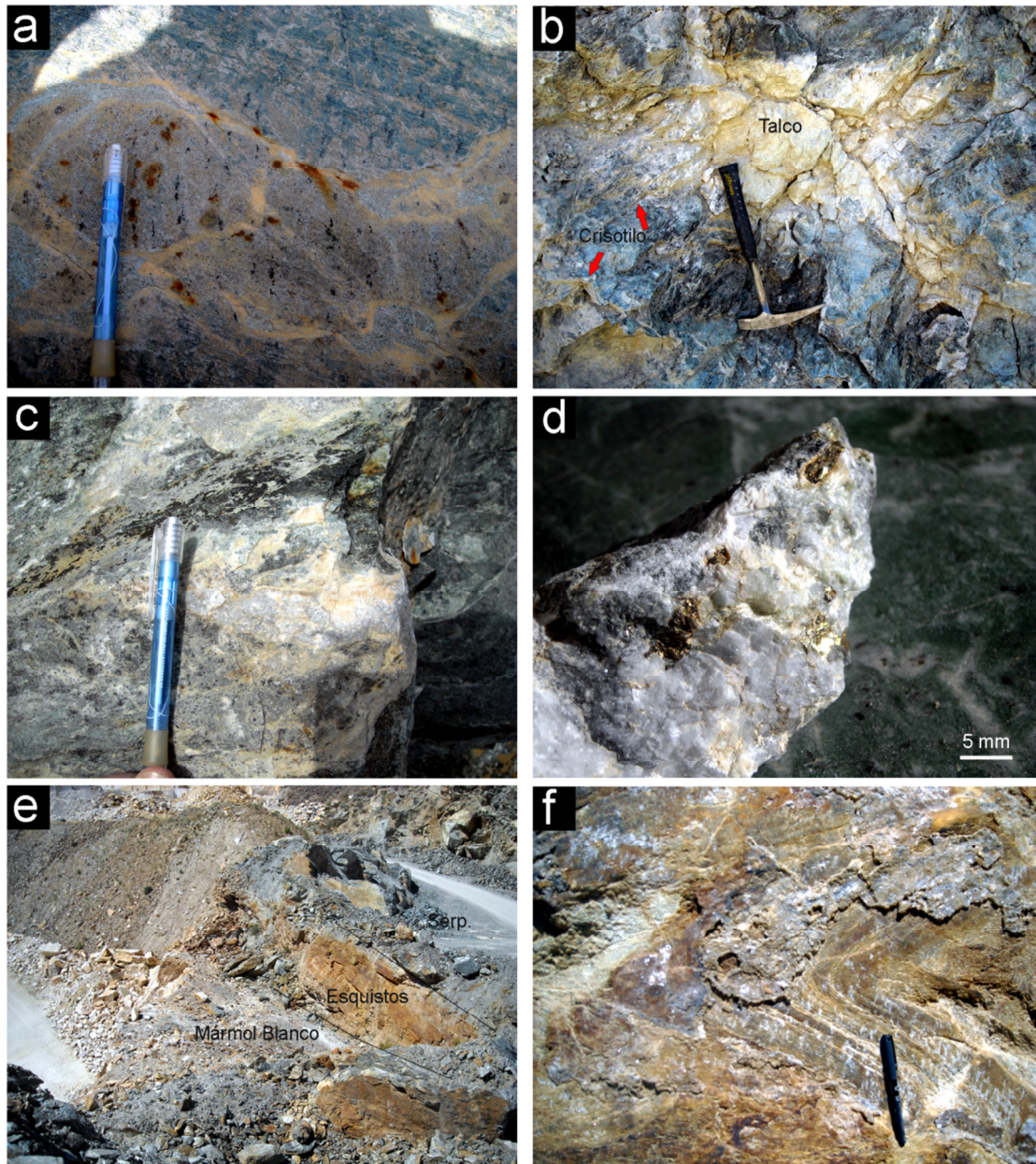


Figura 24. a) Detalle del aspecto al corte que presentan las serpentinitas de esta explotación, donde se puede observar la presencia abundante de grietas y venas rellenas de calcita y pátinas oxidación debido a la presencia de minerales metálicos; b) zona de alteración en el frente con desarrollo de talco. c) detalle que muestra el aspecto general en detalle del frente este, que está casi totalmente transformado a calcita; d) aspecto de algunas pirritas diseminadas por el frente; e) aspecto del contacto de muro con los esquistos cuarcíticos y los mármoles; f) desarrollo de pliegues en la foliación principal de los esquistos y costras de yeso superficiales.

2.3.3 CANTERA “C.E. VERDE ALMERÍA” (ALMERÍA)

La “Concesión de Explotación Verde Almería”, del término municipal de Albanchez (Almería) es explotada por la empresa Canteras Martínez Arriaga, S.L. Extrae la variedad conocida como *Verde Almería*. La extracción se realiza mediante hilo diamantado en bancos de unos 3-4 metros de altura. En la figura 25 se muestra el aspecto general de esta explotación.



Figura 25. Vista general de la “C.E. Verde Almería” (t.m. Albanchez, Almería).

El material explotado es una serpentinita de color verde oscuro, de aspecto masivo, muy fisurada. En general, las fisuras están rellenas por carbonato o en menor medida por crisotilo. También es frecuente la presencia de pátinas rojizas de oxidación, bien de tipo puntual alrededor de algunos minerales metálicos o bien en pátinas en las fracturas o en zonas algo más asbestosas (figura 26a). Afloran en el núcleo de un antiforame bastante suave, con direcciones y buzamientos en el flanco este de $N057^{\circ}E/30^{\circ}NO$ y de $N170^{\circ}E/10^{\circ}E$ en el flanco oeste y un cabeceo de 15° hacia $N020^{\circ}E$. En algunas zonas en las que se observa algo de lineación en las serpentinitas marcada por las magnetitas se ve como ésta se encuentra plegada con similar orientación que la estructura principal (figura 26b).

En cuanto a la fracturación, en el flanco este varía entre $N175^{\circ}E$ y $N155^{\circ}E$ con buzamientos de entre 45° y $75^{\circ}W$ y entre $N100^{\circ}E$ y $N115^{\circ}E$ con buzamientos de entre 60° y $75^{\circ}E$. En el flanco oeste está entre $N145^{\circ}E$ y $N170^{\circ}E$ con buzamientos de entre 35° y $60^{\circ}E$ y entre $N040^{\circ}E$ y $N055^{\circ}E$ con buzamientos de entre 55° y $65^{\circ}SE$. En las zonas más fracturadas es posible ver cómo, además de precipitar carbonatos en las fracturas, se han desarrollado algunos procesos de carbonatación en las serpentinitas cercanas a la zona de fractura (figura 26c), posiblemente debido a la circulación preferente de fluidos ricos en carbonatos por esas zonas. Asimismo se observa el desarrollo de brechas de espesor milimétrico que sellan algunas de las fracturas más importantes (figura 26d).

El límite a techo son dolomías grises, compactas, entre las que se intercalan niveles decimétricos de esquistos claros con cuarcita, mientras que el muro lo forman esquistos oscuros grafitosos, micáceos con niveles de cuarcita aboudinados.

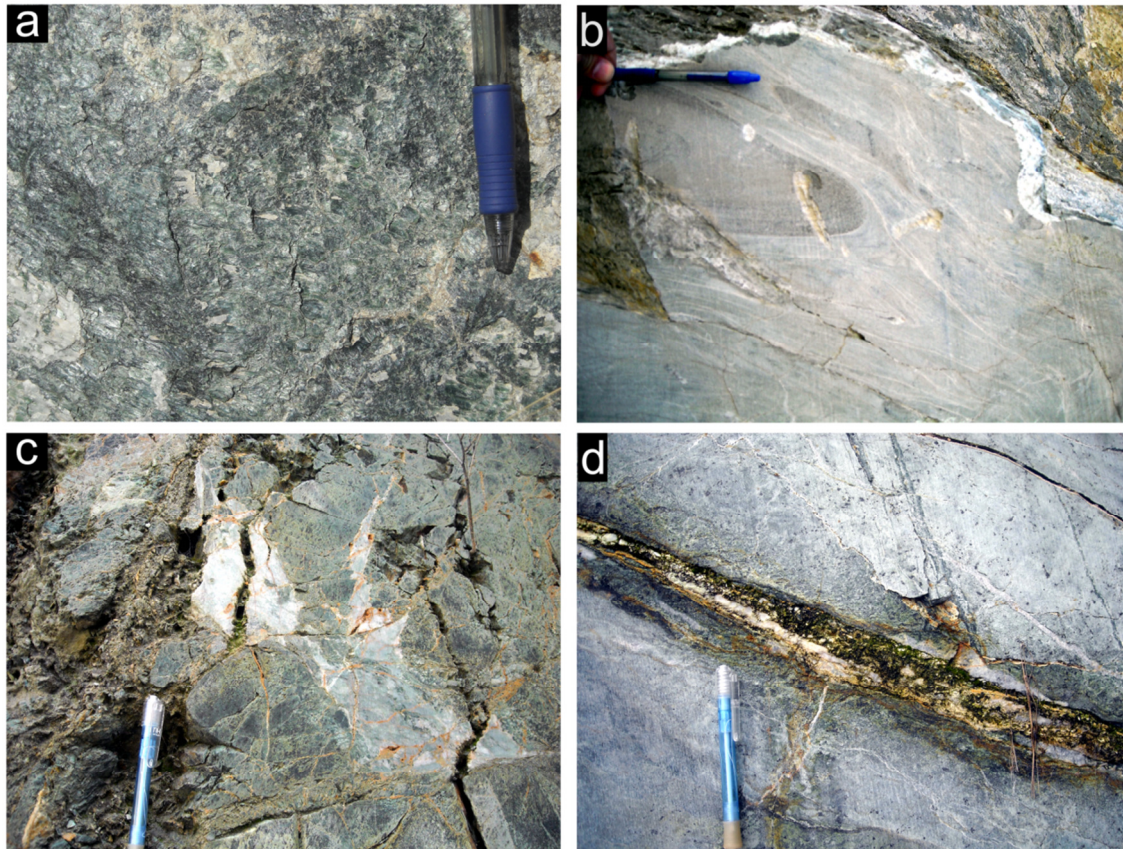


Figura 26. a) Vista detallada del material explotado en el que se observa el desarrollo de zonas con mayor aspecto fibroso; b) desarrollo de pliegues que deforman la lineación principal; c) zonas carbonatadas desarrolladas alrededor de las fracturas; d) brechas rellenas algunas fracturas de mayor entidad.

2.3.4 CANTERA “LA CARRASCA” (ALMERÍA)

Esta cantera se ubica entre los municipios de Albalá y Lubrín (Almería). Se trata de una cantera actualmente abandonada de la que no existe registro en la Administración acerca de su explotador o titular. En la figura 27 se muestra el estado actual que presenta.

La serpentinita explotada es un cuerpo de morfología irregular de dirección N170°E. Es de tonos verde claro, de grano fino a medio, con zonas algo más esquistas y muy fracturada en múltiples direcciones. En detalle presenta un moteado milimétrico de color negro, con pátinas rojizas de oxidación. La potencia observada es de unos 50 metros, aunque que puede ser algo mayor ya que no se ve el muro de la formación.



Figura 27. Frente de explotación de la cantera “La Carrasca” (t.m. Albánchez y Lubrín, Almería).

La estructura es un sinclinal tumbado muy apretado de dirección N170°E con un cabeceo de 10°N, en cuya charnela se encuentran las serpentinitas (figura 28a). A techo, el cuerpo serpentinitico está limitado por un potente nivel de esquistos cuarcíticos, con un contacto neto, mientras que a muro hay esquistos grises oscuros bastante filíticos, muy foliados, con abundantes venas cuarcíticas aboudinadas. El contacto con estos materiales de muro (figura 28b) es mediante fracturación, con el desarrollo de una banda de unos 50 cm de materia brechoide. La foliación principal es de dirección N120°E con buzamientos que varían entre 10°N y 50°N.

Todo el conjunto está muy fracturado, especialmente hacia techo, donde se observa un mayor desarrollo de materiales de alteración compuestos principalmente por talco y crisotilo y gran cantidad de pátinas rojizas de oxidación (figura 28c y d). Las direcciones principales de fracturación varían entre N030°E/65°N, N082°E/60°W y N055°E/65°S. Ligado a algunas de las fracturas principales se observan procesos incipientes de carbonatación alrededor de la zona de fractura, que ha progresado de manera muy desigual en algunas zonas respecto a otras (figura 28e). Además se observa un gran desarrollo de diaclasas en múltiples direcciones, principalmente rellenas de carbonatos, aunque también hay algunas rellenas de crisotilo.

Otro aspecto destacado es que en las zonas del frente con orientación preferentemente norte se observa un importante desarrollo de desescamaciones superficiales (*flakes*) (figura 28f). Este hecho es especialmente relevante ya que es un proceso que puede desarrollarse debido a múltiples factores como la presencia de sales (Rodríguez-Navarro y Doehne 1999 y López-Arce 2008), los continuos cambios de temperatura (Winkler 1996) o la presencia de minerales arcillosos subproducto de alteración de fases preexistentes como la clorita (Caillaud *et al.* 2006) y que al igual que se reproduce en la cantera, puede posteriormente reproducirse en los materiales extraídos de ella.

La cantera está explotada en bancos, habiendo extraído el material mediante hilo diamantado. Se observan hasta siete bancos de entre 6 y 10 metros de altura, de talud vertical. Además del frente principal, a unos 80 metros hacia el oeste, hay algunas zonas en las que se observan restos de extracción pero de menores dimensiones y que no han progresado debido principalmente a que el material está muy fracturado.

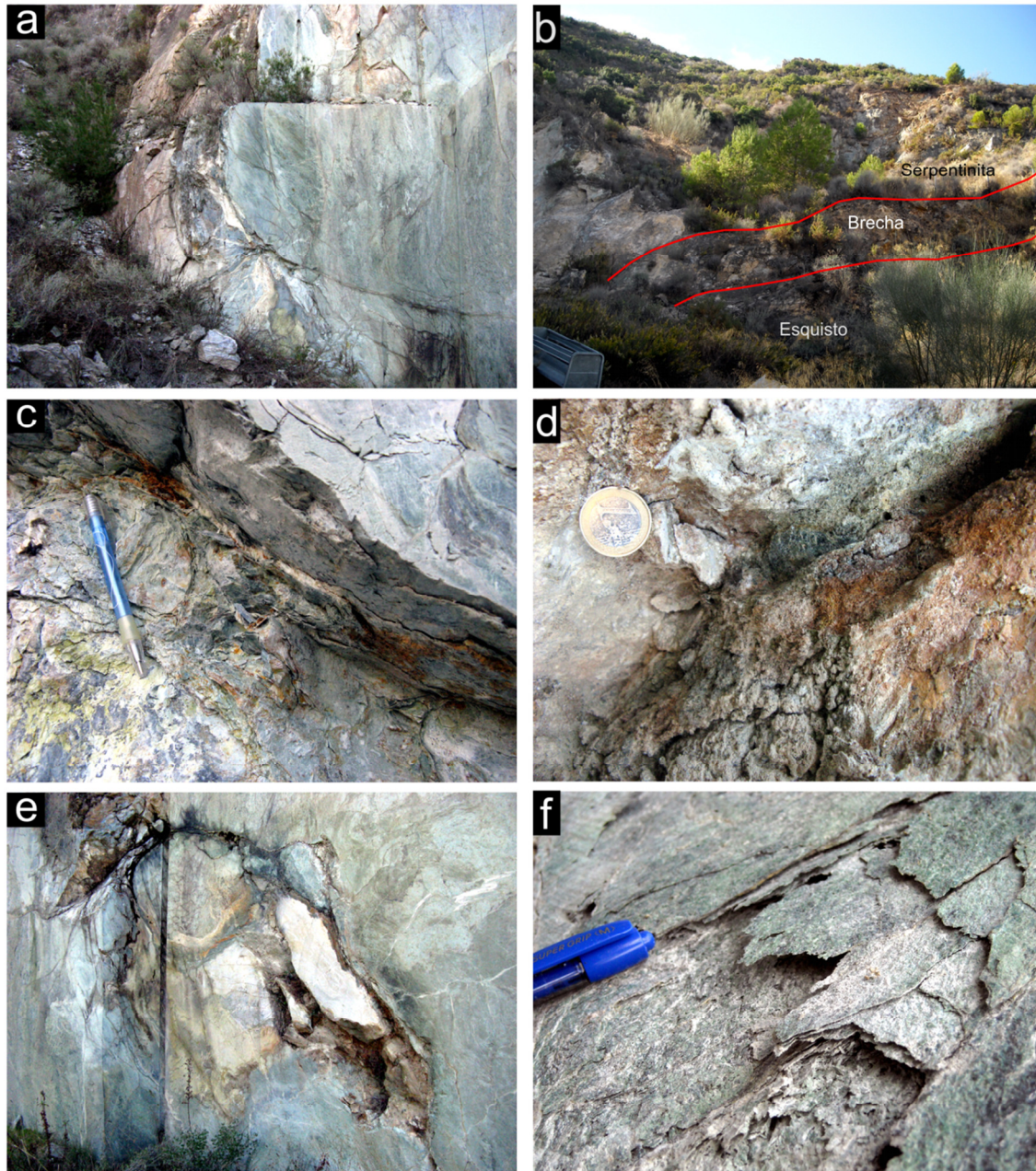


Figura 28. a) Contacto de techo de la masa de serpentinitas en donde se observa la deformación tectónica que presentan los materiales; b) contacto de muro con los esquistos grafitosos con cuarcita con desarrollo de una zona de falla muy brechificada; c) zona de alteración con desarrollo de talco; d) material de alteración; e) zona de fractura en la que se observa la presencia de bloques totalmente transformados a carbonato; f) escamas desarrolladas en algunas partes del frente de explotación.

2.3.5 CANTERA “LA MILAGROSA” (ALMERÍA)

Esta cantera se ubica junto a la pedanía de El Marchal, en el término municipal de Lubrín (Almería). Aunque actualmente está parada, funciona de forma ocasional como cantera de áridos. Actualmente, la empresa titular de la explotación es Roma Catalana d'arids, S.L. En la figura 29 se muestra el aspecto actual de la explotación.



Figura 29. Vista general de la explotación “La Milagrosa”.

Se trata de una serpentinita masiva de tonos verde oscuro principalmente, de grano fino y muy compacta, con más de 70 metros de potencia. Es uno de los mayores afloramientos de serpentinita de la comarca, con una corrida superior a 1 kilómetro (Kampschuur y García-Monzón 1975). Aparecen puntualmente zonas con un alto desarrollo de esquistosidad, de direcciones N090°E-N100°E, y buzamientos de entre 50°N y 80°N o incluso verticales (figura 30a). Todo el macizo se encuentra muy fracturado en múltiples direcciones, con gran cantidad de diaclasas. La foliación principal observada está cortada por fallas de bajo ángulo de direcciones entre N-S y N020°E, con buzamiento de unos 20° al sur, con estructuras de tipo S-C, que indican movimiento de bloque de techo hacia el noroeste (N310°E). En general se observan muy pocas fisuras rellenas de material calcítico y un gran desarrollo de pátinas rojizas de oxidación (figura 30b).

Está limitado a techo y muro por esquistos claros, micáceos, con granate, con niveles de cuarcita aboudinados, junto con los que se alternan tramos de esquistos grafitosos más oscuros, intensamente deformados o niveles más ricos en cuarcita.

La cantera está explotada en varios bancos de unos 10-12 metros de altura, dispuestos de forma irregular. El método de explotación ha sido por voladura, lo que ha provocado un gran incremento de la fracturación en todo el macizo.

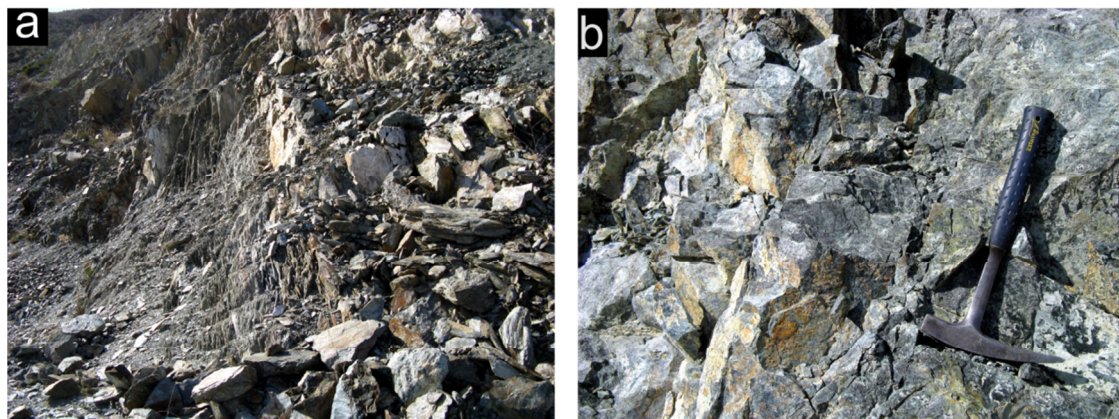


Figura 30. a) Aspecto de la foliación casi vertical que se observa en algunas zonas del frente; b) detalle del material que se explota donde destaca la presencia de pátinas rojizas de oxidación así como abundantes fracturas.

3

METODOLOGÍA

3.1 TRABAJO DE CAMPO

3.1.1 ESTUDIO Y MUESTREO EN CANTERAS

Para la caracterización de las principales características de las serpentinitas se recogieron un conjunto de muestras en sucesivas fases de la investigación durante el periodo 2008-2013. Estas muestras se han recogido en relación con los proyectos de investigación BTE2003-04812, CGL2004-03048, CGL2005-03048/BTE, CGL2006-05128/BTE, CGL2010-18579/BTE del Ministerio de Ciencia y Tecnología, del proyecto KAGZ de la Universidad de Salamanca y del proyecto CONSTRUROCK (Red de la Piedra Natural y su relación con el Patrimonio Histórico-Monumental y la obra nueva, en el ámbito del Estado español) del Instituto Geológico y Minero de España. Para el muestreo, se han seleccionado aquellas zonas más representativas del frente de cada una de las canteras descritas en el apartado anterior, es decir: “Barranco de San Juan” en Granada y “Virgen del Rosario”, “C.E. Verde Almería”, “La Carrasca” y “La Milagrosa”, en Almería. A partir de las muestras tomadas se han realizado todos los ensayos de caracterización que se describen a continuación. Se ha recogido suficiente material como para poder realizar todas las probetas indicadas en cada una de las normas de referencia, con algunas excepciones que se indican en el apartado correspondiente. De la cantera “Virgen del Rosario” se han seleccionado muestras de dos frentes diferentes ya que presentan distintas características.

La denominación de las muestras recogidas y estudiadas en esta memoria y a la que se hará referencia en capítulos sucesivos es la siguiente:

- Cantera “Barranco de San Juan”: *Verde Granada 1 y 2*
- Cantera “Virgen del Rosario”: *Verde Macael 1 y 2*
- Cantera “C.E. Verde Almería”: *Verde Almería*
- Cantera “La Carrasca”: *La Carrasca* (la denominación comercial de esta serpentinita se desconoce, por lo que se empleará el nombre de la cantera)
- Cantera “La Milagrosa”: *La Milagrosa* (la denominación comercial de esta serpentinita se desconoce, por lo que se empleará el nombre de la cantera).

En la figura 31 se muestran algunos de los bloques recogidos en las diferentes canteras de los que han salido todas las probetas para los distintos ensayos realizados.

En la cantera “Barranco de San Juan”, durante la fase de muestreo, se observaron dos variedades de serpentinitas diferenciadas tan solo en base al color. Una de ellas era de tonalidades verde muy clara (*Verde Granada 1*), mientras que la otra era de tonos mucho más oscuros (*Verde Granada 2*). Se tomaron suficientes muestras de ambas para determinar sus posibles diferencias.

Las serpentinitas de la cantera “Virgen del Rosario” presentan características diferentes en función de la zona de muestreo. Ambas presentan un importante contenido en carbonato, como se indica en el capítulo 5, aunque la proporción en la muestra denominada *Verde Macael 1* es muy superior a la muestra denominada *Verde Macael 2*. Esta diferenciación permitirá establecer las diferencias entre las muestras no carbonatadas de otras canteras y las muestras de esta cantera con dos grados distintos de carbonatación.

Además se recogieron materiales de alteración de la cantera “Barranco de San Juan”. Se han tomado muestras de un material precipitado en zonas de fractura por las que se observa circulación preferente de agua y que por su orientación, están durante largos periodos de tiempo en umbría, por lo que presentan más humedad que el resto del frente. Se trata de un material de aspecto terroso, de color marrón, amarillento, rojo o blanco, fácilmente disgregable y que a simple vista, parece un producto de la alteración de las serpentinitas (figura 31h e i). Se han denominado *BSJ 10 a 16*.

3.1.2 ESTUDIO Y MUESTREO DE MONUMENTOS

Para la caracterización de las alteraciones de la serpentinita en relación con el uso como roca ornamental en patrimonio se han tomado muestras del edificio de la **Real Chancillería** en Granada. Se han recogido un total de **tres muestras** de serpentinita de material suelto procedente de las placas exteriores colocadas en la parte inferior bajo las columnas de la pared frontal del edificio. Se han tomado cuatro muestras de serpentinita con abundante cantidad de sales (figura 31j) y muestras de material totalmente disgregado (figura 31k) y acumulado en los huecos formados por el deterioro del material, con restos también de serpentinita. Estas muestras se han identificado como *Chancillería* y *Chan 1* a *Chan 5*. Además se tomó otra muestra para la determinación de la composición química y de otros parámetros como las características del sistema poroso mediante porosimetría de inyección de mercurio.

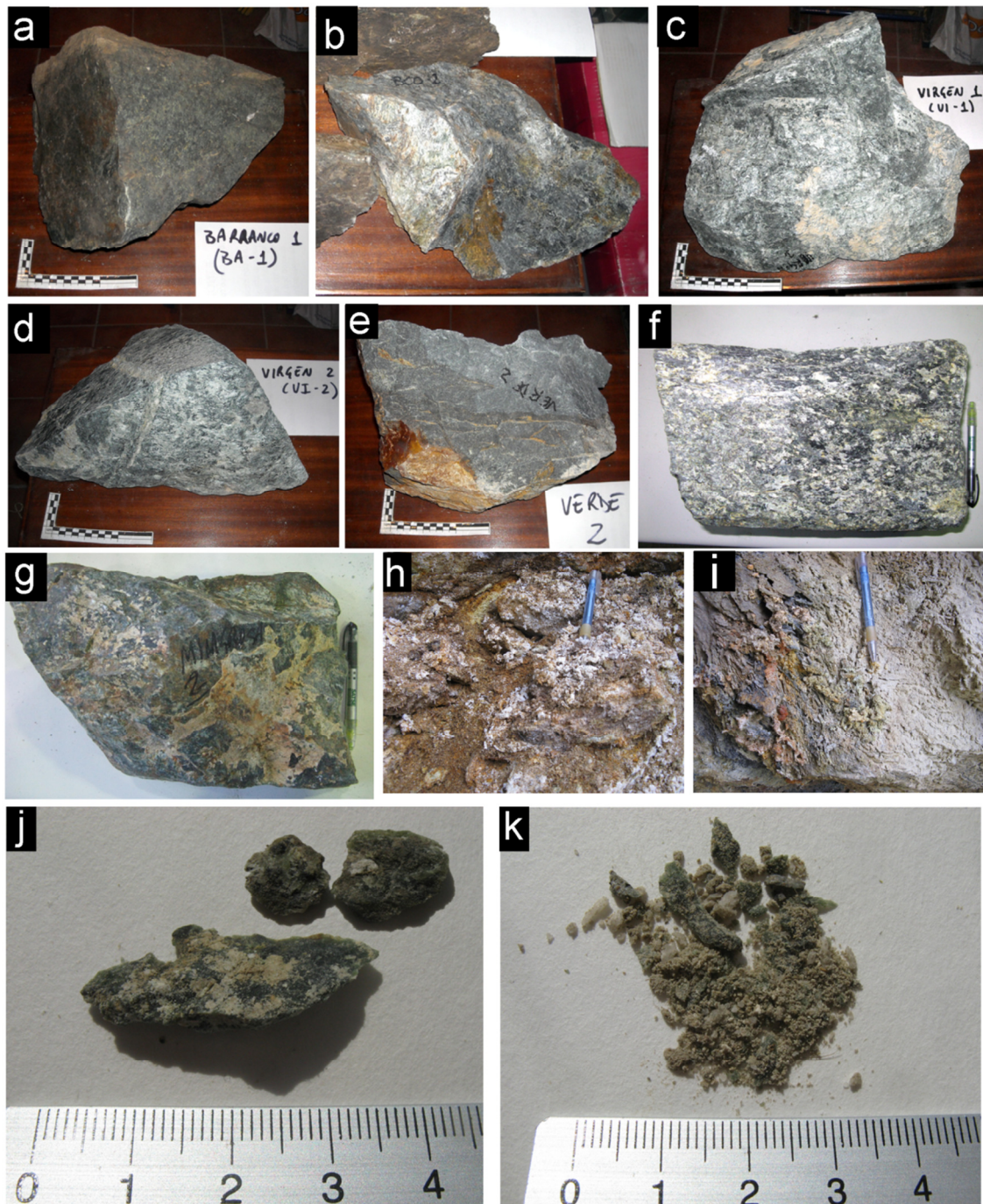


Figura 31. Algunas de las muestras seleccionadas para la realización de los diferentes ensayos: a) cantera “Barranco de San Juan” (*Verde Granada 1*); b) cantera “Barranco de San Juan” (*Verde Granada 2*); c) cantera “Virgen del Rosario” (*Verde Macael 1*); d) cantera “Virgen del Rosario” (*Verde Macael 2*); e) cantera “C.E. Verde Almería” (*Verde Almería*); f) cantera “La Carrasca” (*La Carrasca*); g) cantera “La Milagrosa” (*La Milagrosa*); h) e i) material del alteración de la cantera del “Barranco de San Juan”; j) e k) muestras de las placas exteriores del edificio de la Real Chancillería (Granada).

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la descripción petrológica y mineralógica del material así como para la evaluación de sus principales propiedades físicas y mecánicas y de los posibles procesos de alteración que esta roca puede sufrir. En aquellos casos en los que hay una norma UNE-EN que regule el ensayo se ha seguido la metodología indicada. Hay que tener en cuenta que estas normas UNE-EN son genéricas de piedra natural, ya que, en Europa, no existe ningún tipo de normativa específica para las serpentinitas.

3.2.1 MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA

Las **características mineralógicas, texturales, estructurales y geoquímicas** así como las distintas propiedades físicas y mecánicas son parámetros básicos que influyen en el comportamiento de una roca cuando va a ser usada en la industria de la construcción. Son los indicadores de su calidad y van a determinar su durabilidad. En el caso de las serpentinitas la correcta caracterización de todos estos parámetros toma especial relevancia debido a que son rocas muy heterogéneas tanto a escala de afloramiento como en muestra de mano. Por tanto, todos los parámetros mencionados pueden variar en escalas centimétricas.

Las fases que componen las distintas muestras estudiadas se han analizado mediante Difracción de Rayos X (DRX) y mediante microscopio óptico de luz polarizada (MOP) y reflejada (MOR). La identificación efectuada mediante DRX permite obtener unos datos de las fases predominantes.

Las observaciones realizadas con el microscopio óptico se han complementado mediante la toma de imágenes mediante catodoluminiscencia. Esta técnica, de amplia utilidad en el estudio de rocas ornamentales, tanto en construcción como en patrimonio (Matter y Ramseyer 1985; Barbin *et al.* 1992; Alonso-Zarza 1996; La Puente *et al.* 2000; Houzar y Leichmann 2003; Lapuente y Álvarez 2014), es especialmente usada para discernir entre los diferentes tipos de carbonatos presentes o las diferentes características texturales de los mismos (zonaciones, reemplazos, etc.). Asimismo es de gran utilidad para la observación de pequeños defectos como grietas o fisuras que podrían pasar desapercibidos con otras técnicas (Alonso-Zarza 1996).

La **caracterización geoquímica** de las muestras da una útil información acerca de la composición química, tanto de los elementos mayoritarios como los minoritarios y da información acerca de los posibles procesos de alteración que ha podido sufrir un material.

3.2.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

En las muestras más representativas de los materiales de cantera se han efectuado observaciones al microscopio óptico mediante luz polarizada (MOP) y luz reflejada (MOR) para reconocer rasgos texturales que pudieran aportar información petrológica (presencia de pequeños filones y naturaleza de la asociación mineral presente en los mismos, reemplazos, etc.) así como para identificar los minerales metálicos presentes. Para ello se realizaron láminas delgado-pulidas de todas las muestras de cantera.

El estudio de las láminas delgadas se ha realizado tanto en la Universidad de Coimbra como en la Universidad de Salamanca. En la Universidad de Coimbra (Portugal) se empleó un microscopio de luz transmitida *Nikon Eclipse E400POL* y un microscopio de luz reflejada *Nikon Eclipse E400REF* con cámara fotográfica digital incorporada *Nikon Digital Sight D5-5M* y el captador de imágenes *Nikon D5-L1*, propiedad del Departamento de Ciencias da Terra de la Facultad de Ciencias y Tecnología. En la Universidad de Salamanca se ha empleado un microscopio *Leica DM2500P* con luz transmitida y reflejada, con cámara digital incorporada *Leica Microsystem DFC420Twain* y el software *Leica Application suite V. 3.50* para la adquisición de imágenes digitales, propiedad del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias.

3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis mineralógico se ha efectuado por difracción de rayos X (DRX) obteniéndose registros de polvo desorientado de las muestras de cantera, de las muestras de monumentos así como de las diferentes alteraciones de cantera y eflorescencias generadas en los ensayos de envejecimiento.

La identificación de todas las muestras de cantera y de las eflorescencias resultantes del ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂ se ha realizado en el laboratorio del Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.) en Tres Cantos (Madrid) mediante un difractor *X'pert-Pro* de *Panalytical*, equipado con tubo de rayos X de Cobre (K α del Cu, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) y un goniómetro en configuración vertical θ - 2θ , con óptica Bragg-Brentano y plataforma portamuestras con dispositivo de rotación de muestras ("spinner") y cambiador automático de muestras de 15 posiciones. Se emplearon 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad. El recorrido del barrido se realizó entre 3° y 70°, con una velocidad de barrido de 0.04° 2 θ /seg.

Las muestras de monumento (Real Chancillería de Granada: Chan 1 a 5) y las muestras de las eflorescencias generadas en el ensayo de formación de sales por capilaridad (apartado 6.2), se han analizado en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Se ha empleado también un difractor *X'pert-Pro* de *Panalytical*, equipado con tubo de

rayos X de Cobre ($K\alpha$ del Cu, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). Se emplearon 45 kV de voltaje y 40 mA de intensidad. El recorrido del barrido se realizó entre 3° y 70° , con una velocidad de barrido de $0.03^\circ 2\theta/\text{seg}$, excepto para las muestras de eflorescencias, que se empleó una velocidad de barrido de $0.01^\circ 2\theta/\text{seg}$. Para las muestras procedentes de la Real Chancillería y las eflorescencias procedentes del ensayo de formación de sales por succión capilar “Sat serp 1”, se empleó un portamuestras de silicio de fondo 0, con la excepción de la muestra de la Real Chancillería nombrada como “Chan 4”, para la que se empleó un portamuestras de fondo 0 de aluminio.

La preparación de las muestras se realizó mediante selección de entre 0.5 y 1 gramo molidas en mortero de ágata, hasta alcanzar una granulometría inferior a 0.074 mm (tamiz ASTM 200).

Para la identificación de las fases cristalinas se ha empleado el software *XPowder v2010.01.05 Pro* (Martín-Ramos 2004) y la base de datos PDF2.DAT (*Powder Diffraction File*) del ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*). La semicuantificación se ha realizado con la herramienta disponible en el citado software y que emplea el método de mínimos cuadrados no lineales de Chung (1974). Consiste en ajustar la totalidad del perfil del diagrama a una mezcla ponderada de difractogramas de patrones puros (obtenidos todos ellos en el mismo difractómetro) mediante el método de mínimos cuadrados. No obstante hay que tener en cuenta que la cuantificación en difracción de rayos X es difícil de llevar a cabo debido a factores tales como la alineación del difractómetro, tipo de rendijas, linealidad en los contadores de radiación, homogeneidad del tamaño de granos de la muestra o incluso la orientación preferencial ligada a la forma de preparar la muestra o al hábito de los cristales (Martín-Ramos 2004).

3.2.1.3 CÁTODOLUMINISCENCIA

La técnica de catodoluminiscencia (CL) se basa en la emisión de luz de materiales cristalinos que han sido sometidos a una excitación por la acción de un haz de electrones. Cuando este haz incide sobre la muestra se producen interacciones entre las partículas: una parte de la energía es absorbida, otra es transmitida y otra es reflejada en forma de ondas. El efecto de la CL en los minerales se debe, bien a la presencia de elementos traza que actúan como elementos activadores o bien debido a distorsiones cristalinas que actúan como centros emisores de la CL. Esta técnica permite detectar posibles cambios en el quimismo de los fluidos que formaron la roca a partir de las imágenes obtenidas. En función de la intensidad de la luminiscencia de una muestra es posible identificar las diferentes fases de crecimiento de un cristal, asumiendo que fases de crecimiento similares, presentan una similar intensidad. Esta técnica es de especial interés para el estudio de carbonatos ya que son especialmente propensos a la luminiscencia. La intensidad de la luminiscencia en carbonatos depende principalmente de la presencia de iones como el Mn^{2+} y el Fe^{2+} , siendo el Mn el principal activador (*activator*) de la luminiscencia y el

Fe el inhibidor (*quencher*). Las variaciones en la intensidad de la luminiscencia reflejan normalmente la variación en la relación Mn^{2+} a Fe^{2+} en un cristal. De esta forma, estos cambios reflejan variaciones en la química del agua de los poros o en el mecanismo de precipitación (Adams y MacKenzie, 1998).

Al acoplarse un equipo de CL a un microscopio, el haz de electrones es acelerado a través de una cámara de vacío y enfocado en la superficie de la muestra contenida en dicha cámara. El sistema puede ser utilizado en modo “frio” o “caliente” (*cold or hot CL systems*). La diferencia está en la intensidad del haz de electrones. El sistema “en frio” opera a bajos voltajes de 15-20 kV y permite la observación de fases fuertemente luminiscentes, que requieren baja energía para producir luminiscencia, como es el caso de los carbonatos o los feldespatos. Sin embargo, el sistema “en caliente”, opera a un voltaje mucho mayor, hasta cientos de kV y permite observar minerales con luminiscencias más débiles.

Para esta tesis se ha empleado un equipo de catodoluminiscencia *Citl Cold Cathode Luminescence 8200 mk3* acoplado a un microscopio óptico petrográfico *Nikon Labophot 2-Pol* (figura 32) al que se le ha colocado una platina de catodoluminiscencia. Este equipo está conectado a una cámara *Nikon D5-Fi1* y todo ello a un ordenador a través del cual se realiza la captura de las fotografías. El software empleado ha sido el *NIS Element F v.5.547*. Este equipo pertenece al Área de Estratigrafía del Departamento de Geología de Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca.

Se ha empleado el modo de catodoluminiscencia “en frío”, con voltajes comprendidos entre 15 – 20 kV e intensidades de entre 175 y 400 μA , con un vacío de 0.1 a 0.2 torr. Se han empleado láminas delgado-pulidas de muestras de cantera sin ningún tipo de preparación previa.

Para diferenciar el tipo de carbonatos (calcita y/o dolomita) presentes en las muestras se tiñó una lámina delgada de cada muestra con rojo de alizarina y ferricianuro potásico. Mediante esta tinción el carbonato cálcico se tiñe de rojo mientras que el magnésico toma cierta tonalidad morada, permitiendo así la diferenciación entre ambos.

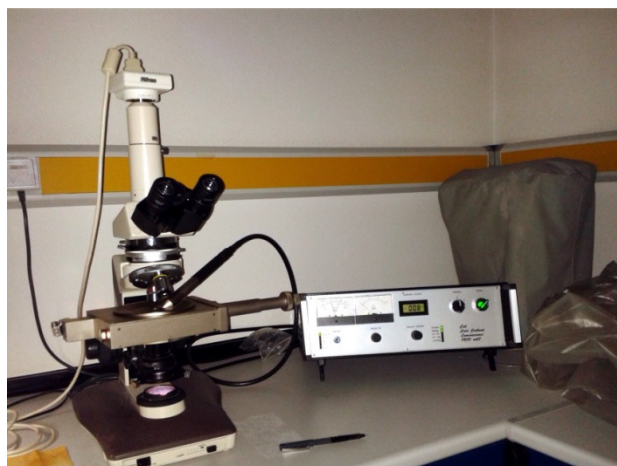


Figura 32. Equipo de catodoluminiscencia empleado.

3.2.1.4 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA (ICP-OES)

La composición química de la roca total se obtuvo mediante espectroscopía de plasma ICP-OES (*Inductively coupled plasma with optical emission spectrometry*). Es una técnica de análisis multi-elemental que emplea una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones de la muestra, excitándolos a un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica. La intensidad de la luz emitida es medida por un detector óptico. En función de esta intensidad se calcula la concentración de ese elemento.

Se ha empleado un espectrofotómetro de emisión atómica *Horiba Scientific, modelo Ultima 2* del Servicio de Análisis Químico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca.

Para obtener una composición química representativa se seleccionaron unos 20 kg de cada muestra del material de cantera, que fueron trituradas en un molino de rodillos y posteriormente pasadas por un tamiz de 2 mm de luz de malla. Tras un cuarteo, se seleccionaron 100 gramos de material aproximadamente que fueron molidos en un molino de aros excéntricos hasta alcanzar una granulometría inferior a 0.074 mm (tamiz ASTM 200). La composición química de las muestras de monumento (Real Chancillería) y de las alteraciones procedentes de la cantera del “Barranco de San Juan” (Granada) se realizó a partir de muestras de entre 2 y 5 gr de material ya que no había más cantidad disponible. Fueron molidas en mortero de ágata hasta alcanzar la granulometría deseada.

Para la determinación de elementos mayores y trazas se seleccionaron unos 0.5 gr aproximadamente sobre los que se realizó un ataque en medio ácido (NO_3H y FH) bajo presión en un digestor de microondas modelo *Ethos Sel de Milestone*. La disolución obtenida fue tamponada con ácido bórico. Las curvas de calibración fueron realizadas a partir de patrones estándares certificados.

3.2.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO CON MICROANÁLISIS EDX (FESEM-EDX)

Otras de las técnicas empleadas para la caracterización del material estudiado ha sido la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM - *Field Emission Scanning Electron Microscopy*), con microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX - *X-Ray Energy Dispersive Spectrometry*).

La microscopía electrónica es un método de análisis químico no destructivo que permite conocer la composición química de partículas diminutas en la superficie de muestras sólidas, con una resolución espacial de alrededor de 1 μm .

La técnica básicamente consiste en analizar la radiación emitida por una muestra sólida, cuando sobre ella incide un haz de electrones debidamente focalizado.

El microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX) se basa en la utilización del espectro característico, generado por la interacción de la radiación electrónica con la materia, con fines analíticos, tanto cualitativos (la energía de la radiación es característica de cada elemento) como cuantitativos (la altura del pico del espectro es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra).

El control y focalización del haz se realiza mediante dos lentes electromagnéticas y varios diafragmas. La lente condensadora modifica la intensidad del haz al variar su corriente y la lente objetivo modifica el tamaño del haz también al variar su corriente. La columna electrónica, así como el detector de rayos de fluorescencia (EDX), están sometidos a alto vacío ($P < 10^{-4}$ Torr) para minimizar la absorción de los rayos X por el aire, especialmente en los elementos ligeros, cuya emisión es menos energética.

Para el estudio de las muestras se empleó el microscopio *GEMINI (FESEM) de Carl Zeiss SMT*, localizado en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. Se trata de un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución por Emisión de Campo, dotado de una fuente de electrones por emisión de campo tipo Schottky (cátodo caliente), lo que permite obtener imágenes de alta calidad y resolución a bajos voltajes de operación. Todas las funciones para la obtención de imágenes de SE (topográficas), BSE (químicas) y análisis por rayos X (mapas de distribución elemental) se realizan por controles digitales. Además está dotado de un sistema de análisis químico y cristalográfico (EDX y EBSD respectivamente) de Oxford Instruments.

Se analizaron muestras procedentes de la Real Chancillería así como las eflorescencias generadas en el ensayo de alteración de formación de sales por capilaridad.

3.2.1.6 RADIOACTIVIDAD NATURAL

La radioactividad natural está asociada a una gran variedad de rocas, algunas de las cuales son usadas como materiales de construcción. Todos estos materiales contienen diversas cantidades de nucleídos radiactivos naturales debido principalmente a los minerales accesorios que contienen las rocas. Son nucleídos principalmente de la serie del uranio (^{238}U) y del torio (^{232}Th), además del isótopo radiactivo de potasio (^{40}K). En la serie de uranio, el segmento de desintegración que se inicia a partir del radio (^{226}Ra) es radiológicamente el más importante y por lo tanto, a menudo se hace referencia al radio en lugar de uranio (EC 1999). La importancia de la determinación de estos tres radionucleídos naturales en distintos tipos de materiales, radica en su interés desde el punto de vista de protección radiológica.

La legislación europea está promoviendo una detallada caracterización de las rocas usadas en construcción, incluyendo estudios de radiación con el fin de proteger a la población de posibles riesgos. En el documento “Protección Radiológica 112” de la Unión Europea (EC 1999) indica la dosis estimada en diversos entornos resultantes del uso de rocas como materiales de construcción y establece una metodología, basada en la establecida por Markkanen (1995), para su determinación a partir de lo que denomina índice de actividad gamma I_γ . Este índice permite determinar el riesgo potencial que presenta una roca ornamental como material de construcción y reducir así el uso de los materiales que contengan una elevada cantidad de radionucleídos naturales, reduciendo, por tanto, la exposición a radiación debido a fuentes naturales. Este índice se emplea para evaluar si un material cumple con los requisitos de seguridad respecto a la radiación para su empleo. En la tabla 1 se muestran los valores máximos de dosis efectiva anual máxima que no deberían alcanzarse, en función del criterio de dosis y de la manera en que el material es usado en la construcción (EC 1999).

Uso	Criterio de dosis	Interiores	Exteriores
		0.3 mSv/a	1 mSv/a
Materiales usados en amplias cantidades como el hormigón.		$I_\gamma \leq 0.5$	$I_\gamma \leq 1$
Materiales superficiales y otros de uso restringido: tejas, losas.		$I_\gamma \leq 2$	$I_\gamma \leq 6$

Tabla 1. Límites de índice de actividad gamma I_γ en función del criterio de dosis y del uso del material (EC 1999).

El valor de 0.3 mSv/a corresponde con el valor máximo recomendado de radiación anual en interiores, mientras que el valor de 1 mSv/a es el valor máximo en exteriores.

En base a los diferentes usos del material se pueden simular distintos escenarios y obtener así los valores correspondientes del índice I_r , como se especifica en el Anexo I del informe 112 de la Comisión Europea (EC 1999), de acuerdo con la expresión:

$$I = \frac{C_{Ra}}{300 \text{ Bq kg}^{-1}} + \frac{C_{Th}}{200 \text{ Bq kg}^{-1}} + \frac{C_K}{3000 \text{ Bq kg}^{-1}}$$

Donde C_{Ra} , C_{Th} y C_K son las concentraciones de actividad del radio, torio y potasio en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente.

Además de este índice, se puede calcular la **dosis anual de radiación (D)** en mSv, que se recibirá en una habitación de dimensiones determinadas debido al uso de un determinado material de construcción o la combinación de varios, de acuerdo con la metodología establecida por Markkanen (1995). La dosis efectiva ($D_{e\text{Total}}$) de radiación gamma que una persona recibirá en el centro de una habitación de determinadas dimensiones debido al uso de un material con una concentración determinada de radio (C_{Ra}), torio (C_{Th}) y potasio (C_K), viene determinada por la suma de la dosis efectiva de cada una de las paredes (D_{eM1-2}), el suelo (D_{eS}) y el techo (D_{eT}). En función de la densidad específica del material (kg/m^2) (redondeando al valor más próximo de la tabla 2) se determina la tasa de dosis específica (D_e) (Gy/h por Bq/kg) correspondiente al ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K , de acuerdo con los valores especificados en la tabla 2.

Muro (M1) Dimensiones 12.0 x 2.8 m. Distancia 3.5 m				Muro (M2) Dimensiones 7.0 x 2.8 m. Distancia 6.0 m				Techo (T) o Suelo (S) Dimensiones 12.0 x 7.0 m. Distancia 1.4 m			
Densidad específica kg/m^2	^{226}Ra pGy/h por Bq/kg	^{232}Th pGy/h por Bq/kg	^{40}K pGy/h por Bq/kg	Densidad específica kg/m^2	^{226}Ra pGy/h por Bq/kg	^{232}Th pGy/h por Bq/kg	^{40}K pGy/h por Bq/kg	Densidad específica kg/m^2	^{226}Ra pGy/h por Bq/kg	^{232}Th pGy/h por Bq/kg	^{40}K pGy/h por Bq/kg
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	9	10	0.73	25	2.7	3.1	0.22	25	46	52	3.7
50	18	21	1.5	50	5.5	6.2	0.44	50	90	100	7.1
100	35	40	2.8	100	11	12	0.85	100	160	190	13
150	50	56	3.9	150	15	18	1.2	150	220	250	18
200	61	70	4.9	200	20	22	1.6	200	260	300	21
300	79	91	6.4	300	26	30	2.1	300	310	360	26
500	96	110	8.1	500	33	38	2.7	500	350	420	30

Tabla 2. Tasa de dosis específica en el aire en diferentes estructuras de una habitación en función de la densidad específica (Markkanen 1995).

Estos valores tasa de dosis específica en el aire varían en función de diferentes tamaños de habitación y de la posición en la misma, de acuerdo con el software diseñado por Markkenen (1995).

Para determinar la exposición a radiación debido al uso de un material determinado se han considerado los siguientes parámetros:

- Tamaño de la habitación: 12 m x 7 m x 2.8 m.
- Tiempo de exposición anual (t): 7000 horas
- Factor de corrección (F): 0.7 Sv/Gy. Es el factor de conversión de la dosis absorbida en el aire a la dosis efectiva (Markkenen 1995).
- Dosis media emitida por la corteza terrestre en España (CSN 2010) (D_{CT}): 50 μ Gy/h.

En función de la densidad específica del material (kg/m^3), se seleccionan los valores de D_e correspondientes al ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K en la tabla 2, para las diferentes partes de la habitación (muros, techo y suelo). A partir de estos valores y de las concentraciones correspondientes del material estudiado se determina la dosis específica de radiación (D_e) mediante la expresión:

$$D_e = (D_e)_{Ra} * C_{Ra} + (D_e)_{Th} * C_{Th} + (D_e)_K * C_K$$

Se han establecido diversos escenarios dentro de una habitación standard, en función de si el material se usa, con un espesor de 20 cm en suelos, techos y muros (C1), suelos y muros (C2), solamente suelos (C3) y como material superficial, es decir, como aplacados en muros con un espesor inferior a 3 cm (C4). En estos escenarios, se puede calcular la dosis anual radiación (mSv/a) derivada del uso de diferentes materiales de construcción que soporta un habitante de ese escenario.

Por lo tanto, la tasa de dosis específica total (D_{eTotal}) será la sumatoria de las dosis específicas de cada parte de la habitación, que para cada uno de los escenarios considerados (C1 a C4), sería:

$$C1: D_{eTotal} = 2 * D_{eM1} + 2 * D_{eM2} + D_{eS} + D_{eT}$$

$$C2: D_{eTotal} = 2 * D_{eM1} + 2 * D_{eM2} + D_{eS}$$

$$C3: D_{eTotal} = D_{eS}$$

$$C4: D_{eTotal} = 2 * D_{eM1} + 2 * D_{eM2}$$

A partir de estos parámetros indicados, la **dosis anual de radiación (D)** viene determinada por la expresión (Markkenen 1995):

$$D \text{ (mSv/a)} = (D_{eTotal} - D_{CT}) * t * F$$

De acuerdo con lo recomendado por la Comisión Europea (EC 1999) cuando se superen dosis anuales de radiación (D) de 1mSv/a se deberían adoptar medidas de protección. Valores superiores tan solo deberían aceptarse cuando el material se use de forma muy local. Cuando la dosis esté entre 0.3 – 1 mSv/a se deberían establecer controles para garantizar la seguridad del material.

Los análisis de radiactividad a muestras de cantera se han llevado a cabo en el Laboratorio de Radiactividad Natural de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Coimbra (Portugal).

Se ha determinado el contenido en uranio, torio y potasio mediante espectrometría gamma con un detector *NaI (TI)*. Para ello se ha asumido que existe un equilibrio secular en las respectivas cadenas de desintegración. Se ha usado un detector de rayos γ *Ortec NaI (TI) de 3"*, protegido de la radiación de fondo por un escudo de plomo. Se molieron aproximadamente 20 kg de muestra a un tamaño de grano inferior a 500 μm , de la que se seleccionó por cuarteo, un total de 0.5 kg. Las muestras se colocaron en recipientes Marinelli de 0.2 l de capacidad (superficie interna de 0.0219 m^2) y se dejaron durante un mes para alcanzar el equilibrio en la cadena del ^{238}U antes de la medida. El conteo se realizó durante 10 horas y el espectro se procesó con el software *Scintivision-32*, para obtener las actividades de los distintos elementos.

El fondo se evaluó usando un recipiente Marinelli relleno con un material libre de radionucleidos (cuarzo puro), empleando las mismas condiciones analíticas y fue posteriormente sustraído de todas las muestras. La calibración se llevó a cabo usando estándares de la Agencia Internacional de Energía Atómica: RGK-1 (sulfato potásico), RGU-1 (uranio diluido) and RGTH-1 (torio diluido) de conocida composición y actividad radiogénica. La actividad del potasio (K) se evaluó a partir del pico ^{40}K (1460.8 keV); la actividad del ^{238}U se midió a partir de la actividad del ^{214}Bi , suponiendo que existe equilibrio secular. Se midió a partir del pico del ^{214}Bi (1764.5 keV). La actividad del torio (Th) se evaluó a partir del pico del ^{208}Tl (2614.5 keV), asumiendo, igualmente, que existe equilibrio secular. Las incertidumbres son fuertemente dependientes de la concentración de radionucleidos. En el presente caso las incertidumbres promedio observadas fueron de 1.4% para ^{40}K , 6.7% de ^{214}Bi y 3.4% para ^{208}Tl .

3.2.2 PROPIEDADES FÍSICAS

3.2.2.1 PROPIEDADES HÍDRICAS

Las propiedades físicas que describen el movimiento del agua en las rocas, tanto en fase líquida como vapor, se denominan propiedades hídricas. El conocimiento de las propiedades hídricas de un material permite establecer su comportamiento frente a los fluidos, principalmente el agua, que es uno de los principales agentes de alteración de los materiales pétreos. Esto puede determinar su durabilidad y poder darle así el uso más adecuado (Benavente 2006). Es básico de cara a conocer su comportamiento para diagnosticar posibles causas de deterioro y así proponer medidas correctoras que lo impidan (Winkler 1994).

El agua, cuando penetra en el interior de un sólido poroso, bien sea en estado líquido o gaseoso, provoca una serie de efectos adversos en los materiales, como puede ser la reducción de la resistencia mecánica, alteraciones químicas debido a procesos de hidrólisis, hidratación u oxidación de minerales, fracturación debido a ciclos hielo/deshielo o incrementos de volumen por la existencia de minerales hinchables, como las esmectitas, etc. Además favorece la propagación de organismos como líquenes bacterias u otros microorganismos (Cultrone 2002).

En estado líquido, el movimiento del agua está controlado por diferentes fuerzas según el tamaño de los poros por los que discurre (Fort 1996; Benavente 2002). Depende principalmente de tres mecanismos: la adsorción, la capilaridad y la gravedad.

El movimiento de agua por adsorción se inicia a partir de la formación de una capa de agua sobre la superficie del poro. Así, debido a la humedad relativa, se produce la difusión superficial de las moléculas de agua. Este movimiento se da de forma simultánea con los movimientos por capilaridad y por gravedad, y adquiere mayor importancia en los poros de pequeño tamaño donde los movimientos por capilaridad presentan más limitaciones y los movimientos gravitacionales pueden despreciarse (Künzel 1995; Benavente 2002).

En cuanto a los movimientos gravitacionales, a presión atmosférica, se producen debido a la propia masa del agua contenida en los poros. Este movimiento adquiere mayor relevancia a medida que es mayor el tamaño de poro, ya que el peso del agua contenida en el poro es mayor y las fuerzas capilares son menores (Benavente 2002).

El mecanismo más importante a la hora de transportar el agua en el interior de un sólido poroso es el movimiento por capilaridad y por tanto una de las principales causas de su alteración (de la Torre 2003). Este movimiento se debe a la variación de presión que se produce en el interior de un capilar un líquido está en contacto con él, debido a la tensión interfacial liquido-vapor (Benavente 2002).

Para la realización de estos ensayos se han realizado al menos 20 probetas cúbicas de 50 mm de arista de todas las muestras, excepto de una de las muestras de la cantera del “Barranco de San Juan” (*Verde Granada 2*), que se hicieron 15 probetas. En la figura 33 se muestran algunas de las probetas que se ensayaron.

A partir de estos ensayos se han determinado propiedades de la roca tales como la densidad, la porosidad accesible al agua, la absorción a presión atmosférica y la absorción de agua por capilaridad siguiendo el procedimiento indicado en las Norma UNE-EN de referencia. Hay que indicar que en Europa no existen Normas específicas para las serpentinitas, siendo de aplicación las Normas UNE-EN genéricas para la piedra natural.

De forma general, en estos ensayos se parte de un conjunto de muestras en las que se va controlando la variación del contenido en agua respecto al tiempo mediante pesadas sucesivas a intervalos de tiempo determinados.



Figura 33. Algunas de las probetas empleadas en los ensayos hídricos.

3.2.2.1.1 Densidad

La densidad (δ) es una de las propiedades básicas de las rocas que dependen básicamente de su mineralogía y de la porosidad. Se define como la relación entre la masa de la roca y su volumen. Debido a las heterogeneidades de las rocas es importante distinguir entre la **densidad aparente**, que es la relación entre la masa seca y su volumen aparente, es decir, incluyendo los poros y

fracturas y la **densidad real**, que la relación entre la masa seca y el volumen de la parte sólida, es decir, excluyendo poros y fracturas.

La densidad aparente se ha determinado mediante la expresión (UNE-EN 1936:2007):

$$\delta_{ap} = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \delta_{rh}$$

Donde δ_{ap} es la densidad aparente en kg/m^3 ; δ_{rh} es la densidad del agua a 20°C en kg/m^3 ; m_d es la masa de la probeta seca, en gramos; m_s es la masa de la probeta saturada, en gramos y m_h es la masa de la probeta sumergida en agua, en gramos.

3.2.2.1.2 Porosidad accesible al agua

La porosidad de un material pétreo se define como la relación entre el volumen total de poros y el volumen de la probeta o la roca (Benavente 2006). En base al grado de interconexión de poros con el exterior se puede hablar de porosidad abierta o cerrada. La **porosidad abierta** es cuando los poros presentan cierto grado de interconexión, de tal manera que un fluido puede circular por su interior, mientras que la **porosidad cerrada** es aquel volumen de poros que no presentan ningún tipo de comunicación ni con los poros que lo rodean ni con el exterior, y que por tanto no contribuyen a la circulación de fluidos en su seno (Rodríguez-Navarro 2003). La suma de ambas se denomina **porosidad total**.

Es un parámetro fundamental en el comportamiento de las rocas ya que es el medio de transporte de todo tipo fluidos por el interior, lo que puede contribuir a su deterioro e influye en sus propiedades mecánicas, conductividad, permeabilidad etc.

En el presente caso se ha determinado la **porosidad abierta** de acuerdo con lo contemplado en la Norma UNE-EN 1936: 2007. Se calcula mediante la relación (en porcentaje) entre el volumen de poros abiertos y el volumen aparente de la probeta, mediante la ecuación:

$$P_0 = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100$$

Siendo P_0 la porosidad abierta (%), m_s la masa de la probeta saturada (gramos), m_d la masa de la probeta seca (gramos) y m_h la masa de la probeta sumergida en agua (gramos).

3.2.2.1.3 Absorción a presión atmosférica

Mediante este ensayo se pretende medir la capacidad de absorción de agua a presión atmosférica. Para la realización del ensayo de acuerdo con la Norma UNE-EN 13755: 2008 se procede al secado de las muestras en estufa a 95°C durante 72 horas. Tras esto se pesan (m_d)

con una exactitud de 0.01 g y se colocan sobre una rejilla, con el fin de que pudieran también absorber agua por su cara inferior. Se introduce en agua corriente a una temperatura de 20°C hasta la mitad de la probeta (tiempo t_0). A los 60 minutos se añade agua corriente hasta alcanzar las tres cuartas partes de la altura de las probetas. A los 120 minutos se añade agua corriente hasta que las probetas queden totalmente sumergidas bajo una lámina de agua de 25 mm de espesor. A las 48 h se sacan las probetas del agua, se limpian rápidamente con un trapo húmedo y en un intervalo de un minuto se pesan con una exactitud de 0.01 g. Se sumergen de nuevo las probetas en el agua y se continúa el ensayo. Cada 24 h las probetas se sacan del agua, se limpian rápidamente con un trapo húmedo y en un intervalo de un minuto se pesan con una exactitud de 0.01 g, anotando las sucesivas masas de las probetas (m_i). El ensayo continúa hasta alcanzar la masa constante de las probetas. La masa constante se alcanza cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas no es superior al 0.1% de la masa de la primera de las dos masas. El resultado de la última pesada es la masa de la probeta saturada (m_s).

La absorción de agua a presión atmosférica A_b de cada probeta se calcula por medio de la ecuación:

$$A_b = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100$$

Siendo m_s la masa de la probeta saturada (gramos) y m_d la masa de la probeta seca (gramos).

3.2.2.1.4 Absorción de agua por capilaridad

El coeficiente de absorción capilar se ha determinado conforme a lo establecido en la Norma UNE-EN 1925: 1999.

El proceso de capilaridad en un sólido poroso es uno de los procesos más importantes para la correcta comprensión de los procesos de alteración que sufre un material pétreo. Este proceso es uno de los principales responsables del aporte de agua en los materiales de construcción y por lo tanto, de su deterioro (de la Torre 2003).

La succión por capilaridad se puede definir como la cantidad de agua absorbida por la base de una probeta inicialmente seca, de superficie S , en contacto con una superficie de agua libre (Cultrone 2002). Se calcula mediante la expresión:

$$C = \frac{m_i - m_d}{A}$$

Donde m_i representa la masa de agua (gramos) absorbida por la probeta en un instante de tiempo t , m_d la masa inicial (gramos) y A el área en cm^2 de la base de la probeta.

La absorción de agua por capilaridad se mide en función del tiempo. En los primeros instantes esta absorción se produce de manera muy rápida ya que el agua asciende por los poros capilares expulsando el aire contenido hacia el exterior. La pendiente de este primer tramo de la curva obtenida es lo que se denomina coeficiente de absorción capilar “CAC” o coeficiente de capilaridad. Cuando la roca se satura, la velocidad de absorción se ralentiza ya que se van llenando los poros más pequeños y se va disolviendo el aire en el agua en los poros mayores y la curva se hace asintótica (Franzen y Mirwald 2004; Benavente 2006).

Además del valor medio de absorción por capilaridad, en algunas de las normas UNE que regulan el uso de la piedra natural como material de construcción, como la Norma UNE-EN 22203 (2011), se indica que se debe suministrar el valor superior esperado (VsE) de absorción por capilaridad, que correspondería al cuantil 95% de una distribución logarítmica normal para un nivel de confianza del 75%. De acuerdo con estas normas, la estimación de este valor se realiza de acuerdo con la siguiente expresión:

$$VsE = e^{(\bar{x}_{ln} + (k_s * s_{ln}))}$$

Siendo:

$$\bar{x}_{ln} = \text{media logarítmica. } \bar{x}_{ln} = \frac{1}{n} \sum_i \ln x_i$$

$$s_{ln} = \text{desviación estándar logarítmica. } s_{ln} = \pm \sqrt{\frac{\sum (\ln x_i - \bar{x}_{ln})^2}{n-1}}$$

k_s = cuantil en relación con el número de valores medidos (n), correspondiente al cuantil 95% para un nivel de confianza del 75%, y que viene establecido en las diferentes normas de referencia.

n = número de valores medidos (probetas ensayadas)

x_i = valores medidos. $x_i = x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$

El ensayo se ha realizado a partir de probetas cúbicas de 50 mm de arista. Al inicio del ensayo se procedió a la introducción de las muestras en estufa a 70 ± 5 °C durante 48 horas.

Las muestras se introducen en una cubeta cerrada para evitar evaporación del agua. Se colocan sobre unos apoyos de área despreciable de tal manera que quede libre la superficie de la base y se sumergen en agua hasta una profundidad de 3 mm. Se pesan a intervalos constantes, que en el presente caso han sido de 30, 60, 180, 480, 1440, 2880 y 4320 minutos, según lo recomendado en la norma de referencia.

Los datos obtenidos del contenido en agua, $m_i(t)$, se representan respecto a $t^{1/2}$. Se observa como esta variación, en los primeros instantes del ensayo es lineal y después se hace asintótica, por lo que calculando la pendiente de la recta en el tramo lineal se obtiene el coeficiente de capilaridad de acuerdo con la expresión:

$$C = \frac{m_i - m_d}{A\sqrt{t_i}}$$

3.2.2.2 POROSIMETRÍA DE INYECCIÓN DE MERCURIO

La porosidad es uno de los parámetros más importantes que condicionan las propiedades de una roca así como su durabilidad. Además del valor absoluto de porosidad es fundamental conocer la distribución del sistema poroso, es decir qué tipo de poros son los más abundantes y cuál es su distribución en tamaño (Rodríguez-Navarro 2003).

La porosimetría por inyección de mercurio es una técnica indirecta para la caracterización del sistema poroso de los materiales. A partir de ella se puede obtener, principalmente, la distribución de la porosidad en función del tamaño aparente de acceso a los poros.

La aplicación de esta técnica para la determinación de la estructura porosa de un sólido, se basa en el hecho de que, debido a su elevada tensión superficial, el mercurio es un líquido que no moja, es decir, tiene un ángulo de contacto mayor de 90° , y por tanto, para que penetre por un poro de un sólido, habrá que ejercer cierta presión, de tal manera que, a presiones crecientes, el mercurio penetra en poros cada vez más pequeños. Permite evaluar la porosidad efectiva y cuantificar la relación entre microporos y macroporos así como la distribución del sistema poroso de la muestra.

Se ideó en el año 1842, cuando Smetum, consideró la posibilidad de forzar la entrada de mercurio en la madera, para demostrar su estructura porosa. En 1921, Washburn, sugirió que se podía obtener la distribución del tamaño del poro a partir de una presión creciente de mercurio. Ritter y Drake (1945), en base a las anteriores experiencias construyeron el primer aparato de porosimetría de inyección de mercurio en el que se han basado todos los actualmente existentes (Rodríguez-Navarro 2003).

El ensayo consiste en inyectar mercurio a intervalos de presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso.

La ecuación de Washburn permite obtener el radio de poro al que penetra el Mercurio una vez que se le ha aplicado una presión determinada y es la que describe la entrada del mercurio en el sistema poroso de la roca:

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

Siendo **P** la presión aplicada (psia), **σ** la tensión superficial del mercurio (dyn/cm), **θ** el ángulo de contacto del mercurio (°) y **r** el radio del poro (Å).

Esta ecuación presenta una serie de limitaciones, ya que asume que si la presión superficial del mercurio y los ángulos de contacto son constantes, la relación entre la presión aplicada y el radio de poro también lo es. El ángulo de contacto del Mercurio es variable. Generalmente (dependiendo de la Tª) oscila entre 125° y 152° para la gran mayoría de los materiales porosos (pétreos). Otro problema es que θ suele variar a medida que el Mercurio, forzado por una presión creciente, penetra en un sólido. Además asume que el sistema de poros es perfectamente cilíndrico, cuando el sistema poroso de una roca puede llegar a ser muy complejo, ya que ningún modelo de poros natural está constituido al 100% por poros de geometría cilíndrica. No obstante, a efectos prácticos esta ecuación es usada mundialmente (Rodríguez-Navarro 2003).

Para el registro de la intrusión / extrusión de un material poroso, de acuerdo con la ecuación de Washburn, y asumiendo un modelo de poros cilíndricos, resulta que r (Å) = 75000 / P, considerando que θ es de 141.3° y σ toma valores de 0.48 J/m², como valores medios. Por lo tanto, a cada incremento de presión ejercida sobre el Mercurio, penetra un volumen determinado del mismo en el seno poroso de la muestra. Dada la relación linealmente inversa entre r y P, penetra un volumen (dV) en un poro de tamaño r ; luego $V = f(r)$. Por tanto para cada radio de poro, entraría un volumen determinado de Mercurio (V); esto es, cada tamaño de poro ocupa un volumen V del volumen poroso de la muestra. Al ser continua esta función, $f(r)$, es posible calcular la variación de V respecto al radio r :

$$dV/dr$$

Por lo que se obtiene una función de distribución del tamaño de acceso de poro.

Para la caracterización del sistema poroso de las **muestras de cantera** se ha empleado el porosímetro *Micromeritics Autopore IV modelo 9500* del Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC) de Cáceres. Cuenta con dos puertos, uno de baja presión y uno de alta presión, trabajando con intervalos de presión que van desde casi cero, hasta 33000 psia, lo que permite medir un rango de poros entre 0.003 hasta 360 μ m.

Para el ensayo se utilizó un penetrómetro para muestra sólida de 5 cm^3 con un volumen capilar de 0.376 cm^3 . Se utilizó como ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra el valor por defecto de 140° . El tiempo de equilibrio utilizado entre cada medida fue de 20 s y el rango máximo de intrusión se estableció hasta un valor de presión de 33000 psia. Como paso previo a la realización de los ensayos las muestras se lavaron y se secaron en estufa a 110° C durante 24 horas.

La caracterización del sistema poroso de las muestras procedentes de **monumento** (Real Chancillería) se realizó con un porosímetro *Micromeritics Autopore III modelo 9410* del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, de características muy similares al anterior, pero que alcanza hasta 60.000 psia en la alta presión. Además, para poder realizar una comparación efectiva se analizaron también en este equipo muestras de la cantera “Barranco de San Juan”. Para las muestras de monumento se empleó un penetrómetro para muestra sólida de 5 cm^3 con un volumen capilar de 0.376 cm^3 , mientras que para las muestras de cantera se empleó un penetrómetro para muestra sólida de 15 cm^3 con un volumen capilar de 0.392 cm^3 . Se utilizó como ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra el valor de 130° . El tiempo de equilibrio utilizado entre cada medida fue de 10 s y el rango máximo de intrusión se estableció hasta un valor de presión de 44500 psia.

En ambos casos se empleó mercurio tridestilado con una tensión superficial de 0.485 J/m^2 y grasa de alto vacío *Apiezon*. Las muestras introducidas en el penetrómetro se desgasificaron en vacío hasta una presión límite de $50 \text{ } \mu\text{m Hg}$ para eliminar posibles impurezas así como la humedad residual existentes en los poros del material pétreo. El llenado del penetrómetro con mercurio se realizó a una presión de 0.5 psia.

Como paso previo a la realización de los ensayos las muestras se lavaron y se secaron en estufa a 110° C durante 24 horas.

De la muestra de la Real Chancillería (figura 34) tan sólo se pudo realizar un ensayo puesto que no se disponía de más muestra.

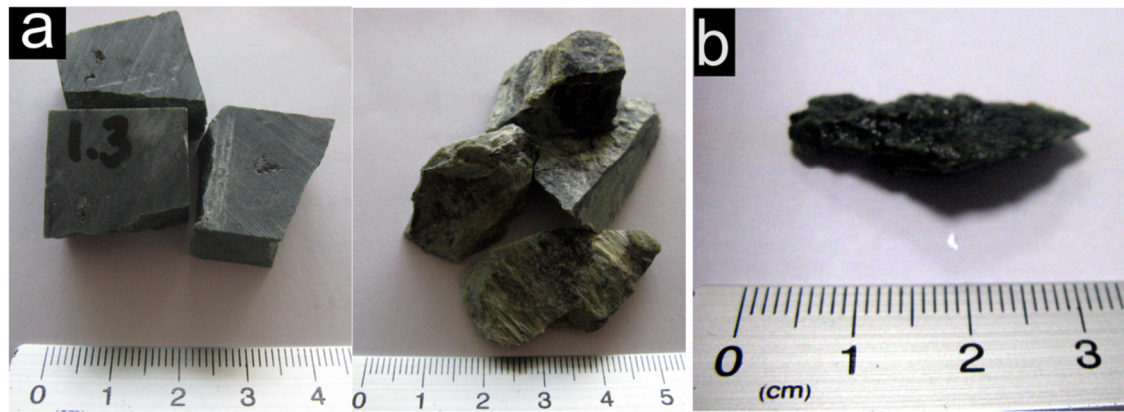


Figura 34. Algunas de las muestras sobre las que se ha determinado la porosidad mediante porosimetría de inyección de mercurio: a) muestras de la cantera del “Barranco de San Juan”; b) muestra de la Real Chancillería de Granada.

3.2.2.3 VELOCIDAD DE ONDAS SÓNICAS (ULTRASONIDOS)

Los ultrasonidos son ondas elásticas de la misma naturaleza que las del sonido con un rango de frecuencias superiores a los 20 kHz, que es el umbral para el oído humano. Son ondas que necesitan un medio para desplazarse, bien sólido, líquido o gaseoso.

Se pueden diferenciar dos tipos de ondas en función de su forma de propagación: ondas internas, que se propagan por el interior del material y ondas superficiales, que se propagan a lo largo de la superficie y que tienen una capacidad de propagación no superior a su longitud de onda. Dentro de las ondas internas se diferencian las ondas longitudinales (ondas P) y las transversales (ondas S). La diferencia está en que en las ondas P la vibración de las partículas se produce en la misma dirección de avance de la onda, mientras que en las ondas S la vibración de la partícula es transversal a la dirección de desplazamiento. Las primeras se pueden propagarse tanto por sólido, líquido o gas. Sin embargo, las segundas tan sólo se propagan por sólidos.

La velocidad de propagación de las ondas elásticas a través de los materiales rocosos es una propiedad que se emplea para determinar su calidad o grado de alteración, dado que está directamente relacionada con las características petrográficas y más específicamente con los espacios vacíos (Tatham 1982; Benavente 2006). El tiempo de propagación de la onda depende en gran medida de la densidad del material, de su porosidad, de su mineralogía, de su textura y anisotropía y de su contenido en agua (Álvarez de Buergo y González 1994).

El grado de anisotropía elástica de un material pétreo se puede determinar a partir de los índices propuestos por Guyader and Denis (1984), ampliamente empleados en el campo de la piedra natural (Fort *et al.* 2008, 2013; Sáez y Rodríguez-Gordillo 2009; Luque *et al.* 2011; Navarro *et al.* 2013d). Estos índices son la anisotropía total ($\Delta M\%$), cuando se consideran las tres direcciones del espacio y la anisotropía relativa ($\Delta m\%$), considerando sólo dos de ellas. Los índices se determinan según las ecuaciones:

$$\Delta M = \left[\left(1 - \left(\frac{2V_1}{V_2 + V_3} \right) \right) \times 100 \right]$$

$$\Delta m = \left[\left(2x \frac{(V_2 - V_3)}{V_2 + V_3} \right) \times 100 \right]$$

Donde V_1 es la velocidad mínima obtenida (km/s), V_2 es la velocidad máxima (km/s) y V_3 la intermedia (km/s) entre las anteriores.

Para medir la velocidad de las ondas sónicas se empleó un equipo de ultrasonidos *Pundit Lab de Proceq*, equipado con transductores no polarizados *Proceq P/N325 40 131-B* con una frecuencia de 54 kHz. El gel empleado fue el suministrado por el fabricante (figura 35).

Las mediciones de las probetas cúbicas de las muestras de cantera para determinar la velocidad de las ondas sónicas tanto en estado seco como saturado se realizaron en las tres direcciones del espacio mediante el modo de transmisión/recepción directa. Fueron llevadas a cabo en el Laboratorio del Instituto Geológico y Minero de España. Como paso previo a la realización de los ensayos las muestras se lavaron y se secaron en estufa a 110° C durante 24 horas.



Figura 35. Equipo de ultrasonidos empleado.

3.2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

3.2.3.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

La resistencia a la compresión es la carga máxima por unidad de superficie que soporta un determinado material antes de su rotura. Esta resistencia es función tanto de la composición mineralógica y de las características texturales y de fábrica, como de la existencia de microfracturas (Shen *et al.* 1995; Eberhardt *et al.* 1999; Siegesmund y Dürrast 2011). Es el ensayo más empleado para estimar la resistencia mecánica de las rocas ornamentales.

Mediante este ensayo se determina la resistencia a la compresión uniaxial no confinada o resistencia a la compresión simple R. Se define como la relación entre la carga de rotura de la probeta (F) y el área de la sección transversal (A) antes de ensayar, mediante la ecuación:

$$R = \frac{F}{A}$$

Se ha seguido el procedimiento indicado en la Norma UNE-EN 1926: 2007. Para ello se ha empleado una prensa automática electrohidráulica *Mohr-Federhaf*, modelo *BPES*, de 1000 kN. La prensa se controla mediante un pupitre de control instalado por *Sistemas de Ensayo, S.L.* La velocidad de aplicación de la carga de rotura ha sido de 1 MPa/s.

Se ha medido la carga de rotura sobre probetas cúbicas de 50 mm de arista procedentes de las muestras de las canteras. Las mediciones se han realizado tanto en condiciones secas como de saturación de agua. En condiciones secas, como paso previo a la realización del ensayo, las muestras se introdujeron en estufa a 70 ± 5 °C durante 48 horas. En condiciones saturadas, las muestras se introdujeron en una cámara de vacío con agua desionizada durante 24 h hasta alcanzar la saturación completa.

Este ensayo se ha realizado en los laboratorios del Instituto Geológico y Minero de España en Tres Cantos (Madrid).

3.2.3.2 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN BAJO CARGA CONCENTRADA

Se denomina resistencia a la flexión o módulo de rotura a la tensión máxima o tensión a la rotura que soporta una barra de sección rectangular o circular hasta su rotura cuando es flexionada por la acción de un momento flector (Benavente 2006).

Hay dos tipos de ensayos que miden la resistencia a la flexión: ensayo bajo carga concentrada (carga a tres puntos) o ensayo a momento constante (cuatro puntos). En el primero de ellos la ruptura se produce de forma puntual coincidiendo con el punto sobre el que se ejerce la carga, mientras que en el ensayo de cuatro puntos, la ruptura se produce en el intervalo comprendido entre los dos puntos de apoyo superiores.

En el presente caso se ha realizado el ensayo bajo carga concentrada o de tres puntos ya que es el más apropiado para evaluar el comportamiento de la roca cuando se va a usar como pavimento (Benavente 2006) o como aplacados en fachadas o en ventanas (Siegesmund y Dürrast 2011) ya que reproduce mejor el comportamiento del material una vez colocado. Para ello se ha seguido lo establecido en la Norma UNE-EN 12372:2007. El equipo necesario consiste en dos rodillos inferiores de apoyo y un rodillo superior de carga que se coloca equidistante respecto a los dos rodillos de apoyo. Se coloca una probeta de dimensiones

adecuadas sobre los rodillos de apoyo y se aplica una carga a una velocidad determinada (0.25 MPa/s) sobre el rodillo de carga.

La resistencia a la flexión (R_{tf}) viene determinada por la ecuación:

$$R_{tf} = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

Siendo F la carga de rotura en newton; l la distancia entre los rodillos de apoyo en milímetros; b es el ancho de la probeta adyacente al plano de la rotura en milímetros y h el espesor de la probeta adyacente al plano de la rotura en milímetros.

Además del valor medio de resistencia a la flexión o de carga de rotura, en algunas de las normas UNE que regulan el uso de la piedra natural como material de construcción, como las Norma UNE-EN 22203 (2011) o la UNE-EN1341 (2013), se indica que se debe suministrar el valor inferior esperado (ViE) de resistencia a la flexión, que correspondería al cuantil 5% de una distribución logarítmica normal para un nivel de confianza del 75%. De acuerdo con estas normas, la estimación de este valor se realiza de acuerdo con la siguiente expresión:

$$ViE = e^{(\bar{x}_{ln} - (k_s * s_{ln}))}$$

Siendo:

$$\bar{x}_{ln} = \text{media logarítmica}; \bar{x}_{ln} = \frac{1}{n} \sum_i \ln x_i$$

$$s_{ln} = \text{desviación estándar logarítmica}; s_{ln} = \pm \sqrt{\frac{\sum (\ln x_i - \bar{x}_{ln})^2}{n-1}}$$

k_s = cuantil en relación con el número de valores medidos (n), correspondiente al cuantil 5% para un nivel de confianza del 75%. Viene establecido en las diferentes normas de referencia.

n = número de valores medidos (probetas ensayadas)

x_i = valores medidos. $x_i = x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$

Para la realización de este ensayo se ha empleado una prensa de rotura *Ibertest Modelo MEH-200H /FIB-50* con una velocidad de carga de 0.25 MPa/s. Se han empleado muestras de cantera, realizándose probetas de 100 x 50 x 20 mm. Las mediciones se han realizado tanto en condiciones secas como de saturación de agua. En condiciones secas, como paso previo a la realización del ensayo, las muestras se introdujeron en estufa a 70 ± 5 °C durante 48 horas. En condiciones saturadas, las muestras se introdujeron en una cámara de vacío con agua

desionizada durante 24 h hasta alcanzar la saturación completa. Hay que indicar que las dimensiones de las probetas no cumplen las especificaciones del apartado 6.2.2. de la norma UNE-EN 12372: 2007, en donde se expresa que el espesor mínimo de la probeta deber ser 25 mm. Por otro lado, en algunos casos no se ha llegado al número de 10 probetas que indica la Norma, realizando un número inferior para poder ensayar las muestras tanto en condiciones secas como saturadas. Es el caso de las muestras *Verde Granada 1* (8 probetas), *Verde Granada 2* (6 probetas), *Verde Macael 2* (6 probetas) y *La Carrasca* (8 probetas).

3.2.3.3 MICRODUREZA KNOOP

El ensayo de dureza Knoop fue desarrollado en 1939 en el National Bureau of Standars (actual National Institute of Standards and Technology). Mediante este ensayo se evalúa la resistencia de un material a ser indentado por otro. Se aplica una carga a un penetrador, que es una pirámide de diamante con base romboide, sobre el material cuya dureza se quiere determinar y se mide ópticamente la longitud de la diagonal más larga de la huella. Es uno de los ensayos más usados en piedra natural para determinar la dureza de un material.

Para cada indentación, la dureza Knoop HK (en MPa), viene determinada por la expresión:

$$HK = 14.23 \frac{P}{L^2}$$

Siendo P la carga sobre el indentador, en newton y L la longitud de la diagonal más larga dejada por el indentador en mm.

Se ha seguido el procedimiento indicado en la Norma UNE-EN 14205: 2004. El ensayo se ha llevado a cabo mediante la realización de 20 indentaciones alineadas hacia el centro con una separación de 1 mm sobre probetas pulidas de 50x50x10 mm. Se ha empleado un indentador Knoop piramidal de punta de diamante con ángulos apicales de 130° and 172°, con una carga de aplicación de 980 mN y un tiempo de carga de 30 s.

Este ensayo se ha realizado en el Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC) de Cáceres.

3.2.4 ENSAYOS DE ALTERACIÓN

3.2.4.1 FORMACIÓN DE SALES POR SUCCIÓN CAPILAR EN AGUA DESIONIZADA

Las sales son uno de los agentes de alteración más potentes que se conocen. Al crecer en los poros, ejercen fuertes presiones en las paredes de los mismos por aumento de volumen (hidratación) y/o por presión de cristalización, lo que se traduce en el inicio y propagación de

fisuras, que ocasionan descamaciones o arenizaciones y que pueden llevar al colapso total del material pétreo (de la Torre 2003).

Las serpentinitas pueden contener sulfuros de Fe (principalmente pirita) Ni, Cu o Cr, como minerales secundarios (Eckstrand 1975; Frost 1985; Lorand 1989; González-Jiménez *et al.* 2006; Klein y Bach 2009). La oxidación de la pirita en presencia de agua, junto con minerales ricos en magnesio y/o calcio, como los del grupo de la serpentina, carbonatos (magnesita, calcita o dolomita), puede inducir la formación de sales de calcio o magnesio, principalmente yeso y/o epsomita (Jambor *et al.* 2000) u otros sulfatos de hierro como la melanterita o la pickeringita (Nordstrom y Alpers 1999).

Se efectuó un ensayo que simula la posible formación de dichas sales en situaciones en que la roca se ve afectada por un aporte más o menos continuo de agua, como por ejemplo, la que se da en las zonas basales de los muros sometidos a ascenso capilar.

Se introdujeron las muestras en una cubeta con una rejilla, para que en su base estuvieran rodeadas de agua por completo, parcialmente rellena con agua desionizada (conductividad menor de 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$), en unas condiciones de temperatura y humedad relativa constantes (19°C y 60% de humedad relativa.). El objetivo de este ensayo es determinar la capacidad de formación de sales del material por la alteración de los propios componentes que lo forman, tal y como se ha indicado y sin contar con el aporte de sales externas, como las disueltas en el agua corriente. La cubeta cuenta con una marca de nivel, para mantener el nivel de agua constante. Las muestras se mantuvieron en estas condiciones hasta que se observó la formación de eflorescencias, que fue a los 60 días.

Se han realizado medidas sobre cuatro muestras procedentes de la cantera “Barranco de San Juan”. Para ello se cortaron en paralelepípedos con una base cuadrada de 25 mm de lado y una altura de 80 mm, con el fin de disponer de una superficie lisa para poder observar los posibles fenómenos de alteración por sales. En la figura 36 se observan las muestras ensayadas.

Este ensayo se llevó a cabo en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

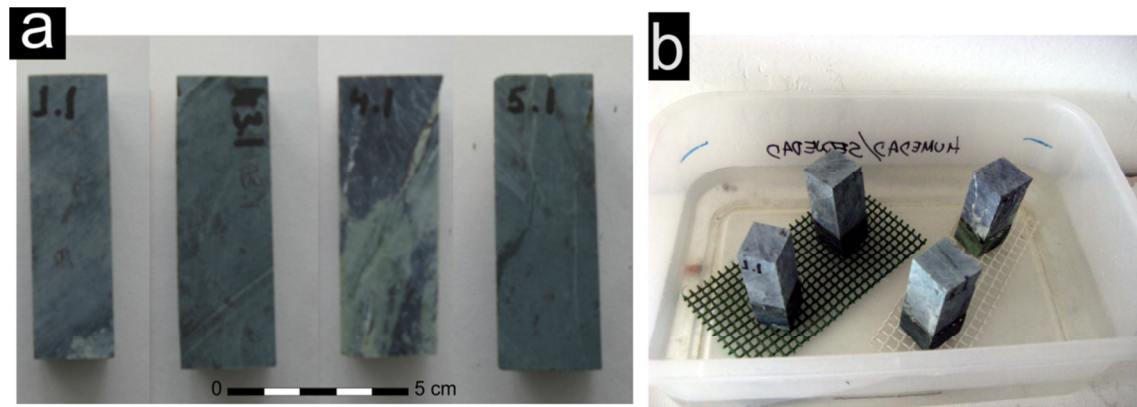


Figura 36. a) Muestras sobre las que se ha realizado el ensayo de formación de sales; b) cubeta con las muestras.

3.2.4.2 ENVEJECIMIENTO EN ATMÓSFERA ÁCIDA

Mediante este ensayo se mide la resistencia relativa de la piedra natural al daño por la acción del SO_2 , en presencia de humedad. Se mide tanto la alteración superficial que se produce como la pérdida de masa. Pretende simular el comportamiento del material ante una atmósfera contaminada similar a la que existen en algunas ciudades.

Este ensayo se ha llevado a cabo de acuerdo con la Norma UNE-EN 13919: 2003. Aunque actualmente esta norma está anulada, todavía representa un procedimiento válido de ensayo ya que es comparable con gran cantidad de ensayos similares realizados hasta la fecha en numerosos trabajos de investigación sobre alteración de piedra natural (e.g. Luque *et al.* 2013)

Para este ensayo se emplean dos soluciones diferentes. En la solución A, por cada 50 litros de volumen del contenedor se diluyen 500 ± 10 ml de ácido sulfuroso (H_2SO_3) en 150 ± 10 ml de agua desionizada, mientras que en la solución B se diluyen 150 ± 10 ml de ácido sulfuroso (H_2SO_3) en 500 ± 10 ml de agua desionizada. Tras 21 días en dos contenedores con estas dos concentraciones de SO_2 indicadas se determina la pérdida de masa y las alteraciones sufridas por las probetas.

Las muestras se colocan en unos bastidores resistentes al ácido que permitan mantener una distancia de al menos 10 cm respecto a la solución ácida y se introducen en dos contenedores estancos y resistentes al ácido, con un volumen interno de 50 ± 5 l, con una tapa con suficiente inclinación para permitir que la condensación se drene hacia un lado del contenedor. La temperatura en el interior de los contenedores debe mantenerse en $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Este ensayo se ha realizado sobre muestras pulidas de cantera con unas dimensiones de $120 \times 60 \times 10$ mm, de acuerdo con lo indicado en la Norma. Como paso previo han sido limpiadas y secadas en estufa a 70 ± 5 °C durante 48 horas. Posteriormente, antes de introducirlas en el contenedor se sumergieron en agua desionizada durante 24 h a una temperatura de 20°C . Tras

esto se colocan tres probetas en un contenedor con la solución A y otras tres con la solución B. Se deja una probeta de referencia.

Tras 21 días se evalúan las alteraciones producidas (eflorescencias, exfoliaciones, descascarillados, pérdida de aristas, etc.) y se determina la pérdida de masa producida tras lavarlas con agua desionizada y secarlas en estufa a 70°C durante 24 h. La pérdida de masa se determina de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta m = \frac{(m_0 - m_i)}{m_0} \times 100$$

Siendo m_0 la masa de la probeta seca antes del ensayo, en gramos; m_i la masa de la probeta seca después del ensayo, en gramos y Δm la variación de la masa, en porcentaje.

Este ensayo se realizó en los laboratorios del Instituto Geológico y Minero de España en Tres Cantos (Madrid).

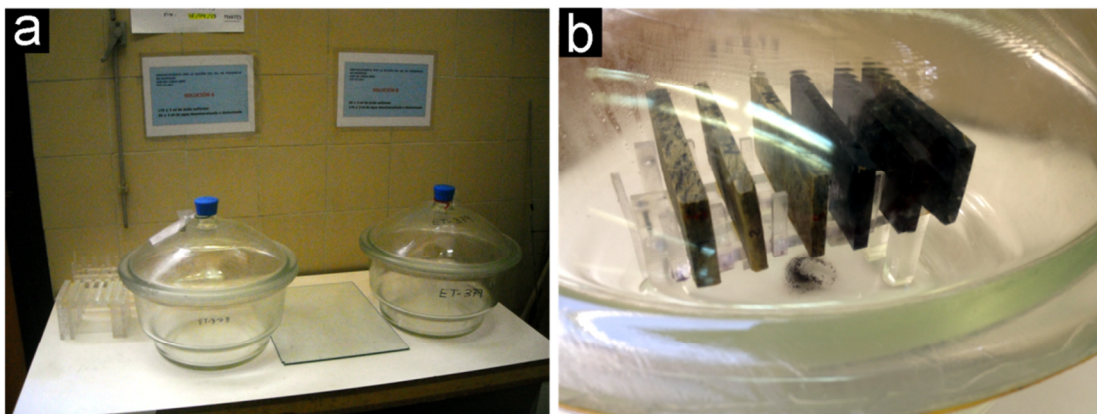


Figura 37. a) Contenedores y bastidor empleados para el ensayo de alteración en atmósfera ácida; b) muestras colocadas en el contenedor sobre los bastidores.

3.2.4.3 ENVEJECIMIENTO MEDIANTE LÁMPARA DE ARCO-XENÓN

Mediante este ensayo se pretende simular de forma acelerada la posible afección que tendrá la incidencia continua de Rayos UV con longitudes de onda determinada sobre los parámetros cromáticos y de brillo de muestras pulidas de material pétreo preparadas para la comercialización.

Para su realización se ha empleado una cámara climática *Q Sun Xenon Test Modelo Xe-3-HS de Q-Lab* de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Coimbra (Portugal) (figura 38a). Esta cámara consta de 3 lámparas de arco-xenón con una longitud de onda de 340 nm capaces de suministrar valores de irradiancia de entre 0.25 y 0.80 W/m²*nm, un “black panel”, que simula la temperatura que se alcanza en la superficie de la muestra debido a la radiación

solar incidente y un depósito de agua desionizada (conductividad < 8 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que regula las condiciones de humedad del interior de la cámara o de aporte de lluvia en caso de ser necesario.

Aunque la determinación del color es un aspecto básico en los estudios de conservación y restauración de piedra natural (Prieto *et al.* 2010), no existe una metodología propia sobre este ensayo aplicada a piedra natural. Este tipo de ensayos se ha aplicado tradicionalmente a pinturas y recubrimientos existiendo diferentes normas ISO y UNE que regulan su utilización. Además son muy escasas las referencias bibliográficas que hacen referencia a este ensayo. Tan sólo Careddu y Marras (2013) miden los efectos de la radiación UV solar en el brillo de muestras de mármol y calizas, aplicando una metodología similar, pero usan una radiación filtrada que simula la radiación a través de un vidrio de una ventana, realizando 28 ciclos de 24 horas.

Las condiciones del ensayo se han realizado teniendo en cuenta lo indicado en la norma ISO 11341:2004, que es la normativa que se ajusta más. Los valores de temperatura, humedad y radiación se han seleccionado teniendo en cuenta las características climáticas de la ciudad de Granada. La radiación solar global media anual en la ciudad, según Sancho-Ávila *et al.* (2012) es de 5.20 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^2\cdot\text{día}$. La humedad relativa media varía entre el 40% y el 80% y la temperatura media máxima es de 34°C (INM 2004). Se ha tomado como referencia la estación climatológica “Granada Base Aérea” (Latitud: 37° 8' 13" N - Longitud: 3° 37' 53" O – Altura 687 m s.n.m.).

Las muestras son irradiadas por las lámparas durante 4 horas, con una irradiancia de 0.63 $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{nm}$, que es la equivalente a la radiación global media de Granada, una temperatura del “black panel” de 65°C y ambiente de 40°C, según la norma ISO 11341 (2004) y una humedad relativa del 40%. Tras estas 4 horas, se pasa a 4 horas de condensación, en las que no hay radiación UV y el “black panel” está apagado, la temperatura ambiente es de 40°C y la humedad relativa es del 80%. Estas dos fases constituyen un ciclo. La duración total del ensayo ha sido de 1008 horas, por lo que se han realizado 126 ciclos.

Para la medición de las características de color y brillo se ha empleado un espectrofotómetro *Konica Minolta CM700d* (figura 38b) del departamento de Ciencias de la Tierra y del departamento de Física de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Coimbra (Portugal).

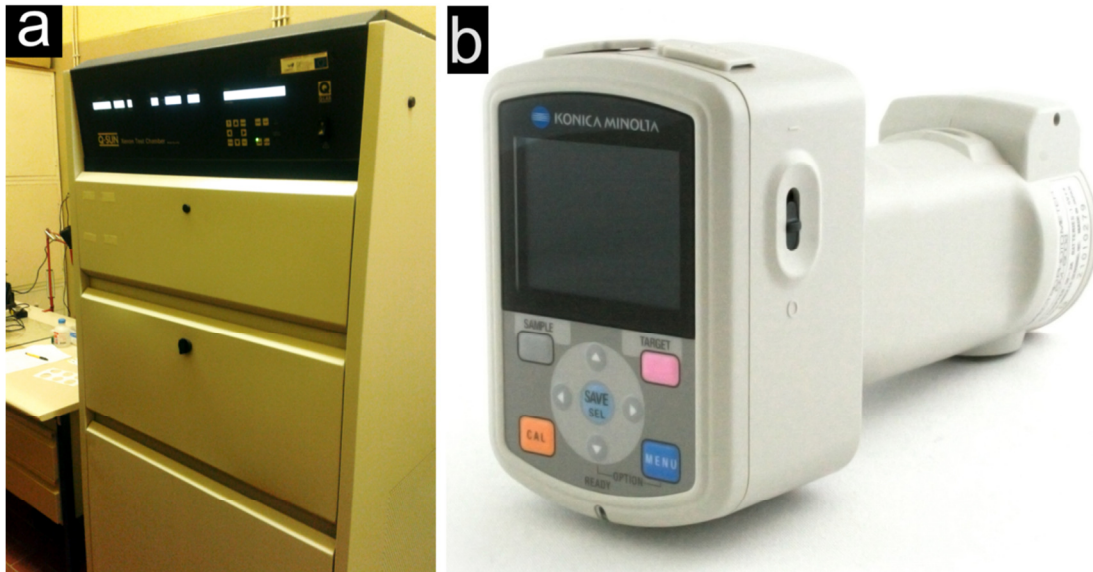


Figura 38. a) Cámara climática Q Sun Xenon Test Modelo Xe-3-HS de Q-Lab; b) espectrofotómetro Konica Minolta CM700d.

Tiene capacidad de medir en modo SCI (componente especular incluida), que mide el aspecto total independiente de las condiciones de la superficie y SCE (componente especular excluido), que produce una evaluación del color relacionada con el modo en que el observador ve el color de un objeto (figura 39). Consta de una lámpara de xenón pulsante (con filtro de corte UV) dentro de un compartimento mezclador que proporciona difusión alumbrando sobre un área de 3 mm (SAV) u 8 mm (MAV) de diámetro. Fotodiodos de silicio (36 sensores) de alta sensibilidad miden la luz incidente y la luz reflejada. Las fotocélulas convierten la luz recibida por ellas en corriente cuya fuerza es proporcional a la luminosidad de la luz. Un microcomputador interno transforma estas señales en valores numéricos.

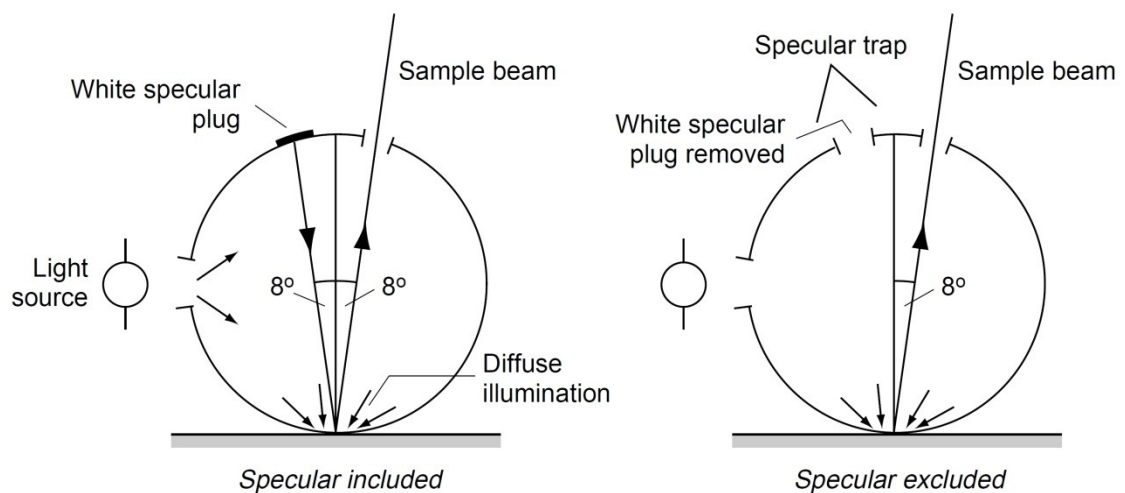


Figura 39. Comparación entre los sistemas de medición SCI y SCE para el sistema 8°/D65 (Smith 1997).

El modo de iluminante empleado ha sido 8°/D65, con área de medida de 8 mm (MAV). El valor 8° hace referencia al ángulo respecto a la posición del observador, mientras que el iluminante D65 es un iluminante estándar (luz del día, temperatura de color: 6504 K). El espacio de color utilizado se ha basado en los valores triestímulo, L^*ab , del sistema de color CIEL*ab 1976 (Smith 1997) (figura 40). Los datos obtenidos han sido expresados por un código alfanumérico de CIE L^*ab , que representan las coordenadas del punto exacto que caracteriza la medida de color (figura 40), respecto a los tres ejes del sistema tridimensional CIEL*ab. El eje vertical es L^* (luminosidad) con un rango de valores de negro (0) a blanco (100). El plano horizontal está definido por los ejes a y b. El eje a varía entre rojo (+60) y verde (-60) y el eje b varía entre el amarillo (+60) y el azul (-60).

El color de la muestra (croma) viene definido por las coordenadas cromáticas, C^* , cuyo valor se determina de acuerdo con la expresión (CIE 2004):

$$C^* = \sqrt{(a)^2 + (b)^2}$$

y el tono angular h_{ab} que se define como:

$$h_{ab} = \arctan(b/a)$$

La diferencia de color que se produce dentro de este espacio CIEL*ab es la distancia euclidiana entre dos puntos dentro del mismo. Se denota como ΔE y su ecuación es (CIE 2004):

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

Para mediciones de diferencia de tono, no se calcula la diferencia de ángulo de tono métrico; en su lugar, se calcula la diferencia de tono métrico ΔH^* de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 - (\Delta C^*)^2}$$

La diferencia de tono métrico (ΔH^*) es positiva si el ángulo de tono métrico h de la muestra es superior al de referencia y negativo si el ángulo de tono métrico h es inferior al de referencia.

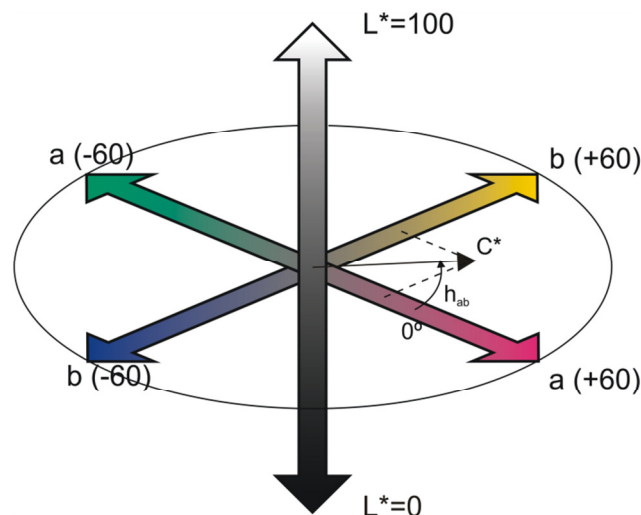


Figura 40. Representación del espacio CIEL*a*b* 1976 (modificado de Smith 1997).

Además, este espectrofotómetro lleva incorporado un reflectómetro que permite obtener el valor del brillo expresado en GU (gloss units) a un ángulo de 8° . El **brillo** se define como la relación entre la cantidad de luz reflejada de una superficie y la cantidad de luz incidente sobre dicha superficie (Cayless *et al.* 2011). Este espectrofotómetro mide la cantidad de luz que se refleja cuando un rayo de luz incide sobre la superficie a un ángulo determinado, que en el presente caso ha sido de 8° , que es el ángulo de medición por defecto del aparato. El rango de valores oscila entre 0 (opacidad) y 100 (brillo máximo) GU.

Se ha realizado una medida del color en muestras de serpentinita pulidas de 120 x 60 x 25 mm procedentes de las canteras estudiadas. De la cantera “Barranco de S. Juan” se seleccionaron dos muestras, una de tono más claro (*Verde Granada 1*) y otra de tono más oscuro (*Verde Granada 2*), ya que esta diferencia de tonalidad se había observado en cantera; de la cantera “Virgen del Rosario” se estudiaron también dos muestras, con contenidos variables en carbonatos (*Verde Macael 1* y *Verde Macael 2*). También se estudiaron muestras de las canteras “C.E. Verde Almería”, “La Carrasca” y “La Milagrosa”. Las muestras de la cantera “Barranco de San Juan” y de la “C.E. Verde Almería” fueron preparadas en el Taller de Artesanía del Mármol del Centro Ocupacional Los Carriles de Macael (Almería); las de la cantera “Virgen del Rosario” fueron suministradas ya pulidas por la empresa “Mármoles Naturales Macael, S.L.” y las muestras de “La Carrasca” y “La Milagrosa” fueron preparadas en el laboratorio del Instituto Geológico y Minero de España en Tres Cantos (Madrid).



Figura 41. Muestras en la cámara climática sobre las que se han determinado los principales parámetros de color.

Las mediciones se han realizado en 13 puntos diferentes de las muestras, con el fin de establecer las posibles diferencias cromáticas. Se han realizado sobre los mismos puntos siempre utilizando una máscara para fijar la posición. En cada uno de los puntos se han realizado 3 medidas, obteniendo finalmente un valor medio para ese punto.

4

USO Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE EN EL PATRIMONIO HISTÓRICO NACIONAL

4.1 INTRODUCCIÓN

En este apartado se describen los resultados de las observaciones del estado en que se encuentran las serpentinitas del presente estudio. Son resultados procedentes de la observación directa de los materiales. A partir de las mismas se podrá hacer una interpretación en cuanto al uso apropiado de las serpentinitas en general y las de este estudio en particular, tanto en restauración arquitectónica como en construcción. Los indicadores visuales de alteración permiten determinar la morfología macroscópica de las alteraciones que la piedra presenta en el monumento, dan información acerca de la misma y de los factores y mecanismos que han intervenido (Alcalde-Moreno y Villegas-Sánchez 2003). Se hace además una introducción histórica del monumento y del contexto en el que fue construido para resaltar la importancia de la arquitectura y los materiales nobles utilizados en su construcción. Se resalta el uso de la serpentinita y su antigüedad, parámetros que están en relación directa con el grado de deterioro y la importancia de su conservación (Benito-García *et al.* 2014).

En España se han empleado serpentinitas procedentes principalmente de las canteras históricas de Sierra Nevada en numerosos elementos arquitectónicos. Se pueden observar capiteles, columnas, placas, medallones y otros detalles decorativos en edificios históricos de la ciudad de Granada como la Alhambra (Marinetti-Sánchez 1999), la Catedral, la Real Chancillería, el Palacio de Carlos V (Gómez-Moreno 1892; Guardia-Olmedo 1986), la Iglesia de San Juan de Dios, el Monasterio de La Cartuja, o el Monasterio de San Jerónimo (Gómez-Moreno 1892). También hay constancia del empleo de este material en Madrid, en monumentos tan emblemáticos como el Monasterio de San Lorenzo de El Escorial (Gómez-Moreno 1892; López-Guzmán 1992), en el Palacio Real (Sancho 2004; Tárraga-Baldó 2009), en el Monasterio de las Descalzas Reales (Entrala 1864), en el Convento de las Salesas Reales (Cook 1834; Entrala 1864). Otros lugares donde se tiene constancia del empleo de las serpentinitas de Sierra Nevada son las catedrales de Jaén (Melendreras 1987), Cuenca, Segovia o Toledo (Cook 1834), en el Santuario de Loyola en Guipúzcoa (de Narvarté 1914), en la Real Iglesia-Colegiata de Santa María del Campo en La Coruña (Verdes 1819) o en la Iglesia del Corpus Christi en Valencia (Llaguno y Ceán 2011).

La principal cantera de la que se extrajo el material de estos monumentos fue la denominada “Barranco de San Juan”, en el término municipal de Güéjar Sierra, aunque también hay referencias a extracciones en la cantera “San Jerónimo”, en el término municipal de Monachil (Cook 1834; Gómez Moreno 1895; Guardia-Olmedo *et al.* 1986; Rosenthal 1988; Casares-López 2009). También se extrajo de algunas otras pequeñas explotaciones de menor entidad dispersas por Sierra Nevada. En la figura 42 se muestra un panel informativo colocado en la

cantera del “Barranco de San Juan” donde se señala la utilización de la piedra natural local en la construcción de edificios históricos.



Figura 42. Panel explicativo de la cantera de serpentinita del “Barranco de San Juan”, colocado por la Junta de Andalucía.

En cuanto al periodo de inicio de la cantera del “Barranco de San Juan”, la más destacada de todas, no se sabe a ciencia cierta. Según Cervera (1985), es el cantero malagueño Juan de Guzmán quien en octubre del año 1572 les presenta a Juan de Herrera y a Jacobo de Trezzo, los arquitectos Reales de Felipe II, unas muestras de “jaspe verde”¹ de las canteras que había descubierto en el río Genil de Granada y que finalmente se emplearían en la ornamentación del Monasterio de El Escorial. Esta sería, por tanto, la primera vez que se usa este material. Por otra parte, los denominados “capiteles almohades” de la Alhambra son de principio del s. XIII (periodo Almohade) y según Marinetto-Sánchez (1999), provienen también de la cantera del “Barranco de San Juan”. Llama la atención que desde el s. XIII hasta el s. XVI no se hayan observado más piezas realizadas con estos materiales, y sin embargo, a partir del s.XVI es constante la realización de elementos con este material. Por tanto, es posible que dichos capiteles fueran realmente realizados con grandes bolos de serpentinita procedentes de los aluviales del río Genil, ya que el barranco de San Juan es tributario de este río. En estos materiales aluviales de la denominada “Formación Alhambra” (Von Drasche 1879) es frecuente ver bolos de tamaño métrico y son los materiales más utilizados en la construcción del palacio nazarí, como se puede observar en la mayor parte de los muros exteriores tanto de las murallas como de los edificios del monumento.

¹ Denominación de la serpentinita en la época

Además de las de Sierra Nevada, se han empleado serpentinitas procedentes de la Sierra de los Filabres en edificios relativamente nuevos, pero ya emblemáticos como la Catedral de Santa María la Real de la Almudena (Madrid) o en trabajos de restauración como, por ejemplo, en el Palacio de las Cinco Llagas en Sevilla, concretamente la variedad *Verde Macael*, y que también son objeto de estudio en este trabajo. La extracción de la serpentinita de la zona de Macael es relativamente reciente, por lo que carece de la importancia histórica que tiene la serpentinita de Granada.

En el siguiente apartado, y utilizando como ejemplos Madrid y Granada, que son las ciudades donde se ha visto que se ha utilizado en mayor medida las serpentinitas de este estudio, se describen los lugares en los que se han localizado objetos realizados con este material y sus principales usos. Asimismo se ha realizado un análisis del estado de conservación de los mismos siguiendo los criterios, definiciones y términos establecidos por el *International Scientific Committee for Stone* (ISCS), perteneciente al *International Council on Monuments and Sites* (ICOMOS) (Vergès-Belmin 2008). Se indica entre paréntesis y cursiva el término en inglés de la alteración en cada caso, según este documento.

4.2 USO Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS SERPENTINITAS EMPLEADAS EN EL PATRIMONIO ARQUITECTÓNICO DE MADRID

4.2.1 MONASTERIO DE SAN LORENZO DE EL ESCORIAL

En este lugar, declarado monumento Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO en el año 1984, es, según Cervera (1985), donde se usa por primera vez la serpentinita de Sierra Nevada. Fue el centro de gobierno durante el reinado de Felipe II, construyendo aquí su panteón y el de sus padres, Carlos I e Isabel de Portugal. Aquí han sido enterrados la mayor parte de los regentes y sus familiares directos desde entonces hasta la actualidad. Las obras se iniciaron en 1563 y se finalizaron en 1584. Fueron llevadas a cabo principalmente por los arquitectos Juan Bautista de Toledo y Juan de Herrera. Felipe II quiso dotar a sus conjuntos arquitectónicos de los mejores “mármoles”² y “jaspes” para embellecer sus fábricas (Cervera 1985). Así, el cantero malagueño Juan de Guzmán, con financiación de la Casa Real, recorría desde el año 1569 todas las sierras andaluzas para localizar los mejores “mármoles” y “jaspes” para sus palacios. En octubre del año 1572 les presenta a Juan de Herrera y a Jacobo de Trezzo unas muestras de “jaspe verde” de las canteras que había descubierto en el río Genil de Granada (Cervera 1985) y que se emplearán finalmente en la decoración del monasterio (Bustamante-García 1994).

Uno de los sitios más destacados donde puede observarse el uso de la serpentinita de “Sierra Nevada”, o “jaspe verde” de las riberas del río Genil como viene citado en la literatura de la época (Cervera 1985; de Sigüenza 2003) es en el **altar mayor de la basílica** (figura 43a). Destaca el zócalo del púlpito o el tabernáculo, ejecutado por Jacome de Trezzo y Pompeo Leoni entre 1579 y 1583, enteramente con “mármoles” españoles (Sancho 2002) o las placas colocadas en el Retablo Mayor, justo detrás de las columnas de “mármol” rojo sanguíneo, como se refiere en la época. También se observan algunos elementos en la parte superior, junto al Cristo, el dintel y las jambas de las puertas colocadas a ambos lados del altar mayor, donde se ubican los cenotafios reales de Carlos I y Felipe II.

También se observan elementos realizados con serpentinita en la **Cripta Real o Panteón de los Reyes**, lugar donde se ubican los sepulcros de la mayor parte de los reyes y reinas de las casas de Austria y Borbón desde Carlos I hasta Juan de Borbón, que aunque no fue rey, se considera rey *in iure* (Sancho 2002). Las excepciones son Felipe V, Fernando VI, Amadeo I y José I Bonaparte, que por voluntad propia quisieron otros lugares de enterramiento. Su construcción

² En todo este apartado, para facilitar la lectura, se hace referencia a las diferentes rocas ornamentales con el término genérico de “mármoles”, comúnmente empleado en arquitectura y en construcción para englobar todas aquellas rocas ornamentales pulidas, independientemente de su origen geológico. Además, así es como viene citado en la literatura de la época. Este término no incluye, en ningún, caso a las serpentinitas objeto de estudio. Tan sólo se tiene constancia de la verdadera caracterización como mármol (en sentido geológico) de las piezas en blanco, que son, en la mayoría de los casos de Macael (España), Carrara (Italia) o Estremoz (Portugal).

data del año 1617, cuando Felipe III encarga a Juan Gómez de Mora la reforma de la antigua capilla subterránea y la decoración a Giovanni Batista Crescendi. La obra fue terminada en 1654 (Sancho 2002). Todo el conjunto está realizado principalmente en “mármol” gris y rojo, junto con dos columnas de serpentinita, de orden dórico con el fuste acanalado realizadas en una única pieza que flanquean el altar principal. Tienen unas dimensiones de aproximadamente 0.5 m de diámetro por 3.5 m de alto (figura 43b). Presentan numerosas vetas carbonatadas de tonos blancos. Presentan un buen estado de conservación, sin que se observen deterioros significativos. Martín-Pérez y Fernández-Sánchez (2010) citan que las columnas están realizadas en “jaspe verde” de Génova.

El **panteón de los infantes** es otro de los lugares donde es posible observar diferentes elementos realizados con esta piedra natural. Consta de un total de nueve cámaras sepulcrales donde descansan los restos de una gran parte de los miembros de la Familia Real, principalmente los infantes y las reinas que no han sido madres de reyes. Su ubicación actual se debe a una reforma realizada por la reina Isabel II en 1888, ya que originariamente se ubicaba en el antiguo coro alto (Quevedo 1849). En la denominada cuarta cámara sepulcral se observa en el frontal del altar una placa de serpentinita con abundante veteado calcítico, decorada con ornamentos de bronce. Tiene un tamaño aproximadamente de unos 2 m x 1 m. Junto con esta placa destaca, al fondo de la cámara, una pieza de mayor tamaño, de aproximadamente 2.5 m x 4 m, compuesta por varias placas sobre la que hay colocada una gran cruz de bronce (figura 43c). En la novena cámara sepulcral, sobre el altar, se encuentra otra pieza de similares características a la anterior (figura 43d). En lo referente al estado de conservación, en líneas generales es bueno. Cuando se observa algo más en detalle, puede verse como algunas áreas han perdido el brillo superficial (*Discoloration: fading*) y hay pequeñas pérdidas de material de dimensiones milimétricas, especialmente en las fracturas naturales de la roca (*Fragmentation: splintering*).



Figura 43. Diferentes elementos realizados con serpentinita de Sierra Nevada en el Monasterio de San Lorenzo de El Escorial (Madrid). a) Altar mayor de la Basílica; b) columnas del altar del Panteón de los Reyes; c y d) placas en diferentes estancias del Panteón de los Infantes.

4.2.2 PALACIO REAL DE MADRID

La primera piedra del Palacio Real de Madrid se coloca el 6 de Abril de 1738, según proyecto de Giovanni Battista Sacchetti por encargo de Felipe V, concluyéndose en 1754, ya bajo el reinado de Fernando VI. No se habitó hasta diez años más tarde, una vez concluida su decoración (Sancho 2004), siendo desde entonces la residencia oficial del rey de España, la sede simbólica y representativa de la monarquía, y donde tienen lugar los grandes eventos y acontecimientos de Estado. Se ubica en el lugar que ocupaba el antiguo Alcázar de Madrid,

construido en el siglo IX y reedificada en numerosas ocasiones desde entonces, hasta que en el año 1734 fue destruido casi en su totalidad por un incendio (Sancho 2004).

Fue principalmente el rey Fernando VI quien se encargó de su decoración, siendo el mismo Sacchetti quien idea el primer proyecto de “casamiento de mármoles” para decorar el Palacio (Tárraga-Baldó 2009). Así, una vez conocidas qué zonas y qué habitaciones se debían decorar con “mármoles”, se planteó la elección de las diferentes variedades a emplear, teniendo en cuenta características como su calidad, coloridos, vetado, rareza, incluyendo a veces criterios de tipo económico. Las razones principales para usar “mármoles” de procedencia española fueron, por un lado, la de evitar retrasos innecesarios en el desarrollo de la obra y por otro, el deseo por parte de los regentes de imitar el ejemplo que los artistas italianos habían dejado dos siglos antes en el tabernáculo y en el retablo de El Escorial y que era un motivo de orgullo nacional. Mediante el empleo de rocas ornamentales españolas los monarcas pretendieron dar al Palacio Real un marcado carácter nacional, poniendo así de manifiesto la variedad de piedra natural existente en nuestra orografía (Tárraga-Baldó 2009).

Las estancias abiertas al público donde es posible observar diferentes elementos realizados con serpentinita procedente de Granada (Tárraga-Baldó 2009) son:

- **Sala de Alabarderos:** Este salón, ideado inicialmente como salón para bailes y fiestas, se destinó finalmente a sala de guardias (Sancho 2004). En esta sala se pueden observar varios detalles realizados en serpentinita como los pedestales de los bustos y de las estatuas que decoran la sala.
- **Sala de las columnas:** Esta sala fue inicialmente ideada para acceder al Cuarto de la Reina, aunque Carlos IV trasladó posteriormente aquí el Salón de Baile y este espacio se destinó a la celebración de banquetes y festejos (Sancho 2004). Aquí puede observarse como hay diferentes elementos de los pedestales de las estatuas de “El Sol” y “Gladiador con Disco” de la serie “Los Siete Planetas” de Jacques Jonghellinck que están elaborados con serpentinita. También se observa esta roca en los pedestales de los bustos romanos presentes por toda la sala, aunque la procedencia de ésta es italiana (Sancho 2004).
- **Salón del Trono,** de Besamanos del Cuarto del Rey, de Reinos o de Embajadores. Este salón conserva íntegro su decoración tal y como fue ideada, siendo el único en Palacio que no ha cambiado de función desde su finalización en 1772. Esta es una de las salas más ricas en ornamentos de serpentinita. Es posible observar elementos como la base de los pedestales de las estatuas, los frisos del techo, las bandas longitudinales junto a las jambas y dinteles de las puertas de ambos lados y el zócalo de toda la sala.

- En la **Antecámara de Carlos III**, espacio reservado para la cena del monarca, la chimenea está realizada en serpentinita.
- La **Cámara de Carlos III** o de Gasparini era la sala en la que el rey se vestía y recibía a las audiencias. En esta sala destaca el suelo, un complejo mosaico de motivos vegetales de “mármoles” obra de Gasparini (Sancho 2004), en la que se pueden ver gran cantidad de piezas realizadas con serpentinita.
- La **Sala de Carlos III** fue el dormitorio real. El diseño original de los “mármoles” y del mobiliario fue obra de Gasparini, aunque después, el mobiliario fue completamente remodelado por Fernando VII. En esta sala destacan las jambas y dinteles de las cuatro puertas, realizados en serpentinita de una única pieza, así como los rodapiés de toda la sala, el reborde de las chimeneas y la tabla de las mesas que decoran la habitación. También es posible observar detalles circulares en el suelo, que está formado por un mosaico de varios “mármoles”.
- El **Gabinete de Porcelana** de Carlos III fue una sala decorada a partir de piezas elaboradas en la Real Fábrica del Buen Retiro, emulando el gabinete de porcelana que había construido en el Palacio de Portici en Nápoles. En esta sala destacan las jambas y dinteles de las puertas, los rodapiés y múltiples detalles del complejo mosaico de “mármoles” del suelo, obra de Gasparini (Sancho 2004). También están realizados en serpentinita los pedestales de algunas de las estatuas que decoran la estancia.
- En la **Sala de Cine**, denominada así por Alfonso XIII y anteriormente denominada primera antecámara de la Reina o sala plateresca, destaca el uso de serpentinita en un centro de mesa denominado “*dessert del Príncipe de Asturias*”. Fue realizado por Luigi Valadier en Roma, aunque posteriormente fue ampliado en el Real Laboratorio de Piedras Duras del Buen Retiro (Sancho 2004). Se observan dos tipos de serpentinita, una más clara de procedencia posiblemente italiana debido al origen de la pieza, observable en las columnas, y otra de aspecto similar a todas las anteriores, posiblemente de Granada y que decora el suelo, y que podría provenir de las modificaciones realizadas posteriormente. No obstante hay que indicar que no se ha encontrado ninguna referencia acerca de la procedencia concreta de estos materiales.
- La **Sala de Vajillas** se corresponde con la Primera Antecámara de Don Luis y en ella se exhiben actualmente una selección de las vajillas y cristalerías reales más importantes que se conservan. En el suelo de esta estancia se pueden observar gran cantidad de detalles en los que se ha empleado la serpentinita granadina.
- La **Real Capilla**, cuyas obras se iniciaron en 1748 por orden de Carlos III, según proyecto de Sacchetti (Sancho 2004) y no concluyeron hasta 1760, es otro de los lugares destacados por el uso de la serpentinita granadina (Tárraga-Baldo 2009). Las

principales piezas que se observan en serpentinita se ubican en el altar mayor, el cual está realizado con una alternancia de rocas ornamentales de colores rojos y blancos y el verde de la serpentinita. También, el relicario, atribuido a Giovanni Battista Ferroni (Sancho 2004), tiene algunas piezas de serpentinita. También, a lo largo de toda la capilla, el friso presenta aspecto de serpentinita, dado el color verde y el veteado, pero está realizado con estuco imitando a la piedra natural con el fin de ahorrar costes (Tárraga-Baldó 2009).

- La **Sala de Estucos** fue diseñada por Sabatini en 1791 (Sancho 2004). Además de los grandiosos diseños en estuco que presenta esta sala, se puede observar el mosaico del suelo realizado con diversos “mármoles”, entre los que se ha empleado la serpentinita.
- En el **Gabinete de Maderas finas**, ubicado en la habitación que ocupa en la actualidad desde 1794 (Sancho 2004), destaca, al igual que en la sala anterior, el mosaico del suelo de “mármoles” de estilo neoclásico, usando la serpentinita entre una gran variedad de rocas ornamentales de diferentes colores.

Las salas aquí descritas son sólo una pequeña parte del Palacio Real, puesto que no todo está abierto al público, por lo que, a tenor del amplio uso de la serpentinita en las estancias visitadas, es más que posible que se encuentren muchos más elementos de este material en otras estancias.

En cuanto al estado de conservación que presentan es bueno. No se han observado deterioros significativos. Tan sólo algunos elementos del suelo en algunas de las estancias presentan una leve pérdida de pulido o cierto desgaste (*Erosion: roughening; differential erosion*) respecto a las piezas que lo rodean realizados con otras rocas.

En la figura 44 se muestran algunos de los elementos realizados en serpentinita en el Palacio Real.

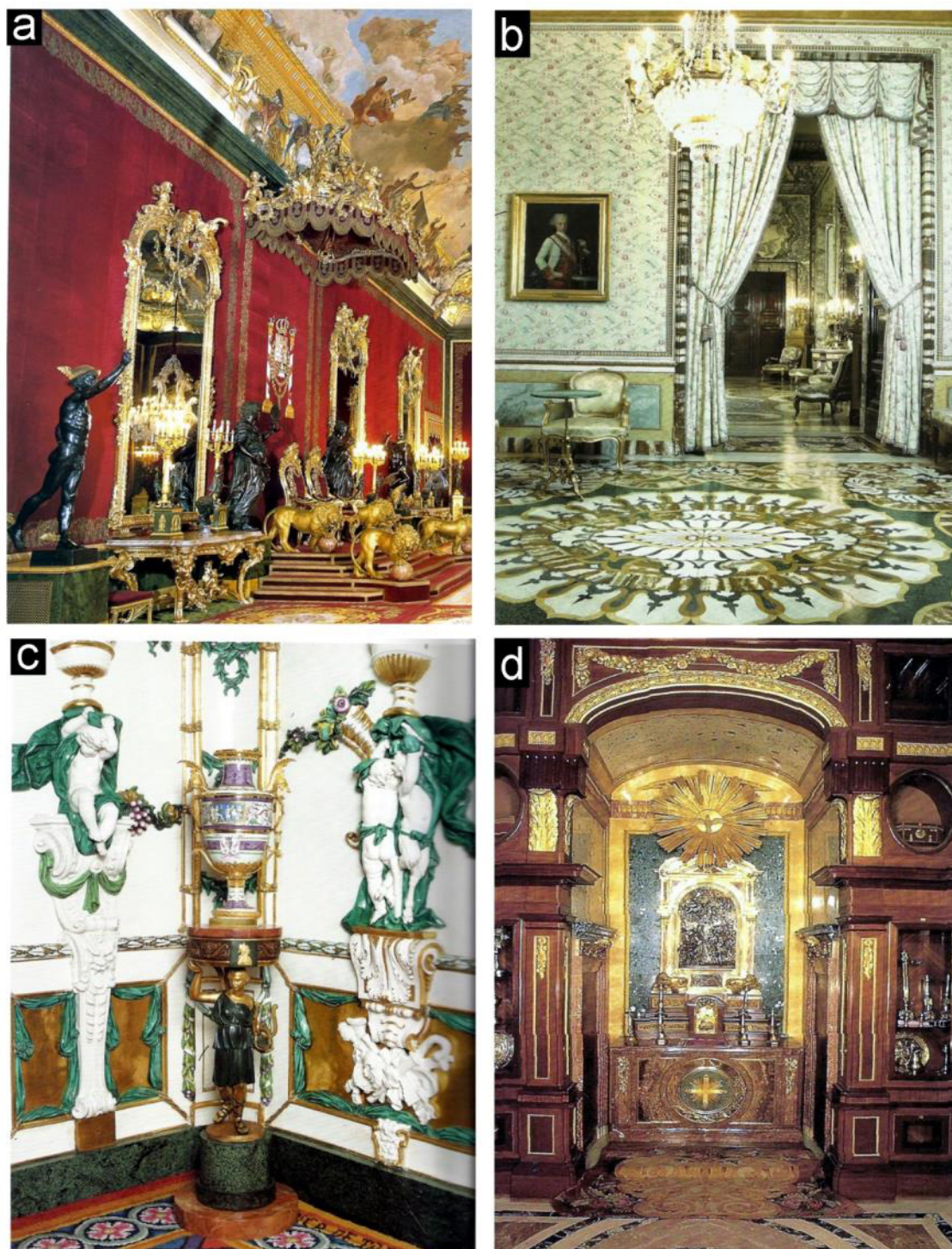


Figura 44. Diferentes elementos realizados con serpentinita de Sierra Nevada en El Palacio Real (Madrid). a) Pedestal, zócalo y friso en el Salón del Trono; b) Suelo de taracea en “mármol” y serpentinita de la Cámara de Carlos III; c) rodapié y pedestal en la Sala de Porcelana; d) Placa en el Relicario de la Real Capilla. *Fuente: Sancho (2004).*

4.2.3 CONVENTO LA VISITACIÓN DE NUESTRA SEÑORA (SALESAS REALES)

El Convento de la Visitación de Nuestra Señora, también llamado Convento de las Salesas Reales, actualmente alberga la parroquia de Santa Bárbara y es parte de la actual sede del Tribunal Supremo. Fue fundado en 1748 por la reina Bárbara de Braganza, esposa de Fernando VII. El edificio fue diseñado por el arquitecto francés René Carlier y Francisco Moradillo, encargado finalmente de dirigir la obra (Tormo 1979).

Se trata de una nave en forma de cruz, en la que se ha hecho un abundante uso de la serpentinita en múltiples elementos. Desde la entrada, tanto a la izquierda como a la derecha en la nave se observan dos pequeños altares sobre los que hay un cuadro representando el Nacimiento de Cristo de Francisco Cignaroli (figura 45a) en el lado izquierdo y en el derecho, un lienzo obra de Conrado Glaquinto representando a San Francisco de Sales y Santa Juana Chantal adorando al Corazón de Jesús (figura 45b). Un poco más adelante, en el crucero, se observan dos altares más con sendos lienzos, representando, en el lado izquierdo a San Fernando recibiendo las llaves de Sevilla, obra de Carlos José Flipart, y en el lado derecho, a San Francisco Javier y Santa Bárbara adorando al Niño Jesús obra de Francisco de Mura (Tormo 1979).

Todos estos altares son iguales. Están decorados principalmente con serpentinita, tanto los pedestales sobre la que se asientan las columnas, como los fustes y el friso o el espacio intercolumnar, al igual que el frontispicio. También en el altar hay numerosos detalles ornamentales tanto en el frontal como en los laterales, con forma ovoide de aproximadamente 50 cm x 30 cm, que se alternan con “mármol” blanco o naranja. Las columnas son de una pieza de aproximadamente 3 m de alto y unos 50 cm de diámetro, mientras que las bases son rectangulares de 60 cm x 40 cm. Destaca también la placa entre columnas, de grandes dimensiones y otra placa algo menor ubicada en el frontispicio con ángeles y flores en altorrelieve en “mármol” blanco y bronce.

La parte más destacada en cuanto al uso de la serpentinita es el presbiterio (figura 45c). Destacan por encima de todo seis grandes columnas en dos grupos de tres, una delante y dos más atrás, de unos 5 metros de altura y aproximadamente 1 metro de diámetro, tres a cada lado del retablo del altar mayor, con los pedestales cuadrangulares también de serpentinita. Entre ellas se ubica un gran lienzo que representa a la Visitación de Nuestra Señora obra de Francisco de Mura, bajo el cual se adivina otra placa de serpentinita. También, la parte de encima del retablo y donde se sitúan una serie de estatuas de “mármol” blanco está realizada íntegramente en serpentinita con detalles de “mármol” naranja y bronce.

El altar mayor, realizado en “mármol” negro y naranja presenta también unos cabujones rectangulares de serpentinita de pequeñas dimensiones. A la izquierda, la entrada a la sacristía

(figura 45d) es una gran puerta con jambas de serpentinita y un dintel curvo también de este material, realizado en una sola pieza.

Otra pieza destacada es el púlpito (Figura 45e), realizado en “mármol” blanco con grandes piezas ovaladas de serpentinita.



Figura 45. a) Vista general de uno de los altares; b) vista más detallada de otro de los altares en la que se observan los detalles tanto del altar, como de los pedestales y los fustes de las columnas; c) retablo y altar mayor; d) entrada a la sacristía; e) púlpito.

En cuanto al estado de conservación que presentan es bueno en general, con pequeñas pérdidas de material (*Fragmentation: splintering*), especialmente en las fracturas naturales de la roca (figura 46a), algo de pérdida de pulido, que se pone de manifiesto especialmente al observar como la magnetita sobresale sobre el fondo de serpentinita (*Erosion: differential erosion*) en las zonas en las que se ha perdido el pulido (figura 46b). Tan sólo el que está ubicado en el lado derecho del crucero, el que tiene la representación de San Francisco Javier y Santa Bárbara, presenta un deterioro más notable (figura 46c). Aquí se puede observar un proceso incipiente de decoloración, con pérdida generalizada del pulido, con zonas que se han vuelto más opacas con ennegrecimiento de las placas de serpentinita (*Discoloration: fading*) y picado superficial (*Pitting*), que es especialmente patente en la zona izquierda del altar, al igual que un lateral de la

zona inferior. También el material del púlpito carece de pulido, aunque no presenta deterioros significativos.

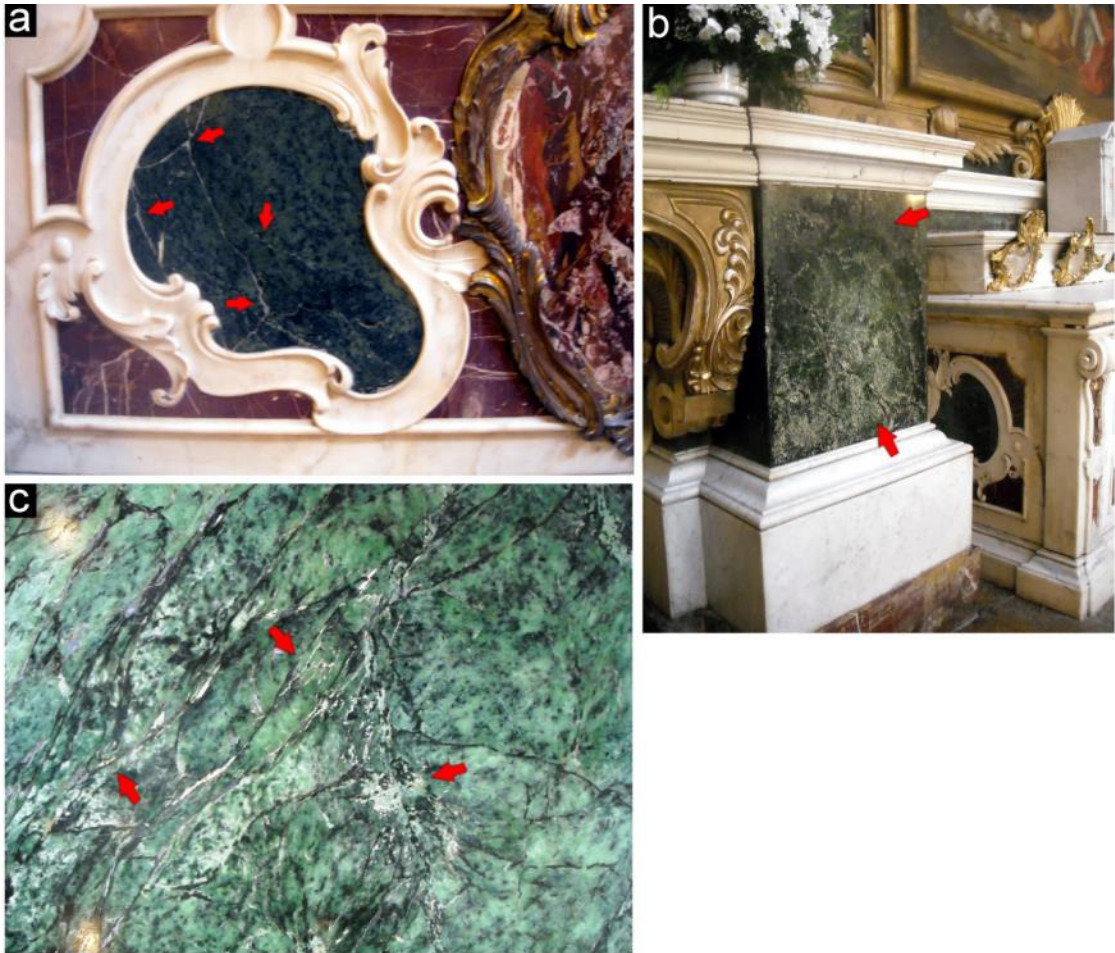


Figura 46. a) Vista general de una de las piezas decorativas de los altares que está algo agrietada por las zonas en las que existía ya un relleno calcítico; b) deterioro en uno de los altares, que presenta un ennegrecimiento en algunas zonas y una pérdida del pulido, tanto en el pedestal de la columna, como en el ornato del altar; c) detalle de una pieza que ha perdido el pulido y presenta algo de picado con pérdida de material en las fracturas.

4.2.4 MONASTERIO DE LAS DESCALZAS REALES

El Monasterio de las Descalzas Reales fue fundado en 1559 por Doña Juana de Austria, infanta de Castilla y princesa de Portugal, sobre el área que ocupaba el antiguo palacio de su padre, el emperador Carlos V. La decoración y el acondicionamiento del edificio fue obra de los arquitectos Antonio Sillero, inicialmente y Juan Bautista de Toledo. Aunque se habitó desde 1559, la iglesia no estuvo finalizada hasta 1564. Desde entonces ha sufrido diferentes reformas. La más importante se realizó en 1862, tras un incendio que destruyó el retablo mayor. Tras varios cambios en el retablo, el que se observa en la actualidad es obra de Camilo Rusconi (Tormo 1947).

En este monasterio la serpentinita ha sido muy empleada. Por un lado pueden observarse las patas del altar mayor realizadas con “mármoles” de tonos marrones y negros y serpentinitas. El sagrario está realizado principalmente con serpentinita, junto con la que alternan aplacados de los mismos “mármoles” marrones y negros que en el altar. Pero donde se puede observar un mayor uso de la serpentinita es en el retablo (figura 47a). En la parte inferior destaca una representación en altorrelieve de la Apoteosis de San Francisco Régis con las imágenes de seis santos franciscanos a los lados, obra de José Belver y Collazos (Tormo 1947), mientras que en el ático destaca, también en altorrelieve, la Asunción de la Virgen, todo ello realizado en “mármol” blanco. Realizado con serpentinita se pueden observar un total de ocho placas rectangulares en los pedestales de todas las columnas (figura 47b), una placa más en uno de los laterales, las cuatro columnas de fuste liso y terminadas en unos capiteles de bronce (figura 47c), parte del friso que separa el retablo del ático y una serie de ornatos lineales en forma de aplacados de diferentes tamaños que complementan cromáticamente el fondo de “mármol” marrón y blanco del retablo y del ático. La serpentinita aquí empleada tiene cierto aspecto brechoide, ya que se observan cantos de tonos verde más oscuros embutidos en una matriz de tonos algo más claros, aunque según Entrala (1864) todo ello proviene de Sierra Nevada.

En cuanto al estado de conservación que presentan, en conjunto es bueno, especialmente las columnas, donde tan sólo se puede observar cierta pérdida de material (*Fragmentation: splintering*) de pequeña entidad a favor de fracturas naturales de la roca y algo de depósito superficial (*Soiling*) debido al polvo acumulado a lo largo de los años. En cuanto las placas de los pedestales, hay que indicar que fueron restauradas en 1991 debido al mal estado que se encontraban por ataque de sales debido al empleo de un mortero inadecuado (Blanco-Varela 1991). Actualmente, todas presentan buen estado, excepto una de ellas que ha perdido el brillo por completo (*Discolouration: fading*) y presenta cierto picado (*Pitting*).



Figura 47. a) Vista general del altar mayor, del sagrario, del retablo mayor y del ático; b) vista más detallada de dos de las columnas; c) vista de las placas de los pedestales de las columnas.

4.2.5 CATEDRAL DE SANTA MARÍA LA REAL DE LA ALMUDENA

La catedral de Santa María la Real de la Almudena o de Nuestra Señora de la Almudena, comenzó a construirse en 1883, de acuerdo con un proyecto del arquitecto Francisco de Cubas y Montes, realizándose diferentes modificaciones al proyecto original con el fin de integrarla con el Palacio Real, siendo finalmente el arquitecto Fernando Chueca Goitia el responsable del proyecto final. En 1911 se abre la cripta, pero hasta 1993 no se termina en su totalidad y se inaugura (Casas 2013).

En lo que respecta al uso de la serpentinita destaca el suelo. Todo el suelo de la catedral es un mosaico romboidal en el que se alternan losetas de unos 50 centímetros de caliza *Crema Marfil* de Pinoso (Alicante) en el centro, con piezas triangulares de serpentinita en las cuatro esquinas de los romboedros. Todo el conjunto está además rematado con bandas rectangulares de este material para separar cada una de las estancias o zonas del templo. La variedad principalmente empleada es la procedente de Macael, conocida como *Verde Macael*, aunque en determinadas zonas, como en el altar, se empleó serpentinita procedente de Granada (Arzobispado de Madrid 2013).

En el presbiterio destacan, junto con el suelo, realizado en travertino amarillo y *Verde Macael*, distintos elementos realizados en serpentinita (figura 48a y b). Por un lado está el altar mayor (figura 48c), el cual está realizado íntegramente en serpentinita. También el púlpito, los portacirios y la barandilla (figura 48d) que hay al lado derecho altar mayor, de aproximadamente 2.5 m de largo por 1.2 de altura, está realizada en serpentinita de Macael. Detrás de este altar, se puede observar el Cristo de la Buena Muerte de Juan Mesa (s.XVII), cuyo pedestal está realizado también en serpentinita. Otro lugar que destaca por el uso de este material es el altar de Santa María de la Almudena que hay al final del crucero derecho (figura 48e). Este es un altar ricamente decorado en bronce y plata con pinturas de Juan de Borgoña (s.XVI). El altar de esta capilla está realizado principalmente en travertino amarillo decorado con placas más o menos ovaladas, con forma de flor o rectangulares, de serpentinita.

Además, a lo largo de todo el templo, en algunas capillas como la de la Hermandad de Nuestra Señora de las Cruces o la de Santa Josefa del Sagrado Corazón, pueden observarse también varios elementos realizados en serpentinita, como placas en pedestales, mesas de altares o placas conmemorativas.

En lo que respecta al estado de conservación, es bueno. Tan sólo se observa algo de desgaste en algunas losetas del suelo (*Erosion: roughening*). También hay algo de contraste cromático (*Discolouration*) en ocasiones entre piezas adyacentes, debido, seguramente, al empleo de piezas de diferentes partidas.



Figura 48. a) Vista general del altar mayor y del suelo de uno de los cruceros; b) vista más detallada del suelo de la catedral; c) altar mayor y púlpito; d) barandilla a la derecha del altar mayor hecha en serpentinita; e) algunos detalles ornamentales del altar de Santa María de la Almodena.

4.3 USO Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS SERPENTINITAS EMPLEADAS EN EL PATRIMONIO DE GRANADA.

En lo que respecta al uso de esta piedra en el patrimonio monumental granadino es frecuente verla en numerosos edificios e iglesias, tanto en exteriores como en interiores. Se pueden observar los capiteles almohades del patio del Harén de la Alhambra o del museo, medallones y placas en la fachada de la Iglesia de San Juan de Dios, en la Real Chancillería, columnas en el altar del Monasterio de San Jerónimo, en el presbiterio de capilla mayor, en la capilla de San Miguel o en una mesa colocada en la sacristía de la catedral, formando un mosaico en el suelo del altar mayor del Monasterio de la Cartuja, así como en numerosos detalles decorativos en estos edificios.

En el patrimonio arquitectónico granadino, las mayores alteraciones de las serpentinitas son especialmente visibles en la parte inferior de las columnas de la puerta principal del edificio de la Real Chancillería, sede actual del Tribunal Superior de Justicia de Andalucía, en donde se observa que las placas de serpentinita que fueron colocadas presentan un importante deterioro, tanto por los procesos de alteración debida a la acción de los agentes atmosféricos, como por los incorrectos tratamientos de restauración empleados. También, en construcciones recientes realizadas con otras serpentinitas, como el Palacio de Exposiciones y Congresos de Granada, es frecuente observar el deterioro que sufre esta roca.

A continuación se detallan las características de algunas de las piezas observadas en los monumentos granadinos.

4.3.1 LA ALHAMBRA

La Alhambra es una ciudad palatina localizada en la colina de la Sabika, en la margen izquierda del río Darro, construida sobre ruinas preexistentes (Bermúdez-López 2010). Aunque los orígenes de los primeros edificios del conjunto que componen la actual Alhambra se remonta al s. IX, no es hasta el s. XIII (1238), con la llegada de Al-Ahmar, fundador de la dinastía nazarí, que decide trasladar su corte desde la Alcazaba de la Cadima, en el Albaycín hasta la Alcazaba de la Sabika, cuando se comienza a desarrollar la Alhambra que hoy se conoce. Fue palacio, ciudadela y fortaleza, residencia de los sultanes nazaríes y de los altos funcionarios, servidores de la corte y de soldados de élite. Su máximo esplendor lo alcanza en la segunda mitad del siglo XIV, con los sultanatos de Yusuf I (1333-1354) y el segundo reinado de Muhammad V (1362-1391) (Patronato de la Alhambra y Generalife 2015). Fue declarada Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO en 1984.

Dentro del recinto monumental de la Alhambra es posible encontrar algunas piezas realizadas con serpentinita. Son los denominados **capiteles almohades**. Son un conjunto de capiteles realizados en serpentinita de Sierra Nevada y que datan del periodo Almohade (1153-1238). Hay un total de cinco capiteles. Dos se encuentran colocados en el patio del Harén, un patio anexo al patio de los Leones, en la Alhambra y son conocidos como “los capiteles negros”, siendo únicos en el recinto nazarí. Otros dos, con sus correspondientes basas se encuentran en el museo de la Alhambra. El quinto de ellos es el denominado “Capitel de Otura”, ya que es una pieza que se encontró en un pequeño monumento de esta localidad que se realizó en 1815, en honor a D. Antonio Pérez Orozco Álvarez de Granada, caballero veinticuatro de Granada y D^a María Martín de Fresnedo (Marinetti-Sánchez 1999), y que actualmente forma parte de la exposición del museo de la Alhambra como “pieza invitada” y presenta características ligeramente diferentes a los anteriores.

Respecto a los capiteles del patio del Harén, no se conoce para que edificio fueron construidos inicialmente ya que fueron reutilizados en este patio por Muhammad V, al igual que los capiteles que se encuentran en el museo (Marinetti-Sánchez 1999). Los capiteles del patio del Harén y uno de los que se encuentran en el museo, son capiteles compuestos con el collarino adosado al capitel, mientras que el otro de los del museo es de tipo corintio. Son muy similares, tanto en tamaño como en ornamentación, ya que ambos pares presentan dos filas de hojas de acanto de aproximadamente igual tamaño que decoran el capitel. En cuanto a las dimensiones, los del patio del harén no se han podido visitar ya que esta sala se encuentra actualmente cerrada al público. Según Marinetti-Sánchez(1999) son de forma troncocónica, de 28 cm de altura, por 24 cm en la parte superior y 17 cm en la base y se encuentran en buen estado de conservación. En cuanto a los capiteles que se encuentran en el museo de la Alhambra (figura 49a), son de similares dimensiones a los anteriores. En cuanto al estado de conservación que presentan, al de tipo corintio le falta toda la parte inferior, es decir, se conserva aproximadamente un 50%. Además numerosas hojas de acanto de las que componen la ornamentación está partidas (*Missing part*). Con respecto al capitel de tipo compuesto, tan sólo le falta un fragmento en la parte superior (*Missing part*), estando casi completo. Ambos capiteles presentan un importante picado superficial (*Pitting*) y erosión en los bordes (*erosion*). Las basas (figura 49b) de estos capiteles son cuadradas. Una es de unos 25 cm de lado y unos 15 cm de altura, mientras que la otra es algo más pequeña, unos 20 cm de lado x 10 de altura. La mayor está algo más ornamentada, y en cuanto a su estado de conservación, hay que indicar que falta tan sólo un fragmento en la peana. La más pequeña presenta menos detalles y la peana es algo más gruesa, faltando también algunos fragmentos. Al igual que los capiteles, los principales problemas que presentan, a parte de la pérdida de fragmentos (*Missing part*), son picado superficial (*Pitting*) y erosión en los bordes (*Erosion*).

En cuanto al denominado Capitel de Otura (figura 49c y d) es también de tipo corintio, pero es de mayores dimensiones y presenta una ornamentación ligeramente distinta a los anteriores, ya que las hojas de acanto son de dimensiones más pequeñas y la parte superior (el ábaco) es también bastante más estrecho. En lo referente al estado de conservación, le falta aproximadamente un 25% de la parte inferior, y en uno de los laterales ha perdido también un fragmento importante (*Missing part*). Asimismo, tiene en común con los anteriores, un importante picado superficial (*Pitting*) y erosión en los bordes (*Erosion*).

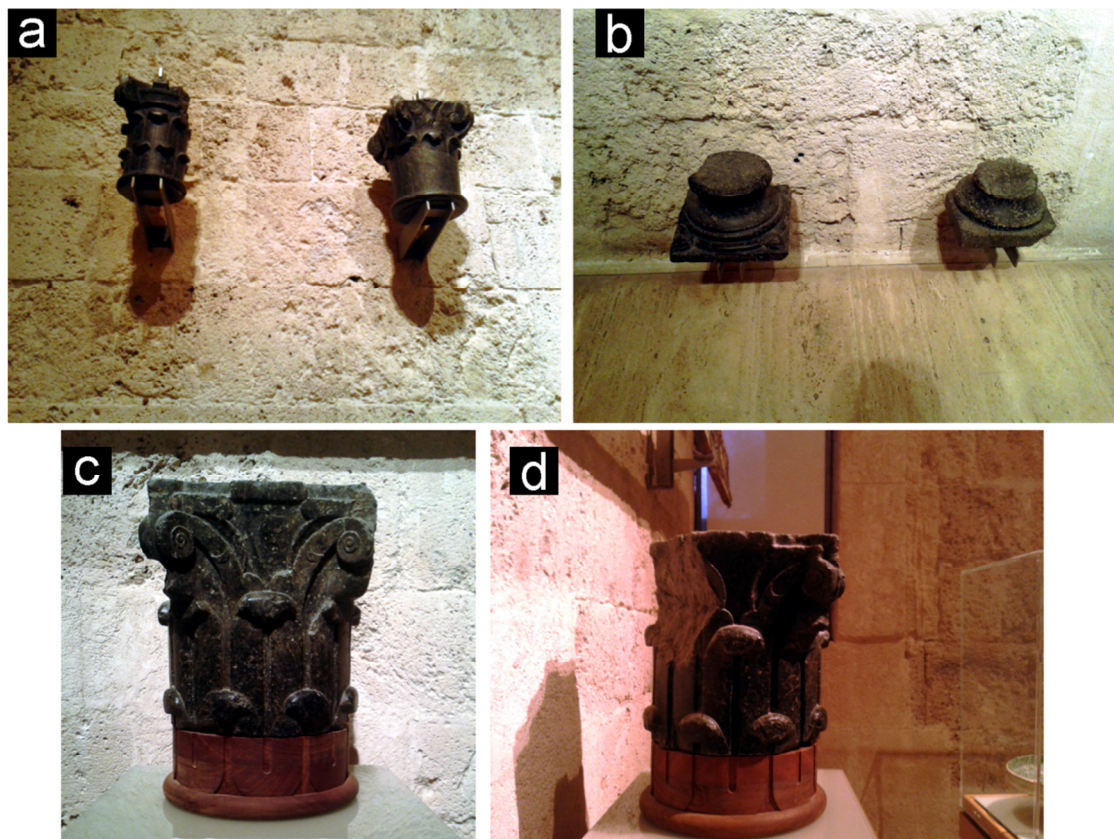


Figura 49. Los capiteles almohades: a) capiteles del museo: a la izquierda el capitel de tipo compuesto y a la derecha el corintio; b) basas de estos capiteles; c) vista frontal del capitel de Otura; d) vista lateral del Capitel de Otura donde se observa la pérdida de un importante fragmento.

4.3.2 EL PALACIO DE CARLOS V

También en el recinto de la Alhambra, se encuentra el Palacio de Carlos V. El proyecto original se debe a Pedro Machuca, que dirige las obras entre 1533 y 1550, fecha de su muerte, dejando terminadas las fachadas excepto las portadas de poniente y mediodía. Le sucede su hijo Luis que realiza el patio circular, quedando suspendidas las obras durante 15 años por la rebelión de los moriscos de Granada en 1568. Juan de Minjares, reanuda las obras en 1581, con un fuerte recorte presupuestario, modificando el proyecto de Pedro Machuca. En 1619 se completa la columnata alta del patio y continúan las obras hasta su abandono en 1637, sin cubrir de aguas el edificio. El Palacio quedó inconcluso hasta que en 1923 Leopoldo Torres Balbás inicia un

programa de recuperación del mismo con destino a museo, que culminará el arquitecto Francisco Prieto Moreno en 1958 (Patronato de la Alhambra y Generalife 2012).

La portada del lado occidental (figura 50a) realizada por Juan de Minjares, que se considera la principal entrada del Palacio, tiene cuatro grupos de columnas dobles estriadas de orden dórico, cuyos pedestales y capiteles están lujosamente adornados para la época en la que se construyó (López-Guzmán 1992). Entre las columnas se abren tres puertas: la central, de gran tamaño, sirve de apoyo a la estatua de una mujer que sostiene una granada simbólica en una de sus manos y extiende la otra en ademán de señalar. Las otras dos puertas son más pequeñas y están adornadas con grupos de frutas en ménsulas y con medallas en sus tímpanos (López-Guzmán 1992). Sobre estas portadas aparecen medallones enmarcados en serpentinita, de aproximadamente 1.2 m de diámetro, con una anchura de unos 10 cm aproximadamente que inscriben relieves en mármol blanco de la Sierra de Filabres (Almería), donde se representa a Hércules luchando contra el León de Nemea (figura 50b) y el Toro de Creta (figura 50c), reservando el espacio central para la heráldica real (figura 50d). También se colocaron placas rectangulares de serpentinita de unos 100x30 cm en los pedestales de las columnas del piso superior (figura 50e).

Las piezas de los pedestales son traídas el 19 de abril de 1589 mientras que las piezas circulares para decorar los medallones son traídas en septiembre de ese mismo año (Rosenthal 1988). Según el registro del pago de las obras (Archivo histórico de la Alhambra Legajo 21, 4,2) con fecha sábado 19 de abril de 1589 se indica:

“A Bartolomé del Campo y Andrés Álvarez, de la traída de quatro piedras verdes de la cantera de Sierra Nevada, para los pedestales de la façada principal d’estas obras nuevas, a razón de quinze reales cada una, sesenta reales, dos y quarenta maravedís”

En cuanto al estado de conservación general no es observable a la distancia del estudio, pero en los marcos de los medallones se observa una pérdida de fragmentos, especialmente en las zonas más externas y en las juntas de las piezas serpentiniticas (*Fragmentation: splintering y chipping*), con posible desarrollo de sales y costras negras (*Crust: black crust y salt crust*), ya que se observan tanto en los “mármoles” adyacentes como en distintos puntos de la fachada, así como depósitos superficiales por efecto de la lluvia y el polvo (*Soiling*). La pérdida de fragmentos es especialmente visible en el cuadrante superior izquierdo de la figura de Hércules contra el León de Nemea (figura 50b) y en el cabujón situado más a la derecha según se mira la fachada, del que se ha desprendido un trozo de importantes dimensiones (figura 50e), así como en las juntas de las distintas piezas.

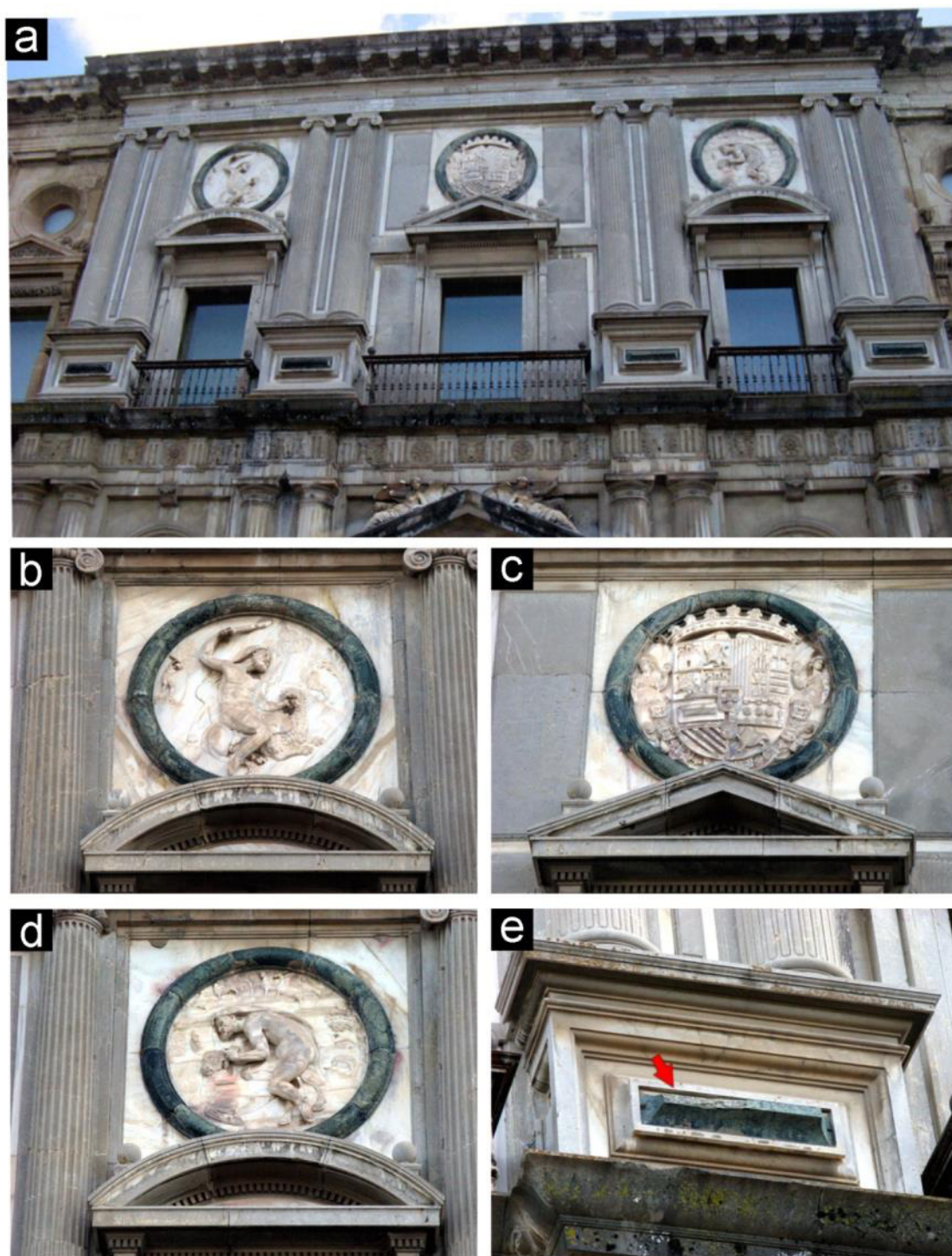


Figura 50. a) Fachada principal del Palacio de Carlos V; b) Hércules luchando contra el León de Nemea; c) escudo Real; d) Hércules luchando contra el Toro de Creta; e) detalle del cabujón en el pedestal del que se ha desprendido un fragmento.

4.3.3 CATEDRAL DE GRANADA

La construcción de la Catedral de Granada se inició en 1523 según proyecto tardogótico de Enrique Egeas, inspirado en la Catedral de Toledo. En el año 1528 se despidió a Egeas y retomó el proyecto el arquitecto Diego de Siloé. Aunque respeta las dimensiones del proyecto original, diseñó una iglesia de estilo “romano” compuesta por dos ámbitos: cabecera y cuerpo basilical, unidos mediante un transepto. La cabecera, circular, había de ser a la vez capilla mayor y mausoleo imperial, mientras que el cuerpo, cuadrado, estaría compuesto por cinco naves formando una cruz griega, con una cúpula de intersección. Las obras se prolongaron hasta 1704, siendo dirigida por numerosos arquitectos, entre los que destacan Ambrosio de Vico, quien diseñó unas bóvedas de estilo gótico en el cuerpo principal y Alonso Cano, quien realizó la traza de la fachada principal. Tras esta fecha tan sólo se realizarían labores de decoración del interior (López-Rodríguez 2001).

En la Catedral de Granada, hay varios elementos muy destacables realizados en serpentinita. La sacristía, obra de Pedro Duque Cornejo, fue terminada en 1783 (s.XVII) en sustitución de otra anterior destruida en un incendio (López-Rodríguez 2001). Es el lugar donde se guarda una de las más preciadas joyas del arte barroco español: la pequeña Inmaculada de Alonso Cano realizada en 1656 (Gómez-Moreno 1892). En el centro de esta habitación se puede observar una mesa (figura 51a), cuya tabla de 2.5 m x 1.2 m, con un espesor de 6 cm, que está realizada íntegramente en serpentinita. Es una losa pulida, de una pieza, con soportes de “mármol” rojo con detalles de “mármol” negro.

En cuanto a los problemas de conservación que presenta, son principalmente de rotura y pérdida de material (figura 51b). La losa presenta dos juegos de fracturas cerradas: el primero, que da un vetado, aunque irregular, subparalelo al eje mayor de la mesa y el segundo, que lo corta a unos 30°, con forma sigmoidal, con abundantes concentraciones de óxidos de hierro (posible magnetita).

Una de las esquinas se encuentra totalmente fracturada (*Crack: fracture*), habiendo sido pegada con posterioridad. Esta fractura coincide con una heterogeneidad en la pieza, ya que la rotura se ha producido a favor de una fractura previa. Junto a esta fractura, se observa como se ha producido la pérdida de un importante trozo (*Fragmentation: splintering*), que presenta unos límites coincidentes con un juego de fracturas. Todo el canto además está lleno de pequeños huecos en los que falta material (*Fragmentation: chipping*), ya que el borde es la zona que más deterioro sufre por los traslados o golpes. Además, se observa pérdida de material en aquellas zonas en las que las fracturas presentan rellenos de fibras de crisotilo.



Figura 51. a) Mesa de la sacristía de la catedral; b) daños principales que presenta: fracturación y pérdida de material en los bordes.

Otro de los elementos destacables de la catedral realizados en serpentinita es el tabernáculo de la capilla mayor. Se trata de un tabernáculo de plata repujado sobre un basamento de serpentinita con relieves también de plata que, desde 1929, está colocado en el centro de la capilla mayor. Es una obra de Navas Parejo, donación del Duque de San Pedro de Galatino (López-Rodríguez 2001). La base del tabernáculo está construida en losas de serpentinita de aproximadamente 1 m de espesor y 2.5 m de longitud, en sus cuatro lados (figura 52a y b). En cuanto al estado que presenta, no se identifican grandes deterioros en las piezas, desde la distancia de observación, puesto que el acceso a esta zona está restringido

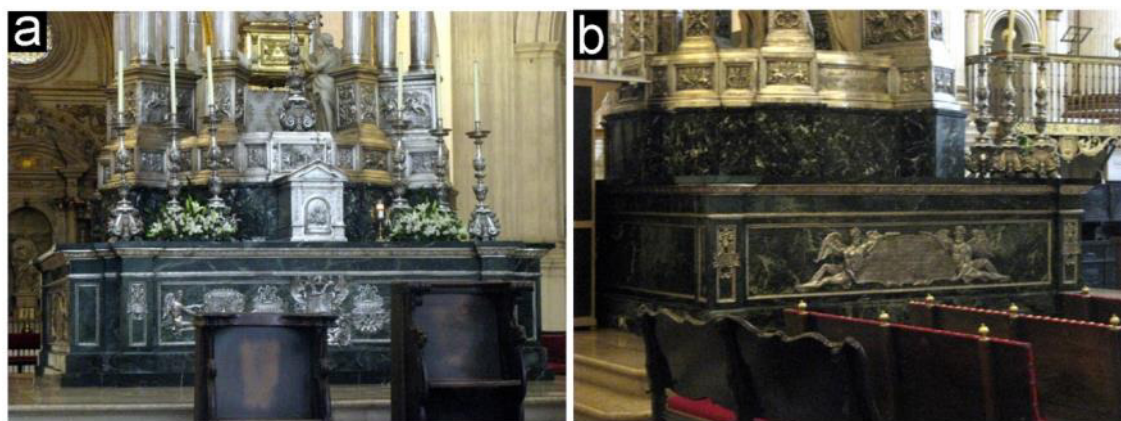


Figura 52. Base del Tabernáculo de la capilla mayor de la catedral, realizada en serpentinita. Vista frontal (a) y lateral (b).

También en la Catedral de Granada destaca por la presencia de esta roca la **capilla de San Miguel**. Fue construida entre 1804 y 1807. De estilo neoclásico, con un rico retablo de mármol blanco de Macael, de orden compuesto por columnas con el fuste de serpentinita y con pedestales y capiteles de bronce (Gallego-Burín 1982). También, la base del altar se decoró con placas de serpentinita (figura 53a). A la derecha de la capilla en un retablo de mármol blanco de Macael, se encuentra un cuadro de la Dolorosa (Ntra. Sra. de la Soledad), de Alonso Cano, y

cuya base está también realizada en serpentinita (figura 53b). Junto a este retablo, destaca una inscripción del autor de la capilla, realizada en mármol blanco, en que cita en su tercer párrafo:

“Las columnas y jaspes verdes son de la sierra nevada, barranco de S. Juan; las primeras de cuatro varas y medio de largo y media de planta” (figura 53c).

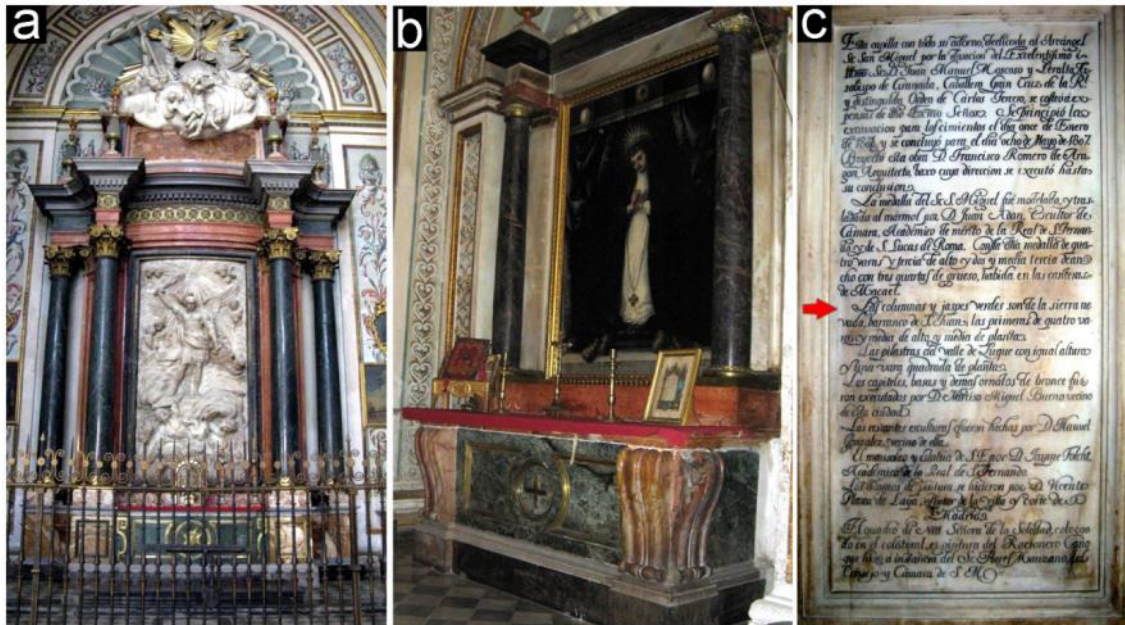


Figura 53. a) Altar de la capilla de S. Miguel; b) Retablo de La Dolorosa, en la capilla de S. Miguel, cuya base está realizada con placas de serpentinita; c) Inscripción en mármol blanco en la capilla de S. Miguel.

Tanto las columnas del altar de S. Miguel, como la placa inferior presentan un buen estado de conservación (figura 53a), no observándose daños, con excepción de pequeños fragmentos centimétricos desprendidos a favor de fracturas (*Fragmentation: splintering*). Con respecto a la placa de la base del retablo de La Dolorosa, se observa cómo el material presenta un mayor grado de alteración, especialmente en los bordes, ya que se observa la pérdida de pequeños fragmentos (*Fragmentation: chipping*). Esto se nota especialmente en el borde superior, en el contacto con la losa de “mármol” rojo, lo que puede ser debido posiblemente a la incompatibilidad de estos materiales con el cemento que la sustenta. Además se observa la pérdida de material en algunas de las diaclasas (*Fragmentation: splintering*), así como decoloración o pérdida de pulido (*Discoloration: fading*) de unas zonas respecto a otras (figura 53b).

El **coro** es otra de las zonas donde es posible observar numerosos elementos realizados en serpentinita. Uno de ellos es el fascistol (figura 54a), gran atril donde se colocan los libros corales, diseñado en 1652 por Alonso Cano (Cañizares-Llovera 2002). Consta de cuatro piezas que son el pedestal, peana, atril y tabernáculo. El pedestal está realizado en madera caoba, con cuatro entrantes y cuatro salientes que están decorados con placas de serpentinita embutidas en

madera. En tres de los entrantes se observan pequeñas placas rectangulares de serpentinita a ambos lados de las hornacinas que los decoran. En la parte superior, el tabernáculo presenta cuatro pequeñas columnas corintias cuyo fuste es de serpentinita así como unos pequeños adornos (ménsulas) en los dinteles que combinan el bronce con la serpentinita. La cúpula de este tabernáculo está rematada con unas bolas de serpentinita colocadas en cada una de las esquinas del techo de la urna.

También en el coro se halla colocada la denominada Cátedra Episcopal Neorrenacentista (figura 54b) que es el asiento destinado al obispo o al abad. Fue realizada en el siglo XIX en madera de nogal con múltiples barnices y adornos de plata y bronce, además de serpentinita, como los que se observan en los pedestales o en los laterales del respaldo. Es un claro homenaje a los efectos de textura y color del fascistol realizado por Alonso Cano (Rosenthal 1990).

Otros dos lugares donde se observa el uso de la serpentinita son los **púlpitos** (figura 54c) que están a ambos lados del altar mayor. Fueron realizados por el artista cordobés Francisco Hurtado Izquierdo entre 1713 y 1716, empleado para su realización materiales de diferentes canteras de Andalucía, entre ellos “*mármol verde de lo que hay en esta ciudad*” para los fondos de las cartelas, según se indica en el contrato (Catedral de Granada 2011). En cuanto al estado de conservación que presentan las distintas piezas observadas, no se ven deterioros significativos en las piezas, al menos en la zona que no tiene acceso restringido.

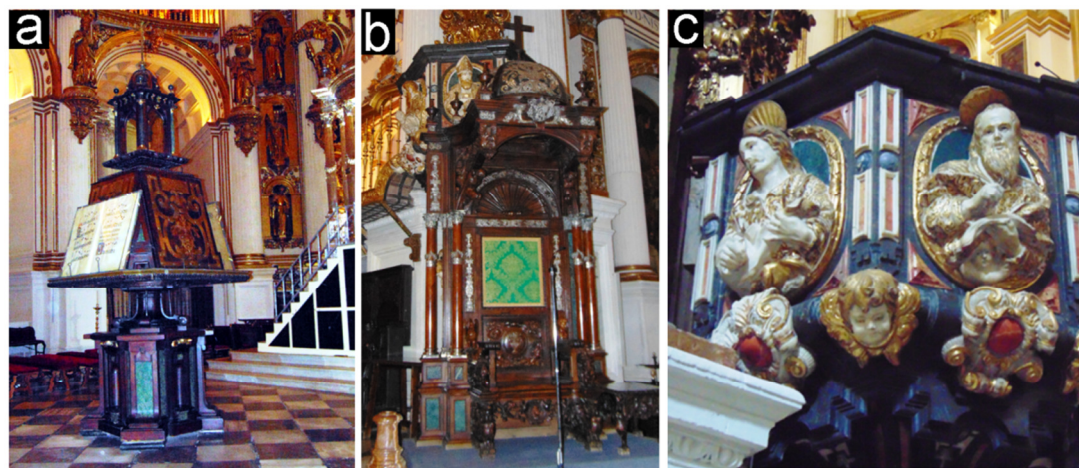


Figura 54. a) Fascistol del coro; b) Cátedra episcopal, donde se observan las placas de serpentinita en el pedestal; c) púlpito del lado del Evangelio, donde se observa la serpentinita detrás de San Juan y San Mateo.

4.3.4 REAL CHANCILLERÍA DE GRANADA

La Real Chancillería de Granada fue la sede del Alto Tribunal Superior de Justicia desde que en 1505, los Reyes Católicos ordenaran su traslado desde Ciudad Real. En principio se denominó Real Audiencia y Chancillería de Granada. Sus competencias se extendían sobre el territorio situado al sur del río Tajo, mientras que la Real Audiencia y Chancillería de Valladolid, las tenía sobre el territorio norte. En 1834 pasa a ser la Audiencia Territorial de Granada, con jurisdicción sobre las provincias orientales de Andalucía. Desde 1989 es la sede del Tribunal Superior de Justicia de Andalucía.

Las obras se iniciaron en el año 1531 por orden de Carlos I e inicialmente constaba de dos partes, la Chancillería y la Cárcel, ambas enlazadas por una crujía triangular, formando sus plantas ángulo obtuso (Gallego-Burín 1982). La fachada principal se realizó más tarde, por orden de Felipe II. Inicialmente se construyó tan sólo la parte delantera, que es la de la Chancillería, un amplio cuadrado, con patio central en alto y fuente en medio, al que da ingreso un vestíbulo con escalinata y cinco arcos en su frente. Las características de la fachada (figura 55a) sitúan esta obra en las avanzadas del barroco español. El diseño fue obra del arquitecto jienense Francisco del Castillo (Ruiz-Rodríguez *et al.* 1984; Guardia-Olmedo *et al.* 1986) siendo finalizada en el año 1587. Según López-Guzmán (1992), la primera vez que se emplea la serpentinita de Sierra Nevada en Granada es en el Palacio de Carlos V, por parte de Juan de Minjares quien ya conocía esta piedra al haberla empleado previamente en el Monasterio de El Escorial. No obstante hay que indicar que la fachada de este palacio se finaliza en 1589, dos años después de la de la Real Chancillería, con lo cual o bien las placas y ornamentos de serpentinita de este edificio fueron colocadas con posterioridad a esta fecha, o bien fue en este edificio donde se emplea la serpentinita por primera vez en Granada.

La fachada está compuesta por dos pisos. En la planta baja, se abren tres puertas: adinteladas y coronadas de frontones curvos con ventanas encima de las laterales, decorados con medallones de serpentinita de morfología ovalada, de unos 70x50 cm (figura 55b). La puerta central cuenta con un arco de medio punto enmarcado por cuatro columnas corintias alzadas sobre altos pedestales, decorados, tanto en su parte central como en los laterales con tableros rectangulares realizados en serpentinita (figura 55c). Cada uno de los pedestales cuenta con cuatro placas rectangulares, dos en los laterales de 70x20 cm y dos en los frontales de 70x50 cm. Encima de las columnas se dispone un frontón triangular roto y, en él, sostenido por un león, un tablero con una inscripción en latín. El resto del cuerpo del piso inferior tiene dos ventanas en cada extremo y otras encima con acusadas molduras, y, entre unas y otras, placas de serpentinita enriqueciéndolos (figura 55d), también de morfología ovalada, de unos 70x40 cm. En el piso superior se abren seis balcones con columnas corintias y sobre ellos, pequeños antepechos con

balaustre de piedra, correspondientes a las viviendas altas; el balcón central, se decora con columnas de igual orden y frontón curvo, roto por un escudo de España, a cuyos lados, sentadas sobre el frontón, hay estatuas de la Justicia y la Fortaleza. Encima de la cornisa se agregó en 1762, una balaustrada de piedra, coronada de labradas pirámides, en el centro de la cual se haya el templete del reloj (Gallego-Burín 1982).

Todo el edificio está labrado en piedra franca (calcarenita) (Pereira *et al.* 2014) y la decoración y molduras de sus puertas, balcones y ventanas es de caliza de Sierra Elvira y mármol blanco de Macael.

El estado de conservación que presentan las piezas objeto de este estudio en este edificio es muy diverso. Por un lado, los medallones, tanto de las ventanas como de las puertas, presentan en general un buen estado, siendo similares a los observados en el caso de la Iglesia San Juan de Dios. Es decir presentan en algunos casos fracturación a favor de las discontinuidades naturales de la pieza (*Fragmentation: splintering*) (figura 56a), así como en el contacto pieza-mortero (figura 56b). También se puede observar el desprendimiento de algunos fragmentos (*Bursting*) (figura 56c), así como la formación de pequeños depósitos superficiales (*Soiling*) (figura 56d), debido a acumulaciones de polvo procedente de la suciedad acumulada por el paso de los años.

Donde es muy notable el deterioro que ha sufrido esta roca es en las placas colocadas en los pedestales sobre los que se asientan las columnas de la entrada principal. Se observa como en muchas partes de estas placas se ha producido una pérdida total de material (*Missing parts*), que además ha sido cubierto con cemento Portland, con un mortero de arena fina de color gris (figura 57a) o incluso con piezas de mármol blanco (figura 57b y c) pegadas con cemento Portland, con lo que el contraste cromático con el tono verdoso de la serpentinita es muy destacado. Otro aspecto destacado es el despegue de las placas con el cemento de sujeción (*Disintegration: Crumbling*), observándose especialmente en los bordes procesos de desintegración granular (*Disintegration: powdering*) (figura 57d), estando el material totalmente descompuesto. La superficie exterior ha perdido por completo el pulido (*Discolouration: fading*) y presentan un proceso de disgregación muy avanzado (figura 57e), con formación de gran cantidad de sales entre los fragmentos (*Efflorescences*) (figura 57d y f) y ruptura al mínimo contacto. En algunos puntos, el material descompuesto se acumula en los huecos creados por el desprendimiento de fragmentos (figura 57f). Otro aspecto destacado del deterioro de estas placas es la formación de pátinas de color ocre-amarillento en las fracturas (*Discolouration: colouration*) (figura 57g), lo que podría indicar procesos incipientes de limonitización. Podría hablarse de un proceso de cancerización (chancre) (Henau 1981) debido a la intensa degradación que sufre la piedra.



Figura 55. a) Fachada principal del edificio de la Real Chancillería; b) medallón de serpentinita encima de una de las puertas laterales y c) encima de una de las ventanas; d) placas de serpentinita.

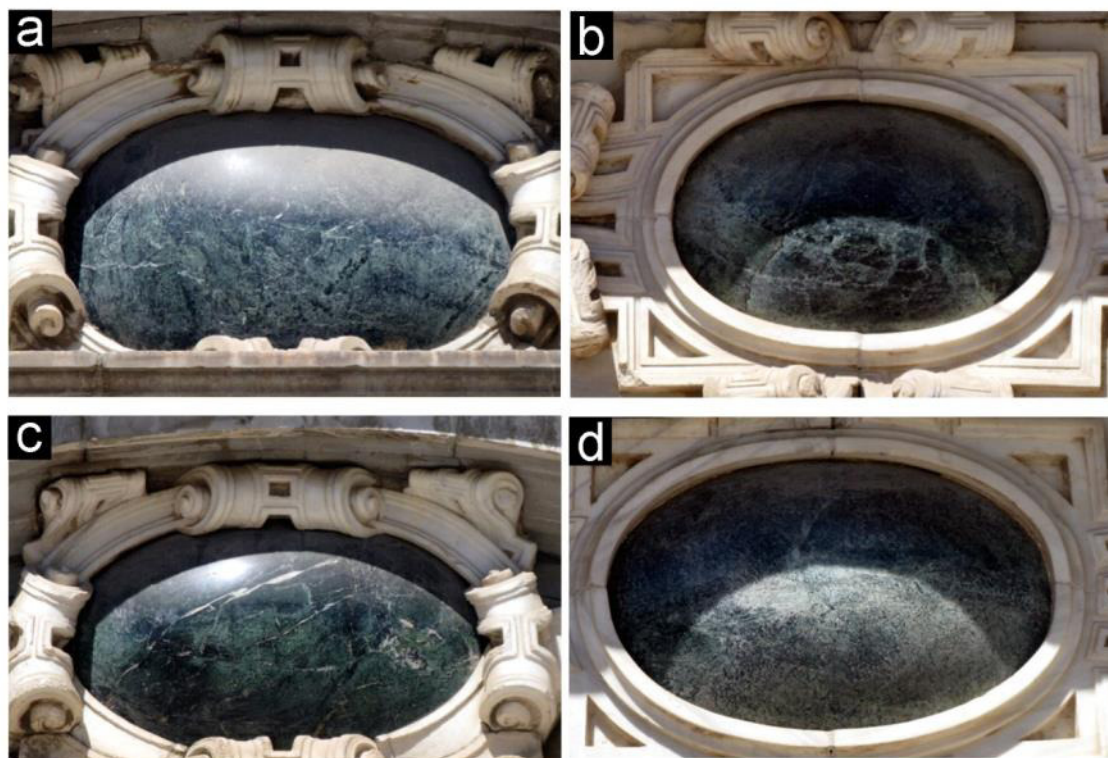


Figura 56. Estado que presentan alguno de los medallones de la parte superior de las puertas y ventanas del edificio: a) fracturación a partir de las discontinuidades; b) fracturación en la zona de contacto con el mortero de sujeción; c) pérdida de fragmentos; d) depósitos superficiales de color grisáceo, formados posiblemente por acumulación de polvo.

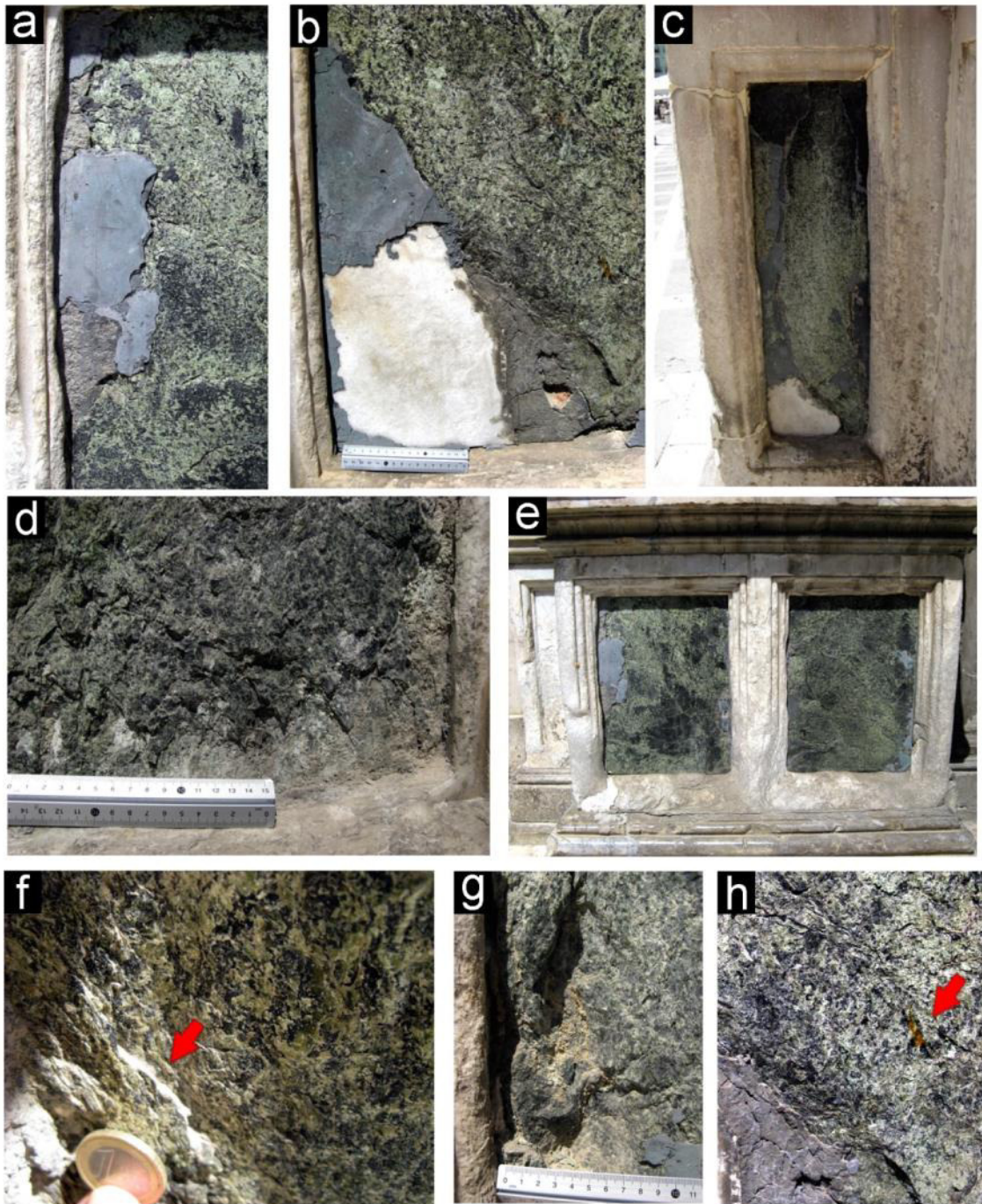


Figura 57. Imágenes que muestran el deterioro que ha sufrido la serpentinita de este edificio: a) pérdida del material remediado con cemento Portland y mortero; b) reemplazo tras una restauración de serpentinita por mármol blanco, cemento y mortero; c) vista general de la otra placa en la que se actuó igual; d) proceso de disgregación del material en los bordes y formación de sales; e) pérdida por completo del pulido; f) formación de sales en el interior de la placa que provocan la ruptura; g) hueco creado por la pérdida del material; h) formación de pátinas amarillentas en las fracturas, indicativo de un posible proceso de oxidación de sulfuros metálicos como la pirita u óxidos de hierro.

4.3.5 IGLESIA DE SAN JUAN DE DIOS

Se trata de una iglesia barroca cuya construcción fue promovida por el General de la Orden franciscana D. Alonso de Jesús Ortega, comenzándose en 1737 e inaugurándose en 1759. Fue costeada con el dinero procedente de la caja central de la Orden Hospitalaria San Juan de Dios para dar acogida a los restos de su fundador.

La fachada del templo se encuentra encajada entre dos altas torres de piedra rematadas por chapiteles cubiertos de pizarra. La portada es de caliza de Sierra Elvira, como todo el templo. Fue realizada por José de Bada, con dos cuerpos (corintio y compuesto), alzados sobre altos basamentos, quebrando en saliente la cornisa; en los ejes laterales de entre las columnas hay nichos con estatuas de los Arcángeles Rafael y Gabriel, de Ramiro Ponce de León y, en los laterales, relieves de San Idelfonso y Santa Bárbara, de Agustín de Vera Moreno. Ocupando el centro del cuerpo alto la estatua del Santo titular, del mismo Ponce de León, y un relieve de Dios Padre, de Miguel Pereda (Gallego-Burín 1982).

La fachada de esta iglesia, es uno de los lugares donde más destaca el uso de la serpentinita con fines decorativos, encontrándose gran cantidad de elementos. Así se pueden encontrar, detrás de cada una de las cuatro columnas que conforman la fachada principal, un total de 9 medallones de forma ovalada de unos 40x20 cm (figura 58a y b), en posición vertical y paralelos a las columnas. También destacan, justo encima de cada una de las estatuas de los Arcángeles Rafael y Gabriel, unos medallones circulares de unos 40 cm de diámetro (figura 58c). Justo por debajo del saliente de la cornisa, se observan también unas placas rectangulares, de distinto tamaño en función de su ubicación, ya sea en el frontal de las columnas (10 x 20 cm), en los ejes laterales de entre las columnas (10 x 40 cm), en los laterales de las columnas (10 x 60 cm) (figura 58d) o en el centro justo de la portada (10 x 5 cm). Además, la cruz sobre la granada que remata la puerta, de unos 10x30 cm, así como las hojas del tallo de la granada, está realizada también en serpentinita (figura 58e).

En cuanto a los daños que presenta, en general son leves y de diversa naturaleza. Se observa en alguna de las piezas, principalmente en los medallones de detrás de las columnas, la formación de costras (*Encrustation*) (figura 59a), pérdida del pulido (*Discoloration: fading*) e inicio de un proceso de alveolización (*Alveolization*) o picado (*Pitting*) (figura 59b), formación de eflorescencias (*Efflorescences*) (figura 59c), disgregación superficial (*Bursting*) (figura 59d), fracturación a favor de las discontinuidades naturales de la pieza o en la zona de contacto con el mortero (*Fragmentation: splintering*), lo que es común a casi todas las piezas (figura 59e) y pérdida de material (*Missing part: gap*) (figura 59f). Estos efectos son mucho más destacados en aquellos medallones que se encuentran más cerca del suelo. Otra cuestión destacada, es que la mayor parte de la pérdida de fragmentos que se ha observado se localiza en los bordes, en la

zona de contacto entre la pieza y el mortero de sujeción. También es destacable la diferencia de color observable entre unas piezas y otras, con zonas de diferentes tonalidades de verde, e incluso área de tonos más blanquecinos (figura 59b vs. figura 59d).

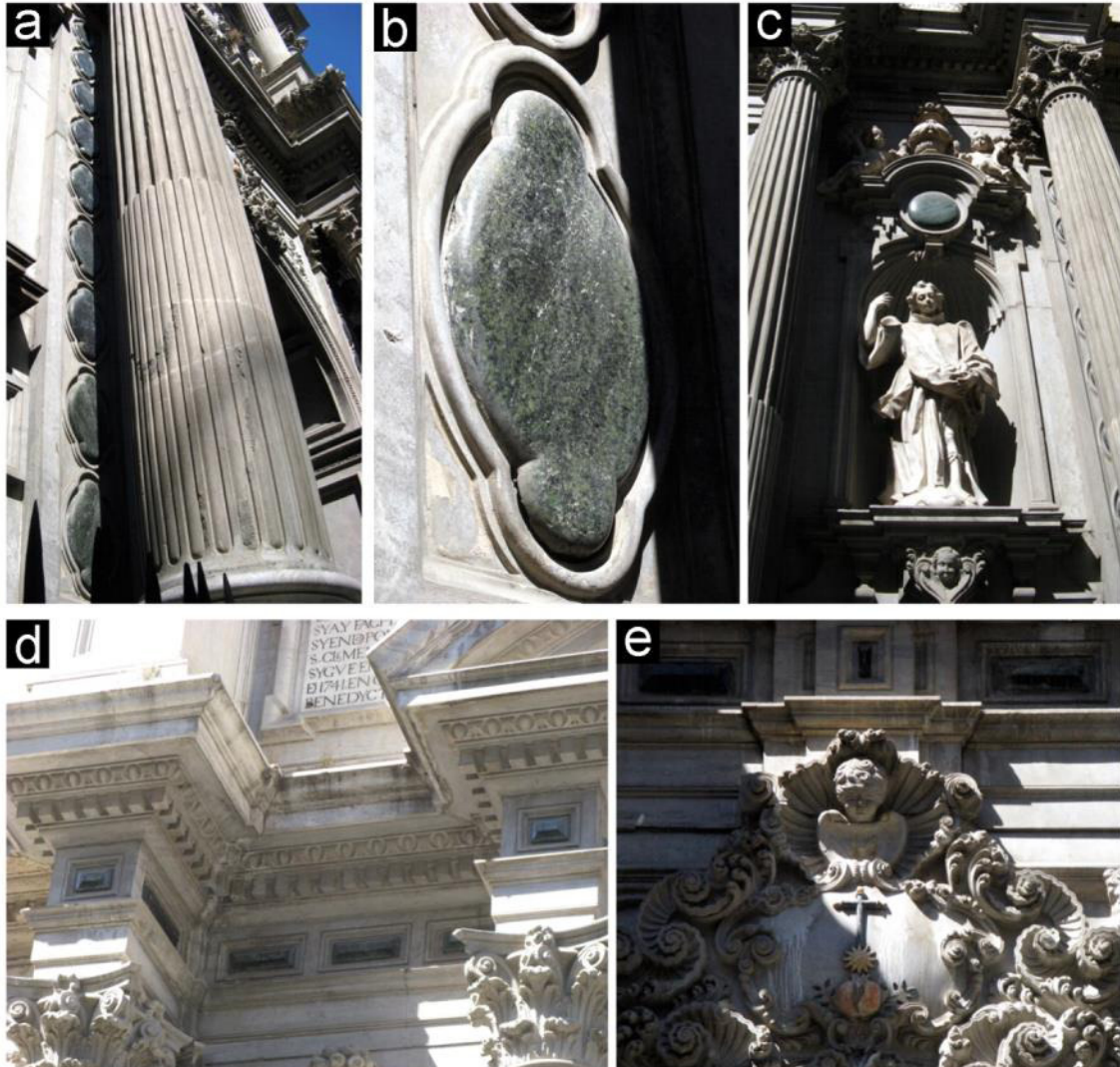


Figura 58. Detalle de las serpentinitas empleadas en la iglesia de San Juan de Dios: a) medallones situados detrás de una de las columnas.; b) detalle de uno de estos medallones; c) medallón de serpentinita sobre uno de los Arcángeles; d) placas ornamentales de distinto tamaño colocadas debajo de la cornisa; e) la cruz y las hojas de la granada y la placa central, de inferiores dimensiones que las laterales, está realizadas también en serpentinita.

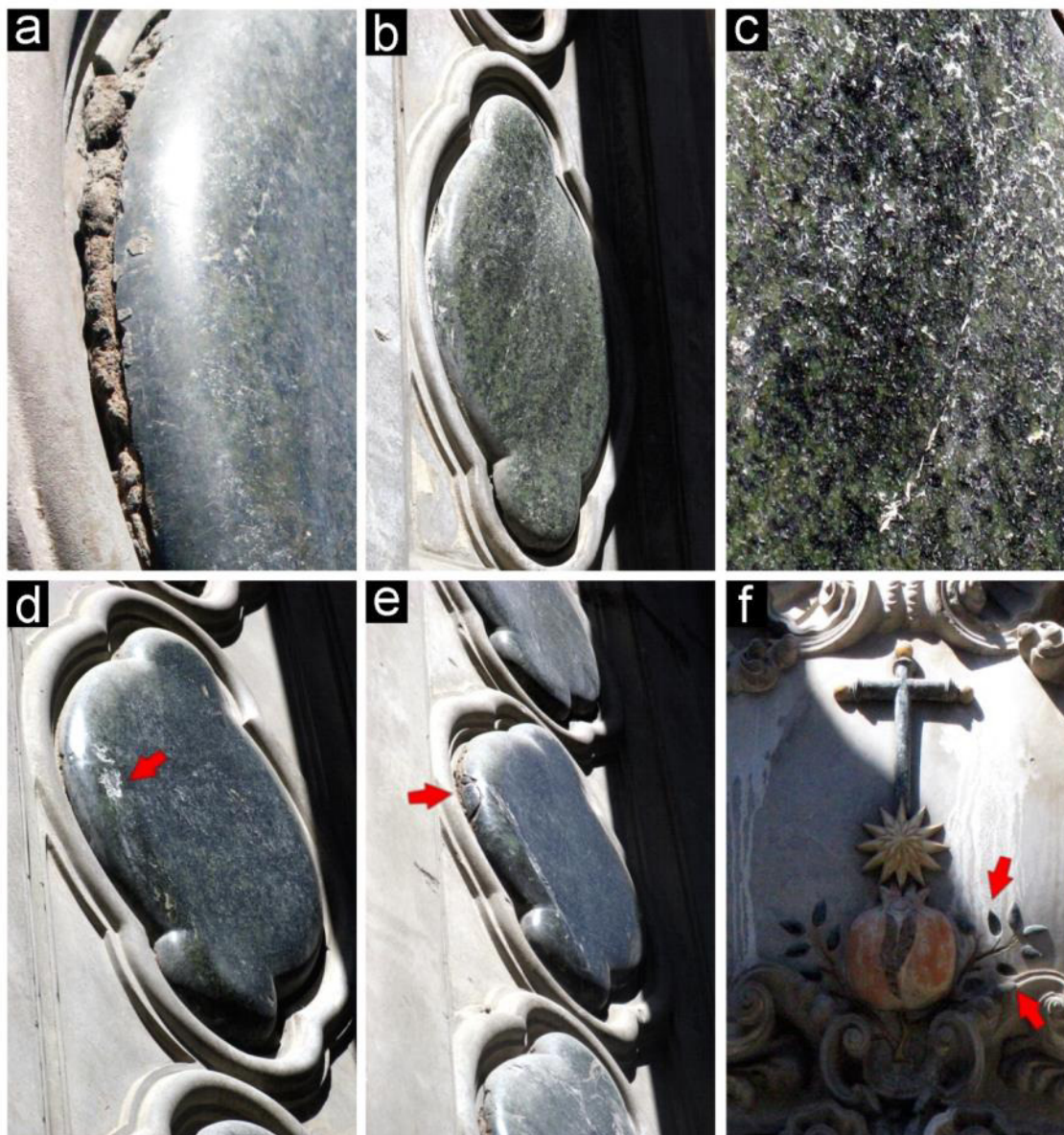


Figura 59. Detalle de algunos de los principales deterioros de las piezas de la iglesia de San Juan de Dios: a) formación de costras; b) picado; c) eflorescencias; d) disgregación superficial; e) fracturación a favor de las discontinuidades naturales de la pieza o en la zona de contacto con el mortero; f) pérdida de material.

4.3.6 MONASTERIO DE LA CARTUJA

El Monasterio de Nuestra Señora de la Asunción conocido como La Cartuja de Granada comenzó a edificarse en 1516 por iniciativa de don Gonzalo Fernández de Córdoba, el Gran Capitán, estando ocupado por monjes hasta 1835. No se conserva en su totalidad, ya que en 1842 se perdieron el Claustro grande, las celdas y otras dependencias (Gallego-Burín 1982).

Se accede por una portada plateresca. Tras ella un amplio zaguán, a cuyo fondo se encuentran la iglesia y la entrada del monasterio, sobre una escalinata de piedra caliza gris de Sierra Elvira. El templo se comenzó a labrar a mediados del siglo XVI aunque no se terminó hasta el primer tercio del siglo XVII. Interiormente es de una sola nave, pesadamente ornamentada, finalizada

en 1662, con hornacinas, estatuas y placas de yesería y dividida en su longitud en tres partes: la primera para el pueblo, la segunda para los legos y la tercera para los monjes. Las paredes están profusamente decoradas con ornamentación de yeso (Gallego-Burín 1982).

La nave elipsoidal del presbiterio y el ábside muestran también una sobrecarga ornamental. En el centro del presbiterio se ubica el altar mayor (figura 60a), decorado con un baldaquino de madera dorada, con columnas ornadas de ramaje y de espejos hecho en 1710, el cual cobija una imagen de la Asunción. La parte del suelo ubicada entre el altar mayor y la entrada al Santa Sanctórum está realizada con un mosaico en el que se alternan placas hexagonales de “mármol” negro y blanco con cuadrados de serpentinita, de unos 4 cm de lado, que forman la unión de los hexágonos (figura 60b). Este mosaico puede observarse también en el suelo bajo el arco de dos puertas ubicadas en las esquinas del presbiterio, y que dan paso a dos pequeñas capillas añadidas en 1713.

Al fondo del presbiterio, una cancela de cristales da paso al Santa Sanctórum o Sagrario. Se construyó de 1704 a 1720 (Gallego-Burín 1982), decorándolo con extraordinaria suntuosidad, con “mármoles” de diversas combinaciones, entre los que se encuentran unas placas de serpentinita de unos 15 x 5 cm, colocadas a media altura (figura 60c, d y e). El centro de la capilla lo ocupa un rico tabernáculo de “mármoles” de diversos colores, alzado sobre ocho negras columnas salomónicas. Dentro del tabernáculo se halla el sagrario, de maderas preciosas adornado de bronce.

En lo referente al estado de conservación de los elementos realizados en serpentinita en este edificio, hay que indicar que tan solo las piezas con las que se realizó el mosaico del suelo detrás del altar mayor y de las puertas laterales presentan un desgaste importante (*Erosion: roughening*), con pérdida de pulido superficial y rotura de algunos fragmentos, especialmente en las esquinas. Este deterioro es aún más notable al compararlos con las piezas hexagonales de “mármol” negro adyacentes, que presentan un óptimo estado de conservación.



Figura 60. a) Vista general de la capilla mayor del Monasterio de La Cartuja; b) Vista del altar mayor y de una de las puertas que comunica con otra capilla; c) y d) ornamentos realizados en “mármol” rojo, negro, gris y serpentinita, en las paredes laterales del *Sancta Sanctorum*; e) detalle de estos ornamentos.

4.3.7 MONASTERIO DE SAN JERÓNIMO

Este monasterio fue fundado por los Reyes Católicos en Santa Fe (Granada), en 1492, aunque fue trasladado posteriormente a la capital. Su edificación se inició en 1496 en el lugar que hoy ocupa el Hospital de San Juan de Dios, aunque se fue poco a poco pasando al espacio actual. Aunque en la iglesia se trabajaba desde 1513, no se inició la construcción hasta 1519. En 1522 se trasladaron a la capilla mayor los restos de los cuerpos de diversas personalidades de la

época, entre ellos el de Gonzalo Fernández de Córdoba (El Gran Capitán) y su esposa (Gómez-Moreno 1892).

Inicialmente estuvo enriquecido con espléndidas donaciones, gracias a las cedidas por los Reyes Católicos y los primeros señores de Granada y a la fundadora del patronato de la capilla que legó todos sus retablos, imágenes, ornamentos, tapices, banderas, joyas, aunque todo se perdió durante la invasión francesa y, más tarde, con la exclaustación, expulsando la Orden Jerónima. Así, se convirtió en un cuartel, pasando la iglesia a ser ayuda de parroquia y quedando luego en estado de abandono total y casi ruina; tanto que se pensó en derribarla. El Estado decidió su restauración, que fue ejecutada de 1916 a 1920 (Gallego-Burín 1982).

En la iglesia del monasterio, en una de sus capillas, se observa un retablo realizado en estuco en 1795, con cuatro columnas jónicas realizadas en serpentinita (figura 61a), al que se adaptó un frontal italiano de mármol blanco, del s.XVII y que fue posteriormente reemplazado por un frontal procedente del altar mayor del Convento de Santa Paula (Gallego-Burín 1982), compuesto por la Virgen con el Niño y San Jerónimo y Santa Paula a sus lados.

También, en una pequeña capilla, ubicada a la izquierda del altar mayor, es posible observar un altar realizado en “mármol” rojo, con bordes en serpentinita (figura 61b).

Hay que destacar que al observar en detalle los elementos realizados en serpentinita, en especial las columnas, surgen dudas acerca de si están realizados con materiales procedentes de Sierra Nevada. Las columnas presentan una textura brechoide muy acusada, con grandes clastos de serpentinita embebidos en una matriz, aspecto que no se observa generalmente en las serpentinitas granadinas. No obstante hay ejemplos de material similar en la Capilla del Palacio Real o en el Monasterio de las Descalzas Reales en Madrid, cuya procedencia, según distintos autores (Tárraga-Baldó 2009; Entrala 1894), es de Granada.

En cuanto al estado de conservación que presenta, las columnas se ven bastante deterioradas. Es posible que en origen se realizaran en dos piezas, por un lado la base y por otro lado el fuste, y que fuesen montadas al realizar la obra. Esto se pone de manifiesto al observar que, sistemáticamente, en las cuatro columnas se observa una fisura horizontal a unos 25 cm de la base y aunque el material es muy similar en ambas piezas, en una de las columnas, sí que se observan notables diferencias cromáticas, ya que tiene tonos más grisáceos (figura 61c). Justo en este borde se observa pérdida de material (*Fragmentation: splintering*) (figura 61d), que en ocasiones ha sido rellenado con estuco pintado de verde (figura 61e).

En cuanto a los detalles realizados en el altar, en la capilla contigua, no se observan importantes deterioros desde la perspectiva de visión del estudio (figura 61f), por ser una zona de acceso restringido.



Figura 61. a) Columnas realizadas en serpentinita en una de las capillas laterales de la iglesia; b) altar realizado en “mármol” rojo con los bordes en serpentinita; c) junta horizontal observada en las cuatro columnas, en la que, además, en este caso se observa una clara diferencia de tonalidad; d) pérdida de material; e) pérdida de material y relleno con otro material tipo estuco o similar, pintado de verde; f) detalle del altar de la capilla anexa, en el que aparentemente no se observan daños.

4.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha realizado un estudio de algunos de los elementos que se han realizado con serpentinita procedente del Complejo Nevado-Filábride a lo largo de la historia. Se ha observado la presencia de este material en algunos monumentos tan significativos como el Monasterio de San Lorenzo de El Escorial o el Palacio Real o la Catedral de Santa María la Real de la Almudena, en Madrid, o la Alhambra y el Palacio de Carlos V o la Catedral de Granada, entre muchos otros.

La serpentinita procedente de Sierra Nevada se utiliza principalmente a partir del s. XVI, cuando se emplea en la capilla mayor del Monasterio de San Lorenzo de El Escorial. A partir de este momento su uso se extiende de forma más o menos continuada en el tiempo por todo el territorio nacional. No obstante, elementos como los capiteles almohades de la Alhambra, datados a principios del s. XIII, indican que, o bien la cantera del “Barranco de San Juan” se abrió antes de lo que sostienen algunos autores (Cervera 1985) o bien estas piezas se realizaron a partir de bloques del aluvial del río Genil. La ausencia conocida de piezas entre el s.XIII y el s.XVI hace pensar que la segunda hipótesis es la más posible.

El uso de la serpentinita procedente de Macael es más reciente. El monumento más importante en el que se ha empleado es la Catedral de Santa María la Real de la Almudena, en Madrid, que es del s. XX., aunque también se ha usado en trabajos de restauración como en el Palacio de las Cinco Llagas en Sevilla. Actualmente su uso está muy extendido en edificios y obras modernas, tanto a nivel nacional como internacional.

En cuanto a los daños observados son, en la mayor parte de las ocasiones, de carácter leve con alguna excepción. En interiores, se trata principalmente de daños como pérdida de brillo superficial, pérdida de material de pequeñas dimensiones a favor de las vetas naturales de la piedra, desgaste en los elementos ubicados en el suelo, picado superficial y alguna pieza fracturada. En exteriores, además de estos daños se han observado en algunas ocasiones la formación de costras o depósitos superficiales. Hay que hacer mención aparte del edificio de la Real Chancillería de Granada. En este caso, las placas colocadas en los pedestales de las columnas de la fachada principal presentan un deterioro muy significativo. En algunas piezas se ha producido una pérdida muy importante de material que además ha sido reintegrada utilizando mármol blanco y cemento Portland, provocando un gran contraste cromático, además de un problema de incompatibilidad de materiales. La superficie exterior ha perdido por completo el pulido superficial y presenta un proceso de disgregación muy avanzado, con ruptura al mínimo contacto, además de gran cantidad de eflorescencias y pátinas amarillentas. Los mecanismos y causas de este deterioro se analizan en el capítulo 6.

5

CARACTERIZACION DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE. INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE CARBONATACIÓN EN SU COMPORTAMIENTO COMO ROCA ORNAMENTAL

5.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se describen las principales características mineralógicas, texturales y geoquímicas de las serpentinitas de las distintas canteras del Complejo Nevado-Filábride muestreadas. También se determinan las principales propiedades físicas y mecánicas que determinan los principales usos en construcción, ensayados bajo la normativa UNE-EN de piedra natural. Los resultados se han comparado con los datos publicados por otros autores para serpentinitas procedentes de la zona de Cabo Ortegal (variedad *Verde Pirineos*) (Pereira *et al.* 2004, 2005, 2007, 2008, 2010, 2013b) o serpentinitas procedentes de Italia (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995), Egipto (Ismael y Hassan, 2008), Grecia (Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009) o Turquía (Ozsoy *et al.* 2010), con el fin de establecer similitudes y diferencias entre las diferentes serpentinitas empleadas en construcción.

Por otro lado, tanto los procesos de carbonatación, frecuentes en estas rocas, como las condiciones de saturación, pueden influir en su comportamiento y variar sus propiedades (Pereira *et al.* 2005, 2008, 2010, 2013; Navarro *et al.* 2013c). Es por eso que uno de los objetivos de este trabajo es la correcta caracterización de estas propiedades de cara a garantizar el correcto uso de las mismas y su durabilidad.

La caracterización de las **propiedades físicas** en las serpentinitas es otro de los aspectos fundamentales que rigen su comportamiento como roca de construcción. Las propiedades hídricas permiten comprender su comportamiento ante los fluidos, principalmente el agua. Su determinación es fundamental para establecer la durabilidad de un material pétreo en construcción, ya que la circulación de fluidos en el interior de un sólido poroso es una de las causas más importantes de alteración (Cultrone 2002; Benavente 2006). Mediante los denominados **ensayos hídricos** se han determinado propiedades como la densidad, la absorción a presión atmosférica, la porosidad accesible al agua y la absorción por capilaridad. Para la completa caracterización del sistema poroso de las rocas estudiadas se ha medido tanto la porosidad abierta, mediante el ensayo indicado en la Norma UNE-EN 1936: 2007, como la porosidad total y la distribución de los poros mediante porosimetría de inyección de mercurio. Los valores de porosidad determinados mediante los ensayos hídricos dan información sobre la porosidad debida a los poros por los que el agua puede circular, mientras con el método de la intrusión de mercurio se obtiene una completa información acerca de la distribución por tamaños de estos poros. Mediante este método se ha determinado la porosidad total, la densidad real y aparente así como la distribución de poros por tamaño de todas las muestras. Estos ensayos han permitido obtener una completa caracterización del sistema poroso del material estudiado, lo que es clave para entender los posibles procesos de alteración que puede sufrir la roca y proponer medidas para remediarlos.

Otra propiedad especialmente útil en el campo de la caracterización de las rocas ornamentales es la determinación de las **velocidades de propagación de los ultrasonidos**, debido principalmente al carácter no destructivo de este ensayo. Esta propiedad es especialmente útil para determinar el grado de compactación de las rocas, así como obtener una aproximación al grado de anisotropía textural de la misma.

El estudio de las **propiedades mecánicas** de las rocas usadas en construcción es básico para determinar su resistencia a los agentes causantes del deterioro, y por tanto, su durabilidad. Un esfuerzo aplicado sobre una roca puede producir tensiones que se traduzcan en la formación de grietas y roturas. Esto va a depender de factores inherentes a la propia roca, tales como mineralogía, textura, porosidad, cementación, etc., como a factores externos, tales como presencia de agua, temperatura ambiente, etc. (Benavente 2006). Para la caracterización de las principales propiedades mecánicas de las rocas estudiadas se han realizado los ensayos de resistencia a la compresión simple, resistencia a la flexión y microdureza Knoop. Debido a la diferencia de comportamiento que tienen las rocas en estado seco y saturado (Hawkins y McConnell 1992; Vásárhelyi y Ván 2006), los ensayos de resistencia se han realizado a muestras en ambos estados.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE

5.2.1 BARRANCO DE SAN JUAN (*VERDE GRANADA*)

5.2.1.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES

Las serpentinitas de la cantera del “Barranco de San Juan”, conocidas como *Verde Granada*, están compuestas principalmente por antigorita. Además, mediante DRX, se ha identificado también la presencia en pequeñas cantidades de magnetita, carbonatos (magnesita y calcita) y crisotilo. Las dos muestras analizadas, *Verde Granada 1* y *2* presentan similares características mineralógicas. La única diferencia observada es que *Verde Granada 2* tiene una proporción de magnetita mayor, estando entre el 5 y el 10%, lo que le proporciona el color más oscuro. En el caso de la muestra *Verde Granada 1*, este contenido en magnetita oscila entre el 0 y el 4%. La formación de magnetita está relacionada con la transformación de minerales originales con cierto contenido en hierro, como el olivino. El proceso de serpentinitización provoca la migración del hierro del mineral original para formar magnetita, ya que este elemento no tiene afinidad por la estructura de la serpentina (O’Hanley 1996).

En la figura 62 se muestran dos difractogramas característicos de muestras de esta cantera.

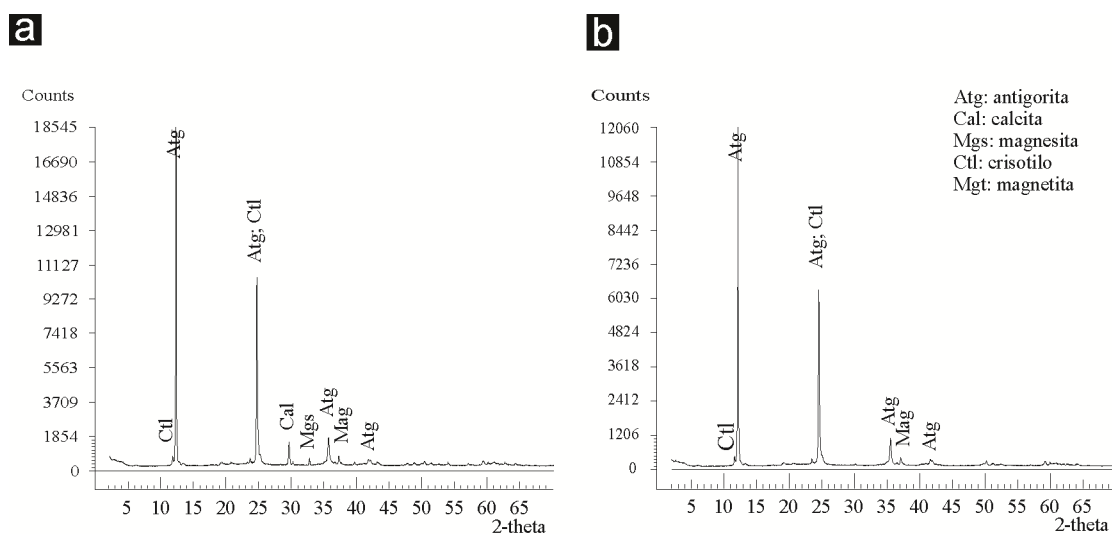


Figura 62. Difractogramas característicos de las muestras de la variedad *Verde Granada*: a) *Verde Granada 1*; b) *Verde Granada 2*.

En lámina delgada no se han observado variaciones significativas entre las dos muestras de esta cantera, excepto en el contenido en minerales opacos. En ambas, la antigorita es el mineral principal. Como minerales accesorios se observan olivino, piroxeno, anfíbol, clorita, carbonato, crisotilo y minerales opacos, que se han identificado como magnetita, pirita e ilmenita mediante luz reflejada. Como minerales secundarios, al igual que se identificó por DRX, destacan los

carbonatos, principalmente magnesita y calcita así como talco, hematites o esfalerita. La textura observada es, en general, heterogranular de grano fino, con bandas de deformación heterogénea. Se correspondería con la textura no pseudomórfica definida por Wicks y Whittaker (1977), compuesta bien por la interpenetración de cristales de antigorita con algo de magnetita, de cierto aspecto caótico (*interpenetrating*), bien por el desarrollo de cristales irregulares, similares y esferulíticos que presentan un aspecto apretado (*interlocking*). Presenta zonas de textura pseudomórfica en las que aún se conservan algunos restos de minerales de la roca original o bien tan sólo la forma del porfidoblasto (bastitas) (figura 63a). También se observa en estas rocas la textura de relleno de fractura (Wicks y Whitakker 1977), compuesta por crisotilo y carbonatos (figura 63b) y ocasionalmente por anfíboles aciculares. En algunas de las muestras, especialmente en *Verde Granada 2*, se puede observar cierta orientación preferente que se pone de manifiesto por los cristales de magnetita.

Los minerales serpentínicos presentan colores de interferencia grises-blanquecinos y forman agregados policristalinos escamosos o fibroso-radiados de cristales muy pequeños. Localmente pueden disponerse de forma orientada en las bandas de deformación. Los límites entre los cristales de serpentina son suturados-engranados, con extinción irregular. Localmente se observan bandas irregulares o lentejones de agregados fibrosos o en empalizada de minerales serpentínicos que corresponden a recristalizaciones en zonas de esfuerzo. También hay masas policristalinas de serpentina que, por su forma, parece que proceden de la sustitución de minerales de tipo piroxeno formando bastitas (figura 63a). También pueden encontrarse cristales más elongados o fibrosos en planos de deformación anastomosados y en algunos casos en sistemas de planos con aspecto S-C. Los cristales suelen estar muy interpenetrados y su tamaño es bastante variable, pero predominantemente muy fino (figura 63b).

Los restos de piroxenos presentan una transformación progresiva a carbonatos (posiblemente magnesita) y talco desde los bordes hacia el interior (figura 63c), mientras que el olivino está transformado a antigorita y magnetita, desde los planos de fractura hacia el interior. Se observa la presencia de clinopiroxenos totalmente transformados a serpentinita que conservan la morfología original del cristal y en los que la magnetita se ha desarrollado en los planos de clivaje (bastitas). Algunos anfíboles están siendo transformados a un mineral de hábito fibroso, con color azulado-amarillento de interferencia, posiblemente antigorita.

Hay cristales intersticiales muy dispersos de carbonatos entre los minerales serpentínicos que pueden formar pequeñas masas o blastos alotriomorfos policristalinos y que están reemplazando a minerales preexistentes (figura 63d). También pueden formar algunos cristales mayores con inclusiones de opacos o bien formando estructuras en forma de venas junto con los opacos (figura 63b). Mediante catodoluminiscencia se han realizado algunas observaciones sobre estos

carbonatos. Tienden a dar colores poco intensos, especialmente los carbonatos secundarios a los que se alteran los piroxenos (figura 63e y f), por lo que deben ser principalmente magnesita y/o dolomita, ya que presentan tonos anaranjados-rojizos de baja intensidad. Esta alteración se produce preferentemente desde los bordes hacia el interior, aunque en algunos casos, los carbonatos se desarrollan en el centro de los piroxenos (color verdoso) y progresa hacia los extremos (figura 63e y f). Otro aspecto destacado es que es posible observar en algunas láminas como la carbonatación va progresando en ocasiones a expensas de la antigorita, es decir, la reemplaza. Hay una fase de color naranja más intenso (calcita) que se observa en el borde exterior de algunos cristales, rellenando pequeños huecos y, principalmente, en venas o fisuras de poco tamaño, y que debe ser posterior a la carbonatación de los piroxenos y la antigorita.

Los minerales opacos aparecen como masas alotriomorfas-intersticiales y están compuestos principalmente por magnetita con algo de ilmenita y frecuentes oxidaciones a hematites. También pueden formar masas alargadas o venulaciones alineadas por efecto de la deformación. Aparecen también cristales alotriomorfos muy pequeños dispersos, que son principalmente de magnetita y cristales hipidiomorfos de pirita (figura 63g) o esfalerita (figura 63h), aunque en ocasiones pueden estar muy corroídos. En el caso de la muestra *Verde Granada 2* se ha observado que la proporción de minerales opacos es algo mayor respecto a *Verde Granada 1*, pero presentan similares características texturales.

5.2.1.2 GEOQUÍMICA

En la tabla 3 y en la tabla 4 se muestran las composiciones de elementos mayores y traza respectivamente de las serpentinitas procedentes de esta cantera.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mat.Volátil
	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
<i>Verde Granada 1</i>	39.53	1.88	39.48	0.37	7.34	0.04	0.10	0.03	*	0.09	11.52
<i>Verde Granada 2</i>	39.12	1.55	38.60	0.93	7.66	0.03	0.09	0.01	0.01	0.01	12.11

Tabla 3. Elementos mayores de las muestras de la variedad *Verde Granada*. (*) No detectado.

	Ba	Co	Cr	Ni	Sr	Zn	S
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<i>Verde Granada 1</i>	24	63	1852	1573	*	16	473
<i>Verde Granada 2</i>	23	72	1954	1832	*	19	*

Tabla 4. Elementos traza de las muestras de la variedad *Verde Granada*. (*) No detectado.

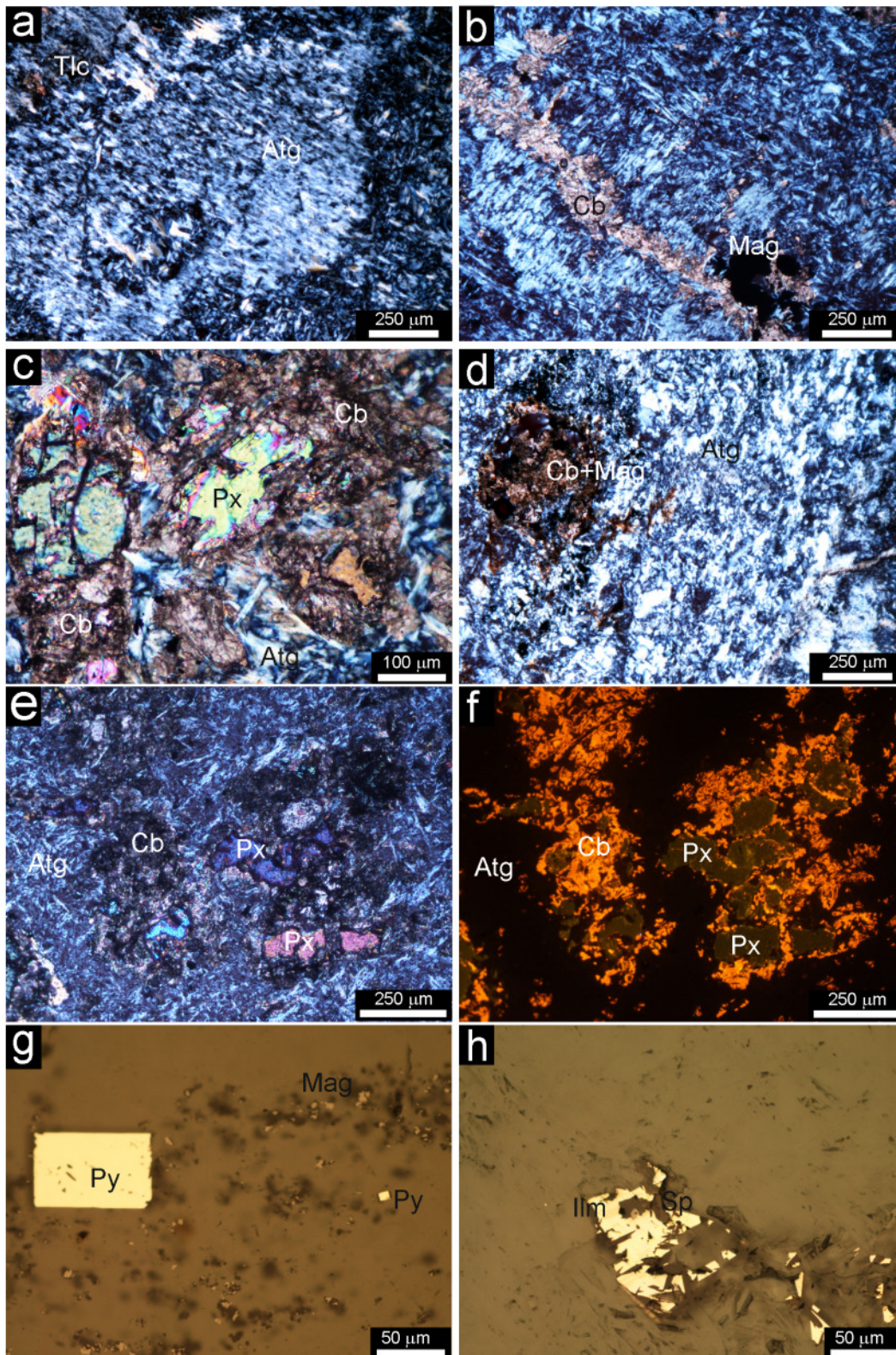


Figura 63. Microfotografías de muestras de la variedad *Verde Granada*. MOP: a) bastita de antigorita (Atg) con talco (Tlc) (esq sup izq) ncx4; b) fisura rellena de carbonatos (Cb) y magnetita (Mag) en una matriz de antigorita (ncx4); c) piroxenos (Px) parcialmente transformados a carbonatos y antigorita (ncx10); d) carbonatos y magnetita reemplazando a un mineral preexistente (ncx4); e) relictos de piroxenos que se están alterando a carbonatos en una matriz de antigorita (ncx5); f) imagen de catodoluminiscencia de la microfotografía anterior (ctdx5); MOR: e) cristales de pirita (Py) con otros de menor tamaño de magnetita, que están dispersos (ncx20); f) reemplazo de ilmenita (Ilm) por esfalerita (Sp) (ncx20). Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007).

Los datos de elementos mayores reflejan una composición acorde con la mineralogía que presenta, sin que además se observen apenas diferencias entre las dos muestras estudiadas. Como cabía esperar, la sílice y el magnesio son los dos elementos predominantes, estando además en proporciones similares. El hierro es el tercer elemento en cuanto a porcentaje. A pesar de que la muestra *Verde Granada 2* presentaba, según los análisis por DRX, un mayor contenido en magnetita, no se ve reflejado en la composición geoquímica, ya que ambas presentan un similar porcentaje de hierro. Ya muy por debajo, se observa también la presencia de aluminio y de algo de calcio, que no llega al 1%, al igual que otros elementos como el manganeso o el titanio. El contenido en material volátil, está algo por debajo del contenido característico de las rocas totalmente serpentinitizadas, que es del 13% (Kyser *et al.* 1999; D'Antonio y Kristensen 2004; Pereira *et al.* 2008). En cuanto a los elementos traza destaca la presencia de cromo y níquel, que es algo mayor en *Verde Granada 2*, que era la que, desde el punto de vista mineralógico, presentaba mayor cantidad de minerales opacos. También es destacable la presencia de azufre en la muestra *Verde Granada 1*, que como se ha observado en lámina delgada está en forma de sulfuro.

5.2.1.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades hídricas de las muestras procedentes de la cantera del “Barranco de San Juan” se muestran en la tabla 5:

	Valor medio <i>Verde Granada 1</i>	Valor medio <i>Verde Granada 2</i>
Densidad aparente (kg/m ³)	2666 ± 27	2658 ± 9
Porosidad abierta (%)	0.53 ± 0.36	0.92 ± 0.28
Absorción a presión atmosférica (%)	0.19 ± 0.12	0.33 ± 0.07
Coef. de Absorción capilar (g/m ² s ^{0.5})	0.66 ± 0.59	1.17 ± 0.49

Tabla 5. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades hídricas de las muestras de la variedad *Verde Granada*.

La evolución de la absorción de agua en función del tiempo mediante el ensayo de capilaridad se muestra en la figura 64.

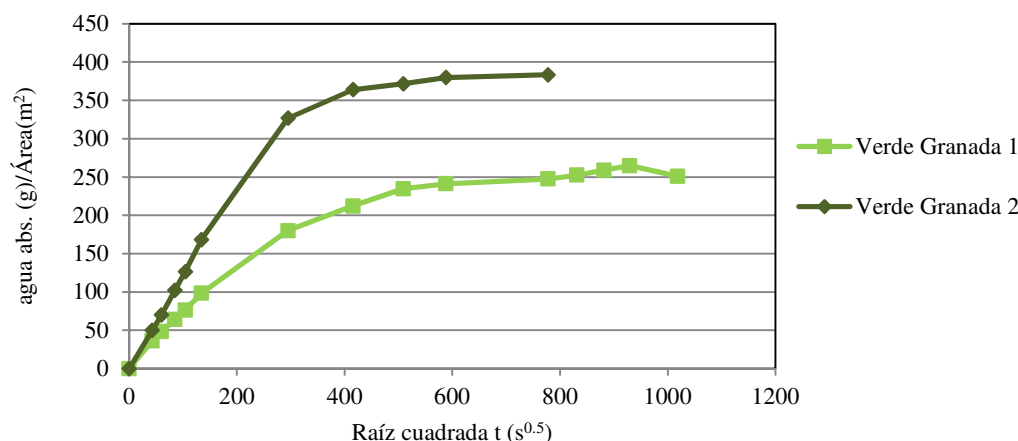


Figura 64. Evolución media de la absorción por capilaridad en función del tiempo de las muestras de la variedad *Verde Granada*.

En cuanto a las características del sistema poroso, los parámetros determinados mediante porosimetría de inyección de mercurio se muestran en la tabla 6, mientras que en la figura 65 se muestra la distribución de los poros en función del radio y la curva acumulada de dicha distribución expresada en %.

	Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Microporosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macroporosidad 600-2.5 μ (%)	Porosidad inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (mm)	Área total de poro (m ² /g)
<i>Verde Granada 1</i>	0.005	1.454	2936	2.893	46	54	92	0.019	0.530
<i>Verde Granada 2</i>	0.006	1.463	2659	2.620	48	52	87	0.020	0.548

Tabla 6. Valores medios de los principales parámetros que caracterizan el sistema poroso de las muestras de la variedad *Verde Granada*.

La velocidad de las ondas sónicas V_p medida en las tres direcciones del espacio, así como los coeficientes de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) obtenidos se muestran en la tabla 7:

		V_p X (km/s)	V_p Y (km/s)	V_p Z (km/s)	ΔM (%)	Δm (%)
<i>Verde Granada 1</i>	Secas	5.59 ± 0.44	5.69 ± 0.54	5.65 ± 0.46	1.54	0.70
	Saturadas	6.12 ± 0.18	6.17 ± 0.27	6.15 ± 0.22	0.69	0.59
<i>Verde Granada 2</i>	Secas	5.84 ± 0.15	5.07 ± 0.35	5.81 ± 0.16	12.95	0.56
	Saturadas	6.04 ± 0.1	5.55 ± 0.14	6.00 ± 0.13	7.79	1.09

Tabla 7. Valores medios y desviación estándar de la velocidad ultrasónica y de los coeficientes de anisotropía de las muestras de la variedad *Verde Granada*.

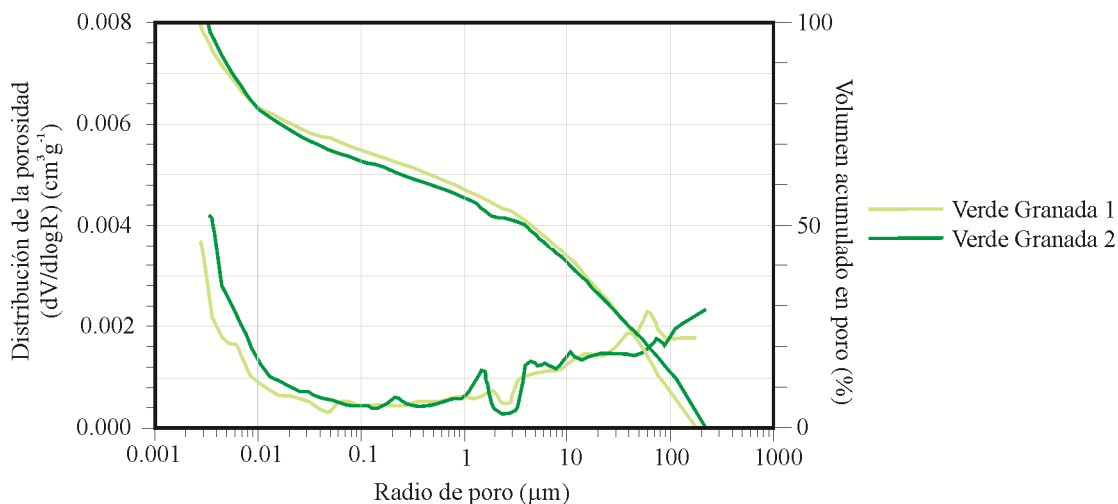


Figura 65. Distribución de la porosidad en función del radio y curva acumulada de la variedad *Verde Granada*.

5.2.1.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 8 se muestran los valores de los principales parámetros de resistencia medidos.

Resistencia a la compresión		<i>Verde Granada 1</i>	<i>Verde Granada 2</i>
Secas	Carga de rotura (N)	829 ± 115	922 ± 160
	R.Compresión (MPa)	331 ± 41	361 ± 60
Saturadas	Carga de rotura (N)	633 ± 117	589 ± 124
	R.Compresión (MPa)	249 ± 43	230 ± 46
Resistencia a la flexión			
Secas	Carga de rotura (N)	5080 ± 1019	2946 ± 1390
	R.Flexión (MPa)	34 ± 7	19 ± 9
Saturadas	Carga de rotura (N)	4069 ± 1582	1589 ± 545
	R.Flexión (MPa)	27 ± 11	10 ± 3
Microdureza Knoop (MPa)		2398 ± 1123	3198 ± 1115

Tabla 8. Valores medios y desviación estándar de resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y microdureza Knoop de las muestras de la variedad *Verde Granada*.

5.2.2 VIRGEN DEL ROSARIO (VERDE MACAEL)

5.2.2.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES

Las serpentinitas de la cantera “Virgen del Rosario” (Sierra de los Filabres) presentan características diferentes en función de la zona de muestreo. Ambas presentan un elevado contenido en carbonato, como más adelante se indica, aunque la proporción en la muestra denominada *Verde Macael 1* es muy superior a la muestra denominada *Verde Macael 2*.

Las muestras *Verde Macael 1* se caracterizan porque están compuestas, según los análisis de DRX (figura 66) por dolomita y calcita en un 65% aproximadamente. Junto con estas fases carbonatadas, se observa en los difractogramas la presencia de antigorita (~25%), crisotilo, clorita, piroxenos (augita) y anfíboles (tremolita).

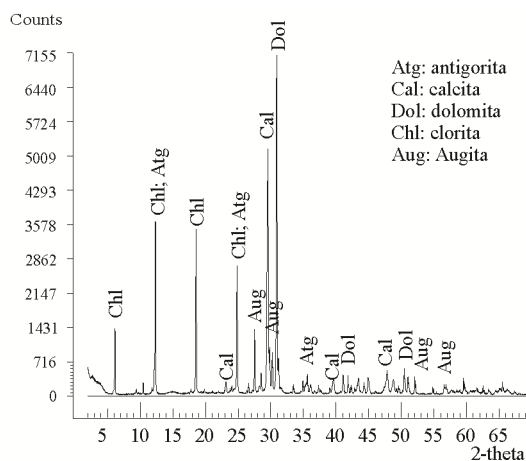


Figura 66. Difractograma característico de la muestra *Verde Macael 1*.

En lámina delgada se observa también como los carbonatos secundarios prácticamente lo cubren todo, siendo la fase principal, mientras que como minerales accesorios aparecen antigorita, piroxenos, anfíboles y minerales opacos como la magnetita, la pirita, la titanita o la esfalerita. Como minerales secundarios se observan también óxidos de hierro de tipo hematites, como producto de la alteración de la magnetita.

La textura observada es, en general, granoblástica, aunque se observa cierta orientación preferente marcada por los cristales de carbonato que son preferentemente alargados, al igual que las fibras de serpentina que se disponen según una orientación principal.

Los carbonatos componen un mosaico de cristales heterométricos y morfología anhedral, con maclado característico (figura 67a). El tamaño de grano varía por zonas en las láminas estudiadas, ya que se observan áreas en las que los cristales son de mayor tamaño respecto a otras áreas de la misma muestra. Se pueden observar morfologías alargadas que provienen del

reemplazo de minerales serpentínicos (figura 67b), orientándose paralelamente a éstos. Asimismo se observan pequeñas masas alotriomorfas policristalinas que reemplazan a piroxenos (figura 67c) y anfíboles (figura 67d). Es posible también observar la presencia de estos minerales en zonas de fractura junto con opacos como magnetita. Mediante catodoluminiscencia se observa como los carbonatos presentan una zonación en cuanto a luminiscencia, siendo más elevada hacia los bordes que hacia el centro, lo que es indicativo de que a medida que van creciendo, van incorporando Mn^{2+} a la estructura. Prácticamente toda la lámina está cubierta por carbonatos (figura 67e y f), principalmente dolomita, ya que, aunque tienen cierta luminiscencia, ésta es bastante apagada (dull) y de cierto tono rojizo. La caracterización de estos carbonatos como fundamentalmente dolomita se ha confirmado mediante la tinción de las láminas delgadas con rojo de alizarina y ferricianuro potásico.

La antigorita se dispone en pequeños cristales siguiendo los intersticios entre los cristales de carbonato estando orientados según la dirección de foliación principal. Son cristales aciculares-fibrosos, de colores de interferencia grises a blancos de muy pequeño tamaño. Es posible observar como en ocasiones se encuentran reemplazando a minerales preexistentes como piroxenos y anfíboles (figura 67g).

En lo que respecta a los minerales opacos predomina la magnetita, con cristales de tamaño muy variable y que se localizan de forma dispersa como masas alotriomorfas o bien a modo de inclusión. Frecuentemente están alterados a hematites. Además es muy frecuente la presencia de cristales de pirita hipidiomorfos de hasta 1 mm de tamaño (figura 67h) y que están en general dispersos por la muestra. De forma puntual se ha observado la presencia de esfalerita o de esfena.

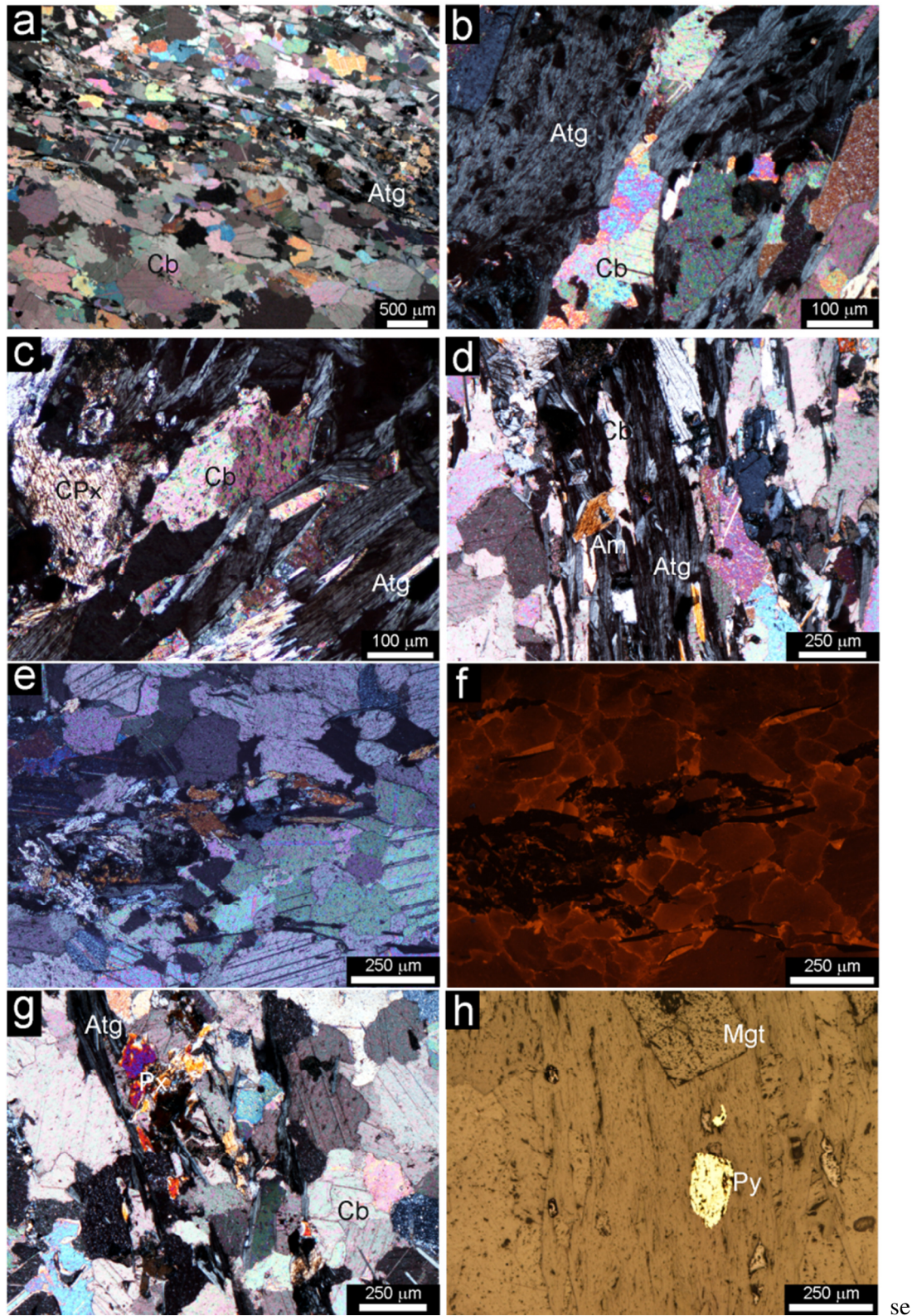


Figura 67. Microfotografías de muestras *Verde Macael 1*. MOP: a) aspecto general de la muestras donde se observa la presencia de carbonatos (Cb) y antigorita (Atg) ncx1.25; b) antigorita reemplazada por carbonatos (ncx10); c) clinopiroxeno (Cpx) y antigorita reemplazada por carbonatos (ncx10); d) reemplazo de anfíboles (Am) y antigorita por carbonatos (ncx4); e) aspecto general que presenta la lámina en la que se observa la presencia de carbonatos, anfíboles y antigorita (ncx5); f) imagen de catodoluminiscencia de la microfotografía anterior (ctdx5); g) piroxenos (Px) alterados que están siendo reemplazados por antigorita y carbonatos (ncx4); MOR: h) cristales de pirita (Py) y magnetita (Mag) dispersos por la lámina (ncx5). Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007).

Las muestras **Verde Macael 2** están formadas, según DRX, por antigorita (~72%), junto con dolomita y calcita (~17%) y otros minerales como crisotilo, tremolita, clorita o talco en cantidades mucho más reducidas (figura 68).

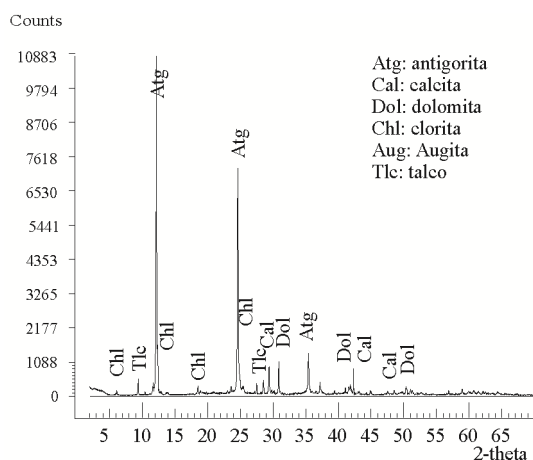


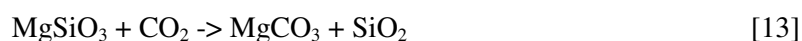
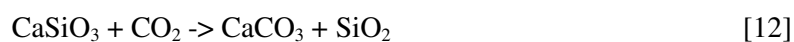
Figura 68. Difractograma característico de las muestras *Verde Macael 2*.

En lámina delgada se observa que la antigorita es la fase principal. Como accesorios se observan olivino, piroxenos, clorita, crisotilo y opacos, entre los que se ha identificado magnetita, ilmenita, pirita o esfalerita. Como minerales secundarios se han observado carbonatos y hematites.

La textura que presenta es de tipo no pseudomórfica interpenetrada (figura 69a). No obstante, es posible observar pseudomorfos que están parcialmente serpentinizados y zonas en las se ve cierta orientación preferente según bandas de deformación, con desarrollo de estructuras de tipo S-C. Es común la presencia de fracturas rellenas de crisotilo y carbonatos.

La antigorita, de colores de interferencia grises a blancos, a veces algo amarillentos, presenta un hábito acicular, en cristales de pequeño tamaño heterométricos. Se observa la presencia de serpentina cristalizada en fracturas, posiblemente crisotilo, de hábito fibroso y tamaño de grano algo superior al resto de cristales de serpentina.

Los carbonatos se disponen preferentemente en masas alotriomorfas policristalinas, de muy reducido tamaño que se encuentran reemplazando a piroxenos, de acuerdo con las reacciones [12][13] (Berner *et al.* 1983):



Este proceso está muy avanzado, ya que apenas queda restos de estos minerales. Mediante catodoluminiscencia es posible observar el progreso de estos reemplazos, identificando la presencia de carbonatos criptocristalinos de tonos anarajados-rojizos rodeando algunos cristales de piroxeno de color verdoso (figura 69c y d). También se observan cristales algo mayores precipitados en fracturas y venas y otros que están reemplazando al crisotilo, también en fracturas (figura 69b), y que pueden aparecer o no con minerales opacos asociados.

Se observan algunos restos de olivino y de piroxenos previos a la serpentinitización (figura 69e), los cuales están siendo reemplazados progresivamente por carbonatos, posiblemente magnesita, y por antigorita (figura 69f), que avanza desde los bordes hacia el interior.

En lo que a los minerales opacos respecta, se observa la presencia abundante de magnetita dispersa por toda la muestra, como inclusiones o concentrados ocasionalmente en fisuras, con un aspecto corroído, alterada en ocasiones a ilmenita (figura 69g) y a hematites, progresando desde los bordes al interior. Además se observan pequeños cristales hipidiomorfos de pequeño tamaño de pirita (figura 69h) o de esfalerita dispersos.

5.2.2.2 GEOQUÍMICA

En la tabla 9 y en la tabla 10 se muestran las composiciones de elementos mayores y traza respectivamente de las muestras de serpentinitas procedentes de esta cantera.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mat.Volátil
	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
<i>Verde Macael 1</i>	15.49	2.45	12.30	37.26	5.09	0.02	0.1	0.03	0.02	0.10	28.22
<i>Verde Macael 2</i>	38.12	2.96	37.47	1.76	7.32	*	0.09	0.01	*	0.11	11.94

Tabla 9. Elementos mayores de las muestras de la variedad *Verde Macael*. (*) No detectado.

	Ba	Co	Cr	Ni	Sr	Zn	S
	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<i>Verde Macael 1</i>	27	41	884	654	87	1	2390
<i>Verde Macael 2</i>	23	82	2121	1682	*	50	*

Tabla 10. Elementos traza de las muestras de la variedad *Verde Macael*. (*) No detectado.

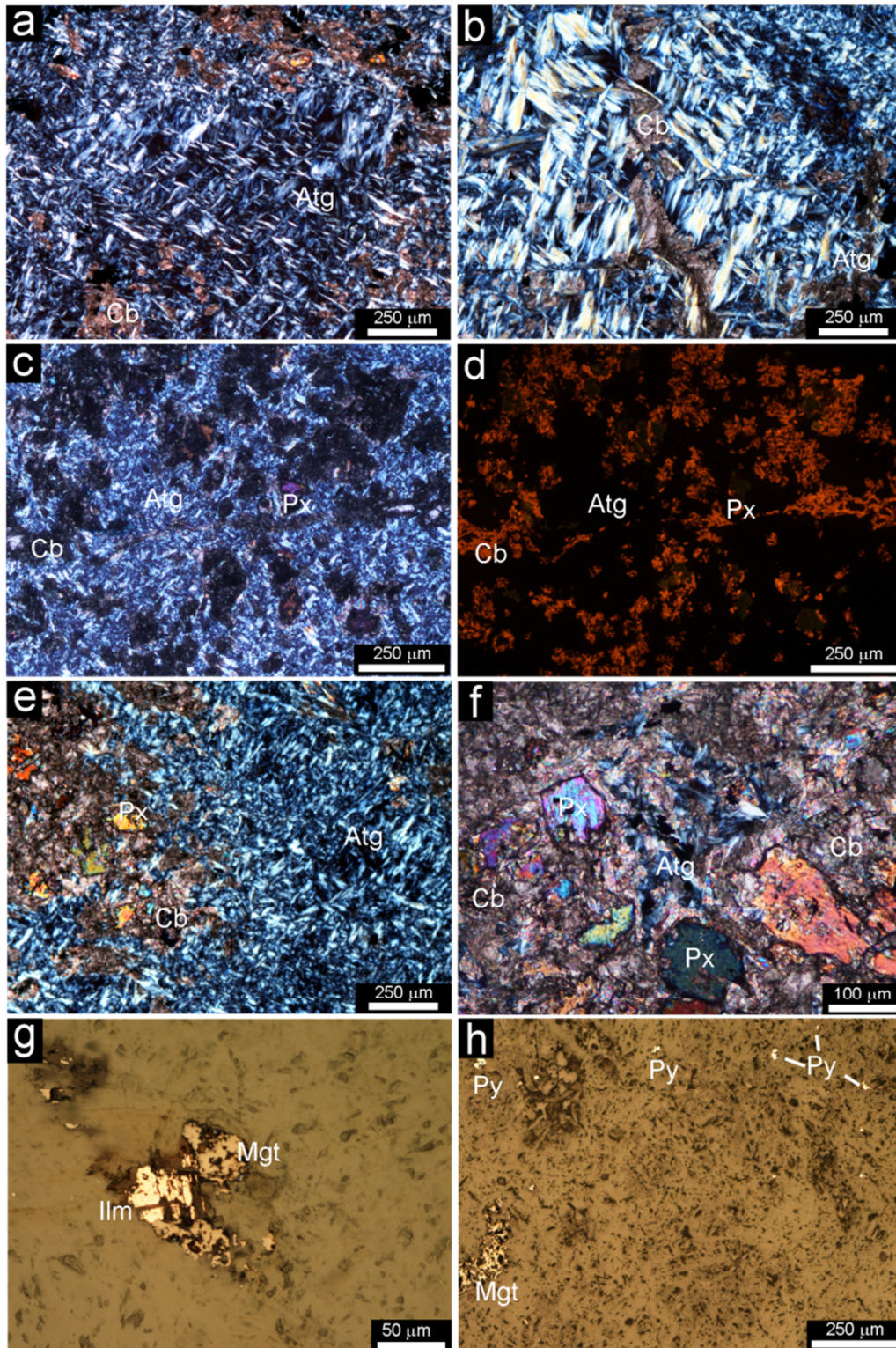


Figura 69. Microfotografías de las muestras *Verde Macael 2*. MOP: a) aspecto general de la textura no pseudomórfica interpenetrada de la muestra (ncx4); b) fisura rellena por carbonato (Cb) donde se observa un reemplazo progresivo de las fibras de serpentina por carbonato (ncx4); c) alteraciones de minerales del protolito original, posiblemente piroxenos (Px) transformados a carbonatos (Cb) (ncx5); d) imagen de catodoluminiscencia de la microfotografía anterior (ctdx5); e) relictos de los minerales originales que aún no se han serpentintizado y que están alterándose a carbonatos (Cb) (ncx4); f) formación de antigorita (Atg) y carbonatos (Cb) a partir de los minerales originales (ncx10); MOR: g) aspecto de un cristal de magnetita (Mgt) parcialmente alterado a ilmenita (Ilm) (npx20); h) magnetita (Mgt) corroída y pequeños cristales de pirita (Py) dispersos (npx5). Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007).

Con respecto a la muestra *Verde Macael 1* se puede observar que el contenido en calcio es muy elevado para este tipo de rocas, al igual que el contenido en material volátil. Sin embargo, el contenido en sílice y magnesio es más reducido, en especial, si la comparamos con los valores de la muestra no carbonatada, que presenta unos valores más acordes con los valores característicos de una serpentinita. La muestra *Verde Macael 2*, presenta un valor de calcio bastante reducido. Esta composición se corresponde con la mineralogía observada, ya que como se ha indicado, la primera de las muestras estudiadas de esta cantera presenta un grado de carbonatación muy elevado, que se produce a expensas de la serpentinita. Esta muestra, tiene una geoquímica muy similar a la de una roca carbonatada. Destaca también una pequeña disminución del contenido en hierro respecto a la muestra *Verde Macael 2*, lo que es debido a la pérdida de la magnetita durante el proceso de carbonatación (Hansen *et al.* 2005). Con respecto a los elementos traza, la muestra *Verde Macael 1* presenta un menor contenido en cromo y níquel respecto a la muestra *Verde Macael 2*. Asimismo el contenido en azufre es muy alto, ya que, como se pudo observar a simple vista y en el análisis mineralógico, el contenido en sulfuros de esta muestra es muy elevado.

5.2.2.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades hídricas de las muestras procedentes de la cantera “Virgen del Rosario” se muestran en la tabla 11:

	Valor medio <i>Verde Macael 1</i>	Valor medio <i>Verde Macael 2</i>
Densidad aparente (kg/m ³)	2888 ± 59	2704 ± 5
Porosidad abierta (%)	0.27 ± 0.11	0.34 ± 0.07
Absorción a presión atmosférica (%)	0.10 ± 0.03	0.16 ± 0.02
Coef. de Absorción capilar (g/m ² s ^{0.5})	0.26 ± 0.13	0.40 ± 0.09

Tabla 11. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades hídricas de las muestras de la variedad *Verde Macael*.

La evolución la absorción de agua en función del tiempo mediante el ensayo de capilaridad se muestra en la figura 70.

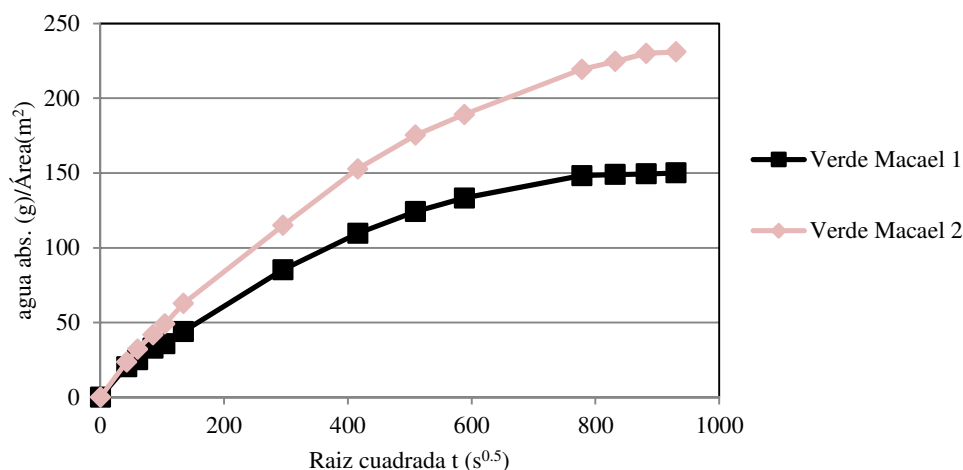


Figura 70. Evolución media en función del tiempo de la absorción por capilaridad de las muestras de la variedad *Verde Macael*.

En cuanto a las características del sistema poroso, los parámetros determinados mediante porosimetría de inyección de mercurio se muestran en la tabla 12, mientras que en la figura 71 se muestra la distribución de los poros en función del radio y la curva acumulada de dicha distribución expresada en %.

	Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Microporosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macroporosidad 600-2.5 μ (%)	Porosidad inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (mm)	Área total de poro (m ² /g)
<i>Verde Macael 1</i>	0.017	4.59	2832	2702	36	64	90	0.062	0.546
<i>Verde Macael 2</i>	0.005	1.37	2701	2664	36	64	78	0.048	0.212

Tabla 12. Valores medios y desviación estándar de los principales parámetros que caracterizan el sistema poroso de las muestras de la variedad *Verde Macael*.

La velocidad de las ondas sónicas V_p medida en las tres direcciones del espacio, así como los coeficientes de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) obtenidos se muestran en la tabla 13:

		V_p X (km/s)	V_p Y (km/s)	V_p Z (km/s)	ΔM (%)	Δm (%)
<i>Verde Macael 1</i>	Secas	6.30 ± 0.36	5.80 ± 0.59	6.30 ± 0.34	7.92	0.04
	Saturadas	6.39 ± 0.43	5.89 ± 0.66	6.37 ± 0.4	7.66	0.44
<i>Verde Macael 2</i>	Secas	6.13 ± 0.22	6.03 ± 0.21	5.91 ± 0.15	2.75	1.74
	Saturadas	6.27 ± 0.18	6.17 ± 0.15	6.05 ± 0.12	2.74	3.15

Tabla 13. Valores medios y desviación estándar de la velocidad ultrasónica y de los coeficientes de anisotropía de las muestras de la variedad *Verde Macael*.

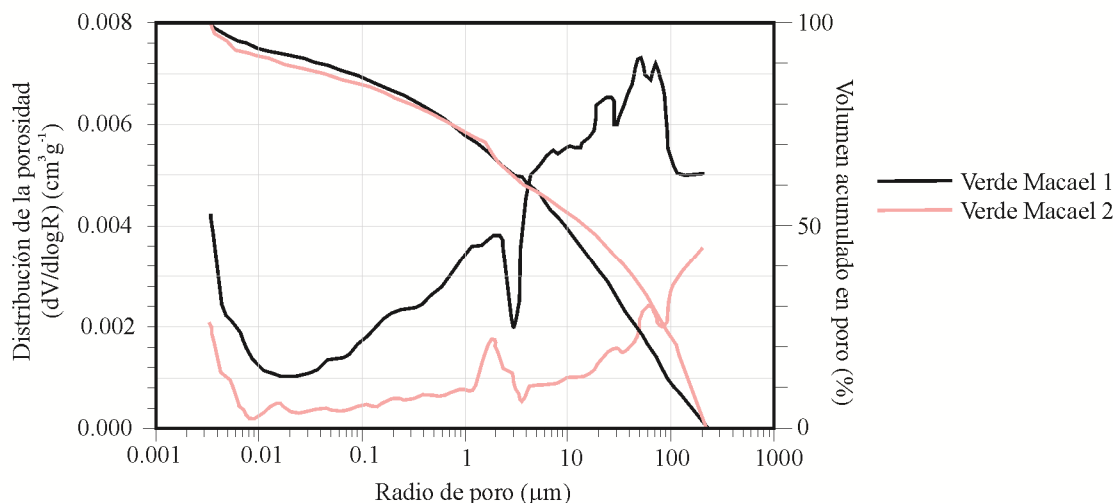


Figura 71. Distribución de la porosidad en función del radio y curva acumulada de las muestras de la variedad *Verde Macael*.

5.2.2.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 14 se muestran los valores de los principales parámetros de resistencia medidos

Resistencia a la compresión		<i>Verde Macael 1</i>	<i>Verde Macael 2</i>
Secas	Carga de rotura (N)	354 ± 112	811 ± 112
	R.Compresión (MPa)	139 ± 42	315 ± 43
Saturadas	Carga de rotura (N)	313 ± 115	614 ± 71
	R.Compresión (MPa)	122 ± 44	239 ± 26
Resistencia a la flexión			
Secas	Carga de rotura (N)	3660 ± 1635	2256 ± 2388
	R.Flexión (MPa)	23 ± 10	14 ± 15
Saturadas	Carga de rotura (N)	2155 ± 1193	723 ± 125
	R.Flexión (MPa)	14 ± 8	5 ± 1
Microdureza Knoop (MPa)		1928 ± 721	3235 ± 1432

Tabla 14. Valores medios y desviación estándar de resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y microdureza Knoop de las muestras de la variedad *Verde Macael*.

5.2.3 C.E. VERDE ALMERÍA (VERDE ALMERÍA)

5.2.3.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES

En las muestras de la variedad *Verde Almería*, según el análisis por DRX, la fase principal es la antigorita (~95%), detectándose la presencia de otros minerales como crisotilo, magnetita, clorita o magnetita (figura 72).

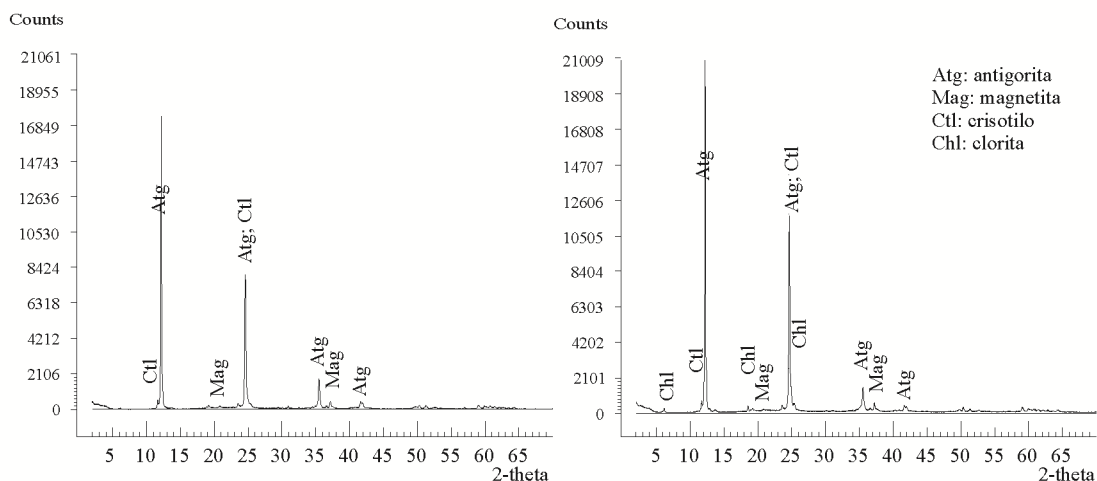


Figura 72. Difractogramas característicos de muestras de la variedad *Verde Almería*.

Esta mineralogía se confirma con el estudio petrográfico, en el que además se identifican como minerales accesorios el crisotilo rellenando fracturas, clorita y minerales opacos como la magnetita, pirita, ilmenita y granates. Como mineral secundario destaca el carbonato, apareciendo también ocasionalmente algo de talco y hematites.

Estas rocas presentan una textura heterogranular de grano fino, de tipo no pseudomórfica interpenetrada, con presencia ocasional de bastitas y fracturas rellenas de carbonatos y/o crisotilo. Presenta cierta orientación preferente a favor de la foliación. Se observan bandas de deformación con desarrollo de estructuras de tipo S-C con sombras de presión que se ponen de manifiesto tanto en carbonatos aislados como en minerales opacos y en bastitas. Son abundantes las diaclasas rellenas de óxidos de hierro (hematites y magnetita) que atraviesan toda la muestra.

La antigorita se encuentra en cristales aciculares y tabulares de tamaño de grano fino, pero muy heterométrico, interpenetrados, elongados según la dirección la foliación principal, con colores de interferencia grises a blancos. En ocasiones se observan algunas bastitas en las que el tamaño de los cristales de antigorita es algo mayor, conservándose la forma del porfidoblasto (piroxeno) al que reemplaza. El crisotilo se presenta bien rellenando algunos huecos, bien rellenando fracturas, cristalizando de forma perpendicular a la dirección de propagación de la fractura, estando afectado por procesos de deformación posterior.

Los carbonatos se encuentran dispersos por toda la lámina, observándose tanto en forma de agregados criptocristalinos, alotriomorfos que reemplazan a la mineralogía original del protolito como a la antigorita (figura 73a y b). Además es posible encontrar cristales de mayor tamaño, subhedrales, maclados, que se localizan en las fracturas (figura 73c). Mediante catodoluminiscencia es posible observar la presencia de algunos carbonatos de luminiscencia muy baja, que es algo mayor en los bordes de grano (figura 73d). Son tanto subproducto de la alteración de minerales preexistentes como relleno de fracturas. Son de tonos rojizos, algo más anaranjados por los bordes, lo que es característico de magnesita o dolomita. En algunos sectores de la muestra es posible observar pseudomorfos serpentinizados que a su vez están siendo reemplazados por carbonato. Se observa también una segunda generación de carbonatos que tiene tonos anaranjados más brillantes que va rellenando pequeñas venas y fisuras o huecos intersticiales. La composición de estos carbonatos, predominantemente dolomita, se ha confirmado con la tinción de las láminas.

La clorita con colores de interferencia grisáceos-marrones se encuentra en cristales anhedrales aislados, y frecuentemente está interdigitada con la antigorita (figura 73e y f). También se observa de forma dispersa y en pequeños cristales.

La magnetita se presenta en forma de cristales anhedrales muy heterométricos como masas alotriomorfas, como cristales aislados dispersos por toda la roca o bien concentrada en zonas de fractura como gránulos de mayor tamaño, con colas de presión muy desarrolladas debido a la deformación. Algunas zonas de la lámina aparecen con cierta tonalidad anaranjada debido a la presencia de óxidos de hierro, hematites principalmente, hecho que se manifiesta especialmente en las diaclasas. Es frecuente la presencia de pequeñas lamelas muy finas de ilmenita dentro de la magnetita (figura 73g) así como cristales que se han oxidado parcialmente o por completo a hematites (figura 73h).

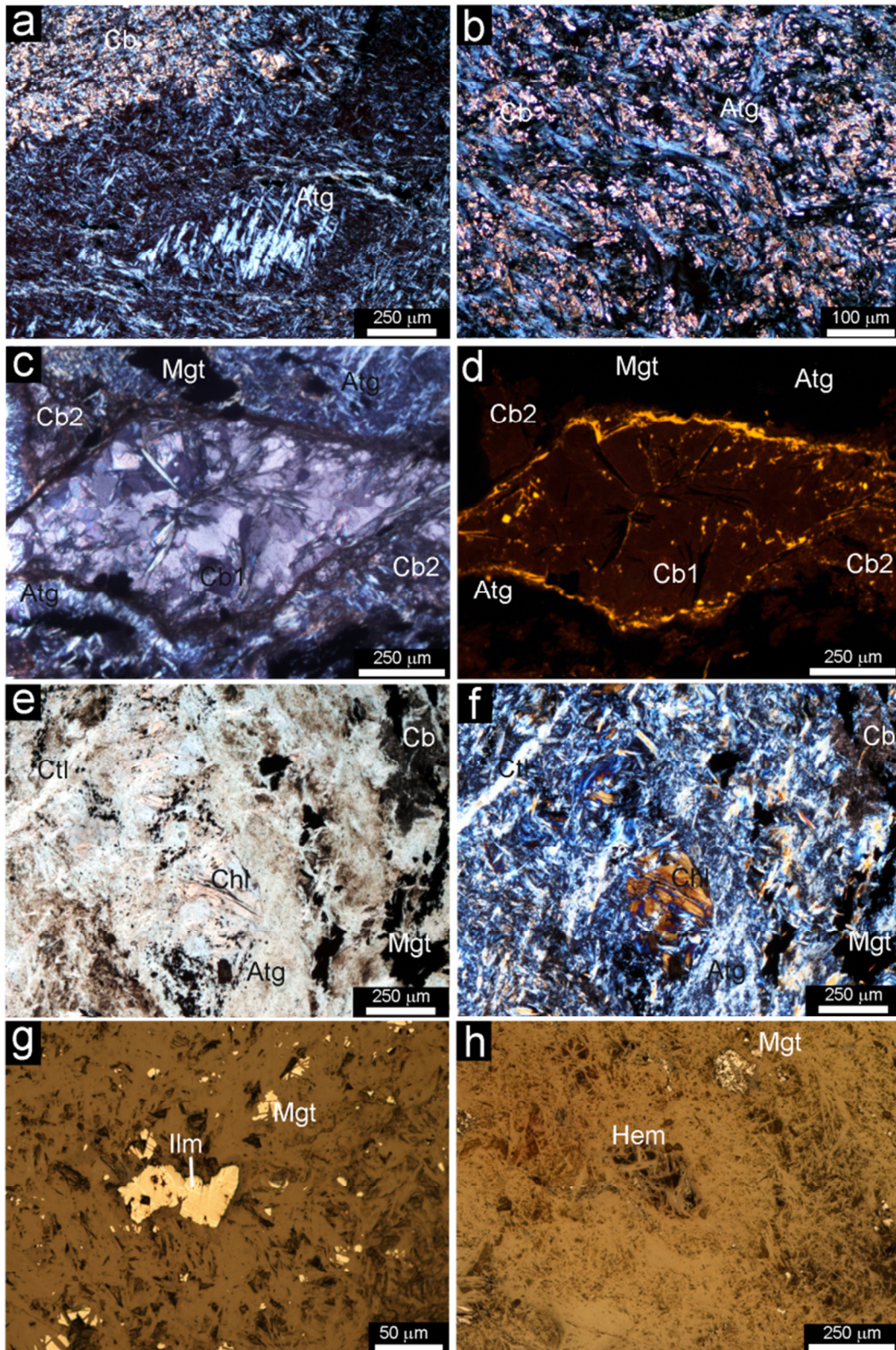


Figura 73. Microfotografías de muestras de la variedad *Verde Almería*. MOP: a) reemplazo de antigorita (Atg) por carbonatos (Cb)(ncx4); b) detalle de este reemplazo (ncx10); c) carbonato (Cb1) primario precipitado en un hueco junto con magnetita (Mgt), antigorita (Atg) y carbonatos de reemplazo (Cb2) (npx5); d) imagen de catodoluminiscencia de la microfotografía anterior (ctdx5); e) cristal de clorita (Chl) junto con antigorita (Atg), magnetita (Mgt), una fisura rellena de crisotilo (Ctl) y una zona donde se está produciendo el reemplazo de la antigorita por carbonatos (Cb) (npx4); f) la imagen anterior con nicoles cruzados (ncx5); MOR: g) cristales de magnetita (Mgt) dispersos con lamelas de ilmenita (Ilm) (ncx20); h) magnetita (Mgt) que se ha alterado a hematitas (Hem) (ncx5). Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007).

5.2.3.2 GEOQUÍMICA

En la tabla 15 y en la tabla 16 se muestran las composiciones de elementos mayores y traza respectivamente de las serpentinitas procedentes de esta cantera.

SiO₂	Al₂O₃	MgO	CaO	Fe₂O₃	K₂O	MnO	Na₂O	P₂O₅	TiO₂	Mat. Volátil
%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
36.33	2.87	40.04	0.78	8.05	0.02	0.10	0.01	0.01	0.12	12.35

Tabla 15. Elementos mayores de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

Ba	Co	Cr	Ni	Sr	Zn	S
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
22	73	1810	1748	*	46	861

Tabla 16. Elementos traza de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

En las muestras procedentes de esta cantera se observa que la sílice y el magnesio son los elementos más destacados, seguidos del hierro y en menor medida, del aluminio. Esta composición es acorde con la mineralogía que presenta. El calcio aparece por debajo del 1%, lo mismo que otros elementos como el titanio o el manganeso. El contenido en material volátil está muy cerca de los valores característicos de una roca totalmente serpentinitizada (~13%). En cuanto a los elementos traza destaca la presencia en cantidades relativamente elevadas de cromo y níquel, y en menor medida de azufre, cobalto o zinc.

5.2.3.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades hídricas de las muestras procedentes de la cantera “C.E. Verde Almería” se muestran en la tabla 17:

	Valor medio
Densidad aparente (kg/m ³)	2650 ± 11
Porosidad abierta (%)	1.37 ± 0.39
Absorción a presión atmosférica (%)	0.53 ± 0.11
Coef. de Absorción capilar (g/m ² s ^{0.5})	2.19 ± 1.05

Tabla 17. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades hídricas de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

La evolución la absorción de agua en función del tiempo mediante el ensayo de capilaridad se muestra en la figura 74.

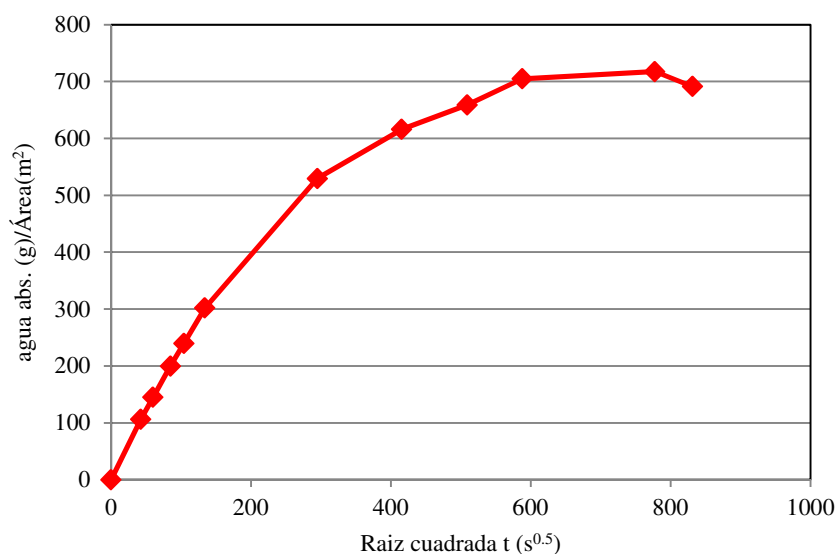


Figura 74. Evolución media de la absorción por capilaridad en función del tiempo de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

En cuanto a las características del sistema poroso, los parámetros determinados mediante porosimetría de inyección de mercurio se muestran en la tabla 18, mientras que en la figura 75 se muestra la distribución de los poros en función del radio y la curva acumulada de dicha distribución expresada en %.

Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Microporosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macroporosidad 600-2.5 μ (%)	Poros inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (mm)	Área total de poro (m ² /g)
0.004	0.95	2646	2621	48	52	84	0.022	0.321

Tabla 18. Valores medios de los principales parámetros que caracterizan el sistema poroso de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

La velocidad de las ondas sónicas V_p medida en las tres direcciones del espacio, así como los coeficientes de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) obtenidos se muestran en la tabla 19:

	V_p X (km/s)	V_p Y (km/s)	V_p Z (km/s)	ΔM (%)	Δm (%)
Secas	5.51 ± 0.49	5.11 ± 0.39	5.51 ± 0.47	7.21	0.04
Saturadas	5.72 ± 0.32	5.54 ± 0.22	5.71 ± 0.29	3.17	0.17

Tabla 19. Valores medios y desviación estándar de la velocidad ultrasónica y de los coeficientes de anisotropía de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

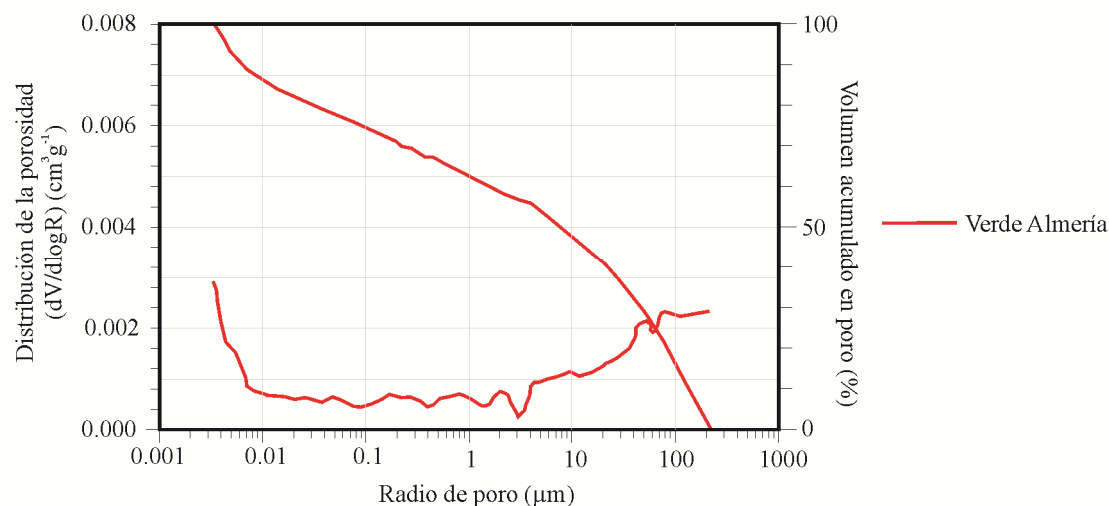


Figura 75. Distribución de la porosidad en función del radio y curva acumulada de muestras de la variedad *Verde Almería*.

5.2.3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 20 se muestran los valores de los principales parámetros de resistencia medidos:

Resistencia a la compresión		
Secas	Carga de rotura (N)	616 ± 93
	R.Compresión (MPa)	246 ± 37
Saturadas	Carga de rotura (N)	380 ± 56
	R.Compresión (MPa)	153 ± 22
Resistencia a la flexión		
Secas	Carga de rotura (N)	4053 ± 1695
	R.Flexión (MPa)	27 ± 12
Saturadas	Carga de rotura (N)	3640 ± 1765
	R.Flexión (MPa)	24 ± 12
Microdureza Knoop (MPa)		1150 ± 319

Tabla 20. Valores medios y desviación estándar de resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y microdureza Knoop de las muestras de la variedad *Verde Almería*.

5.2.4 LA CARRASCA

5.2.4.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES

En lo que respecta a las muestras de cantera “La Carrasca” se observa por DRX (figura 76) que están compuestas mayoritariamente por antigorita. Junto a este mineral se ha observado la presencia en proporciones más reducidas de magnetita, crisotilo y magnesita. En algunas muestras más alteradas se ha detectado también calcita, dolomita, talco, clorita y piroxenos.

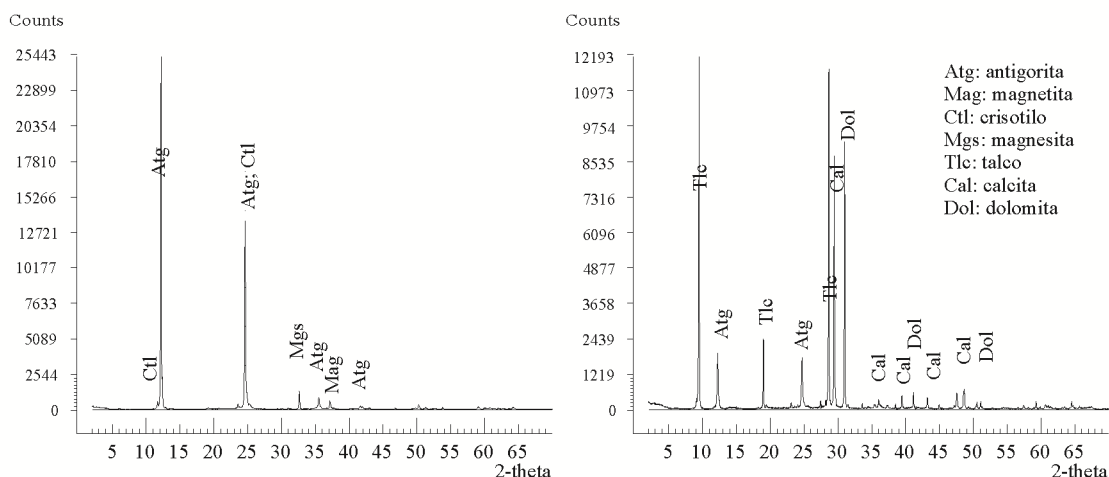


Figura 76. Difractogramas de muestras de la variedad *La Carrasca*. A la izquierda se muestra el difractograma de muestra sin alterar y a la derecha el de una muestra alterada.

Mediante microscopio óptico se confirma que el mineral más abundante es la antigorita. No obstante se observa también una abundante presencia de minerales previos parcialmente serpentinizados como piroxenos y anfíboles. Como accesorios se han descrito crisotilo, clorita y minerales opacos como la magnetita, ilmenita, cromita y hematites. Los minerales secundarios están formados por carbonatos y talco de forma más ocasional o de epidota, como producto de alteración de minerales cálcicos, así como por hematites que altera a la magnetita. Hay que destacar que una de las muestras que fue tomada en esta cantera, presenta características muy diferentes, aunque mesoscópicamente no fue detectada como distinta. En ella se observa la presencia de gran cantidad de clinopiroxenos, posiblemente diópsido y/o augita, los cuales presentan un estado de uralitización muy avanzado, dando como resultado una gran cantidad de anfíboles sódicos de tipo actinolita (figura 77a y b). Esta alteración progresa especialmente desde los bordes al interior y a través de los planos de exfoliación de los clinopiroxenos. Además, junto con éstos, destaca la presencia de gran cantidad de minerales de la familia de la epidota, posiblemente zoisita, ya que presenta un color verde azulado de interferencia. En esta muestra no se ha observado la presencia de serpentina. Además la muestra presenta gran cantidad de minerales opacos, fundamentalmente rutilo. Algunos cristales de minerales opacos están muy deformados y presentan colas de presión compuestas por cuarzo. Algunos autores

(Díaz de Federico 1980; Gómez-Pugnaire 1981; Martínez-Martínez 1986; Puga *et al.* 1999, 2002, 2007) han puesto de manifiesto intercalaciones entre las serpentinitas de diques doleríticos aboudinados, parcialmente rodingitizados por metasomatismo y que han sido transformados en metarodingitas o eclogitas durante el metamorfismo.

Con excepción de la muestra anteriormente citada, la textura es, en general, porfidoblástica ya que se pueden ver una gran cantidad de minerales originales, con zonas de textura pseudomórfica de tipo bastitas. Las zonas más serpentinitizadas, que borran por completo la mineralogía original, presentan una textura no pseudomórfica interpenetrada, con abundante presencia de rellenos de fractura compuestos por crisolito y carbonatos.

Los minerales serpentiniticos, con colores de interferencia blancos a grises, forman masas policristalinas, heterométricas de grano muy fino y hábito acicular-fibroso. Con frecuencia, especialmente en las bastitas, se disponen de forma perpendicular a los planos de clivaje de los minerales que reemplazan. Dichos planos están definidos por la presencia de magnetita (figura 77c). También pueden encontrarse cristales más elongados o fibrosos, de mayor tamaño de grano, en planos de deformación anastomosados, y en algunos casos, en sistemas de planos de tipo S-C. Los cristales suelen estar muy interpenetrados y su tamaño es bastante variable, pero predominantemente muy fino. El crisotilo se dispone principalmente en fracturas de pequeño espesor.

Los piroxenos se presentan en grandes fenocristales hipidiomorfos, con un aspecto muy sucio, en una matriz compuesta por anfíboles aciculares, antigorita y epidota. Son cristales anhedrales de hasta 3 mm que están muy alterados (figura 77d) principalmente a carbonatos (magnesita) y a antigorita, progresando la alteración desde los bordes al interior, o bien a partir de los planos de exfoliación y fracturas. Es común la presencia de magnetita en estos planos.

Los carbonatos (posiblemente magnesita) se presentan especialmente como masas alotriomorfas policristalinas, de grano muy fino y un aspecto como sucio, cubriendo los fenocristales de piroxeno o bien como cristales de mayor tamaño (calcita/dolomita) relleno de fracturas (figura 77g) y que en ocasiones están siendo a su vez por reemplazados por serpentina. Esto es típico de los cristales que se producen como reemplazo o recristalización, es decir, carbonatos que no son de precipitación. Mediante catodoluminiscencia se han observado diferentes intensidades de luminiscencia, lo que indica diferente contenido en Mn^{2+} , pudiendo reflejar diferentes fases de cristalización. Al igual que en los casos anteriores se encuentran principalmente transformando restos de piroxenos (color verdoso en la catodoluminiscencia) (figura 77e y f).

En cuanto a los minerales opacos, aparecen como minerales dispersos o bien como masas heterométricas alotriomórficas concentradas especialmente en los planos de clivaje de fenocristales de piroxeno o anfíbol alterados. También forman agregados alargados y alineados según los planos de foliación de la roca. Se trata de magnetita muy corroída, frecuentemente alterada a hematites, especialmente desde los bordes hacia el interior (figura 77h). La hematites también está presente en algunas fracturas. En una de las muestras se detectó la presencia de gran cantidad de rutilo, característico de rocas de alta presión, como se describió en el segundo capítulo (apartado 2.3).

5.2.4.2 GEOQUÍMICA

En la tabla 21 y en la tabla 22 se muestran las composiciones de elementos mayores y traza respectivamente de las serpentinitas procedentes de esta cantera.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mat.Volátil
%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
43.26	7.42	22.41	5.71	8.20	0.13	0.09	2.85	0.17	0.31	7.98

Tabla 21. Elementos mayores de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

Ba	Co	Cr	Ni	Sr	Zn	S
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
32	45	1138	898	22	17	1021

Tabla 22. Elementos traza de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

Al observar la composición química de esta roca se puede observar que, a pesar de que los elementos mayoritarios son sílice y magnesio, éste último está en proporciones bastante más reducidas con respecto a otras serpentinitas de la misma área. Lo mismo ocurre con el material volátil, que presenta valores bastante bajos, indicativos de una serpentinitización parcial (Kyser *et al.* 1999; D'Antonio y Kristensen 2004; Pereira *et al.* 2008). El contenido en aluminio es elevado para este tipo de rocas, al igual que el contenido en calcio. Otro aspecto destacado es que presenta casi un 3% de sodio y valores más elevados respecto a otras muestras de otros componentes como potasio, fósforo o titanio. Estas características geoquímicas concuerdan con su mineralogía, ya que en el análisis mineralógico se observó la presencia de algunas muestras que no estaban serpentinizadas, con presencia de clinopiroxenos uralitizados dando como resultado anfíboles sódicos de tipo actinolita. En lo referente a los elementos traza, destaca, como en casos anteriores, la presencia de cromo y níquel, aunque en porcentaje algo inferior a lo observado con anterioridad. Asimismo, el contenido en azufre es también elevado debido a la presencia de sulfuros.

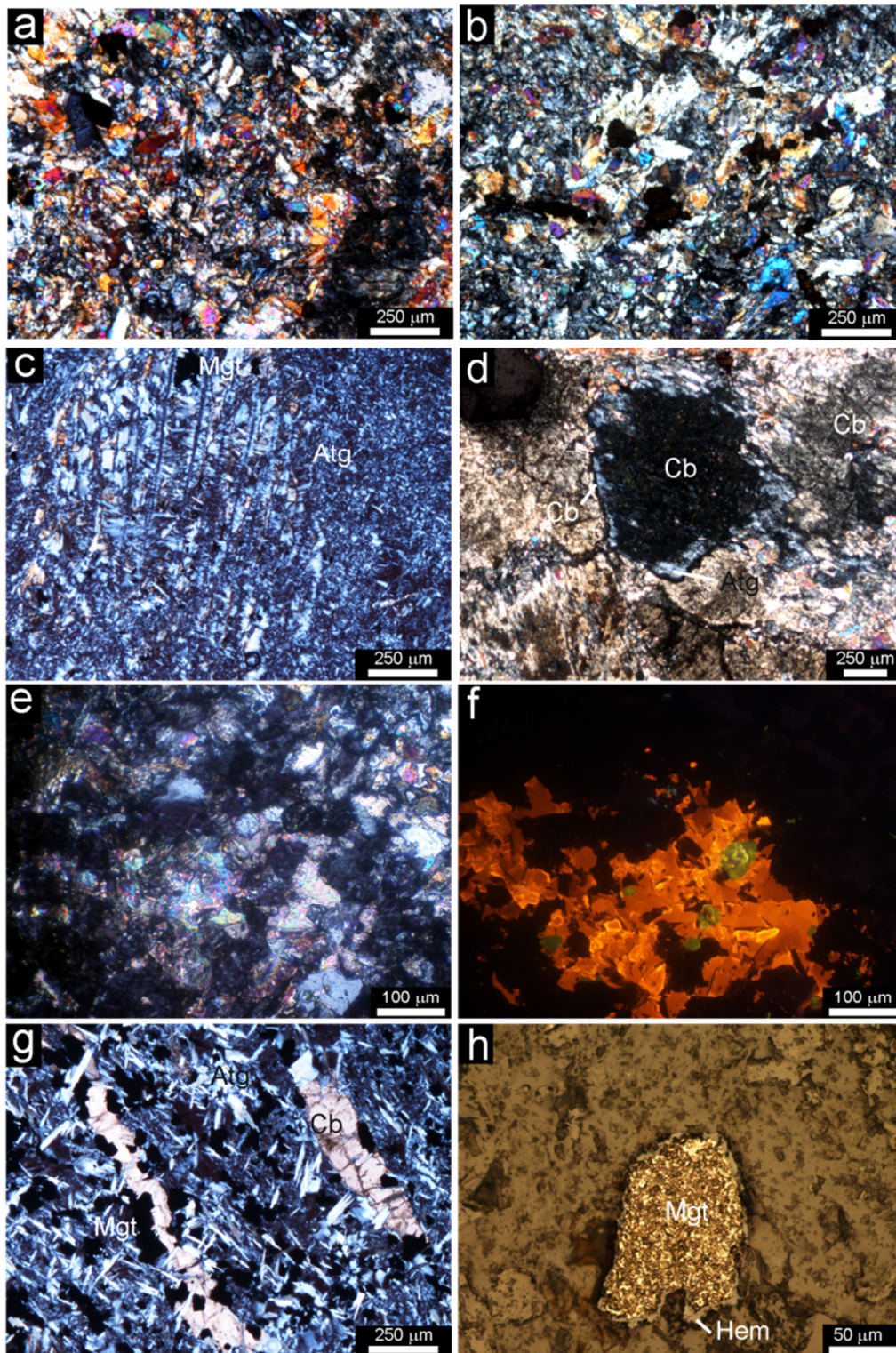


Figura 77. Microfotografías de muestras de la variedad *La Carrasca*. MOP: a) aspecto general de una de las muestras donde se observa la presencia de piroxeno con una uralitización muy avanzada, resultando anfíboles (ncx4); b) aspecto general de la muestra (ncx4); c) bastita donde se observa el crecimiento de las fibras de antigorita (Atg) perpendicular a los planos de foliación, donde se concentra además la magnetita (Mgt) (ncx4); d) serpentinitización en los bordes y carbonatación en el centro de un piroxeno, con un borde algo más oscuro de carbonato (Cb) (ncx2.5); e) aspecto general que presenta una zona en la que se observan procesos de carbonatación (ncx10); f) imagen de catodoluminiscencia de la microfotografía anterior donde se observa, junto con los carbonatos, otras fases de color verdoso, posiblemente piroxenos (ctdx10); g) fisura rellena por carbonato (Cb) precipitado y magnetita dispersa (Mgt) sobre un fondo de antigorita (Atg) (ncx4); MOR: h) cristal de magnetita (Mgt) alterado a hematites (Hem) por los bordes (ncx20). Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007).

5.2.4.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades hídricas de las muestras de la variedad *La Carrasca* se muestran en la tabla 23:

	Valor medio
Densidad aparente (kg/m ³)	2949 ± 256
Porosidad abierta (%)	1.31 ± 0.14
Absorción a presión atmosférica (%)	0.42 ± 0.08

Tabla 23. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades hídricas de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

En cuanto a las características del sistema poroso, los parámetros determinados mediante porosimetría de inyección de mercurio se muestran en la tabla 24, mientras que en la figura 78 se muestra la distribución de los poros en función del radio y la curva acumulada de dicha distribución expresada en %.

Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Microporosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macroporosidad 600-2.5 μ (%)	Poros inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (mm)	Área total de poro (m ² /g)
0.005	1.46	3167	3121	51	49	81	0.023	0.404

Tabla 24. Valores medios de los principales parámetros que caracterizan el sistema poroso de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

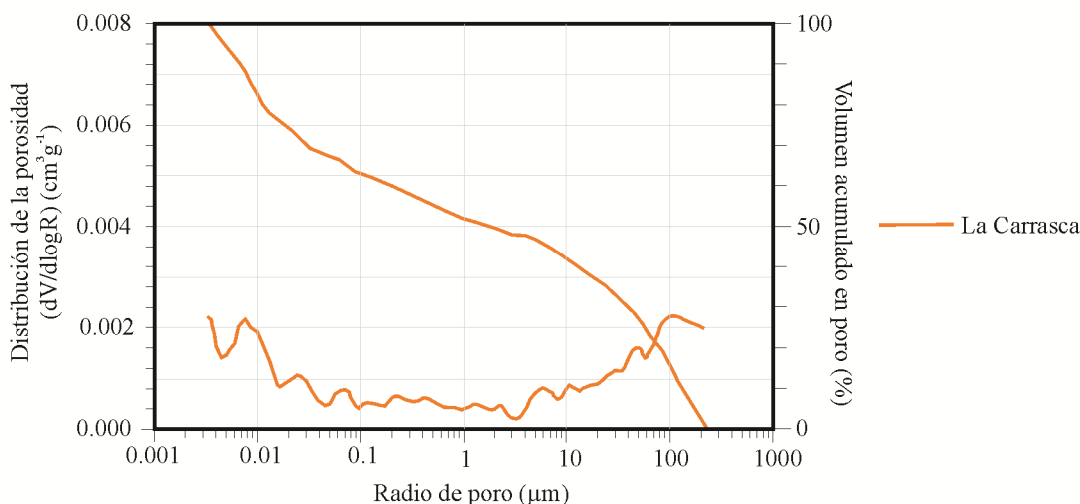


Figura 78. Distribución de la porosidad en función del radio y curva acumulada de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

La velocidad de las ondas sónicas V_p medida en las tres direcciones del espacio, así como los coeficientes de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) obtenidos se muestran en la tabla 25:

	V_p X (km/s)	V_p Y (km/s)	V_p Z (km/s)	ΔM (%)	Δm (%)
Secas	4.75 ± 1.12	5.26 ± 0.6	5.07 ± 0.96	7.92	3.60
Saturadas	5.99 ± 0.64	6.14 ± 0.45	6.06 ± 0.57	1.85	1.34

Tabla 25. Valores medios de la velocidad ultrasónica y de los coeficientes de anisotropía de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

5.2.4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 26 se muestran los valores de los principales parámetros de resistencia medidos:

Resistencia a la compresión		
Secas	Carga de rotura (N)	698 ± 210
	R.Compresión (MPa)	279 ± 84
Saturadas	Carga de rotura (N)	500 ± 138
	R.Compresión (MPa)	199 ± 55
Resistencia a la flexión		
Secas	Carga de rotura (N)	3451 ± 479
	R.Flexión (MPa)	22 ± 3
Saturadas	Carga de rotura (N)	1449 ± 401
	R.Flexión (MPa)	9 ± 3
Microdureza Knoop (MPa)		790 ± 106

Tabla 26. Valores medios y desviación estándar de resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y microdureza Knoop de las muestras de la variedad *La Carrasca*.

5.2.5 LA MILAGROSA

5.2.5.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES

Las muestras de la variedad *La Milagrosa*, de acuerdo con análisis de DRX están compuestas casi exclusivamente por antigorita con algo de magnetita y crisotilo. Además se han identificado cantidades muy reducidas de carbonatos, tanto dolomita como magnesita (figura 79).

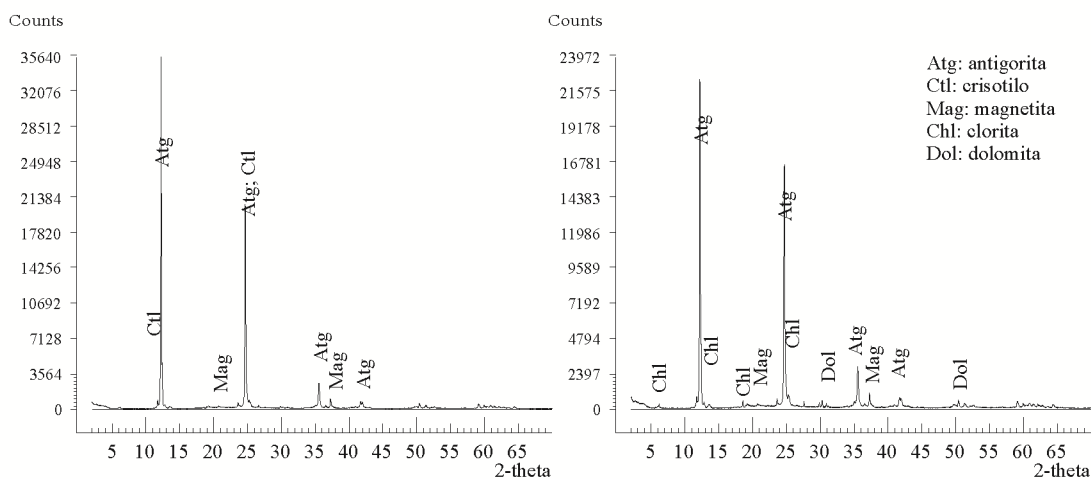


Figura 79. Difractogramas característicos de muestras de la variedad *La Milagrosa*.

El estudio petrográfico confirma que la antigorita es el mineral principal, mientras que como accesorios se observa la presencia de restos de piroxenos, crisotilo y algo de clorita o talco. Además es común la presencia de minerales opacos como la magnetita o la ilmenita. Como minerales secundarios aparecen carbonatos y talco, además de hematites, que altera normalmente a la magnetita.

La textura es heterogranular de grano muy fino, con una marcada orientación de algunos de los minerales, pudiéndose corresponder con una textura no pseudomórfica interpenetrada, aunque en algunas zonas se ven zonas de textura pseudomórfica en las que aún se conservan algunos restos de minerales de la roca original (figura 80a, b) o bien tan sólo la forma del porfidoblasto (bastitas). Es bastante abundante también la textura de relleno de fractura compuesta por crisotilo y carbonatos y/o óxidos de hierro, en un sistema de fracturas muy anastomosado. Todas las muestras presentan una marcada orientación preferente definida tanto por los cristales de magnetita como por los restos de piroxenos, que se disponen de forma paralela a la foliación principal. Se observan numerosas estructuras de tipo S-C, con desarrollo de colas de presión (figura 80c).

La antigorita, de colores de interferencia grises a blancos, forma agregados de cristales de hábito acicular de grano muy fino, pero bastante homométricos, preferentemente elongados según la dirección de la foliación principal. Es frecuente la presencia de crisotilo cristalizado en fracturas, de hábito fibroso y tamaño de grano algo superior al resto de cristales de serpentina. Las fibras de serpentina tienen cierta orientación preferente, de acuerdo con la dirección de la foliación principal. Es posible identificar algunos restos de minerales del protolito original que están siendo reemplazados por antigorita, la cual progresa de los bordes al interior y a través de las fracturas de estos minerales.

Los carbonatos están principalmente en forma de agregados criptocristalinos, alotriomorfos que reemplazan a los anfíboles y los piroxenos. Ocasionalmente hay algunas fracturas rellenas de carbonato, de mayor tamaño de grano. En estas muestras, mediante catodoluminiscencia no se ha detectado la presencia de carbonatos, lo que puede ser debido a que no tengan manganeso o a que presenten mucho hierro (Fe^{2+}), que inhibe la luminiscencia. Mediante esta técnica se ha detectado la presencia de piroxenos, de tonos verdosos muy débiles, muy alterados de forma similar a lo observado en casos anteriores, pero que este caso no presentan la característica tonalidad rojiza o anaranjada de alteración (figura 80d y e) observada con anterioridad.

Los piroxenos se presentan en forma de cristales hipidiomorfos en un estado de alteración avanzado (figura 80f) y están siendo reemplazados por antigorita, carbonatos y magnetita. Todos los cristales se encuentran elongados, con aspecto aboudinado y presentan colas de presión compuestas por subproductos de la alteración, principalmente magnetita y carbonatos.

Con respecto a los opacos, la magnetita se encuentra en forma de agregados milimétricos o bien de manera dispersa a modo de inclusiones. Dentro de algunos cristales de magnetita es posible observar la presencia de algunas lamelas de ilmenita, así como la alteración a hematites, que se desarrolla principalmente de los bordes al interior (figura 80g y h). También se observa la presencia de hematites en un sistema de fracturas muy fino de aspecto anastomosado.

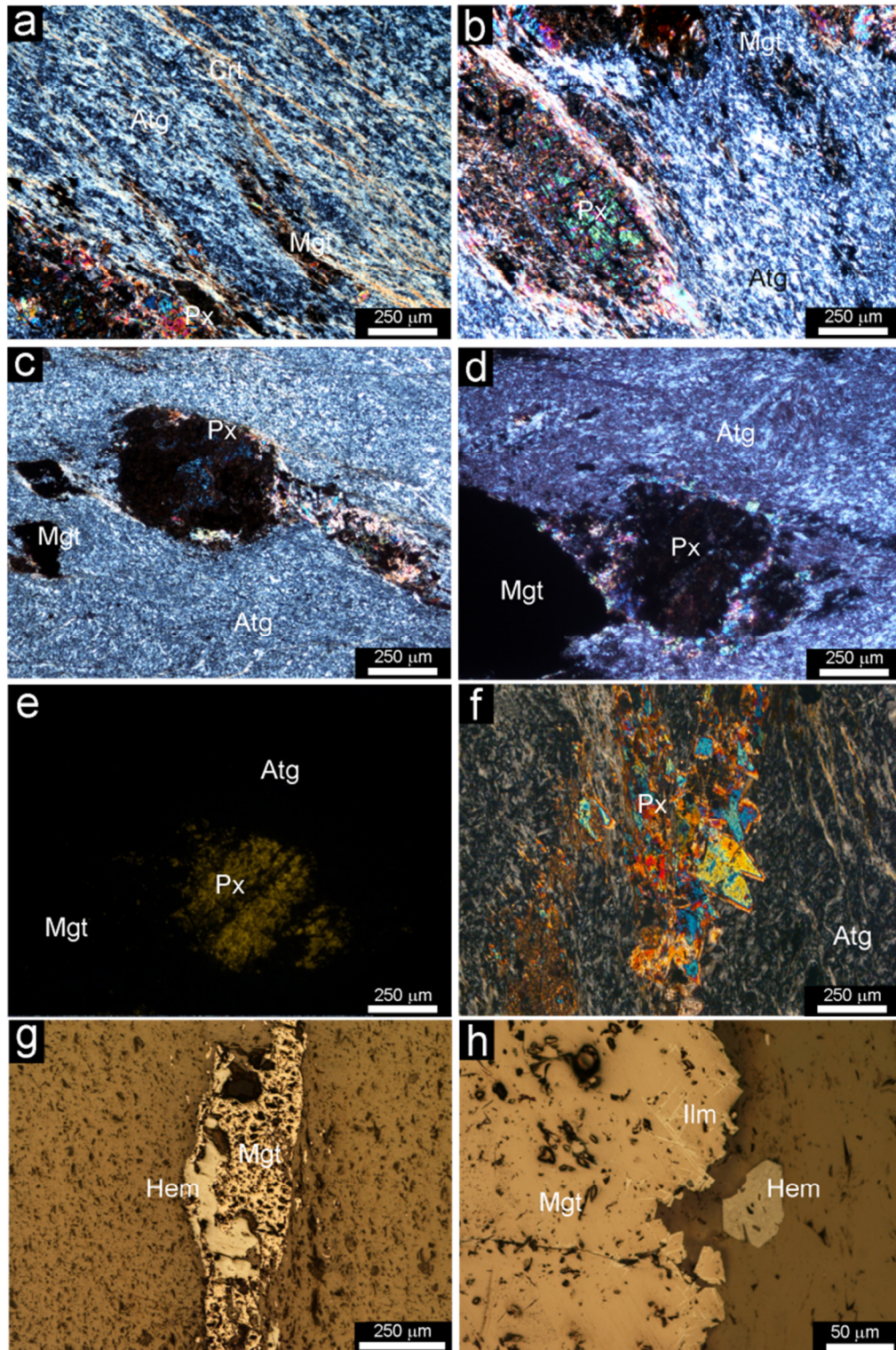


Figura 80. Microfotografías de muestras de la variedad *La Milagrosa*. MOP: a) aspecto general que presenta la muestra. Se observan restos de un piroxeno (Px) transformado a magnetita (Mgt) y antigorita (Atg) y crisotilo (Crt) en las fisuras (ncx4); b) otro detalle del aspecto general que presenta la muestra (ncx4); c) pseudomorfo de magnetita (Mgt) principalmente, deformado, con restos del piroxeno (Px) original en el centro del cristal, embebido en una masa de antigorita (Atg) de grano muy fino (ncx5); d) pseudomorfo muy alterado, posiblemente piroxeno (Px), en una matriz de antigorita (Atg) y junto a magnetita (Mgt) (ncx5); e) la misma imagen anterior en catodoluminiscencia. Se observa tan solo un leve color verdoso de los restos de piroxenos (ctdx5); f) detalle de otro resto de piroxeno (Px) en proceso de transformación a antigorita (Atg) (ncx10); MOR: g) cristal elongado de magnetita (Mgt), bastante alterado a hematites (Hem) (ncx5); h) Magnetita (Mgt) con desarrollo de lamelas de ilmenita (Ilm) y con hematites (Hem) (ncx20). Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007).

5.2.5.2 GEOQUÍMICA

En la tabla 27 y en la tabla 28 se muestran las composiciones de elementos mayores y traza respectivamente de las serpentinitas procedentes de esta cantera.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mat.Volátil
%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
36.28	3.29	40.05	1.10	7.66	*	0.13	0.02	0.01	0.12	11.74

Tabla 27. Elementos mayores de las muestras de la variedad *La Milagrosa*. (*) No detectado.

Ba	Co	Cr	Ni	Sr	Zn	S
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
23	62	1807	1701	*	19	360

Tabla 28. Elementos traza de las muestras de la variedad *La Milagrosa*. (*) No detectado.

Los elementos mayores más destacados de esta muestra son el magnesio y la sílice, observándose también un elevado contenido en hierro. El contenido en material volátil indica una serpentización bastante completa. El contenido en calcio es relativamente bajo, al igual que el aluminio. Esta composición concuerda con las características mineralógicas de la muestra. En lo referente a los elementos traza, al igual que en los casos anteriores, es el cromo y el níquel los elementos que están en mayor proporción, destacando también la presencia de una pequeña cantidad de azufre, aunque algo inferior a lo observado en otros casos.

5.2.5.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades hídras de las muestras de la variedad *La Milagrosa* se muestran en la tabla 29:

	Valor medio
Densidad aparente (kg/m ³)	2687 ± 17
Porosidad abierta (%)	0.73 ± 0.24
Absorción a presión atmosférica (%)	0.30 ± 0.08

Tabla 29. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades hídras de las muestras de la variedad *La Milagrosa*.

En cuanto a las características del sistema poroso, los parámetros determinados mediante porosimetría de inyección de mercurio se muestran en la tabla 30, mientras que en la figura 81 se muestra la distribución de los poros en función del radio y la curva acumulada de dicha distribución expresada en %.

Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Microporosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macroporosidad 600-2.5 μ (%)	Porosidad inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (mm)	Área total de poro (m ² /g)
0.009	2.46	2723	2656	76	24	84	0.022	0.834

Tabla 30. Valores medios de los principales parámetros que caracterizan el sistema poroso de las muestras de la variedad *La Milagrosa*.

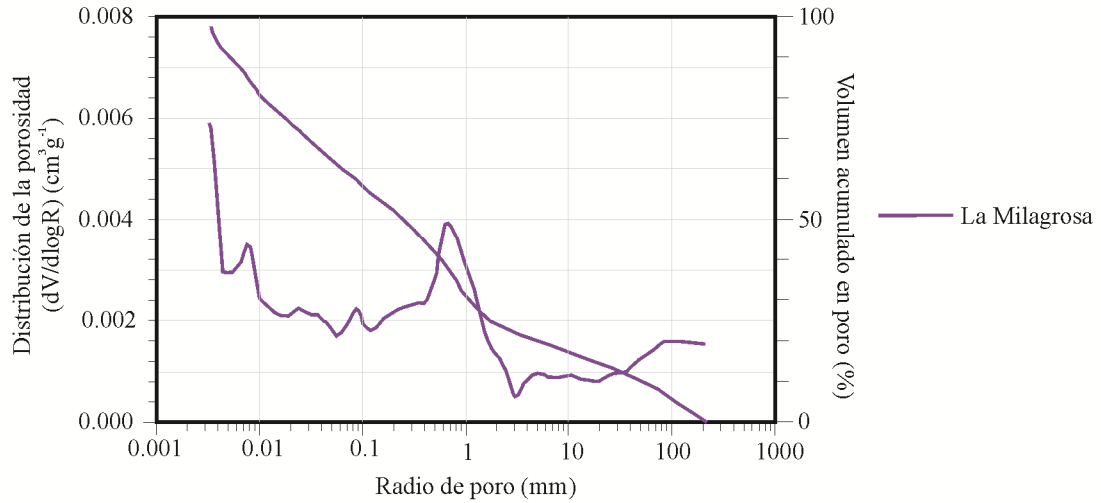


Figura 81. Distribución de la porosidad en función del radio y curva acumulada de la variedad *La Milagrosa*.

La velocidad de las ondas sónicas V_p medida en las tres direcciones del espacio, así como los coeficientes de anisotropía total (ΔM) y relativa (Δm) obtenidos se muestran en la tabla 31:

	V_p X (km/s)	V_p Y (km/s)	V_p Z (km/s)	ΔM (%)	Δm (%)
Secas	5.72 ± 0.64	5.73 ± 0.51	5.83 ± 0.37	0.98	1.78
Saturadas	6.28 ± 0.37	6.14 ± 0.41	6.14 ± 0.34	1.17	2.21

Tabla 31. Valores medios y desviación estándar de la velocidad ultrasónica y de los coeficientes de anisotropía de las muestras de la variedad *La Milagrosa*.

5.2.5.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 32 se muestran los valores de los principales parámetros de resistencia medidos:

Resistencia a la compresión		
Secas	Carga de rotura (N)	634 ± 90
	R.Compresión (MPa)	252 ± 34
Saturadas	Carga de rotura (N)	405 ± 111
	R.Compresión (MPa)	159 ± 44
Microdureza Knoop (MPa)		1631 ± 583

Tabla 32. Valores medios y desviación estándar de resistencia a la compresión y microdureza Knoop de las muestras de la variedad *La Milagrosa*.

5.3 INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE CARBONATACIÓN EN SU COMPORTAMIENTO COMO ROCA ORNAMENTAL

5.3.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES

Desde el punto de vista de la mineralogía de las rocas estudiadas se puede afirmar que las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride están constituidas principalmente por antigorita, seguido en pequeñas proporciones de otras fases como la magnetita, que en el caso de muestras como *Verde Granada 2* pueden llegar a constituir el 10%. También se observan carbonatos como magnesita, calcita y/o dolomita, entre otras fases. Tan solo la muestra *Verde Macael 1* presenta un contenido en carbonatos (calcita y dolomita) superior al 60%, mientras que en el caso de la muestra *Verde Macael 2*, la suma de los carbonatos es del 17%. Este valor, aunque inferior respecto a la otra muestra de la misma cantera, es elevado respecto a todas las demás muestras estudiadas.

En la siguiente tabla (tabla 33) se muestran los porcentajes en peso (%w) aproximados de cada una de las fases identificadas mediante DRX en las muestras estudiadas:

Cantera	Muestra	Mineralogía
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	Atg (100-94%); Mag (4-2%); Crt (*); Cc (4-0%)
	<i>Verde Granada 2</i>	Atg (95-89%); Mag (10-5%); Crt (*); Mgs (0-4%);
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	Atg (27-20%); Cc (14-5%); Dol (60-51%); Px (8-0%); Am (8-0%)
	<i>Verde Macael 2</i>	Atg (72%); Dol (12%); Cc (5%); Am (6%); Tlc (5%)
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	Atg (100-95%); Mag (6-0%); Crt (*); Mgs (*); Chl (*)
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	Atg (99-88%); Mag (6-1%); Crt (2-0%); Mgs (10-0%); Chl (*)
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	Atg (97-95%); Mag (5-3%); Crt (*); Mgs (*)

Tabla 33. Principales fases detectadas mediante DRX en las muestras analizadas y porcentaje aproximado en el que se encuentran (%w). Con (*) se indican aquellas fases cuya presencia se ha detectado en porcentaje inferior al 1%, o bien que no aparecen todos los picos de las reflexiones. Abreviaturas: Atg: antigorita; Lz: lizardita; Px: piroxeno; Am: anfíbol; Chl: clorita; Mgs: magnesita; Cc: calcita; Dol: dolomita; Crt: crisotilo; Mag: magnetita; Py: pirita; Tlc: talco; Gy: yeso; Qtz: cuarzo (Siivola y Schmid 2007).

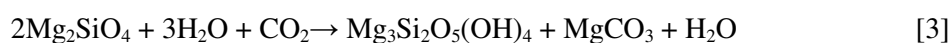
En la tabla 34 se muestran además las principales fases observadas en lámina delgada y sus características texturales:

Cantera	Muestra	Principal	Accesorio	Secundario	Textura
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada</i>	Atg	Ol, Px, Am, Chl, Cb, Cr, Mag, Py, Sp, Ilm, Hem	Cb, Tlc, Trm	Mallada; no pseudomórfica interpenetrada; bastitas; relleno de fracturas
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	Cb	Atg, Px, Amp, Mag, Py, Ttn, Sp	Cb, Hmt	Nematoblástica - lepidoblástica
	<i>Verde Macael 2</i>	Atg	Cb, Ol, Px, Chl, Cr, Mag, Ilm, Py, Sp	Cb, Ilm, Hem	No pseudomórfica interpenetrada; de relleno de fracturas
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	Atg	Cb, Cr, Chl, Mag, Py, Ilm, Hem, Grt	Cb, Tlc, Hem	Lepidoblástica; no pseudomórfica interpenetrada; bastitas; relleno de fracturas
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	Px; Amp; Ep	Atg, Cr, Chl, Mag, Ilm, Chr, Hem	Cb, Tlc, Hem	Porfidoblástica; no pseudomórfica interpenetrada; bastitas; relleno de fracturas
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	Atg	Am, Cr, Chl, Mag, Ilm	Cb, Tlc, Hem	no pseudomórfica interpenetrada – nematoblástica

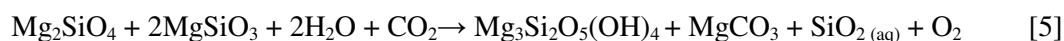
Tabla 34. Principales constituyentes mineralógicos de la serpentinitas estudiadas. Abreviaturas según Siivola y Schmid (2007): Atg: antigorita; Ol: olivino; Px: piroxeno; Am: anfíbol; Chl: clorita; Cb: carbonatos; Cr: crisotilo; Mag: magnetita; Py: pirita; Sp: esfalerita; Ilm: ilmenita; Hem: hematites; Tlc: talco; Trm: tremolita; Ttn: titanita; Grt: granate; Ep: epidota; Chr: cromita.

Otro aspecto a destacar referente a la mineralogía es la presencia de minerales metálicos de tipo sulfuro (pirita principalmente) y que, como se verá en el siguiente capítulo, son determinantes en los procesos de alteración que sufre esta roca.

Como minerales secundarios más importantes, lo más común es la presencia de carbonatos, principalmente magnesita, reemplazando y alterando restos de minerales originales como el olivino o los piroxenos, de acuerdo con las reacciones [3][5] (Toft *et al.* 1990; Hansen *et al.* 2005):

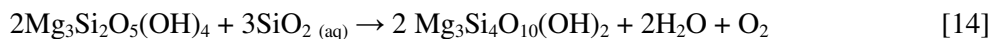


olivino → serpentina + magnesita



olivino + enstatita → serpentina + magnesita

Asimismo se observa la presencia de talco, bien como producto de alteración de la serpentinita o bien directamente de piroxenos cálcicos. Estas transformaciones se producen de acuerdo con las reacciones (O'Hanley 1996; Klein y Garrido 2011) [14][15]:



serpentina → talco

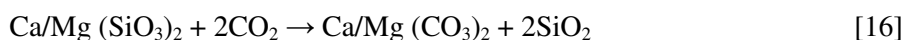


serpentina → talco + magnesita

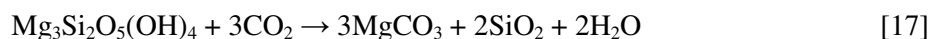
Por otro lado, las muestras de la variedad *Verde Macael* procedentes de la cantera “Virgen del Rosario” presentan un grado de carbonatación muy elevado, habiéndose producido el reemplazo de la serpentina por estos carbonatos. Los carbonatos que se observan son principalmente calcita y dolomita. Este proceso es común en este tipo de rocas, de hecho, es por este motivo por el que en la industria del mármol se incluyen, erróneamente, dentro del catálogo de los mármoles bajo la denominación de mármol verde. Esto puede llevar a confusión y a un mal uso del material (Pereira *et al.* 2008, 2013b). La secuencia de carbonatación de estos materiales ha sido ampliamente estudiada (Lackner *et al.* 1995; Goldberg 2000; Lackner 2003; Matter y Kelemen 2009; Hansen *et al.* 2005; Kelemen *et al.* 2011; Klein y Garrido 2011; Dabirian *et al.* 2012; Power *et al.* 2013a, b; Pasquier *et al.* 2014, Harrison *et al.* 2015 o Falk y Kelemen 2015, etc.), y se produce en presencia de fluidos ricos en CO₂ a temperaturas y presiones relativamente bajas, entre 100°C y 400°C a 50 MPa (Klein y Garrido 2011). Algunas de las reacciones que pueden dar lugar a esta transformación son (Hansen *et al.* 2005; Dabirian *et al.* 2012; Bjerga 2014) [3] [14] [15]:



olivino → serpentina + magnesita



piroxeno → dolomita + cuarzo



serpentina → magnesita + sílice

Los carbonatos de esta roca son principalmente dolomita, como se ha confirmado mediante la tinción de las láminas delgadas. Como se ha visto anteriormente, durante la serpentinitización del olivino o de los piroxenos, además de serpentina se producen carbonatos, principalmente

magnesita. Una posible fuente del calcio necesario para formar dolomita pueden ser los clinopiroxenos. Estos minerales se descomponen más rápidamente que el olivino y suministran el calcio necesario para estabilizar la dolomita en las fases iniciales de la carbonatación (Kelemen *et al.* 2011). Una vez que se han consumido los clinopiroxenos, al no haber más calcio, se estabiliza la magnesita. Además el calcio puede provenir de una fuente externa, como por ejemplo fluidos hidrotermales ricos en calcio (Kelemen *et al.* 2011; Bjerga 2014). En el presente caso, por toda la zona donde aflora la masa de serpentinita explotada en la cantera “Virgen del Rosario” hay grandes paquetes de mármol calcítico y mármol dolomítico, por lo que la circulación de fluidos a través de estos materiales va a suponer una importante fuente de calcio para facilitar la formación de dolomita y calcita. La presencia de fracturas en el seno del macizo rocoso va a condicionar que la carbonatación progrese de forma más intensa en zonas cercanas a estas fracturas. Esto va a provocar que el contenido en carbonatos sea muy diferente entre afloramientos relativamente cercanos, como ocurre en esta cantera. Esto se ha observado también en otras canteras de la zona de Macael, aunque la carbonatación no ha progresado más allá del área cercana de la zona de fractura. En la figura 82a se muestra un ejemplo de la cantera “La Carrasca”, donde se ve cómo el proceso de carbonatación puede progresar a partir de una fractura, afectando a toda la roca que tiene alrededor. En la figura 82b, de la cantera “C.E. Verde Almería” se muestra una pequeña zona afectada también por procesos de carbonatación que progresa a partir de la red de fracturas.

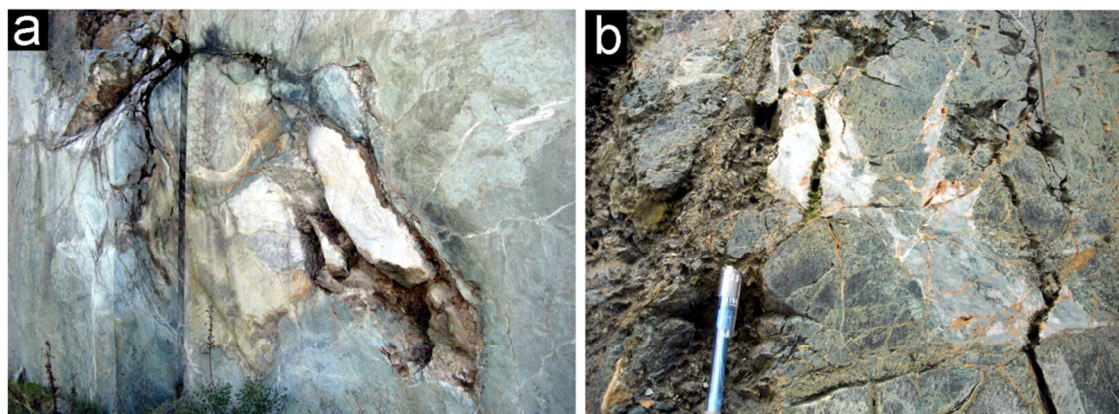


Figura 82. Ejemplos de carbonatación a través de fracturas: a) cantera “La Carrasca”; b) cantera “C.E Verde Almería”.

Otro aspecto destacado es la presencia de intercalaciones entre las serpentinitas de diques doleríticos aboudinados parcialmente rodingitizados por metasomatismo y que han sido transformados en metarodingitas o eclogitas, durante el metamorfismo. Esto se ha observado en una de las muestras de la variedad *La Carrasca*, en la que se observó la presencia de gran cantidad de clinopiroxenos, posiblemente diópsido y/o augita, con un estado de uralitización muy avanzado. Esto ha dado como resultado una gran cantidad de anfíboles sódicos de tipo

actinolita. Esta alteración progresa especialmente desde los bordes al interior y a través de los planos de exfoliación de los clinopiroxenos. Además se observó gran cantidad de minerales de la familia de la epidota, posiblemente zoisita, y otros minerales característicos de rocas de alta presión como el rutilo. Algunos cristales de minerales opacos están muy deformados y presentan colas de presión compuestas por cuarzo.

En cuanto a la textura, se producen variaciones dentro de una misma muestra, aunque en general, la predominante es la textura no pseudomórfica interpenetrada definida por Wicks y Whittaker (1977), junto con la textura de relleno de fractura. También es bastante común la presencia de bastitas que aún conservan la morfología del cristal original al que reemplaza la serpentinita.

5.3.2 GEOQUÍMICA

En la tabla 35 y en la tabla 36 se muestran las composiciones de elementos mayores y traza respectivamente de las serpentinitas estudiadas.

Cantera	Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mat. Volátil
		%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
Barranco de S. Juan	Verde Granada 1	39.53	1.88	39.48	0.37	7.34	0.04	0.10	0.03	*	0.09	11.52
	Verde Granada 2	39.12	1.55	38.60	0.93	7.66	0.03	0.09	0.01	0.01	0.01	12.11
Virgen del Rosario	Verde Macael 1	15.49	2.45	12.30	37.26	5.09	0.02	0.10	0.03	0.02	0.10	28.22
	Verde Macael 2	38.12	2.96	37.47	1.76	7.32	*	0.09	0.01	*	0.11	11.94
C.E. Verde Almería	Verde Almería	36.33	2.87	40.04	0.78	8.05	0.02	0.10	0.01	0.01	0.12	12.35
La Carrasca	La Carrasca	43.26	7.42	22.41	5.71	8.20	0.13	0.09	2.85	0.17	0.31	7.98
La Milagrosa	La Milagrosa	36.28	3.29	40.05	1.10	7.66	*	0.13	0.02	0.01	0.12	11.74

Tabla 35. Composición de elementos mayores de las serpentinitas. (*) No detectado.

Cantera	Muestra	Ba	Co	Cr	Ni	Sr	Zn	S
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Barranco de S. Juan	Verde Granada 1	24	63	1852	1573	*	16	473
	Verde Granada 2	23	72	1954	1832	*	19	*
Virgen del Rosario	Verde Macael 1	27	41	884	654	87	1	2390
	Verde Macael 2	23	82	2121	1682	*	50	*
C.E. Verde Almería	Verde Almería	22	73	1810	1748	*	46	861
La Carrasca	La Carrasca	32	45	1138	898	22	17	1021
La Milagrosa	La Milagrosa	23	62	1807	1701	*	19	360

Tabla 36. Composición de elementos traza de las serpentinitas estudiadas. (*) No detectado.

Además de los elementos traza mostrados, se analizaron otros como el Cu, Li, Pb, Rb, Th o U, en base a los resultados obtenidos por otros autores para muestras similares (Pereira *et al.* 2008). En ningún caso se detectaron valores por encima de los límites de detección del aparato empleado.

En lo que a los **elementos mayores** respecta, la mayor parte de las muestras del Complejo Nevado-Filábride presentan valores similares en el contenido en sílice y magnesio, que son los mayoritarios, con ligeras variaciones, seguido del hierro y el aluminio. De forma similar ocurre con el contenido en material volátil, que presenta valores comprendidos entre el 11.52 – 12.35%, con las excepciones de la muestra *Verde Macael 1*, con un valor muy superior, y la muestra de la variedad *La Carrasca*, con un valor bastante inferior. Esto es un indicativo del progreso del proceso de serpentización ya que el 13% es el valor que se considera como referencia cuando la roca está completamente transformada a serpentinita (Kyser *et al.* 1999; D'Antonio y Kristensen 2004; Pereira *et al.* 2008). El resto de componentes, excepto el calcio, presenta valores bastante similares en todas las muestras. Las excepciones a estos valores se observan, por un lado, en la muestra *Verde Macael 1*, en la que el contenido en calcio es muy elevado en detrimento de la sílice y el magnesio, al igual que el contenido en material volátil. Asimismo, en esta muestra, el contenido en hierro decrece como consecuencia de la pérdida de la magnetita durante el proceso de carbonatación (Hansen *et al.* 2005). Por otro lado, la muestra de la variedad *La Carrasca*, presenta un valor superior de sílice respecto a las demás muestras, pero un contenido en magnesio bastante inferior, al igual que el porcentaje en material volátil, que presenta valores bastante bajos, indicativos de una serpentización parcial. Otro aspecto destacado es el contenido de casi un 3% de sodio debido a la presencia de anfíboles sódicos de tipo actinolita procedentes de la uralitización de clinopiroxenos de tipo diópsido o augita, por lo que el contenido en calcio es también bastante elevado respecto a las otras muestras estudiadas. También, en la muestra de la variedad *La Carrasca*, destaca la presencia, en mayor proporción respecto a las demás muestras, de otros componentes como el potasio, el fósforo o el titanio. Como se indicó en el apartado de descripción mineralógica, algunas muestras de esta cantera presentaban mayor variedad de fases respecto a otras serpentinitas, e incluso zonas que han sido parcialmente serpentizadas, lo que hace que desde el punto de vista geoquímico, la variedad de componentes sea mayor. Otras serpentinitas explotadas en España, como la variedad *Verde Pirineos* (Pereira *et al.* 2007), tienen una composición química muy similar a las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

En la figura 83 se muestra gráficamente la distribución de los elementos mayores de las muestras del Complejo Nevado-Filábride estudiadas.

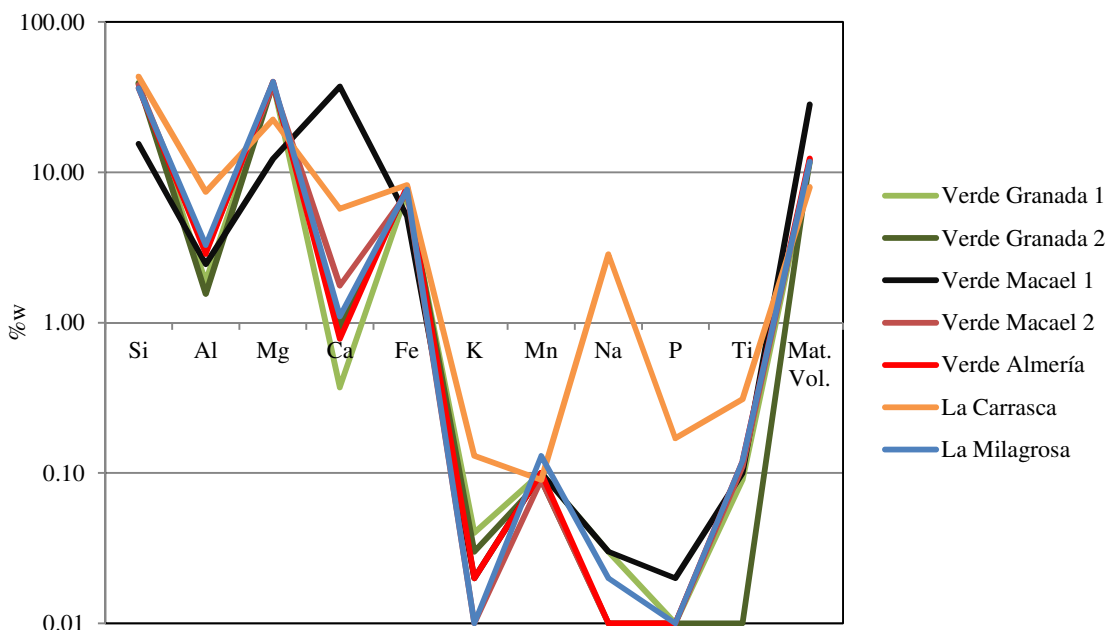


Figura 83. Diagrama de distribución de elementos mayores de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

En lo referente a los **elementos traza**, en todas las muestras de las canteras se observa que el cromo es el elemento que mayor contenido presenta, lo que se debe a la presencia de minerales como la cromita, característico de las serpentinitas. También el níquel presenta un importante contenido en todos los casos. Otro elemento menor destacado es el azufre, que como se ha observado en el análisis mineralógico, está presente en forma de sulfuros, destacando la muestra de la muestra *Verde Macael 1* por su elevado contenido. Este elemento se ha detectado en todas las muestras excepto en las muestras *Verde Granada 2* y *Verde Macael 2*. Tras este elemento, se ha observado la presencia de cierta cantidad de cobalto e incluso zinc. La presencia de estos últimos, junto con el níquel se debe al enriquecimiento que tienen las rocas ultrabásicas en estos elementos, pudiendo aparecer en forma de óxidos o sulfuros. En el presente caso, no se observó en lámina delgada la presencia de minerales de estos compuestos, lo que puede deberse a que formen parte en pequeña cantidad de otras fases o bien estén diseminados. La excepción son las muestras *Verde Macael 1* y *La Carrasca*, que presentan valores algo más reducidos.

En la figura 84 se muestra gráficamente la distribución de los elementos traza de las muestras del Complejo Nevado-Filábride estudiadas.

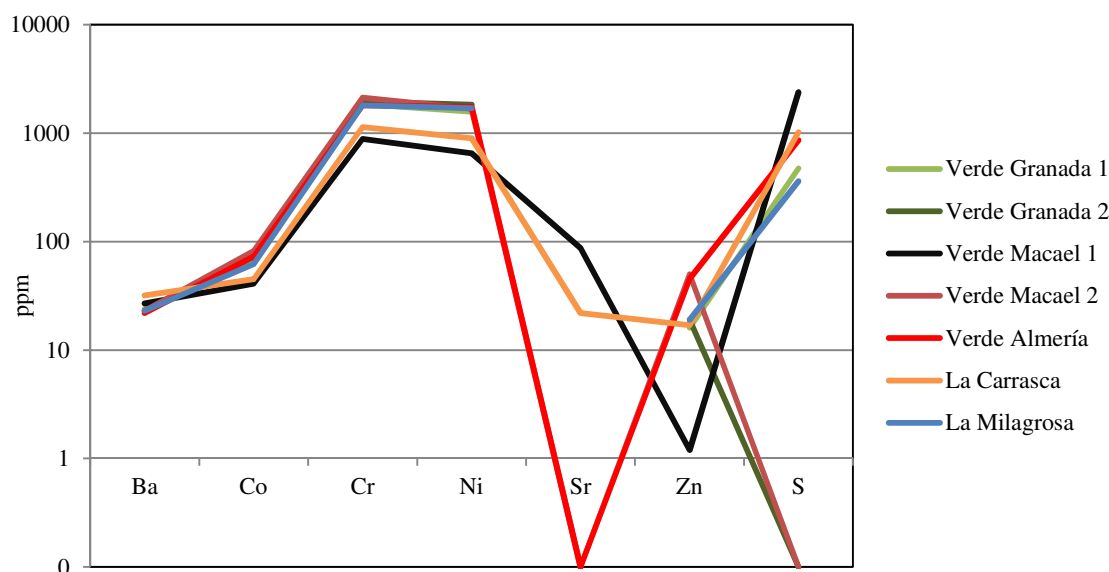


Figura 84. Diagrama de distribución de elementos traza de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

5.3.3 PROPIEDADES FÍSICAS

5.3.3.1 PROPIEDADES HÍDRICAS

En la tabla 37 se muestran los valores de las principales propiedades físicas medidas mediante los ensayos hídricos:

Cantera	Muestra	Densidad aparente (kg/m ³)	Porosidad abierta (%)	Absorción a presión atmosférica (%)	Coef. De Absorción capilar (g/m ² s ^{0.5})
Barranco de S. Juan	Verde Granada 1	2666 ± 27	0.53 ± 0.36	0.19 ± 0.12	0.66 ± 0.59
	Verde Granada 2	2658 ± 9	0.92 ± 0.28	0.33 ± 0.07	1.17 ± 0.49
Virgen del Rosario	Verde Macael 1	2888 ± 59	0.27 ± 0.11	0.10 ± 0.03	0.26 ± 0.13
	Verde Macael 2	2704 ± 5	0.34 ± 0.07	0.16 ± 0.02	0.40 ± 0.09
C.E. Verde Almería	Verde Almería	2650 ± 11	1.37 ± 0.39	0.53 ± 0.11	2.19 ± 1.05
La Carrasca	La Carrasca	2949 ± 256	1.31 ± 0.14	0.42 ± 0.08	
La Milagrosa	La Milagrosa	2687 ± 17	0.73 ± 0.24	0.30 ± 0.08	

Tabla 37. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades físicas de las serpentinitas estudiadas mediante los ensayos hídricos.

Los valores de **densidad aparente** están dentro del rango de los valores característicos de esta roca y son similares a los publicados por otros autores (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995; Ismael y Hassan 2008; Pereira *et al.* 2007; Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009; Ozsoy *et al.* 2010). Los datos de densidad para la antigorita oscilan entre 2500 y 2600 kg/m³, con un valor medio de 2540 kg/m³. Los valores obtenidos están por encima de los valores medios, lo

que debe explicarse considerando que, aunque la antigorita sea la fase mayoritaria en estas rocas, coexisten otras fases más densas en cantidades menores, como pueden ser la magnetita (5150 kg/m^3 de densidad media), la pirita (5010 kg/m^3), carbonatos cálcico-magnésicos (entre 2710 kg/m^3 para la calcita, 2840 kg/m^3 para la dolomita y 3000 kg/m^3 para la magnesita) o incluso clinopiroxenos como el diópsido ($3250\text{-}3500 \text{ kg/m}^3$) (Jolyon y Chau, 2011). Los valores más elevados se han obtenido en la variedad *La Carrasca* y en ambas muestras de la variedad *Verde Macael*, que son las que mayor diferencia mineralógica presentan. El hecho de tener un mayor contenido en carbonatos se va a reflejar también en la densidad, que va a ser más alta que una muestra constituida casi exclusivamente por antigorita.

La **porosidad abierta o accesible al agua** tiene valores más reducidos en comparación con otras serpentinitas empleadas como roca ornamental como las procedentes de Murlo o de la isla de Elba, en Italia, que tienen valores de porosidad media comprendida entre 4 y 6% (Bralia *et al.* 1995), las de Monte Ferrato (Italia), con valores en torno al 5 - 6% (de Vecchi *et al.* 1991) o las del monte Othrys, en Grecia, con valores medios de 1.46% (Diamantis *et al.* 2009). La que mayor tiene es la variedad *Verde Almería* (1.37%) seguido de las muestras de la variedad *La Carrasca* (1.31%). Las dos muestras de la variedad *Verde Macael* presentan los valores más reducidos. Esto puede ser debido a que los procesos de recristalización de carbonatos en el seno de la roca van a producir el sellado de los poros al precipitar los carbonatos en los huecos (Matter y Kelemen 2009).

En lo referente a la **absorción a presión atmosférica**, aunque se observa cierta variación entre unas canteras y otras, con valores medios comprendidos entre 0.10 y 0.53%, son en conjunto valores muy reducidos y similares a los publicados por otros autores para serpentinitas de distintos lugares empleadas como roca ornamental como las procedentes de Italia (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995), Egipto (Ismael y Hassan, 2008); la variedad *Verde Pirineos* (Pereira *et al.* 2007) o Grecia (Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009) o Turquía (Ozsoy *et al.* 2010). Al igual que en el caso anterior, son las dos muestras de la variedad *Verde Macael* las que presentan los valores más reducidos (0.10 - 0.16 %) y la variedad *Verde Almería* la que tiene un valor mayor (0.53%).

En cuanto al **coeficiente de absorción capilar (CAC)** los resultados son bastante variables entre unas muestras y otras. En la figura 85 se ha representado la masa de agua absorbida por unidad de superficie frente a la raíz cuadrada del tiempo desde el inicio del ensayo, tal como se indica en la norma de referencia (UNE-EN-1925). Estas curvas presentan dos tramos bien diferenciados. En la primera parte de la curva se produce un crecimiento aproximadamente lineal seguido de un tramo que tiende a hacerse asintótico, que es cuando se considera que se ha alcanzado la saturación máxima. El comportamiento en la primera etapa se debe al llenado

progresivo de los poros capilares que están bien interconectados. A partir de un punto determinado, la curva alcanza una meseta que es característica de la segunda etapa de absorción de agua. Esta segunda etapa corresponde con el llenado de grandes huecos donde las burbujas de aire comienzan a disolverse en agua (Thomachot y Jeannette 2002) y al llenado de los poros que están mal conectados (Franzen y Mirwald 2004). A partir de la pendiente del primer tramo de la curva se determina el Coeficiente de Absorción Capilar (CAC). La que mayor valor presenta es la variedad *Verde Almería*, con un valor de $2.19 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$. El resto de muestras estudiadas tienen valores por debajo de $1.20 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$, estando comprendidos entre los $1.17 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$ de la muestra *Verde Granada 2* y los $0.26 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$ de la muestra *Verde Macael 1*.

En lo referente a la cinética de la absorción por capilaridad (figura 85) se observa como la variedad *Verde Almería* presenta una absorción muy rápida en los primeros instantes del ensayo y poco a poco va disminuyendo hasta estabilizarse. Esto es debido a que la absorción de agua se produce principalmente por poros capilares, de pequeño tamaño (inferior a $1 \mu\text{m}$), que además están bien conectados (Franzen y Mirwald 2004). Por el contrario, en el caso de la muestra más carbonatada, *Verde Macael 1*, la absorción por capilaridad en los primeros instantes del ensayo se produce de forma mucho más lenta, lo que es característico de poros de mayor tamaño, en los que no actúan con tanta importancia las fuerzas capilares. En el resto de muestras, se produce una situación intermedia entre ambos casos, con velocidades de absorción similares. Otro aspecto destacado de la evolución de la absorción por capilaridad es que, en general, se produce un descenso de la pendiente de la curva de forma gradual, sin que se observe de forma neta un cambio de pendiente. Esto puede deberse a que la absorción de agua en los poros mayores se va produciendo principalmente por gravedad o bien que se van llenando los poros capilares de mayor longitud (Franzen y Mirwald 2004; Siegesmund y Dürrast 2011).

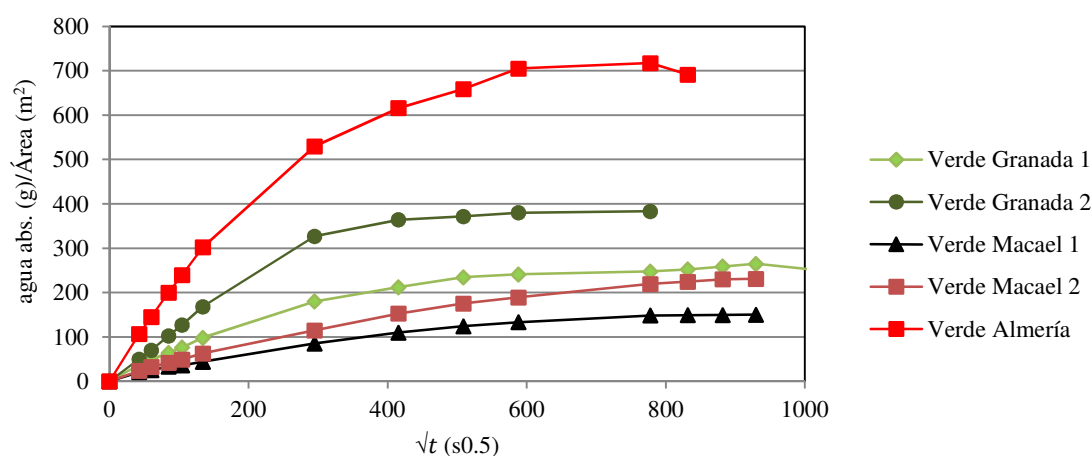


Figura 85. Evolución media de la absorción por capilaridad en función del tiempo de las muestras estudiadas.

Como algunos autores ya han puesto de manifiesto (Yu *et al.* 2003; Thomas *et al.* 2008), existe una correlación directa entre la porosidad accesible al agua y el CAC, de tal manera que las muestras más porosas son las que mayor valor del CAC presentan, como puede observarse en la figura 86.

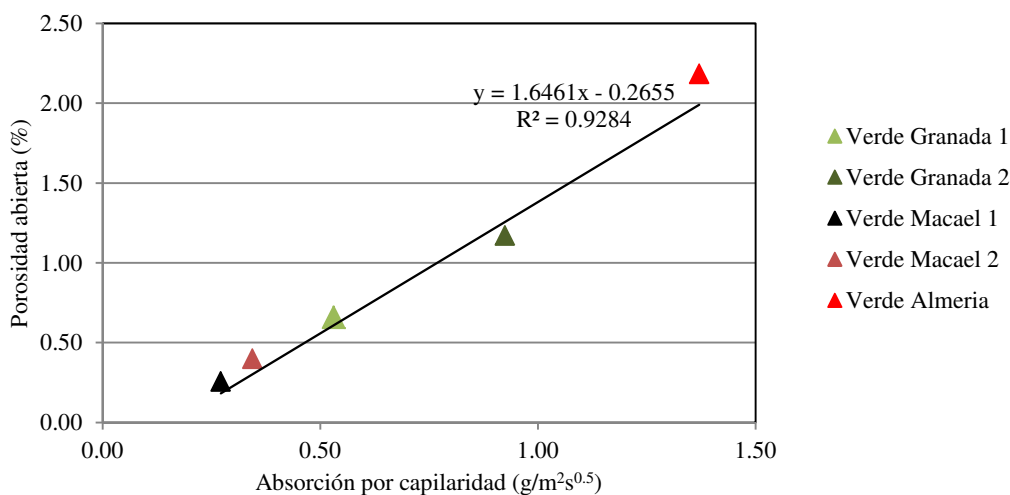


Figura 86. Relación entre la porosidad abierta y el coeficiente de absorción capilar.

5.3.3.2 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA POROSO

Los valores de porosidad determinados mediante los ensayos hídricos dan información sobre la porosidad debida a los poros por los que el agua puede circular, mientras que con el método de la intrusión de mercurio se obtiene una completa información acerca de la distribución por tamaños de estos poros. La síntesis de los resultados obtenidos se muestra en la tabla 38.

Los datos obtenidos mediante esta técnica permiten deducir que existe cierta variación entre las diferentes muestras, aunque de forma general, la porosidad es baja. En lo que respecta a los valores de porosidad total se puede observar que, salvo en el caso de la variedad *Verde Almería*, son superiores a los obtenidos mediante los métodos hídricos. No obstante esta variación, con la excepción de la muestra *Verde Macael 1*, es poco significativa.

Cantera	Muestra	Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Micro porosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macro porosidad 600-2.5 μ (%)	Poros inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (μm)	Área total de poro m ² /g
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	0.005	1.45	2936	2893	46	54	92	0.019	0.530
	<i>Verde Granada 2</i>	0.006	1.46	2659	2620	48	52	87	0.020	0.548
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	0.017	4.59	2832	2702	36	64	90	0.062	0.546
	<i>Verde Macael 2</i>	0.005	1.37	2701	2664	36	64	78	0.048	0.212
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	0.004	0.95	2646	2621	48	52	84	0.022	0.321
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	0.005	1.46	3167	3121	51	49	81	0.023	0.404
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	0.009	2.46	2723	2656	76	24	84	0.022	0.834

Tabla 38. Valores medios de porosidad y densidad determinados mediante porosimetría de inyección de mercurio (PIM).

En cuanto a los valores de densidad, apenas hay diferencias destacables entre las muestras ni con respecto a los valores determinados mediante los ensayos hídricos. Estos valores están por encima de los característicos de la antigorita (densidad media 2540 kg/m³), lo que, como se indicó anteriormente, puede explicarse por la presencia de fases mucho más densas como la magnetita, pirita o los carbonatos. La mayor diferencia observada se ha encontrado en la muestra de la variedad *La Carrasca*. Esta diferencia es achacable a que, como se puso de manifiesto en la descripción mineralógica de las muestras de esta cantera, conjuntamente con las serpentinitas y sin que mesoscópicamente haya alguna diferencia, aparecen diques doleríticos parcialmente rodingitizados por metasomatismo y que han sido transformados en metarodingitas o eclogitas, durante el metamorfismo. Los componentes minerales de estas rocas presentan valores de densidad por encima de 3000 kg/m³. También se observa una diferencia significativa en la muestra *Verde Granada 1*, que puede ser achacable a un mayor contenido puntual en magnetita en las muestras estudiadas.

Los porcentajes de macro- y microporosidad, se han establecido en 2.5 μm. Este límite está muy extendido en los estudios de degradación de materiales pétreos, ya que está basado en los estudios de porosidad realizados mediante la técnica aquí empleada (Ashurst y Dimes 1977; Ordaz y Esbert 1985; Benavente 2002; Rodríguez-Navarro 2003). Respecto a esta característica, las muestras *Verde Granada*, *Verde Almería* y *La Carrasca* presentan aproximadamente la misma cantidad de microporos que de macroporos. En cuanto al contenido en macroporos, son las muestras más carbonatadas, las de la variedad *Verde Macael*, las que tienen mayor proporción de poros de tamaño superior a 2.5 μm. (aproximadamente el 65%). En el lado contrario están las de *La Milagrosa*, en las que predominan los poros de pequeño tamaño. Esto

puede observarse también en la gráfica de distribución de tamaños de poro (figura 87a y b). Se ve como todas las curvas presentan una distribución bimodal, es decir, presentan gran cantidad de poros en el rango de los microporos y macroporos y no en el rango intermedio. Según Bralía *et al.* (1995) esta distribución bimodal de tamaño de poros en serpentinitas es característica de muestras con cierto grado de alteración debido a fracturación y a la presencia de crisotilo, ya que se considera que la macroporosidad es principalmente secundaria y es debida a la presencia de fracturas. En el caso de las muestras carbonatadas (*Verde Macael*), el que presenten mayor cantidad de macroporos se debe a que, si bien anteriormente se indicó que los procesos de carbonatación producían el sellado de los poros, a medida que ésta progresa, la fuerza ejercida por los carbonatos al cristalizar de forma más o menos rápida va a producir una fracturación en el material pétreo, por lo que puede incrementar su porosidad, especialmente en el campo de los macroporos (Matter y Kelemen 2009). Este hecho justificaría que, en el caso de la muestra *Verde Macael 1*, la porosidad sea superior al resto, incluso bastante superior a la obtenida por métodos hídricos, ya que como se ha puesto de manifiesto, la carbonatación progresa de forma muy irregular de unas zonas a otras incluso dentro del mismo frente.

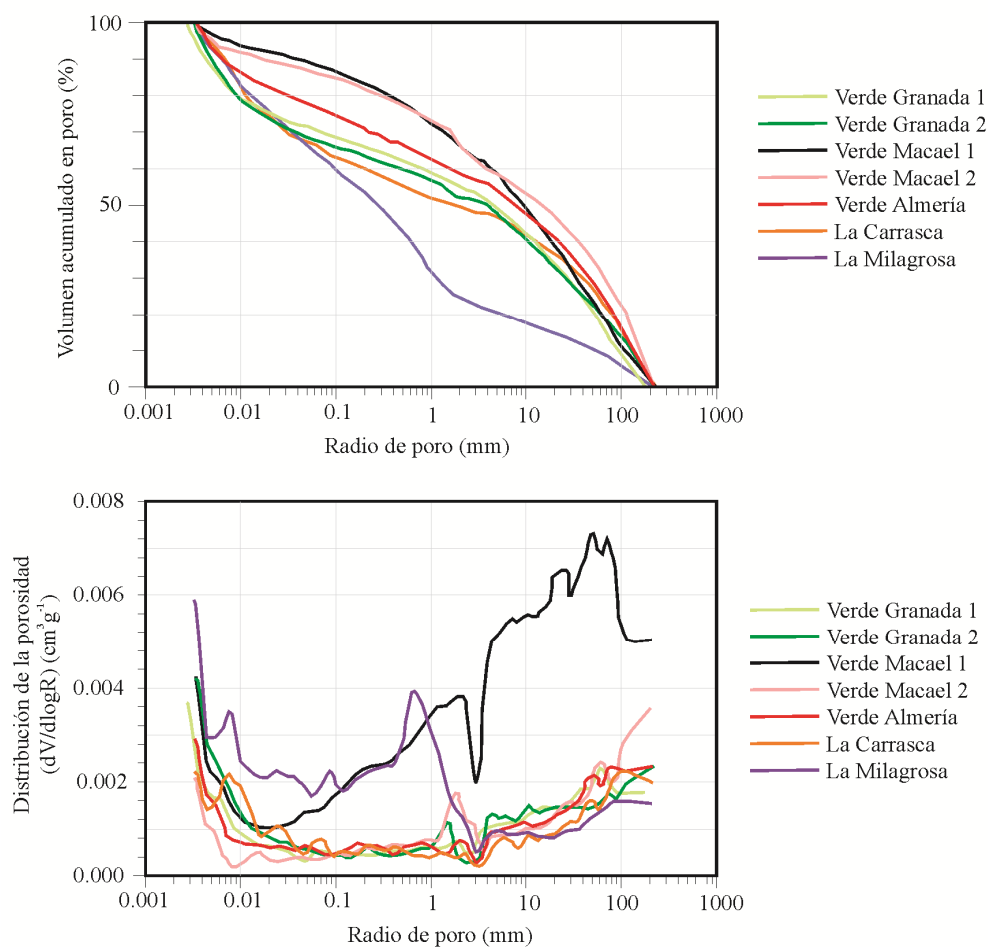


Figura 87. Distribución de la porosidad de las muestras estudiadas medida mediante intrusión de mercurio: a) volumen acumulado en poros; b) distribución por tamaño de poro.

En lo que respecta al radio medio de poro, todas las muestras presentan un tamaño similar, en torno a $0.020\ \mu\text{m}$, con la excepción de las muestras de la variedad *Verde Macael*, en las que el tamaño de poro es mucho mayor (entre 0.048 y $0.062\ \mu\text{m}$), lo que es coherente con lo comentado anteriormente, ya que estas muestras, especialmente *Verde Macael 1* tienen una mayor porosidad y un mayor porcentaje de macroporos. Sin embargo, de las dos, la muestra *Verde Macael 2* es la que tienen un tamaño de poro menor, debido a que la carbonatación no ha progresado de forma tan intensa como en la muestra anterior.

Otro de los parámetros importantes para establecer la durabilidad de una roca es el área total de poro, ya que es un indicativo de la superficie expuesta a los agentes causantes de la degradación del material pétreo. Este parámetro es básico en gran cantidad de procesos que ocurren en el interior de la roca como el transporte de fluidos, procesos de disolución o intercambio catiónico y que pueden contribuir a su degradación (Dullien 1992; Langmuir 1997; Lasaga 1998; Benavente 2006). Las rocas con valores elevados de superficie específica de poro tienden a retener más la humedad en su estructura interna, ya que el agua forma una fina película en sigue la superficie en detalle (Siegesmund y Dürrast 2011), por lo que serán más susceptibles de alteración por este motivo. En las muestras analizadas, *La Milagrosa* es la que presenta una mayor superficie específica, seguida de *Verde Granada 2*, *Verde Macael 1* y *Verde Granada 1*, mientras que la que menos superficie específica de poro presenta es la muestra *Verde Macael 2*. A priori, estas muestras con mayor valor de superficie serían las más susceptibles de verse deterioradas por los procesos antes comentados.

5.3.3.3 VELOCIDAD DE ONDAS SÓNICAS

La velocidad de propagación de las ondas elásticas a través de los materiales rocosos, en especial las ondas longitudinales V_p , es una propiedad que se emplea para determinar su calidad o grado de alteración, dado que está directamente relacionada con las características petrográficas y más específicamente con los espacios vacíos (Tatham 1982; Benavente 2006). El tiempo de propagación de la onda depende de gran cantidad de factores como su mineralogía, su fábrica, la densidad, la porosidad y el grado de interconexión de los poros, de su contenido en agua, de la temperatura, etc. (Álvarez de Buergo y González 1994; Siegesmund 1996). Sin embargo, a efectos prácticos, se considera que la velocidad ultrasónica de una roca depende principalmente de su contenido en agua (grado de saturación), de su densidad (composición y espacios vacíos) y de su estado de conservación (presencia de discontinuidades) (Siegesmund y Dürrast 2011).

En la tabla 39 se muestran los valores medios de la velocidad ultrasónica, en km/s y de los coeficientes de anisotropía elástica total (ΔM) y relativa (Δm) definidos por Guyader and Denis (1984), tanto en estado seco como saturado. Los valores medios obtenidos de velocidad de

ondas longitudinales V_p son coherentes con los valores medios obtenidos para serpentinitas y que oscilan entre 4.25–6.23 km/s (Schön 2004). No obstante, debido a la gran variedad de parámetros y factores que intervienen en el valor de V_p , este parámetro no es de especial utilidad para comparar diferentes rocas entre sí (Benavente 2006). En estado saturado, la velocidad es mayor debido a que la compresibilidad del agua es mayor que la del aire.

Cantera	Muestra		V_p X (km/s)	V_p Y (km/s)	V_p Z (km/s)	V_p media (km/s)	ΔM (%)	Δm (%)
Barranco de S. Juan	<i>Verde</i> <i>Granada 1</i>	Secas	5.59 ± 0.44	5.69 ± 0.54	5.65 ± 0.46	5.65 ± 0.48	1.54	0.70
		Saturadas	6.12 ± 0.18	6.17 ± 0.27	6.15 ± 0.22	6.14 ± 0.22	0.69	0.59
	<i>Verde</i> <i>Granada 2</i>	Secas	5.84 ± 0.15	5.07 ± 0.35	5.81 ± 0.16	5.53 ± 0.44	12.95	0.56
		Saturadas	6.04 ± 0.10	5.55 ± 0.14	6.00 ± 0.13	5.84 ± 0.26	7.79	1.09
Virgen del Rosario	<i>Verde</i> <i>Macacl 1</i>	Secas	6.30 ± 0.36	5.80 ± 0.59	6.30 ± 0.34	6.13 ± 0.43	7.92	0.04
		Saturadas	6.39 ± 0.43	5.89 ± 0.66	6.37 ± 0.4	6.22 ± 0.49	7.66	0.44
	<i>Verde</i> <i>Macacl 2</i>	Secas	6.13 ± 0.22	6.03 ± 0.21	5.91 ± 0.15	6.02 ± 0.19	2.75	1.74
		Saturadas	6.27 ± 0.18	6.17 ± 0.15	6.05 ± 0.12	6.17 ± 0.15	2.74	3.15
C.E. Verde Almería	<i>Verde</i> <i>Almería</i>	Secas	5.51 ± 0.49	5.11 ± 0.39	5.51 ± 0.47	5.38 ± 0.45	7.21	0.04
		Saturadas	5.72 ± 0.32	5.54 ± 0.22	5.71 ± 0.29	5.66 ± 0.28	3.17	0.17
La Carrasca	<i>La</i> <i>Carrasca</i>	Secas	4.75 ± 1.12	5.26 ± 0.60	5.07 ± 0.96	5.03 ± 0.89	7.92	3.60
		Saturadas	5.99 ± 0.64	6.14 ± 0.45	6.06 ± 0.57	6.06 ± 0.55	1.85	1.34
La Milagrosa	<i>La</i> <i>Milagrosa</i>	Secas	5.72 ± 0.64	5.73 ± 0.51	5.83 ± 0.37	5.76 ± 0.51	0.98	1.78
		Saturadas	6.28 ± 0.37	6.14 ± 0.41	6.14 ± 0.34	6.19 ± 0.37	1.17	2.21

Tabla 39. Valores medios y desviación estándar de la velocidad ultrasónica y de los coeficientes de anisotropía de las muestras estudiadas.

Se puede observar que la que presenta un mayor valor de V_p medio, tanto en estado seco como saturado, es la muestra *Verde Macacl 1*, que está compuesta en gran parte por dolomita ($V_p = 7.37$ km/s) y calcita ($V_p = 6.54$ m/s) (Schön 2011). En el lado opuesto se sitúa, en estado seco, las muestras *La Carrasca*, que es la que presentaba una mayor variedad mineralógica, aspecto que queda reflejado en la elevada desviación estándar que tiene esta muestra. En estado saturado, la variedad *Verde Almería* es la que menor valor medio de V_p presenta. El resto de muestras analizadas presentan valores muy similares entre sí.

Son muchos los factores que pueden influir en la velocidad de transmisión de las ondas ultrasónicas. Uno de los que más influyen y sobre el que hay un consenso generalizado (Martínez-Martínez 2008) es la existencia de huecos y discontinuidades, especialmente la porosidad. Está ampliamente aceptado que la velocidad de transmisión V_p aumenta conforme

disminuye la porosidad, ya que la onda sufre una atenuación al pasar del estado sólido al aire o a líquido. En el presente caso y para las muestras estudiadas esto se cumple, ya que los mayores valores de velocidad ultrasónica se corresponden con las muestras que presentan una menor porosidad, como puede observarse en la figura 88.

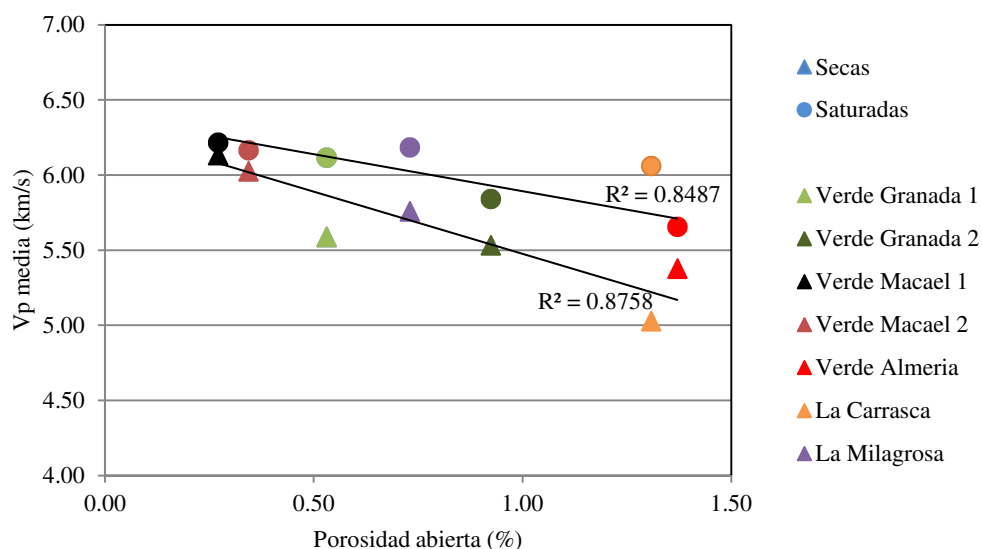


Figura 88. Relación entre Vp media (Km/S) y porosidad accesible al agua (%), tanto en muestras secas como saturadas.

En lo referente al coeficiente de anisotropía hay que destacar que en todos los casos es muy bajo. Con excepción de la muestra *Verde Granada 2*, todos los valores están por debajo del 8% en el caso de la anisotropía total y por debajo del 4% en el caso de la anisotropía relativa, tanto en muestras secas como saturadas, lo que es indicativo de que son muestras bastante homogéneas en las tres direcciones del espacio (Guyader y Denis 1984). La muestra *Verde Granada 2* es la que presenta mayor valor del coeficiente de anisotropía (ΔM), tanto en estado seco como saturado. Esto puede ser debido a que, como se indicó en el apartado de mineralogía, en esta muestra se observó cierta orientación preferente, especialmente visible en los cristales de magnetita. Este plano es perpendicular al eje “y” de las probetas sobre las que ha medido este parámetro, por lo que, según este eje, la velocidad V_p es menor. Este hecho debe ser tenido en cuenta cuando se use esta roca con fines ornamentales ya que estos planos pueden, puntualmente, suponer superficies de debilidad. También la muestra *Verde Macael 1*, más carbonatada, tiene un elevado valor del coeficiente de anisotropía (ΔM), tanto en estado seco como saturado, seguida de la muestra *La Carrasca* que presenta el mismo valor en estado seco, pero disminuye notablemente en estado saturado. En este caso, esta mayor anisotropía de la muestra con mayor contenido en carbonatos puede explicarse debido a que la calcita, que es uno de los componentes mayoritarios en esta variedad de serpentinita, presenta una fuerte anisotropía a lo largo del eje cristalográfico “c” (Luque *et al.* 2011), lo que se traduce en una

disminución de la velocidad de las ondas perpendicular a dicho eje cuando la foliación principal se encuentra orientada según esta dirección cristalográfica (Schön 2011). Por lo tanto, a pesar de no observar a simple vista ningún tipo de orientación preferente, en este caso, y mediante esta técnica, se puede determinar una dirección de debilidad, que influirá en su comportamiento mecánico.

5.3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

La resistencia de los materiales es uno de los parámetros básicos usados para clasificar la calidad de la piedra natural. Es uno de los métodos más importantes y fiables para la clasificación de rocas y para establecer su correcto uso en construcción. La resistencia mecánica está controlada principalmente por las heterogeneidades intrínsecas de cada roca y por su fábrica, principalmente, en lugar de por las propiedades individuales de los minerales que la forman. También influyen otros factores como su composición, el tamaño de la muestra o el grado de alteración (Siegesmund y Dürrast 2011).

En la tabla 40 se muestran los valores medios de los principales parámetros determinados mediante ensayos mecánicos: resistencia a la compresión y a la flexión, tanto en estado seco como saturado y microdureza Knoop:

Cantera	Muestra	Resistencia a la compresión		Resistencia a la flexión		Microdureza Knoop (MPa)
		Secas	Saturadas	Secas	Saturadas	
		R.Compresión (MPa)	R.Compresión (MPa)	R.Flexión (MPa)	R.Flexión (MPa)	
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	331 ± 41	249 ± 43	34 ± 7	27 ± 11	2398 ± 1123
	<i>Verde Granada 2</i>	361 ± 60	230 ± 46	19 ± 9	10 ± 3	3198 ± 1115
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	139 ± 42	122 ± 44	23 ± 10	14 ± 8	1928 ± 721
	<i>Verde Macael 2</i>	315 ± 43	239 ± 26	14 ± 15	5 ± 1	3235 ± 1432
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	246 ± 37	153 ± 22	27 ± 12	24 ± 12	1150 ± 319
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	279 ± 84	199 ± 55	22 ± 3	9 ± 3	790 ± 106
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	252 ± 34	159 ± 44			1631 ± 583

Tabla 40. Valores medios y desviación estándar de las principales propiedades mecánicas determinadas.

Con respecto a la **resistencia a la compresión**, las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride presentan valores muy altos en comparación con otras serpentinitas procedentes de otros lugares, como la variedad *Verde Pirineos* (35 MPa) (Pereira *et al.* 2007) o de otros países como de Egipto, con un valor comprendido entre 89 MPa y 189 MPa (Ismael y Hassan 2008), de Turquía, con un valor medio de 13.5 MPa (Ozsoy *et al.* 2010), de Grecia, con valores comprendidos entre 19 y 125 MPa (Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2013) o con respecto a otras

serpentinitas como las variedades *Vermont Verde Antique* de USA (180 MPa) o *Verde Alpi* de Italia (195 MPa) (Pereira *et al.* 2007). Entre todas, destaca la variedad *Verde Granada*, en la que en ambas muestras se han obtenido valores superiores a los 330 MPa en estado seco y superiores a 230 MPa en estado saturado. La resistencia a compresión varía en función de múltiples parámetros, como son la mineralogía, la densidad, la porosidad, la presencia de discontinuidades, el grado de alteración, etc. Entre estos factores, el tamaño de la probeta y la forma (cilíndrica, cúbica o prismática), la velocidad de aplicación de la carga o la dirección de aplicación de la carga en el caso de muestras fuertemente anisótropas, son otros de los factores más importantes (Benavente 2006; Romana y Vásárhelyi 2007), lo que hace que, si los ensayos están hechos con diferentes métodos como la normativa ASTM o la RILEM, no sea muy correcta la comparación entre distintas rocas, ya que los resultados pueden ser muy diferentes (Blasi *et al.* 2000; Siegesmund y Dürrast 2011). Sin embargo, sí que son comparables estos valores con los valores de otros mármoles extraídos en la misma zona, cuyos ensayos se han realizado con la misma metodología, siguiendo la norma UNE-EN-1926 (2007). En el caso de los mármoles de Macael, los valores promedio de resistencia a la compresión oscilan entre los 137 MPa para mármoles dolomíticos y los 85 MPa para mármoles calcíticos (Navarro *et al.* 2015a). Un aspecto que destaca de las muestras más carbonatadas (*Verde Macael*) es que presentan valores muy dispares entre sí. Por un lado, la más carbonatada (*Verde Macael 1*) presenta valores de resistencia a la compresión muy bajos en comparación con las otras serpentinitas, estando más próximos al valor del mármol dolomítico de Macael. Por otro lado la muestra con un menor grado de carbonatación (*Verde Macael 2*) tiene un valor muy elevado de resistencia a la compresión. Estas diferencias podrían explicarse por el hecho de que, en las primeras etapas del proceso de carbonatación, se van a taponar los poros más pequeños (Matter y Kelemen 2009), por lo que estos carbonatados pueden actuar de cemento, incrementando la resistencia del material. A medida que progresa la carbonatación, se van produciendo presiones debido a la cristalización de nuevas fases o el reemplazo de fases preexistentes que van a ir provocando fracturas (Matter y Kelemen 2009) que van a reducir a su vez la resistencia del material.

Otro factor importante que influye de forma determinante en el comportamiento del material es el grado de saturación. Con el grado de saturación del material disminuye la resistencia a la compresión del material, incluso con valores de contenido en agua del 1% (Hawkins y McConnell 1992; Vásárhelyi y Ván 2006). Aunque estos autores tratan de establecer ecuaciones que regulen este comportamiento, concluyen que no se puede establecer una ecuación genérica, sino que la variación que se produce entre las condiciones en estado seco y saturado es característica de cada material.

En el presente caso se observa una reducción de la resistencia a la compresión simple cuando las muestras están totalmente saturadas, que en algunos casos, como de las muestras *Verde Granada 2* y *Verde Almería*, superan el 35%. Por el contrario, esta reducción es menos marcada en el caso de las muestras carbonatadas, siendo del 12% en *Verde Macael 1* y del 24% en *Verde Macael 2*, que son los valores inferiores. Como término medio se produce una reducción del 29%. La ecuación que determinaría la variación de la resistencia a la compresión en estado seco y saturado sería:

$$RC_{sat} = 0.6983 RC_{sec}$$

En la figura 89 se representan los valores medios de resistencia a la compresión en estado seco frente a los valores en estado saturado:

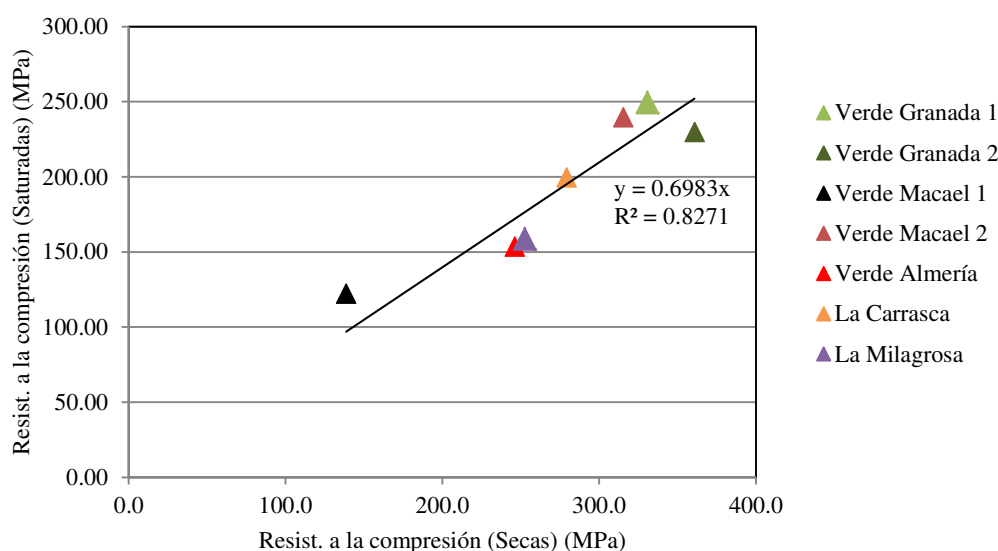


Figura 89. Relación entre los valores de resistencia a la compresión en estado seco y saturado.

En cuanto a la **resistencia a la flexión** de las muestras ensayadas se observa una gran heterogeneidad en los resultados, con desviaciones estándar algo elevadas en algunos casos. Al igual que ocurre con los ensayos de compresión, hay muchos factores que influyen en la resistencia a la flexión. En el caso del ensayo a tres puntos o de carga concentrada, la ruptura se produce de forma puntual. La propia naturaleza heterogénea intrínseca de las rocas, la fábrica, la porosidad, la presencia de fracturas o irregularidades de las probetas hace que su superficie sea muy heterogénea con lo que la ruptura se va a producir de forma un tanto aleatoria. Así, en función de la distancia respecto del punto de apoyo, más carga habrá que aplicar para producir la ruptura. Esta localización aleatoria hace que se produzca una gran dispersión en los valores de este ensayo (Benavente 2006).

En conjunto, los valores en estado seco, con excepción de la muestra *Verde Granada 1*, son algo inferiores a los que presentan otras serpentinitas como las variedades *Verde de Tesalia* (33.5 MPa) (Melfos 2008), *Vermont Verde Antique* de USA (33 MPa) o *Verde Alpi* de Italia (23 MPa) (Pereira *et al.* 2007), similares a los publicados anteriormente para la variedad *Verde Macael* (17 MPa) (Pereira *et al.* 2007) y superiores a la variedad *Verde Pirineos* (6 MPa) (Pereira *et al.* 2007). No obstante, hay que tener en cuenta que cada norma considera unas características determinadas para las probetas, como forma, dimensiones, secado etc. Es por ello que, como se indicó anteriormente, la comparativa entre valores de muestras que se han evaluado con distintos métodos de ensayo no sea muy recomendable (Blasi *et al.* 2000; Siegesmund y Dürrast 2011). Sin embargo si comparamos los resultados obtenidos en estado seco, con los datos de otros mármoles extraídos en la zona de Macael que han sido ensayados con la misma metodología, es decir, la Norma UNE-EN-12372 (2007), se observa que los valores son similares. Mientras que los valores promedio de resistencia a la flexión oscilan entre los 14 MPa para mármoles calcíticos y los 11 MPa para mármoles dolomíticos (Navarro *et al.* 2015a), casi todas las muestras de serpentinitas estudiadas presentan valores bastante superiores, que llegan a 34 MPa de valor medio en el caso de la muestra *Verde Granada 1* o 27 MPa en el caso de la variedad *Verde Almería*. Con las muestras carbonatadas, en el caso de este ensayo, ocurre al contrario de lo que ocurriría en el caso de la resistencia a la compresión. La muestra más carbonatada, *Verde Macael 1*, tiene un valor más alto que la menos carbonatada, *Verde Macael 2*, que es a su vez la tiene el valor más bajo de todas las ensayadas (14 MPa). No obstante, en este caso, los valores se deben tomar con cautela: la muestra *Verde Macael 2* presenta una desviación estándar muy elevada, ya que el rango de valores de resistencia obtenidos en esta muestra osciló entre 5 y 44 MPa. Además, tan sólo se pudieron ensayar seis probetas en lugar de diez como marca la norma.

Con respecto a los ensayos realizados en condiciones saturadas, de forma análoga a lo comentado referente a los ensayos de compresión, se observa una reducción de la resistencia a la flexión, que en el caso de las muestras *Verde Macael 2* o *La Carrasca* son muy significativas, siendo del 67% y del 58% respectivamente. Por el contrario, esta reducción es menos marcada en el caso de la variedad *Verde Almería*, que es del orden del 12%. Como término medio se produce una reducción del 40%, que es similar a lo observado en el caso de la resistencia a la compresión, aunque el rango de variación es mucho mayor en el caso de la resistencia a la flexión. La relación existente entre los valores en estado seco y saturado no es tan clara como en el caso de la resistencia a la compresión. Esto es debido a que en los ensayos de resistencia a la flexión existen muchos factores que van a producir la ruptura. Cuanto más alejada del punto de carga se produzca la fisura, mayor será la carga a aplicar para provocar esta ruptura. Esta fisura además se produce de forma un tanto aleatoria, ya que es función de la propia heterogeneidad de

la muestra, como la presencia de discontinuidades, de la fábrica, de la porosidad, etc., por lo tanto, la dispersión de valores es siempre más elevada (Benavente 2006).

La ecuación que determinaría la variación de la resistencia a la flexión en estado seco y saturado sería:

$$RF_{\text{sat}} = 0.6796 RF_{\text{sec}}$$

En la figura 90 se representan los valores medios de resistencia a la flexión en estado seco frente a los valores en estado saturado:

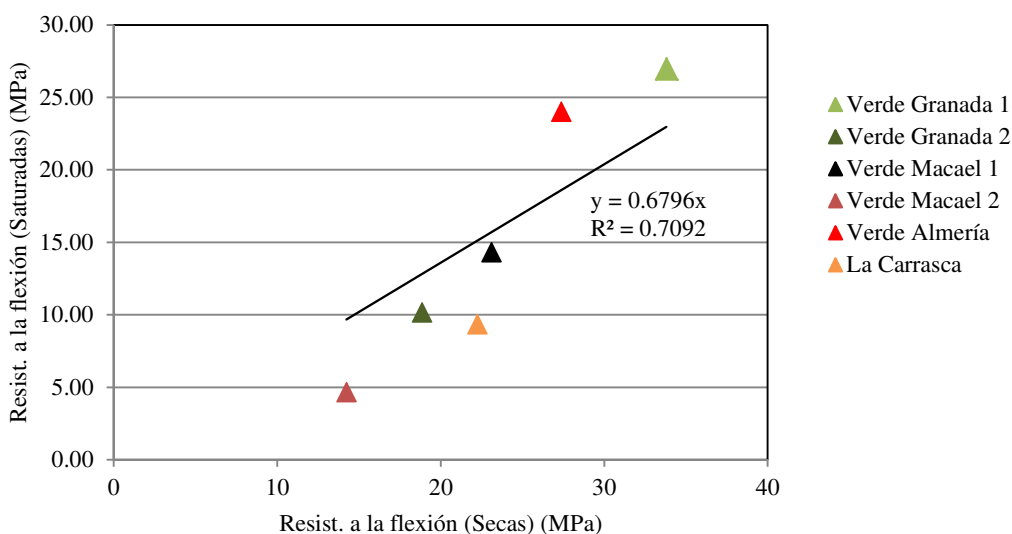


Figura 90. Relación entre los valores de resistencia a la flexión en estado seco y saturado.

La **microdureza Knoop** es uno de los ensayos más empleados en piedra natural para determinar la resistencia de un material a ser indentado por otro. En la siguiente tabla se muestran las equivalencias entre la dureza según la escala de Mohs y la dureza Knoop (Winkler 1994):

Mineral	Mohs	Knoop		Mineral	Mohs	Knoop	
		kg/mm ²	MPa			kg/mm ²	MPa
Talco	1	1	10	Ortosa	6	560	5492
Yeso	2	32	314	Cuarzo	7	820	8041
Calcita	3	135	1324	Topacio	8	1340	13141
Fluorita	4	163	1598	Corindón	9	1800	17652
Apatito	5	430	4217	Diamante	10	7000	68647

Tabla 41. Equivalencia entre escala de Mohs y valores de microdureza Knoop (mod. Winkler 1994).

En el presente caso, los valores de las muestras estudiadas presentan resultados bastante dispares, ya que es un parámetro que tiene una fuerte dependencia de la mineralogía de la roca. Por un lado, las muestras *Verde Granada 2* y *Verde Macael 2*, presenta valores de 3198 MPa y 3235 MPa respectivamente, que son valores muy elevados ya que estas muestras están compuestas principalmente por antigorita, con dureza en la escala Mohs de entre 3.5 y 4 (Jolyon y Chau 2011), carbonatos (dolomita y calcita), con dureza en la escala Mohs de entre 3 y 4 (Jolyon y Chau 2011). Esto equivaldría a una dureza Knoop máxima de 1598 MPa. La dispersión de valores medidos en estos casos es muy elevada. Estos valores elevados de microdureza Knoop puede ser debido a la presencia de otros minerales de mayor dureza como magnetita (5.5-6 en la escala Mohs), pirita (6-6.5 en la escala Mohs) o anfíboles (5-6 en la escala Mohs), entre otros. La presencia de estos minerales en estas muestras en relativa abundancia ya se puso de manifiesto en el apartado de mineralogía. En un segundo grupo, con valores más acordes a su mineralogía predominante, están las muestras *Verde Granada 1*, *Verde Macael 1* y *La Milagrosa*, con valores de 2398 MPa, 1928 MPa y 1631 MPa, respectivamente. Estos valores son algo más elevados de los esperados para muestras de esta composición, lo que es achacable, como en el caso anterior, a la presencia, en menor proporción, de otros minerales de mayor dureza. En un tercer grupo están las muestras de las variedades *Verde Almería* (1150 MPa) y *La Carrasca* (790 MPa), con valores más bajos de lo que cabía esperar. En este caso, la presencia de minerales más “blandos” como la clorita (2-2.5 en la escala Mohs), hace que la dureza en conjunto de estas muestras sea más reducida. Con respecto a otras serpentinitas, hay que indicar que hay muy pocos datos publicados de este parámetro. La variedad *Verde Alpi* extraída en Italia presenta un valor de dureza Knoop de 2315 MPa (Stone Contact 2015) el cual es algo inferior al primer grupo de muestras descrito, pero algo superior al segundo. Con respecto al mármol de Macael, los valores de dureza Knoop están entre 1350 y 1400 MPa, tanto en el caso de mármoles calcíticos como de mármoles dolomíticos (Navarro *et al.* 2015a). No obstante, la fuerte dependencia de este parámetro con la mineralogía, hace que no sea correcta la comparación entre muestras de diferente litología (Lopez-Jimeno 1995).

5.4 CONCLUSIONES

Las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride están constituidas principalmente por antigorita, seguido en pequeñas proporciones, de otras fases como la magnetita o carbonatos como magnesita, calcita y/o dolomita, entre otras. No obstante, se observan algunas variaciones significativas. Las muestras de la variedad *Verde Macael* presentan un proceso de carbonatación bastante avanzado, con un contenido en carbonatos (calcita y dolomita) entre el 60% y el 17%. Estos carbonatos se encuentran generalmente reemplazando a la antigorita. En la variedad *La Carrasca*, aunque se observó la presencia de antigorita como mineral principal, en una de las muestra se observaron variaciones en la mineralogía. Esto se debe a intercalaciones, entre las serpentinitas, de diques doleríticos aboudinados parcialmente rodigitizados por metasomatismo y que han sido transformados en metarodigitas o eclogitas, durante el metamorfismo, aunque mesoscópicamente no se diferencian de las serpentinitas en las que se encajan.

Geoquímicamente son rocas muy magnesianas, como corresponde a su origen, con contenidos en agua próximos al 13%, característico de las serpentinitas. Sólo las muestras que presentan un alto grado de carbonatación muestran una geoquímica dispar, con anomalías importantes de Ca, que sustituye al Mg en las transformaciones minerales. Es el caso de la muestra *Verde Macael 1*. Otras variaciones geoquímicas entre las muestras se asocian al Fe y la desaparición de la magnetita durante el proceso de carbonatación. En casos puntuales, como en la variedad *La Carrasca*, se observa una serpentinitización solo parcial, que se refleja en un menor contenido en material volátil. Dado que además las muestras de esta cantera dan valores más bajos de Mg, puede interpretarse como que la serpentinitización afectó a una roca original menos proclive a este tipo de transformación. Estas mismas muestras, *Verde Macael 1* y *La Carrasca*, presentan además unos valores de concentración más bajos de trazas como Cr, Ni, Co y Zn. Sin embargo, *Verde Macael 1* tiene una mayor concentración de S, reflejado en la mayor presencia de sulfuros, lo que de nuevo confirma la heterogeneidad de estas rocas incluso a pequeña escala.

En cuanto a las **propiedades físicas**:

- En lo referente a las **propiedades hídricas** de las canteras del Complejo Nevado-Filábride:
 - los valores de *densidad aparente* están comprendidos entre 2650 kg/m³ y 2949 kg/m³, que son valores similares a los publicados en serpentinitas (de Vecchi *et al.* 1991; Bralía *et al.*, 1995; Ismael y Hassan 2008; Pereira *et al.* 2007; Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009; Ozsoy *et al.* 2010). Las diferencias entre unas muestras y otras se explican por su diferente mineralogía, ya que la existencia de otros componentes como la magnetita o los carbonatos hace que se

produzcan variaciones en función de la cantidad en la que estos compuestos están presentes.

- *La porosidad accesible al agua* oscila entre 0.27 y el 1.37%, valores que son algo inferiores a otros publicados para serpentinitas empleadas como roca ornamental (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995; Diamantis *et al.* 2009).
- En lo referente a la *absorción a presión atmosférica*, aunque se observa cierta variación entre unas canteras y otras, con valores medios comprendidos entre 0.10 y 0.53%, son similares a los publicados por otros autores (de Vecchi *et al.* 1991; Bralia *et al.*, 1995; Ismael y Hassan, 2008; Pereira *et al.* 2007; Melfos 2008; Diamantis *et al.* 2009; Ozsoy *et al.* 2010).
- El coeficiente de absorción capilar (CAC) varía entre $2.19 - 0.26 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$, aunque todos los valores, excepto la variedad *Verde Almería*, que es la que tiene el valor máximo, están por debajo del $1.20 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$.
- En cuanto a la cinética de la absorción por capilaridad, la muestra de la variedad *Verde Almería* es la que mayor velocidad presenta en los primeros instantes del ensayo debido a que la absorción se produce principalmente por poros capilares de menor tamaño (inferior a $1 \mu\text{m}$). En el caso de la muestra *Verde Macael 1*, la absorción por capilaridad inicial es más reducida, lo que es característico de poros de mayor tamaño, en los que no actúan con tanta importancia las fuerzas capilares. En el resto de muestras, se produce una situación intermedia entre ambos casos, con velocidades de absorción similares.
- En lo referente a las **características del sistema poroso** de las canteras del Complejo Nevado-Filábride:
 - Las muestras *Verde Granada*, *Verde Almería* y *La Carrasca* presentan aproximadamente la misma cantidad de microporos ($<2.5 \mu\text{m}$) que de macroporos ($>2.5 \mu\text{m}$). En cuanto al contenido en macroporos, las muestras de la variedad *Verde Macael* son las que tienen mayor proporción. En el lado contrario están las de variedad *La Milagrosa*, en las que predominan los poros de pequeño tamaño
 - Las curvas de distribución de tamaño de poro curvas tienen una distribución bimodal, es decir, presentan gran cantidad de poros en el rango de los microporos y macroporos y no en el rango intermedio.
 - El tamaño medio de poro está en torno a $0.020 \mu\text{m}$, con la excepción de las muestras de la variedad *Verde Macael*, en las que el tamaño de poro oscila entre 0.048 y $0.062 \mu\text{m}$, lo que es debido a la mayor porosidad y al mayor porcentaje de macroporos.

- La superficie específica de poro mayor se ha observado en las muestras de la variedad *La Milagrosa*, seguida de las muestras *Verde Granada 2*, *Verde Macael 1* y *Verde Granada 1*. A priori, estas serían las muestras más susceptibles de verse deterioradas por procesos de alteración debido a la humedad.
- En lo referente a la velocidad de **propagación de ondas sísmicas (V_p)**,
 - El mayor valor de V_p medio, tanto en estado seco como saturado, es la muestra *Verde Macael 1*, compuesta en gran parte por dolomita ($V_p = 7.37$ km/s) y calcita ($V_p = 6.54$ m/s). En el lado opuesto se sitúa, en estado seco, las muestras de *La Carrasca*, que es la que presentaba una mayor diversidad mineralógica, aspecto que queda reflejado en la elevada desviación estándar que tiene. En estado saturado, la variedad *Verde Almería* es la que menor valor medio de V_p presenta. El resto de muestras analizadas presentan valores muy similares entre sí.
 - La velocidad de transmisión V_p aumenta conforme disminuye la porosidad.
 - El coeficiente de anisotropía, en conjunto, es muy bajo, inferior al 8% en el caso de la anisotropía total y por debajo del 4% en el caso de la anisotropía relativa, tanto en muestras secas como saturadas, lo que es indicativo de que son muestras bastante homogéneas en las tres direcciones del espacio. La excepción es la muestra *Verde Granada 2*, con un coeficiente de anisotropía en estado seco de casi el 13%. Esto puede ser debido a la existencia de planos donde se concentran los cristales de magnetita. Este plano es perpendicular al eje “y” de las probetas sobre las que ha medido este parámetro, con lo que la velocidad se disminuye en esta dirección

En cuanto a las **propiedades mecánicas**:

- En lo referente a la **resistencia a la compresión**: las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride presenta valores generalmente altos comparados con otras serpentinitas (Pereira *et al.* 2007; Ismael y Hassan 2008; Ozsoy *et al.* 2010; Diamantis *et al.* 2013). En estado seco los valores oscilan entre 139 MPa de la muestra *Verde Macael 1* y los 361 MPa de la muestra *Verde Granada 2*, mientras que en estado saturado los valores varían entre 122 MPa y 240 MPa de las muestras *Verde Macael 1* y *Verde Granada 2*. Las muestras más carbonatadas son las que menos han reducido su valor, aunque destaca la diferencia de resistencia a la compresión entre las dos muestras *Verde Macael 1* y *2*. *Verde Macael 2* tiene valores promedio de 315 MPa en estado seco y de 239 MPa en estado saturado, lo que supone una reducción del 24%. La reducción

es menos marcada en el caso de *Verde Macael 1*, que es del orden del 12%. Como término medio se produce una reducción del 29%.

- En cuanto a la **resistencia a la flexión** de las muestras ensayadas se observa una gran heterogeneidad en los resultados. Los valores en estado seco oscilan entre los 14 MPa de *Verde Macael 1* y los 34 MPa de *Verde Granada 1*. En las muestras saturadas, los valores oscilan entre 5 MPa de *Verde Macael 2* y los 27 MPa de *Verde Granada 1*. Son similares a los publicados por otros autores (Pereira *et al.* 2007). La reducción de la resistencia a la flexión debido a la saturación de agua, en el caso de la muestra *Verde Macael 2* es muy significativa, siendo del 67%. Por el contrario, esta reducción es menos marcada en el caso de la muestra de la variedad *Verde Almería*, que es del orden del 12%. Como término medio se produce una reducción del 40%.
- Los valores de **microdureza knoop** son bastante dispares. Se han establecido tres grupos de muestras en base a su dureza: dureza alta: *Verde Granada 2* y *Verde Macael 2*, con valores de 2798 MPa y 3235 MPa; dureza intermedia: *Verde Granada 1*, *Verde Macael 1* y *La Milagrosa*, con valores de 2398 MPa, 1928 MPa y 1631 MPa, respectivamente; y dureza baja: *Verde Almería* (1150 MPa) y *La Carrasca* (790 MPa), que son valores más reducidos a lo que cabía esperar por su mineralogía.

La **carbonatación** de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride afecta a sus propiedades como roca ornamental. De todas las muestras estudiadas, las que proceden de la cantera “Virgen del Rosario” y cuya denominación comercial es *Verde Macael* son las que se pueden considerar carbonatadas, aunque lo están en distinto grado. La denominada *Verde Macael 1* presenta un contenido en carbonatos, principalmente dolomita y calcita, del 60%, mientras que la denominada *Verde Macael 2* tiene un contenido del 17%. Este proceso de carbonatación se refleja también en la composición química de la muestra, en la que, especialmente en la muestra *Verde Macael 1*, el contenido en calcio es muy elevado como cabía esperar.

En cuanto a las propiedades físicas, tras la realización de los ensayos hídricos, se observa que estos procesos de carbonatación han producido un incremento en la densidad y una disminución de la porosidad accesible al agua, la absorción a presión atmosférica y el coeficiente de absorción capilar, respecto a los valores de las otras serpentinitas estudiadas. En cuanto a la cinética de la absorción de agua por capilaridad se observa que, en los primeros instantes del ensayo se produce de forma mucho más lenta, lo que es característico de poros de mayor tamaño, en los que no actúan con tanta importancia las fuerzas capilares. Esta afirmación se confirma cuando se observa la distribución del sistema poroso obtenida mediante porosimetría de inyección de mercurio. En estas muestras, predominan los macroporos, con un 65% aproximadamente (tamaño de poro entre 600-2.5 μ) frente a los microporos, mientras que en las otras está en torno al 50%. También son estas muestras carbonatadas las que presentan un

mayor tamaño de poro respecto a todas las estudiadas. Esto se debe a que a medida que progresa la carbonatación, la presión de cristalización ejercida va a producir la fracturación de la roca, incrementando por tanto la porosidad y el tamaño de los poros. La carbonatación produce además un incremento en la velocidad de ondas ultrasónicas (V_p) tanto en estado seco como saturado. Esto se debe a que, por un lado, sus componentes, calcita y dolomita, presentan mayor velocidad que otros minerales como la antigorita. Por otro lado, la baja porosidad accesible al agua hace que se incremente la velocidad de transmisión.

Con respecto a las propiedades mecánicas, se observa que la resistencia a la compresión de la muestra más carbonatada (*Verde Macael 1*) presenta valores de resistencia a la compresión muy bajos en comparación con las otras muestras. Sin embargo las muestras con un menor grado de carbonatación (*Verde Macael 2*) tienen un valor muy elevado de resistencia a la compresión. Esto se explica debido a que en el proceso de carbonatación se van a taponar los poros más pequeños, por lo que estos carbonatados pueden actuar de cemento, incrementando la resistencia del material en las primeras etapas de la carbonatación. A medida que progresa la carbonatación, se van produciendo presiones debido a la cristalización de nuevas fases o la reemplazo de fases preexistentes que van a ir provocando fracturas que van a reducir a su vez la resistencia del material. En estado saturado se reduce la resistencia entre un 12% y un 24%, aunque esta reducción es menor que en las serpentinitas no carbonatadas.

En cuanto a la resistencia a la flexión, los valores obtenidos son similares o algo inferiores respecto a las serpentinitas no carbonatadas, sin que se observen diferencias significativas. En este caso, *Verde Macael 1*, tiene un valor más alto que la muestra menos carbonatada, *Verde Macael 2*, que es a su vez la tiene un menor valor de todas las ensayadas (14 MPa). En estado saturado, especialmente en la muestra *Verde Macael 2*, se observa una reducción bastante notable de la resistencia, que llega al 67%.

Respecto a la microdureza Knoop se observa que, en este caso, se produce un incremento en este parámetro debido la carbonatación. No obstante, debido a que los carbonatos y la antigorita presentan valores similares de dureza esta variación es poco significativa. La muestra *Verde Macael 2* es la que presenta un valor mayor, y bastante elevado respecto a su mineralogía. La muestra más carbonatada, *Verde Macael 1*, presenta un valor elevado, aunque algo más cerca del valor esperado. La presencia de otras fases de mayor dureza como magnetita, pirita o anfíboles se estima como la causa de este incremento.

6

CAUSAS Y MECANISMOS DE ALTERACIÓN

6.1 INTRODUCCIÓN

Las rocas ornamentales tienen un amplio uso en construcción, tanto como uso estructural (columnas, suelos, etc.) como decorativo (frisos, relieves, estatuas, etc.). Esto se debe a características como el color o su capacidad para ser pulidas. Sin embargo, son susceptibles a la alteración debido a factores climáticos o como resultado de la actividad normal en ciudades o de la actividad industrial. Su abundante presencia en todo tipo de construcciones ha suscitado un especial interés en la comprensión de los procesos que conllevan a su deterioro con el fin de proponer métodos para remediarlos y prevenirlos.

Los ensayos de alteración son una manera de prever el comportamiento que tendrá un determinado material tras su emplazamiento en obra. Un material en una cantera está en unas condiciones determinadas de temperatura, humedad relativa, insolación, etc. Una vez que es extraído, tratado y colocado en su lugar definitivo, estas condiciones cambian. En estas nuevas condiciones puede estar sometido a otros agentes de alteración. La mayor parte de las alteraciones que sufren los monumentos son debidas a procesos físicos (expansión térmica, hielo/deshielo, fracturación por carga, erosión por viento o agua de lluvia, etc.), a procesos químicos (disolución, oxidación/reducción, carbonatación, precipitación de sales, etc.) o biológicos (musgo, bacterias, líquenes, plantas, excrementos, etc.), y comúnmente, a la acción conjunta de varios de ellos (Steiger y Charola 2011). El mecanismo desencadenante de estos procesos puede ser de tipo ambiental: lluvia, viento, hielo, humedad ambiental, contraste de temperatura, presencia de sales, vegetación; inherente a la propia naturaleza de los materiales: petrografía, textura, fábrica; o bien puede tener un origen antrópico, como malas restauraciones, contaminantes atmosféricos, etc. (Winkler 1996).

La bibliografía acerca de los ensayos de alteración en piedra natural es muy extensa. Desde hace unas décadas se ha ido tomando cada vez más conciencia de que un adecuado estudio de la roca, de los materiales empleados en la construcción (tipo de piedra, morteros, etc.) y de las condiciones ambientales es básico para garantizar el éxito de cualquier proceso de restauración. Con ello se evitan daños irreparables en el patrimonio, tanto estructurales como estéticos (figura 91).

Sin embargo, en el campo de las serpentinitas los estudios de alteración son mucho más escasos, como se indicó en el capítulo 1 de esta memoria, habiendo una carencia importante en el conocimiento de los procesos de alteración que sufren estas rocas.

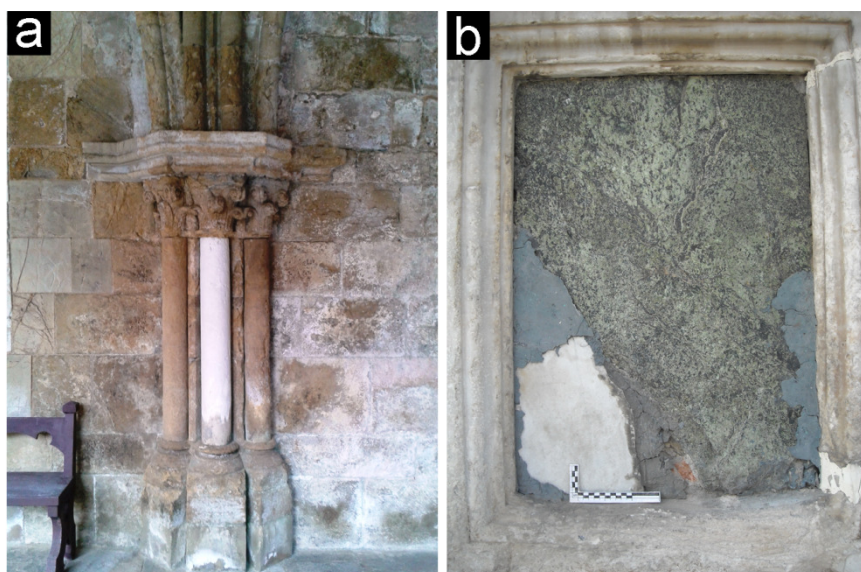


Figura 91. Efectos de restauraciones inapropiadas: a) columna de material distinto al original (dolomía) que provoca un claro contraste cromático además de diferencias de resistencia debido al diferente comportamiento de dos materiales distintos (Sé Velha, Coimbra, Portugal); placa de serpentinita restaurada con cemento Portland y mármol blanco en la Real Chancillería de Granada.

En este capítulo se han realizado una serie de ensayos con el fin de determinar el comportamiento de las serpentinitas ante factores como la formación de sales debido a los componentes intrínsecos del material, la contaminación (atmósfera ácida) o pérdida de color y/o brillo debido a la insolación. Se ha realizado también una caracterización detallada de las principales alteraciones y sus causas de unas placas de serpentinita colocadas en el edificio de la Real Chancillería de Granada y que proceden de la cantera del “Barranco de San Juan”, en Granada.

6.2 FORMACIÓN DE SALES POR SUCCIÓN CAPILAR EN AGUA DESIONIZADA

Las sales son uno de los agentes de alteración más potentes que se conocen. Al crecer en los poros, ejercen fuertes presiones en las paredes de los mismos por aumento de volumen (hidratación) y/o por presión de cristalización, lo que se traduce en el inicio y propagación de fisuras, que ocasionan descamaciones o arenizaciones y que pueden llevar al colapso total del material pétreo (de la Torre 2003). Hay que indicar que la denominada presión de hidratación (Winkler 1994) está muy discutida. Algunos autores (Rodríguez-Navarro y Doehne 1999) consideran que tal presión de hidratación no existe, ya que básicamente, este proceso es un proceso de presión por cristalización, puesto que la hidratación de una fase anhidra supone la pérdida de la estructura inicial y recristalización de una fase nueva, que es la hidratada.

La eflorescencia consiste en el afloramiento de sales a la superficie en los materiales de construcción en general. Así, para determinar la posible formación de sales en el seno de la roca, se ha realizado un ensayo de succión capilar para determinar si éstas pueden formarse en el seno poroso de la serpentinita por reacción del agua con los distintos componentes minerales de la misma (en particular, sulfuros y carbonatos).

Las sales producen la degradación mecánica de la roca por efecto de la presión de cristalización ejercida sobre las paredes del material al crecer en el interior de sus poros. Son materiales fuertemente higroscópicos, que cambian de fase con variaciones de la humedad ambiental. Esto hace que este fenómeno sea un mecanismo importante de deterioro pues aporta a la roca unas cantidades importantes de humedad que el material por sí solo no alcanzaría nunca. En la zona próxima a la fuente de agua, el material se deteriora por alteración y disolución de sus componentes originales con precipitación de sales en toda la superficie, esto produce arenización y pulverización de la roca que se deteriora homogéneamente y de forma paralela a la superficie de contacto con el aire (Gisbert *et al.* 2006).

Las serpentinitas pueden contener sulfuros de Fe (principalmente pirita) Ni, Cu o Cr, como minerales secundarios (Eckstrand 1975; Frost 1985; Lorand 1989; González-Jiménez *et al.* 2006; Klein y Bach 2009). La oxidación de la pirita en presencia de agua, junto con minerales ricos en magnesio y/o calcio, como los del grupo de la serpentina o carbonatos (magnesita, calcita o dolomita), puede inducir la formación de sales de calcio o magnesio, principalmente yeso y/o epsomita u otros sulfatos de hierro como la melanterita o la pickeringita (Nordstrom y Alpers 1999)

El ensayo de formación de sales por succión capilar en agua desionizada se ha realizado a partir de cuatro muestras de la variedad *Verde Granada* procedentes de la cantera del “Barranco de

San Juan”, que es la serpentinita empleada en la mayor parte de los monumentos históricos. Para ello se cortaron en paralelepípedos con una base cuadrada de 2.5 cm de lado y una altura de 8 cm, con el fin de disponer de una superficie lisa para poder observar los posibles fenómenos de alteración por sales.

En esta misma cantera se recogieron muestras de un material presumiblemente de alteración que se encontraba en el frente, en las zonas de más umbría y por donde circulaba agua de forma preferente. Este material era un conjunto heterogéneo de minerales de diferentes tonalidades, de aspecto opaco, terroso, con zonas también de material fibroso, de tacto suave, jabonoso. Se separaron manualmente las diferentes variedades observadas en base al color, realizando análisis mediante DRX a un total de 6 muestras. Estas alteraciones, en base a los resultados de las difracciones están compuestas principalmente por (figura 92):

- **BSJ 10:** Muestra de color verde-amarillento: cuarzo [SiO₂], slavikita [NaMg₂Fe³⁺(SO₄)₇(OH)₆·33(H₂O)], rozenita [Fe²⁺SO₄·4(H₂O)] y melanteria [Fe²⁺SO₄·7(H₂O)]
- **BSJ 11:** Muestra de color blanco, que era la más abundante: pickeringita [MgAl₂(SO₄)₄·22(H₂O)], halotriquita [Fe²⁺Al₂(SO₄)₄·22(H₂O)] y epsomita [MgSO₄·7(H₂O)].
- **BJS 12:** Muestra de color rojo: halotriquita [Fe²⁺Al₂(SO₄)₄·22(H₂O)], alunógeno Al₂(SO₄)₃·17(H₂O)
- **BSJ 13:** muestra de color negro: pickeringita [MgAl₂(SO₄)₄·22(H₂O)], cuarzo [SiO₂], clinocloro [(Mg,Fe²⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈], halotriquita [Fe²⁺Al₂(SO₄)₄·22(H₂O)] y pirita [FeS₂]
- **BSJ 15:** muestra de material de aspecto sedoso: talco [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] y clinocloro [(Mg,Fe²⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈].
- **BSJ 16:** muestra de color marrón, muy abundante también y que parece una mezcla de todo: talco [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂], cuarzo [SiO₂], albita [NaAlSi₃O₈], pickeringita [MgAl₂(SO₄)₄·22(H₂O)], clinocloro [(Mg,Fe²⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈] y epsomita [MgSO₄·7(H₂O)].

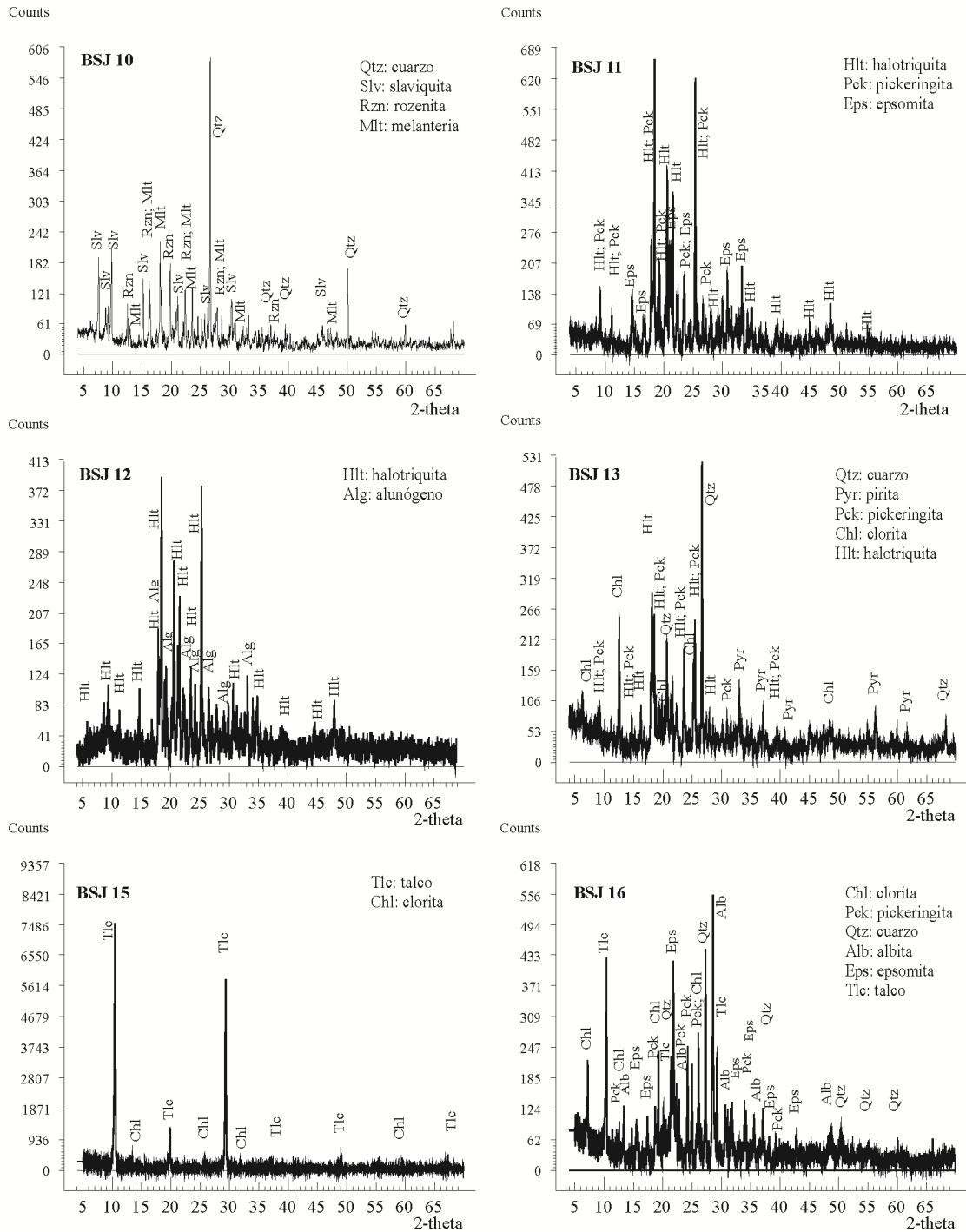


Figura 92. Difractogramas de las alteraciones recogidas en el frente de cantera. Muestras BSJ 10, BSJ 11 y BSJ 12, BSJ 13, BSJ 15 y BSJ 16.

Las fases detectadas en estas alteraciones son en general sulfatos hidratados de hierro y magnesio, que son producto de la meteorización o alteración de otras fases preexistentes, como la piritita u otros sulfuros (Bhatti *et al.* 1993; Nordstrom y Alpers 1999). Según Anthony *et al.* (2011), estas fases que se han detectado en el frente de cantera, se forman como se describe a continuación: la **slaviquita** se forma como subproducto de la meteorización de pizarras ricas en piritita. Además es frecuente encontrarla junto con otros sulfatos como la halotriquita,

melanterita, yeso, epsomita, etc.; la **melanterita** se forma como mineral secundario por la oxidación de sulfuros de hierro, apareciendo comúnmente como eflorescencias, mientras que la **rozenita**, procede de la alteración de la melanterita. La **pickeringita** y la **halotriquita** forman serie de solución sólida y se forman como eflorescencias por la meteorización de sulfuros, en condiciones áridas. La **epsomita**, es un mineral frecuente, que puede formarse como eflorescencias en las paredes de las minas, cuevas y afloramientos de rocas que contienen carbonatos magnésicos (dolomías y/o magnesitas) o en diseminaciones de sulfuros, típicamente pirita, siendo unas de las sales más comunes que se observan en los monumentos. El **alunógeno** se forma por la descomposición de sulfuros con minerales aluminosos en los esquistos y pizarras.

Mediante el análisis químico realizado por ICP-OES (tabla 35 y tabla 36), se confirma lo observado por DRX. Destaca el elevado contenido en sulfatos, que en alguno de los casos llega al 40%, estando en todos los casos por encima del 19%, excepto en la muestra BSJ 15 que estaba compuesta por talco y clorita. También es destacable el elevado contenido en material volátil, superior al 20% debido a que como se indicó anteriormente, la mayor parte de estas muestras están compuestas por sulfatos hidratados de hierro y magnesio.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Mat.Volátil
	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
BSJ 10	20.28	5.84	3.52	0.32	15.34	0.20	0.04	0.60	0.31	0.04	26.25	26.26
BSJ 11	2.71	11.08	5.52	0.11	0.69	0.01	1.05	0.22	0.24	0.02	40.73	37.57
BSJ 12	3.82	10.04	2.44	0.07	9.11	0.06	0.06	0.17	1.96	0.01	32.42	37.65
BSJ 13	13.01	8.03	3.28	0.10	14.61	0.12	0.06	0.14	2.30	0.03	22.50	36.70
BSJ 15	60.14	0.55	31.67	0.03	2.16	*	0.02	0.03	*	0.01	4.48	**
BSJ 16	32.55	11.67	7.19	0.65	4.53	0.13	0.75	2.86	0.32	0.40	19.06	20.09

Tabla 42. Composición de elementos mayores de las muestras de alteración estudiadas. (*) No detectado; (**) Muestra insuficiente.

	Cu	Co	Cr	Ni	Sr	Zn
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BSJ 10	760	673	*	890	24	90
BSJ 11	480	1258	*	1750	*	660
BSJ 12	50	181	*	740	*	60
BSJ 13	170	289	*	970	*	90
BSJ 15	*	52	*	1150	*	*
BSJ 16	170	989	80	1280	39	550

Tabla 43. Composición de elementos traza de las muestras de alteración estudiadas. (*) No detectado.

Arana-Castillo (1973) ya había puesto de manifiesto la presencia de sulfuros como la pirita en las serpentinitas del “Barranco de San Juan”. Según Jambor *et al.* (2000) todas estas fases son características de alteraciones secundarias en ambientes supergénicos con presencia de sulfuros, especialmente de hierro (pirita), formándose por la oxidación y posterior hidrólisis de estos sulfuros en presencia de agua. La composición de estas sales va a reflejar la composición de las aguas evaporadas que forman dicha sal, lo que va a permitir obtener información sobre la interacción entre el agua y la roca de procedencia de dichos sulfuros.

Las eflorescencias salinas son productos principalmente asociados a la humedad, siendo el resultado de la evaporación del agua contenida en la roca. Las eflorescencias generadas tienden a concentrarse en las zonas de máxima evaporación, es decir, en la banda de ascenso capilar y en los centímetros superficiales de la fábrica. Los aniones presentes en la sal informan del tipo de agua que se esté evaporando y de cuál es su origen (Gisbert *et al.* 2006)

Este ensayo de formación de sales en agua desionizada se realizó para determinar si el origen de estas eflorescencias son las serpentinitas. Transcurridos unos 2 meses de la inmersión de las muestras en agua desionizada se observó la presencia de eflorescencias en una de las muestras (figura 93a-d). Se caracterizaron primero mediante difracción de rayos X y posteriormente mediante microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), realizando también microanálisis mediante EDX. Estas se concentraron especialmente en una fractura de la muestra que estaba rellena de fibras de crisotilo. Mediante DRX se determinó que la eflorescencia generada estaba constituida por **yeso** principalmente (figura 93e), junto con él aparecen otras fases como antigorita y crisotilo, que se recogieron de la zona fracturada al tomar la muestra.

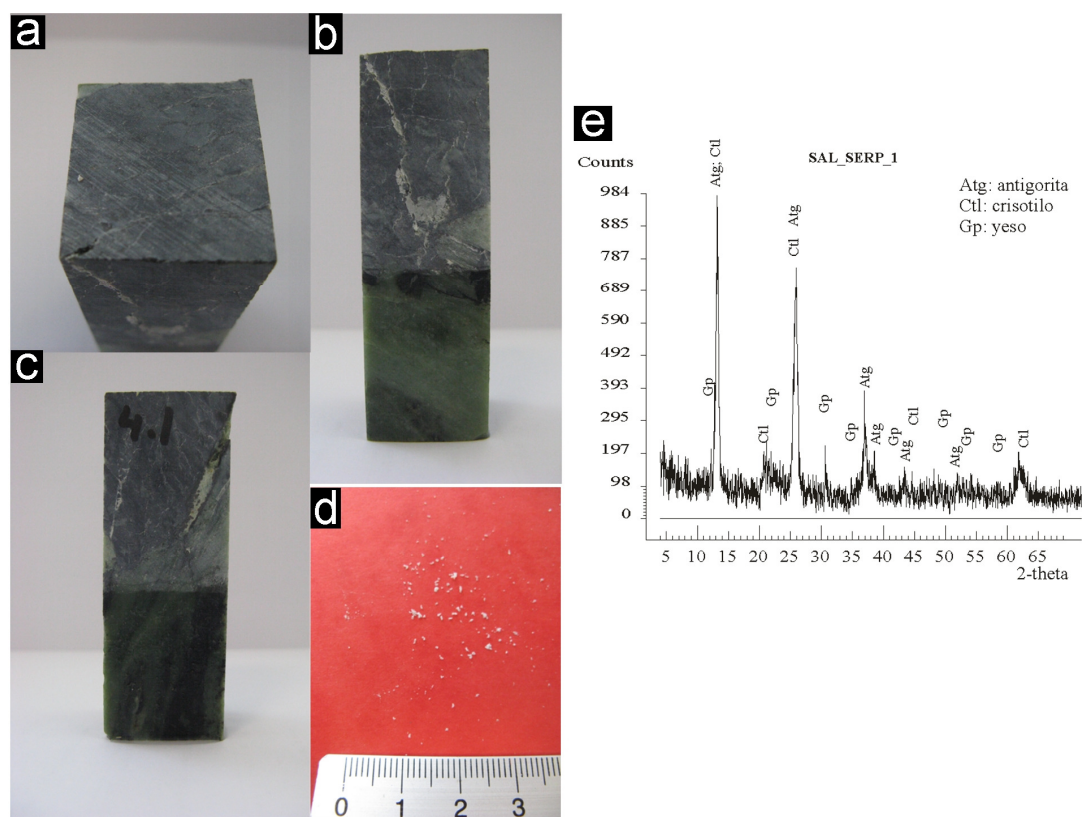


Figura 93. a) Vista cenital del bloque en el que se generaron las eflorescencias salinas; b) Vista lateral de la fractura sobre la que se desarrollaron principalmente; c) otra vista lateral del mismo bloque; d) muestra de eflorescencias recogida; e) difractograma realizado.

Al observar las eflorescencias mediante FESEM, uno de los aspectos que más llama la atención es que se ha producido un desordenamiento de la estructura fibrosa de la serpentina (crisotilo), presentando un aspecto como “deshilachado”. Junto a estas fibras de crisotilo, y adheridas a ellas se observa un agregado isométrico, formado principalmente por serpentina (antigorita), según los análisis EDX realizados. Al observar en detalle estos agregados isométricos se observa un estado incipiente de alteración, puesto de manifiesto por el desarrollo de nuevas fases salinas (e.g. yeso) en los huecos de estos agregados. Los análisis semicuantitativos mediante EDX realizados muestran la presencia de aniones y cationes como el S, Cl, K, Na y Ca, además de Si, Mg y Al, característicos de la serpentina. Junto a estos se observa también la presencia de Fe, con presencia de S, indicativo de la presencia residual de pirita, o bien sin S en algunos cristales, formando magnetita posiblemente y que no han podido ser diferenciados individualmente con claridad.

La presencia de elementos como el Cl, K y Na en las eflorescencias podría ser debido a la formación de pequeños cristales de sales que no se han identificado mediante FESEM, a partir de los iones presentes en el agua con la que se realizó el ensayo.

En la figura 94 se observan alguna de las imágenes FESEM tomadas, mientras que en la figura 95, se muestran los espectros representativos de los principales constituyentes de estos materiales.

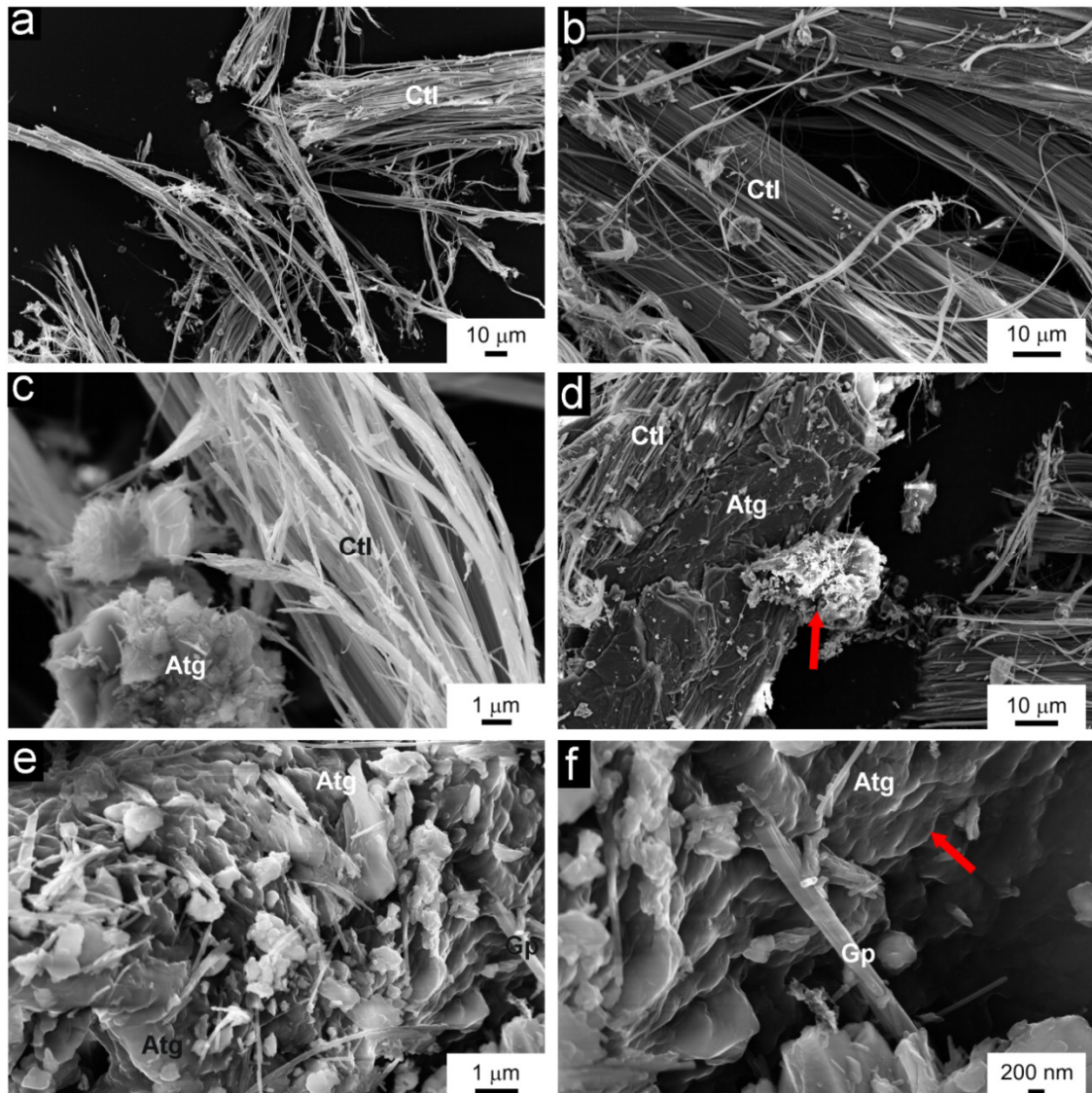


Figura 94. Imágenes de FESEM tomadas a la muestra de eflorescencia: a) aspecto general de la muestra, en la que se observa especialmente el aspecto deshilachado del crisotilo (Ctl); b) otra imagen de estas fibras de crisotilo en la que se observa la disposición caótica de parte de las fibras, junto con agregados isogranulares adheridos; c) vista de unas fibras de crisotilo, junto con antigorita (Atg); d) vista de un agregado cristalino adherido a un cristal de antigorita, que contiene yeso y magnetita, entre otras fases no identificadas con claridad; e) detalle de este cristal en el que se observa el desarrollo de finos cristales de yeso (Gp) en los huecos, junto con el aspecto corroído de la antigorita; f) detalle de uno de estos cristales de yeso y de los golfos de corrosión desarrollados en el cristal de antigorita sobre el que aparece el yeso.

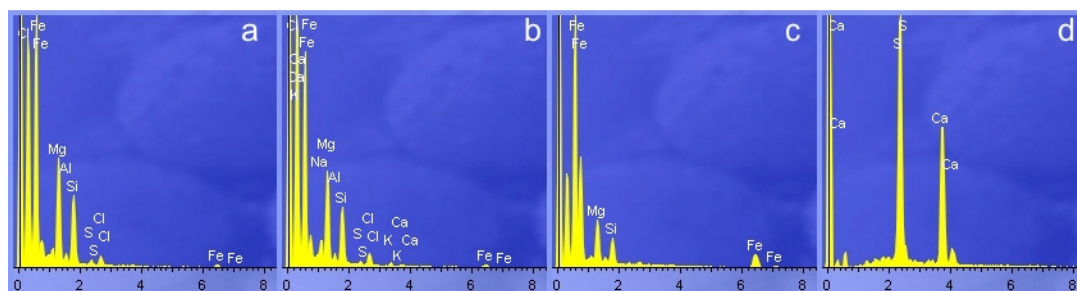


Figura 95. Espectros FESEM-EDX representativos de la composición de las principales fases de observadas en la muestra de eflorescencias de la figura 94 (d, e y f): a) serpentina con algo de cloruros y una pequeña cantidad de pirita (FeS_2); b) serpentina con una mezcla de sales compuestas por Ca, K, Na, Cl o S no identificadas individualmente con claridad; c) muestra de serpentina con algo de óxidos de hierro (magnetita); d) yeso (cristal marcado como “Gp” de la figura 94f).

El origen de las sales formadas puede encontrarse en la presencia de pirita, que en conjunción con el agua y la atmósfera ha producido su oxidación, generando un medio ácido que va a facilitar la disolución de otros componentes, como los carbonatos o la propia antigorita, y que precipitarán posteriormente formando sales, como el yeso o la epsomita.

Los mecanismos y velocidades para las reacciones de oxidación de la pirita (FeS_2) han sido muy estudiados debido, principalmente, a la importancia de estos procesos en la formación de aguas ácidas por residuos mineros (Asta-Andrés 2011).

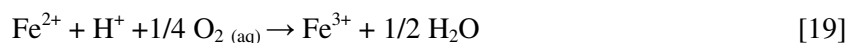
El proceso de oxidación de la pirita, de forma simplificada, sigue la evolución que se muestra a continuación:

La reacción inicial sería: (Nordstrom y Alpers 1999) [18]:

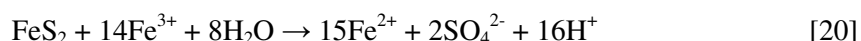


Donde se observa que, por cada mol de pirita oxidado se generan 2 moles de hidrogenión (H^+), lo que implica, por tanto, un descenso del pH del medio, es decir, un incremento en la acidez.

El Fe^{2+} liberado en la reacción (1) puede, a su vez, ser oxidado posteriormente según la reacción [19]:

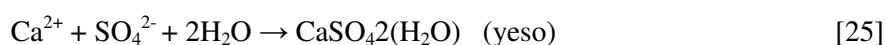
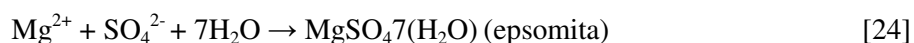
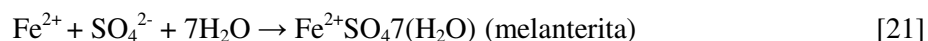


Esta reacción consume parte de la acidez generada por la disolución de la pirita. En presencia de microorganismos (bacterias sulfooxidantes, como *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Ferrobacillus sulfooxidans* y muchas otras) puede acelerarse hasta 5 o 6 órdenes de magnitud (Nordstrom y Southam 1997; Nordstrom y Alpers 1999). El Fe^{3+} generado puede, a su vez, promover la oxidación de la pirita de acuerdo a la reacción [20]:



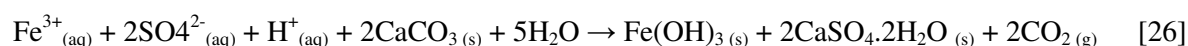
Esta reacción es mucho más rápida que la reacción [18] pero está limitada por la regeneración de Fe^{3+} mediante la reacción [19] que, a su vez, depende de la presencia de microorganismos (Nordstrom y Alpers 1999) y de la disponibilidad de oxígeno, generando asimismo mucha acidez.

Tras la oxidación de la pirita, el Fe^{2+} liberado puede oxidarse [19], o bien puede precipitar formando fases secundarias como la melanterita o la pickeringita-halotriquita, entre otras (Nordstrom y Alpers 1999). Algunas de las reacciones que se dan son (Nordstrom y Alpers 1999) [21] - [25]:



Algunas de estas fases son también las que se encontraron en el frente de la cantera “Barranco de San Juan” como subproducto de la alteración de las serpentinitas. Además de estas, se puede formar otras fases como la jarosita potásica $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, la goetita $[\text{FeOOH}]$ o la schwertmanita $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4]$, entre otras muchas (Bhatti *et al.* 1993).

A pesar de que las serpentinitas están compuestas principalmente por silicatos de magnesio hidratados, como se ha puesto de manifiesto a lo largo de este estudio, pueden presentar también pequeñas cantidades de calcio, especialmente en forma de carbonatos, que en presencia de SO_2 , van a proporcionar el calcio necesario para formar yeso. Por lo tanto, cuando el CaCO_3 está presente, la acidez se neutraliza, y la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} ocurre rápidamente (Singer y Stumm 1970), el hierro precipita y el calcio y el sulfato se unen para formar yeso, según la reacción (Ritsema y Groenenberg 1993) [26]:



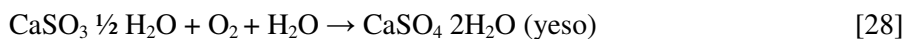
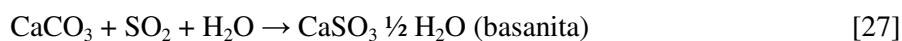
La presencia de melanterita, halotriquita, pickeringita, o epsomita, junto con otras fases similares que se forman como subproducto de la oxidación de la pirita o de otros sulfuros, se observó directamente en el frente de explotación original. Esto confirma que la presencia de pirita en estas rocas, aún en cantidades traza, es una de las principales fuentes de generación de sulfatos como el yeso, y por tanto, uno de los principales factores de alteración a tener en cuenta.

6.3 ENVEJECIMIENTO EN ATMÓSFERA ÁCIDA

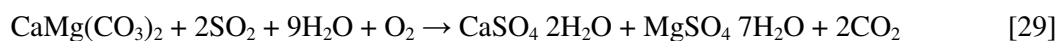
La contaminación atmosférica es uno de los principales agentes de deterioro en monumentos especialmente en los centros urbanos (Winkler 1975). Este proceso es especialmente relevante a partir de la segunda mitad del siglo XVIII cuando el incremento de la actividad industrial y la combustión del carbón en las ciudades incrementaron de forma significativa la cantidad de gases contaminantes en la atmósfera (principalmente dióxido de azufre o de nitrógeno). Las emisiones de estos dos componentes son responsables de la formación de la llamada “lluvia ácida” o “deposición ácida”. Estos gases se oxidan, reaccionan con el agua atmosférica y forman ácidos que se encuentran dispersos en forma de aerosoles, que son la causa de esta lluvia o deposición. Los ácidos más importantes a considerar en relación con el deterioro de las rocas ornamentales son el ácido carbónico (H_2CO_3), formado cuando el CO_2 atmosférico se disuelve en agua, el ácido sulfuroso (H_2SO_3), formado cuando el SO_2 se disuelve en agua, el ácido sulfúrico (H_2SO_4), formado por oxidación del ácido sulfuroso y de SO_2 , y el ácido nítrico (HNO_3), formado por oxidación de óxidos de nitrógeno como NO y NO_2 . El ataque ácido puede ser por deposición húmeda (lluvia, niebla, etc.), que da lugar a disolución del material pétreo o por deposición seca (adhesión directa de aerosoles y partículas a la superficie de la piedra), que da lugar a la formación de costras negras. Si la piedra está en una zona expuesta, donde frecuentemente es lavada por lluvia, los productos de la reacción que se produce son también lavados, provocando disolución en la superficie y pérdida de material. Sin embargo, si la piedra está en una posición relativamente resguardada, los productos de la reacción se acumulan y pueden formar una densa costra negra sobre la superficie de la piedra (Doenhe y Price 2010).

La mayor parte de las piedras ornamentales empleadas en construcción son principalmente carbonatadas debido a que son muy abundantes y relativamente fáciles de extraer. Sin embargo se ven muy afectadas por la polución atmosférica, en especial por el dióxido de azufre (SO_2). Hay gran cantidad de estudios realizados sobre el efecto de la contaminación atmosférica en rocas ornamentales carbonatadas (Feddemma and Meierding 1987; Fassina *et al.*, 2002; López-Arce *et al.* 2008; Luque *et al.* 2008a, b, 2013; Meierding 1993, 2000; Olaru *et al.* 2010; Török 2002, 2008; Török *et al.* 2011) y en menor medida sobre rocas silicatadas (Grossi *et al.* 2000; Haneef *et al.* 1993; Meierding 2005; Schiavon *et al.* 1995, 2000; Simao *et al.* 2006) en los que se analizan los efectos de la polución atmosférica en el deterioro. Sin embargo, en serpentinitas, tan sólo Meierding (2005) aborda el problema del efecto de la lluvia ácida sobre las serpentinitas en Filadelfia. También Blanco-Varela (1991) documentaron la alteración producida en serpentinitas en monumentos debido a sulfatos, pero en este caso las alteraciones eran debidas a los materiales de construcción empleados.

La reacción del SO₂ atmosférico con las rocas calcáreas en condiciones de temperatura y humedad apropiadas va a producir la disolución de la calcita y la precipitación de yeso de acuerdo con las reacciones [27][28]:



Sin embargo, en rocas dolomíticas, se va a producir, además de yeso, la formación de epsomita u otras fases intermedias ricas en sulfato de magnesio, en función de las condiciones de temperatura y humedad (Luque *et al.* 2013). La reacción es la siguiente [29]:

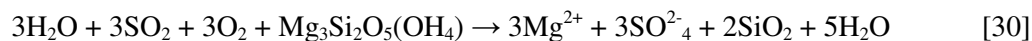


dolomita

yeso

epsomita

En las serpentinitas, la reacción del proceso de disolución debido al ataque por SO₂ es la siguiente (Teir *et al.* 2007)[30]:



Por lo tanto, dado la importancia de los procesos de alteración por ataque ácido en rocas ornamentales, especialmente en ambientes urbanos contaminados, se ha realizado este ensayo como se explicó en el apartado de metodología, que mide la resistencia de la piedra natural a dicho ataque ácido mediante una atmósfera con un contenido determinado de SO₂ a una temperatura y humedad determinada.

En la tabla 44 se muestra el porcentaje de pérdida en peso de las muestras estudiadas tras el ensayo realizado siguiendo lo establecido en la Norma UNE-EN 13919: 2003.

Al analizar los valores de pérdida de peso obtenidos se observa que en general todas las muestras presentan valores bajos, por debajo del 1%. En el caso de las muestras ensayadas bajo la solución A (500 ml de H₂SO₃ en 150 ml de H₂O), la mayor pérdida de peso corresponde a las dos muestras de la variedad *Verde Macael*, que son las más carbonatadas. Por el contrario, la que se menor pérdida de peso presenta es la muestra *Verde Granada 1*.

Cantera	Muestra	Solución A Pérdida peso (%)	Solución B Pérdida peso (%)
Barranco de San Juan	<i>Verde Granada 1</i>	0.098	0.061
	<i>Verde Granada 2</i>	0.295	0.156
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	0.388	0.641
	<i>Verde Macael 2</i>	0.429	0.315
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	0.210	0.147
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	0.244	0.171

Tabla 44. Pérdida de peso de las muestras estudiadas en el ensayo de envejecimiento en atmósfera ácida.

En el caso de las muestras ensayadas con la solución B (150 ml de H_2SO_3 en 500 ml de H_2O), en conjunto, al estar más diluida se observa una menor pérdida de peso. Al igual que en el caso anterior, las dos muestras carbonatadas, es decir *Verde Macael 1* y *2*, son las que mayor pérdida de peso experimentaron, mientras que la que menor peso perdió fue la muestra *Verde Granada 1*. En el caso de la muestra *Verde Macael 1*, la pérdida de peso fue incluso mayor que en el caso de la solución A. No obstante, la variación es poco significativa y puede ser debida a la pérdida de pequeños fragmentos en los bordes debido a irregularidades de una de las probetas.

Con respecto a los cambios superficiales, además de la formación de eflorescencias, se han observado procesos de disolución en superficie, especialmente en la muestra más carbonatada (figura 96a), disolución en fracturas (figura 96b), cambios de color debido a oxidaciones (figura 96c) y ruptura de probetas debido a los procesos de disolución en fracturas (figura 96d).

En el presente caso, no se observó la presencia de escamaciones como ya documentaron Blanco-Varela *et al.* (1991) en el caso de las alteraciones sufridas por las serpentinitas del Monasterio de las Descalzas Reales en Madrid o como se observó en el frente de la cantera “La Carrasca”.

La presencia de cambios de color en la superficie de las serpentinitas debido al ataque ácido ya fue puesto de manifiesto por Meierding (2005) en las serpentinitas de la región de Filadelfia. Justificaba este amarilleamiento debido a la oxidación del olivino rico en hierro y de la cromita a limonita. Este material amarillo formaba con frecuencia una costra superficial (<2 mm) debido a la precipitación en superficie de iones disueltos en el interior de la roca. En muchos casos, este autor encontró que esta capa estaba desprendida, encontrando debajo una serpentinita mucho más porosa y alterada, con frecuentes procesos de desintegración granular, escamación, fracturación, astillamiento, que provocaba un temprano deterioro de los bloques.

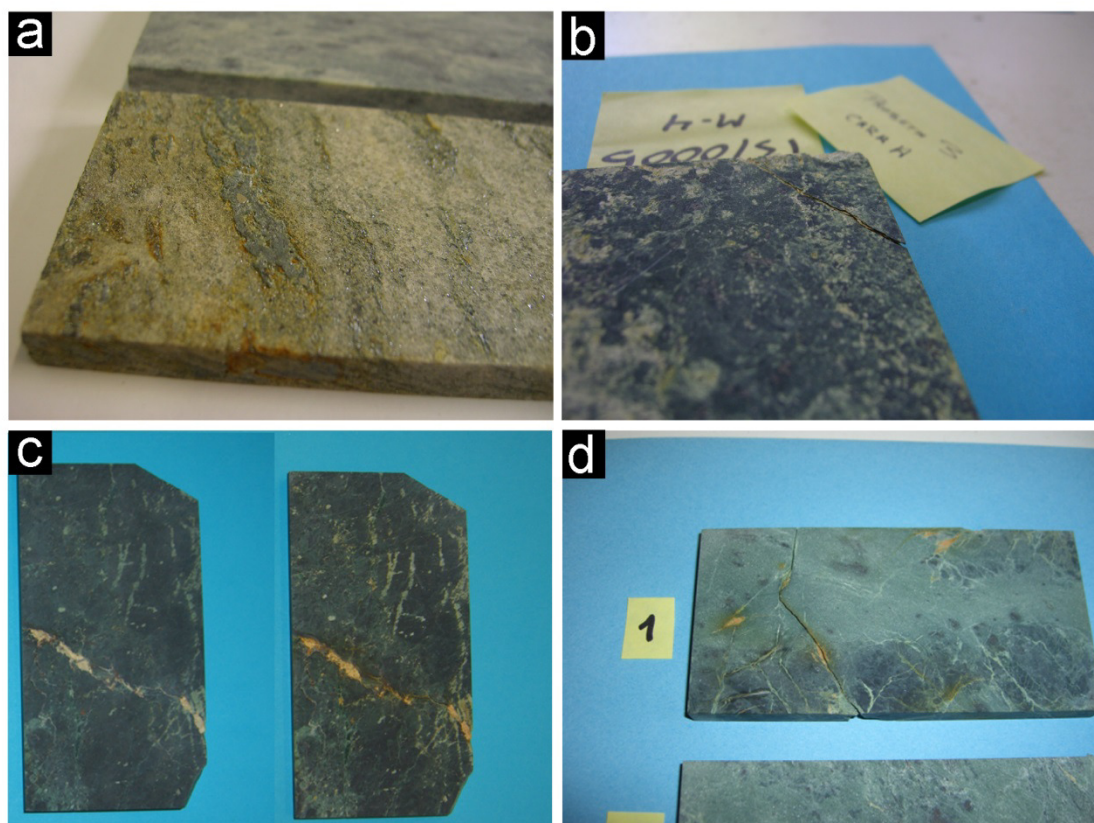


Figura 96. Aspecto de algunos procesos ocurridos en las probetas sometidas al ensayo de envejecimiento en atmósfera ácida: a) disolución en la superficie de la muestra *Verde Macael 1*; b) Ruptura de una esquina de una probeta a favor de una grieta rellena por carbonato en la muestra *Verde Macael 2*; c) oxidaciones en superficie en la muestra de la variedad *Verde Almería*. (a la izquierda, la probeta antes del ensayo, a la derecha después); d) ruptura de una probeta de la variedad *La Carrasca* a favor de una grieta rellena de calcita.

Para determinar el tipo de sales generadas en las eflorescencias se tomaron muestras y se analizaron mediante DRX.

Las eflorescencias generadas en la solución A, la más concentrada en SO_2 , están compuestas por yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ y hexahidrita $[\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, principalmente, apareciendo además la epsomita $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ en menor cantidad. Además, en proporciones muy reducidas, se observó en el caso de las muestras procedentes de la variedad *Verde Granada*, la presencia de otras fases como la moorhouseita $[(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ o la rozenita $[\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, que ya fue detectada en las muestras de alteraciones tomadas directamente del frente de cantera. En alguna de las muestras se detectó la presencia de otras fases como la clorita o incluso antigorita, las cuales pueden provenir de pequeños fragmentos desprendidos conjuntamente con las eflorescencias. En la figura 97 se observan algunos de los difractogramas obtenidos en las distintas muestras.

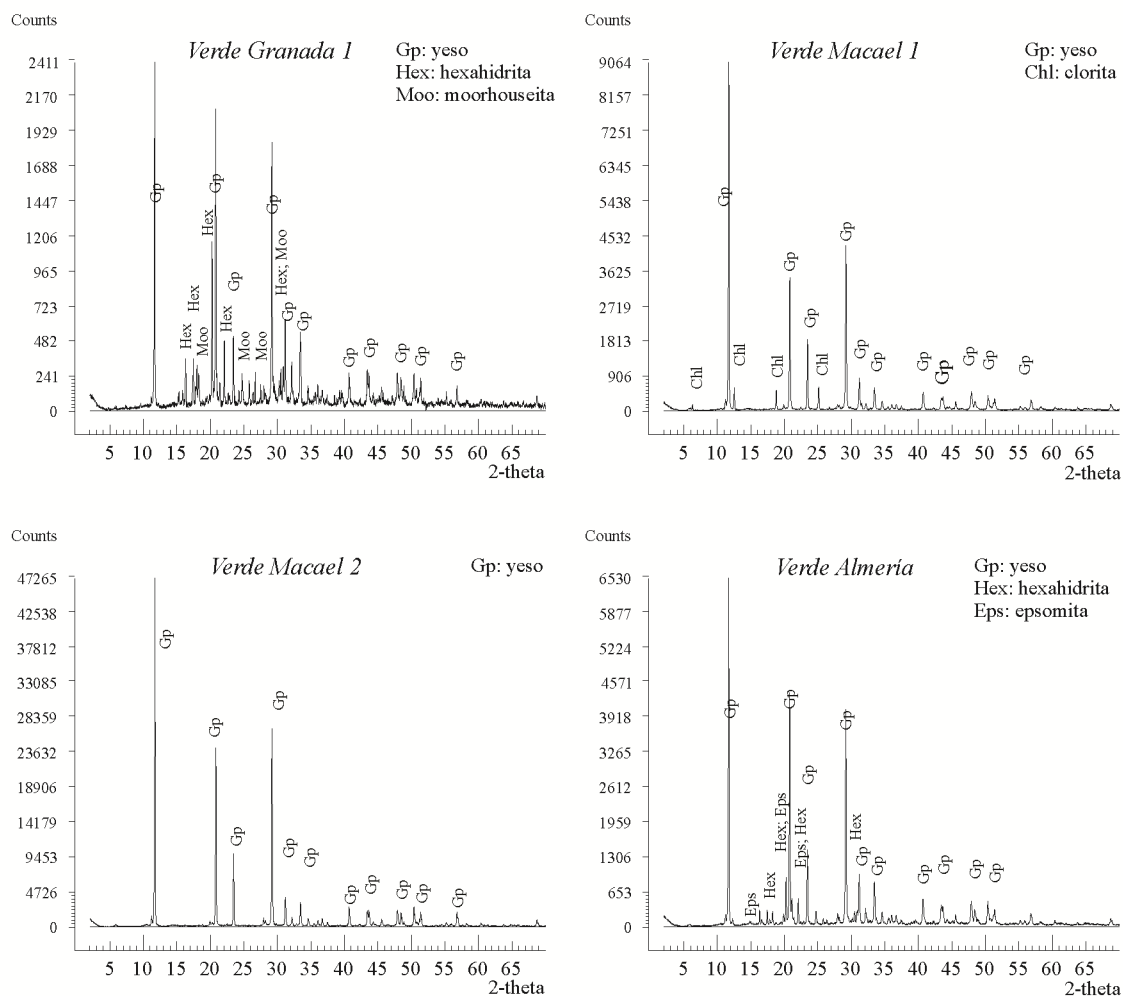


Figura 97. Difractogramas de algunas de las muestras de las eflorescencias obtenidas tras el ensayo de envejecimiento en atmósfera ácida (Solución A).

En las muestras ensayadas con la solución B tan sólo se observó la presencia de yeso, hexahidrita y una pequeña cantidad de epsomita, que además no en todas las muestras analizadas se detectó. En la figura 98 se muestran los difractogramas de algunas de las muestras estudiadas.

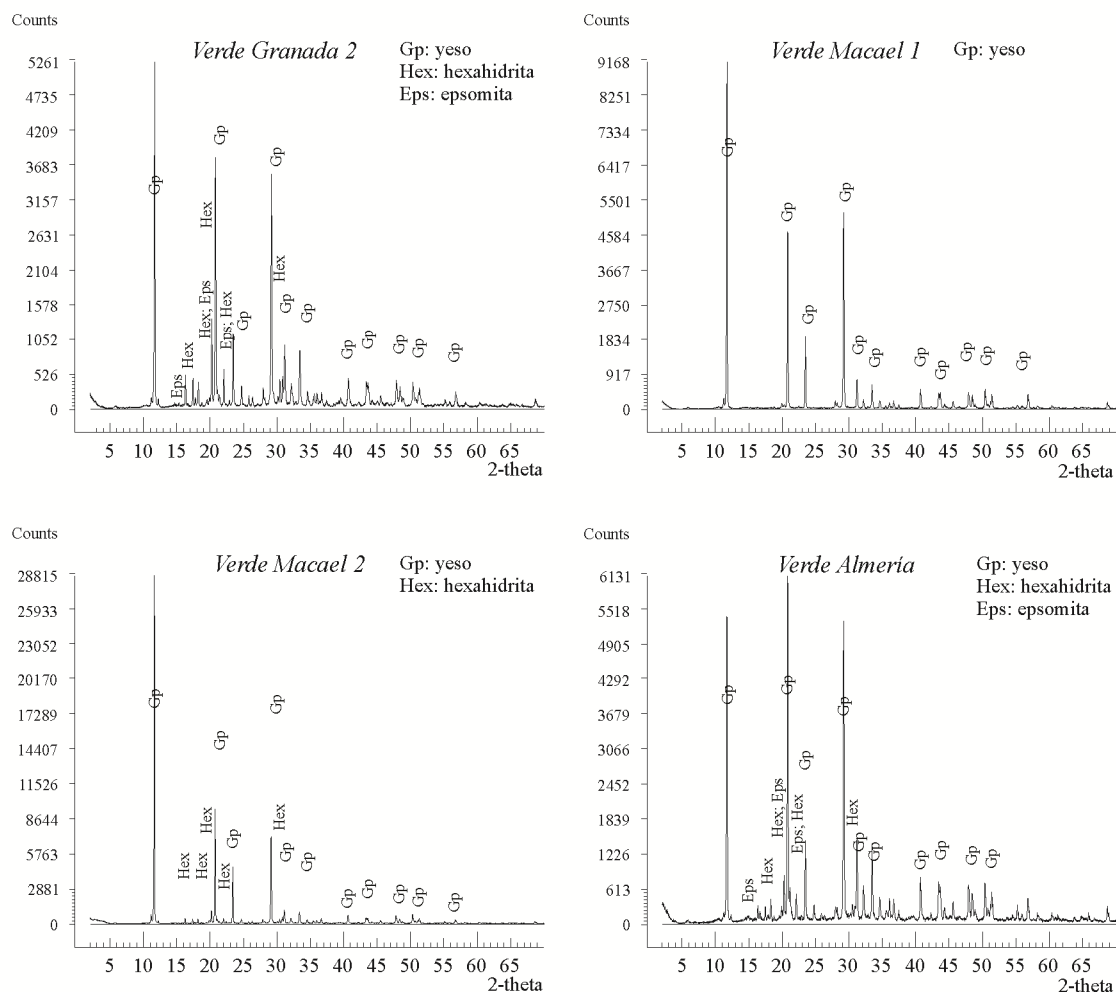


Figura 98. Difractogramas de algunas de las muestras de las eflorescencias obtenidas tras el ensayo de envejecimiento en atmósfera ácida (Solución B).

Como se indicó anteriormente, la presencia de pequeñas cantidades de calcio, especialmente en forma de carbonatos van a proporcionar el calcio necesario para formar yeso.

Estas fases observadas son muy sensibles a los cambios de humedad relativa y temperatura, de tal manera que pequeñas variaciones de las condiciones ambientales hace que puedan darse cambios de fase entre unas sales y otras, especialmente las de magnesio. En la figura 99 se muestra el diagrama de humedad relativa (RH) vs. temperatura (T°) del sistema $MgSO_4 + H_2O$, con el equilibrio de hidratación-deshidratación de la epsomita, hexahidrita y la kieserita (Steiger *et al.* 2008). Asimismo también se muestra el sistema $CaSO_4 + H_2O$, con el equilibrio de hidratación-deshidratación del yeso-basanita (Winkler y Wilhelm 1970) y el sistema $FeSO_4 + H_2O$, con el equilibrio de hidratación-deshidratación de la melanterita-rozenita (Chou *et al.* 2002).

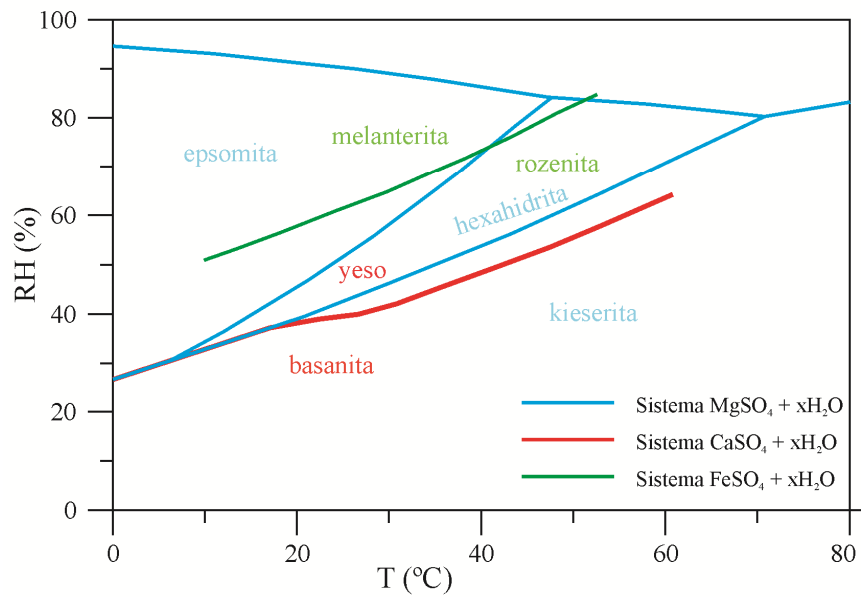


Figura 99. Diagrama de humedad relativa (RH) vs. Temperatura (T°) a 1 Atm. de los sistemas $MgSO_4 + H_2O$ (modificado de Steiger *et al.* 2008), $CaSO_4 + H_2O$ (modificado de Winkler y Wilhelm 1970) y $FeSO_4 + H_2O$ (modificado de Chou *et al.* 2002).

De este diagrama se desprende que a temperatura ambiente (23°C), variaciones en la humedad relativa de entre el 40% y el 60% van a provocar el cambio de fases entre diferentes sales como la epsomita, la hexahidrita y la kieserita, la basanita y el yeso o la rozenita y la melanterita. Estas variaciones de fase conllevan un fuerte incremento de la presión intracrystalina, lo que va a provocar fuertes tensiones en el seno de la roca que van a influir en su deterioro. Estas variaciones de presión pueden superar las 2000 atmósferas en determinadas condiciones como se muestra en la tabla 45 y en la tabla 46:

		Temperatura (°C)							
		0		20		40		60	
HR %	Atm	MPa	Atm	MPa	Atm	MPa	Atm	MPa	
100	2190	222	1755	178	1350	137	926	94	
90	2000	203	1571	159	1158	117	724	73	
80	1820	184	1372	139	941	95	511	52	
70	1600	162	1145	116	702	71	254	26	
60	1375	139	884	90	422				
50	1072	109	575	58	88				

Tabla 45. Variación de presión del cambio de fase de Basanita ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) a yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a distintas temperaturas y humedades (mod. de Winkler 1994).

Temperatura (°C)									
		10		20		30		40	
HR%	Atm	MPa	Atm	MPa	Atm	MPa	Atm	MPa	
100	146	15	117	12	92	9	96	10	
90	132	13	103	10	77	8	69	7	
80	115	12	87	9	59	6	39	4	
70	97	10	68	7	40	4	5	1	
60	76	8	45	5	17	2			
50	50	5	19	2					
40	20	2							

Tabla 46. Variación de presión del cambio de fase de Hexahidrita ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) a epsomita ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) a distintas temperaturas y humedades (mod. de Winkler 1994).

Por lo tanto, en ambientes contaminados, las serpentinitas pueden formar sales como el yeso, la hexahidrita o la epsomita, que, con pequeñas variaciones en las condiciones ambientales de humedad relativa y temperatura como las que se dan en los ciclos día/noche o verano/invierno, van a generar fuertes presiones en el interior de la roca, lo que conllevará un temprano deterioro del material pétreo.

6.4 ENVEJECIMIENTO MEDIANTE LÁMPARA DE ARCO-XENÓN

En el ámbito de la piedra natural, el acabado pulido ha sido siempre el más demandado, por encima de otros acabados como el rústico, apomazado, abujardado, etc. El pulido es la etapa final de un proceso de alisado con el fin de refinar sus características estéticas y cromáticas. Es en esta etapa cuando la superficie se vuelve brillante y el material alcanza su máxima definición en cuanto a los aspectos texturales que realzan sus cualidades cromáticas (Careddu y Marras 2013). La exposición prolongada a los rayos solares (radiación UV) en rocas carbonatadas, unido a incrementos y descensos de temperatura puede causar serios problemas de deterioro (Sáez-Pérez y Rodríguez-Gordillo 2008) y variaciones en el color. Autores como Winkler (1994) o Harrell *et al.* (2007) también han puesto de manifiesto que muchos mármoles blancos tienen a decolorarse adquiriendo tonos más crema o amarillentos, que algunas calizas grises tienden a un incremento en la luminosidad y al blanqueamiento debido a la acción solar o que algunos travertinos de tonos marrones tienden al blanqueamiento debido a una exposición prolongada a los rayos solares. También, respecto a las serpentinitas, la especificación ASTM C1526-02 (2002): *Standard Specification for Serpentine Dimension Stone* indica que, con la exposición a la intemperie, puede ocurrir una alteración del color y del acabado de la serpentinita, lo que deberá ser tenido en cuenta en la evaluación de la idoneidad de serpentinita. La alteración de serpentinita debido a la exposición a la intemperie puede dar como resultado depósitos minerales blanquecinos en la superficie de la piedra, así como un aspecto descolorido y la pérdida de esmalte superficial.

La alteración superficial de materiales debido a la radiación de rayos UV mediante lámparas de arco-xenón se lleva a cabo con el fin de obtener el grado de variación en una determinada propiedad después de que dicho material sea sometido durante cierto tiempo a una cantidad de radiación. También puede determinarse la cantidad de radiación a la que hay que someter a un material con el fin de que se produzcan alteraciones en una determinada propiedad.

La radiación solar se considera un agente de deterioro muy importante en lo referente a las propiedades ópticas de los materiales (color, brillo, saturación) y que puede tener un efecto muy significativo en el proceso de envejecimiento de los materiales de construcción (Careddu y Marras 2013). Por ello, la simulación en laboratorio de este parámetro, es fundamental para prever el comportamiento futuro de los materiales. La fuente de radiación de arco-xenón está diseñada para, junto con unos sistemas de filtro, modificar la distribución de la radiación producida para que coincida con la distribución espectral en la región del espectro visible y del ultravioleta de la radiación solar.

Las características cromáticas de los materiales de construcción dependen de múltiples factores. Los principales son su composición mineralógica y la presencia de pequeñas cantidades de óxidos de hierro o manganeso o sulfuros como la pirita (Bams and Dewaele 2007), de los aspectos texturales de la roca (Esbert *et al.* 1997; Erdogan 2000), de propiedades físicas como la porosidad (Erdogan 2000) o del acabado final (Benavente *et al.* 2003; Simonot y Elias 2003; Sanmartín *et al.* 2011). En las rocas ornamentales es una de las características más importantes a tener en cuenta de cara a su empleo, sobre todo en exteriores, tanto en usos actuales como en edificios históricos, ya que una de sus funciones principales es decorativa. En el caso de las serpentinitas este hecho es aún más relevante si cabe, ya que por las características de esta roca, varía enormemente tanto el color como las características texturales, mineralógicas, etc., de un afloramiento a otro, puesto que el grado de serpentinitización es diferente de unos macizos a otros (Pereira *et al.* 2005). Por tanto, el color es un parámetro importante que debe ser medido y controlado de cara a alcanzar cierto grado de homogeneidad cuando se ejecuta una obra, para reemplazo de placas, futuras restauraciones, etc. evitando posibles efectos visuales negativos (figura 100 a y b).

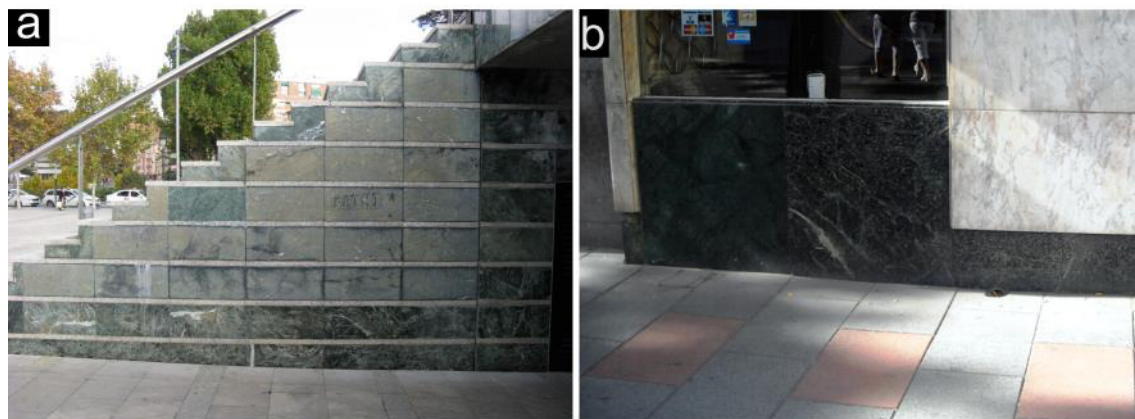


Figura 100. Efecto visual negativo debido de la colocación de placas de serpentinita de diferentes características cromáticas en una fachada: a) Palacio de Congresos de Granada; b) fachada de un bar en la calle Almagro de Madrid.

Mediante pulido, se obtiene una gran acentuación de las características cromáticas de los materiales y un alto grado de protección frente a las agresiones de varios tipos en piedra natural. Pero el pulido también incrementa defectos (variaciones de tonos y texturas, venas, etc.) (Ozcelik *et al.* 2012). Las superficies pulidas de las piedras naturales tienden a volverse opacas y el valor de brillo decrece como resultado de variaciones en las condiciones climatológicas, como lluvia, viento, nieve, variación de temperatura (Winkler 1994) o por la fricción debido al uso (Blanchard 2012).

Este ensayo de envejecimiento mediante lámpara de arco-xenón pretende simular de forma acelerada la posible afección que tendrá la incidencia continua de rayos UV con longitudes de

onda determinada sobre los parámetros cromáticos y de brillo de muestras pulidas de material pétreo preparadas para la comercialización.

Las mediciones de los parámetros cromáticos pueden realizarse en modo “componente especular excluido (modo SCE)” o en modo “componente especular incluido (modo SCI)”. Sanmartin (2012) analizó la influencia de la inclusión o exclusión del componente especular en el modo de medida sobre granitos con distintos acabados (rocas heterogéneas desde el punto de vista del color). Comprobó que trabajar con el componente especular excluido (modo SCE) magnifica las diferencias en el color producidas por los distintos acabados superficiales, por lo que, cuando se trata de analizar diferencias, es preferible este modo en lugar del modo con componente especular incluido (modo SCI).

Tras la realización de un total de 126 ciclos de irradiación, con un total de 1008 horas de duración, se midieron los parámetros de color de las muestras ensayadas y se compararon con los valores iniciales. Se obtuvieron los valores medios en modo SCE sobre un total de trece puntos, con tres medidas en cada punto. Se midió la luminosidad (L^*), las coordenadas cromáticas (a y b), el tono angular (h) y el brillo a 8° (G^8). A partir de los valores de L^*ab se obtuvo el valor del croma (C^*). Los valores iniciales se muestran en la tabla 47 y los valores finales se muestran en la tabla 48.

Cantera	Muestra	Inicial					
		$L^*(D65)$	a (D65)	b (D65)	C^*	$h_{ab} (^\circ)$	G^8 (GU)
Barranco de San Juan	<i>Verde Granada 1</i>	39.57 ± 4.61	-6.70 ± 1.55	2.67 ± 1.58	7.21 ± 1.82	-21.75 ± 13.67	75.1 ± 7.7
	<i>Verde Granada 2</i>	23.33 ± 2.53	-3.09 ± 1.58	1.73 ± 1.60	3.54 ± 1.97	-29.33 ± 24.27	64.0 ± 6.4
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	27.82 ± 2.07	-5.66 ± 0.46	0.59 ± 0.32	5.69 ± 0.47	-5.94 ± 2.94	65.7 ± 5.2
	<i>Verde Macael 2</i>	22.19 ± 6.73	-3.69 ± 0.92	-0.21 ± 0.51	3.70 ± 0.93	3.27 ± 7.39	63.0 ± 11.6
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	19.36 ± 3.45	-2.92 ± 1.01	-0.86 ± 0.55	3.04 ± 0.88	16.37 ± 13.98	62.7 ± 10.6
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	47.55 ± 2.88	-6.11 ± 0.62	1.67 ± 1.18	6.33 ± 0.82	-15.26 ± 0.00	71.6 ± 71.6
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	24.15 ± 3.37	-2.46 ± 0.52	-1.19 ± 0.78	2.73 ± 0.49	25.79 ± 16.56	80.1 ± 8.0

Tabla 47. Valores medios iniciales y desviación standard de los principales parámetros de color.

Cantera	Muestra	Final					
		L*(D65)	a(D65)	b(D65)	C*	h _{ab} (°)	G ⁸ (GU)
Barranco de San Juan	<i>Verde Granada 1</i>	38.56 ± 4.46	-6.53 ± 1.38	2.57 ± 1.52	7.02 ± 1.68	-21.47 ± 12.13	70.8 ± 9.4
	<i>Verde Granada 2</i>	23.37 ± 2.45	-2.97 ± 1.57	1.79 ± 1.55	3.47 ± 2.05	-31.12 ± 24.27	60.2 ± 5.5
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	26.98 ± 2.37	-5.69 ± 0.60	0.81 ± 0.25	5.75 ± 0.61	-8.12 ± 2.94	63.3 ± 5.5
	<i>Verde Macael 2</i>	22.14 ± 6.72	-3.92 ± 0.78	0.06 ± 0.44	3.92 ± 0.80	-0.83 ± 7.39	62.6 ± 6.7
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	19.48 ± 3.16	-2.67 ± 0.93	-0.61 ± 0.50	2.74 ± 0.83	12.97 ± 13.98	56.1 ± 9.9
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	46.55 ± 3.06	-6.01 ± 0.62	1.69 ± 1.16	6.24 ± 0.82	-15.71 ± 9.48	71.0 ± 71.0
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	23.83 ± 3.25	-1.88 ± 0.54	-1.04 ± 0.87	2.15 ± 0.64	28.85 ± 16.56	74.6 ± 7.5

Tabla 48. Valores medios finales y desviación standard de los principales parámetros de color al final del ensayo (126 ciclos).

A partir de estos valores se calculó la variación de la luminosidad (ΔL^*), de las coordenadas cromáticas (Δa y Δb), del croma (ΔC^*), del tono angular (Δh_{ab}), del brillo (ΔG^8) y se obtuvo la diferencia de color (ΔE) y la diferencia de tono métrico (ΔH) de acuerdo con la metodología especificada en el capítulo 3. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 49.

Cantera	Muestra	Variación							
		ΔL^*	Δa	Δb	ΔC^*	G ⁸ (GU)	G ⁸ (%)	ΔE_{ab}	ΔH
Barranco de San Juan	<i>Verde Granada 1</i>	-1.02	0.17	-0.10	-0.19	-4.23	-5.64	1.04	0.03
	<i>Verde Granada 2</i>	0.04	0.12	0.06	-0.07	-3.81	-5.95	0.14	0.11
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	-0.84	-0.03	0.22	0.05	-2.35	-3.57	0.87	-0.22
	<i>Verde Macael 2</i>	-0.04	-0.22	0.27	0.22	-0.46	-0.73	0.35	-0.27
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	0.11	0.25	0.24	-0.30	-6.54	-10.44	0.37	-0.17
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	-1.00	0.10	0.02	-0.09	-0.62	-0.86	1.01	-0.05
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	-0.32	0.58	0.15	-0.59	-5.50	-6.87	0.68	0.13

Tabla 49. Variación de los valores medios de los principales parámetros de color tras 126 ciclos de ensayo.

Con respecto a las muestras de la variedad *Verde Granada*, se analizaron muestras por DRX de las dos muestras diferenciadas en este ensayo para ver si existía alguna diferencia mineralógica que pudiera influir en el color. Se observó que la diferencia de tono entre unas muestras y otras se debe tan sólo a la diferente proporción de magnetita, que en el caso de la muestra *Verde Granada 1*, que es la más clara, el contenido en magnetita oscila entre el 2 y el 4%, mientras que en la muestra *Verde Granada 2*, que es la más oscura, la proporción de magnetita varía entre el 5 – 10%, teniendo ambas similar proporción de carbonatos (0 – 3%). En la figura 101 se muestra el aspecto que presentaban las diferentes muestras pulidas estudiadas antes del ensayo.

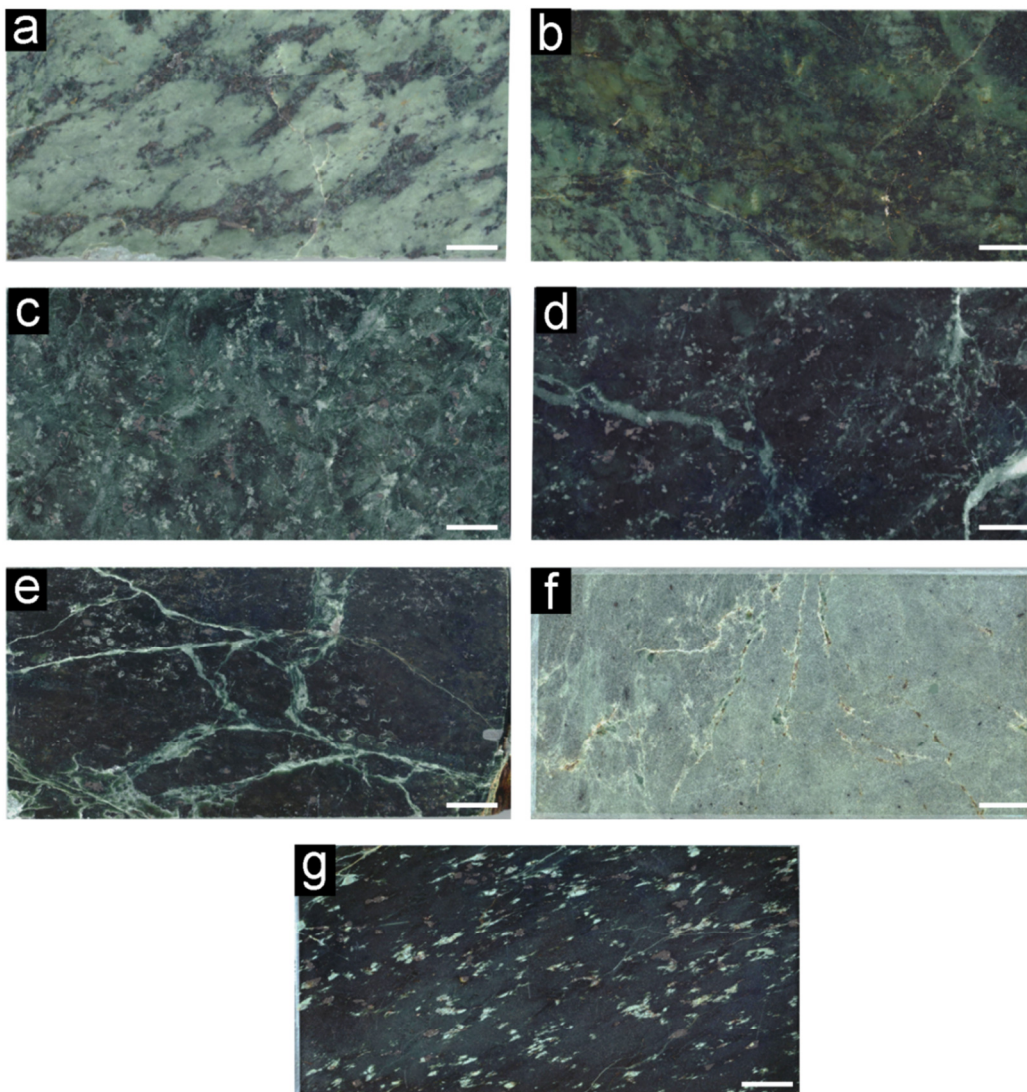


Figura 101. Aspecto de las muestras pulidas en el estado inicial sobre las que se han determinado las características del color: a) *Verde Granada 1*; b) *Verde Granada 2*; c) *Verde Macael 1*; d) *Verde Macael 2*; e) *Verde Almería*; f) *La Carrasca*; g) *La Milagrosa*. Barra de escala = 1 cm.

Tras las mediciones iniciales de color de las serpentinitas estudiadas, se pueden establecer dos grupos de características similares. Por un lado se observa como la mayor parte de las muestras

presentan valores de L^* que están en torno a 23, variando entre 19.36 y 27.82. Sin embargo, hay dos muestras, que son la *Verde Granada 1* y *La Carrasca*, cuyo color es más claro, con valores de L^* de 39.57 y 47.55 respectivamente. También estas dos muestras tienen valores algo más elevados de los parámetros a y b , pero en estos casos la variación es menor respecto al primer grupo.

En cuanto a los efectos que el proceso de envejecimiento debido a la radiación de rayos UV mediante lámparas de arco-xenón tiene sobre los materiales estudiados, se puede decir que, en general, son bajos. En el espacio de color CIEL*_{ab}, para que el cambio de color sea perceptible al ojo humano debe haber una variación en la luminosidad y en el cromatismo mayor de 3 unidades (Völz 2001). En el presente estudio, en ninguna de las muestras estudiadas se ha alcanzado este valor. No obstante, se observa como todas las muestras, con excepción de *Verde Almería* y *Verde Granada 2*, tienden a oscurecimiento, es decir, a una disminución de la luminosidad, sin que apenas varíen las coordenadas cromáticas a y b ni el color de la muestra (cromatismo). Respecto a otros parámetros calculados como la diferencia de color (ΔE_{ab}) o la diferencia de tono métrico (ΔH), las diferencias que se han observado son también mínimas. No obstante en estas dos muestras indicadas, el incremento en el parámetro L^* es mínimo.

El parámetro en el que se ha observado una mayor variación es en el brillo de la muestra, que en todos los casos disminuye. En el caso de la muestra *Verde Granada 1* la variación es de -4.23 GU (5.64%), mientras que en la muestra más oscura (*Verde Granada 2*) es de -3.81 GU (5.95%), En las muestras más carbonatadas *Verde Macael 1* y *Verde Macael 2* esta variación es de -2.35 GU (3.57%) y -0.46 GU (0.73%) respectivamente. En la variedad *Verde Almería* es en la que la disminución del brillo es mayor, con un descenso de -6.54 GU (10.44%), mientras que las muestras de la variedad *La Carrasca*, la variación es baja, con -0.62 GU (0.86%). Por último, en las muestras de la variedad *La Milagrosa*, esta variación fue de -5.50 GU (6.87%). Se puede observar como las muestras que presentaban una mayor diversidad mineralógica, con mayor proporción de otros componentes como carbonatos o piroxenos y anfíboles, además de antigorita, es decir, las dos muestras de *Verde Macael* y *La Carrasca* son las que menor pérdida de brillo han sufrido, siendo inferior al 4%. Sin embargo, las muestras constituidas casi exclusivamente por antigorita, más homogéneas desde el punto de vista de su composición mineral, han sufrido pérdidas de brillo de entre el 4 y el 11%.

Aunque no se ha observado ninguna relación entre la variación de la luminosidad y la variación del brillo, sí que se ha observado cierta relación entre la variación de brillo y color (cromatismo). En la figura 102 se observa como en general, las muestras que han perdido menos brillo tienden a modificar su color en el sentido positivo, es decir, hacia colores más saturados ($+\Delta C^*$). A medida que se incrementa la pérdida de brillo, el valor de C^* disminuye, por lo que las muestras

tienden a colores menos saturados, algo más apagados ($-\Delta C^*$). No obstante hay que resaltar que esta variación del parámetro C^* es muy poco significativa.

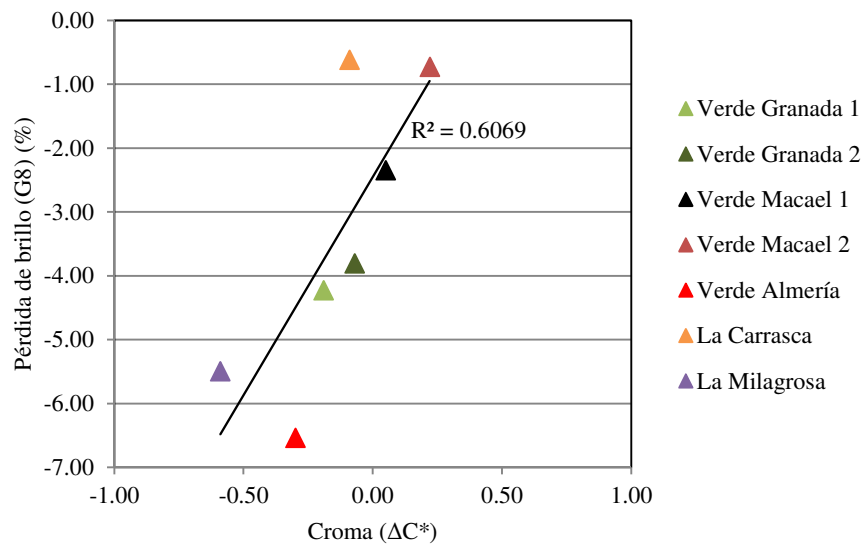


Figura 102. Relación entre la variación de la pérdida de brillo y el Cromo (ΔC^*).

La pérdida de brillo ha sido observada en las piezas usadas en gran cantidad de los monumentos estudiados, en los que las piezas usadas principalmente en el suelo o en algunas placas de pedestales de columnas o en otros ornamentos, se han vuelto mucho más opacas con el paso de los años. Ejemplos de esto se pueden observar en lugares como el Panteón de los Infantes en el Monasterio de El Escorial, en el convento de Las Salesas Reales, en el Monasterio de las Descalzas Reales o en parte de los mosaicos del suelo del Palacio Real, en Madrid. Ya en Granada, este hecho es muy notable en el mosaico del suelo del altar mayor del Monasterio de La Cartuja. También se puede observar en algunas placas de la Iglesia de San Juan de Dios, en la Catedral o en la Real Chancillería.

Algunos autores como Erdogan (2000) relacionan el valor del brillo con algunos parámetros físicos como la porosidad, presencia de fracturas, tipo de contactos intergranulares, etc. También, autores como Ozcelik *et al.* (2012) o Careddu y Marras (2013) relacionan la variación en el brillo debido a ensayos de alteración con determinadas características mineralógicas, como el tamaño de grano o con diversas propiedades físicas como la densidad, la absorción o incluso la resistencia a la compresión. Tan solo Careddu y Marras (2013) valoran la afección a este parámetro debido a la acción de los rayos UV en mármoles y calizas usadas como roca ornamental.

Para el presente caso, se ha determinado la relación entre los distintos parámetros determinados en las muestras estudiadas con la variación del brillo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 103.

De estas relaciones se puede determinar que, en lo referente a las propiedades físicas determinadas mediante los ensayos hídricos, existe cierta relación directa entre la pérdida de brillo y parámetros como la porosidad, la absorción a presión atmosférica y la absorción por capilaridad, es decir, que a medida que se incrementan estos valores, también se incrementa la pérdida de brillo. Sin embargo, la relación con la densidad es de tipo inverso, de tal manera que las muestras más densas son las que menor pérdida de brillo han sufrido. Esto se cumple con todas las muestras, con excepción de *La Carrasca*, que se aleja de la tendencia general en los casos de la absorción a presión atmosférica y la absorción por capilaridad. También la muestra *Verde Macael 2* se aleja de la tendencia general en el caso de la densidad aparente. Respecto a la velocidad ultrasónica, en estado seco se observa una relación inversa entre los valores medios obtenidos de V_p y la pérdida de brillo, que es extensible a todas las muestras, con excepción de *La Carrasca*. Sin embargo esta relación no se observa en las muestras en estado saturado.

Con respecto a la relación entre la pérdida de brillo y los parámetros mecánicos se puede observar que, en el caso de la compresión simple, la relación es inversa, tanto en estado seco como saturado, es decir, a medida que aumenta el valor de la resistencia a la compresión, la pérdida de brillo es menor. Esta relación se cumple al dividir las muestras en dos grupos. En un primer grupo estarían las muestras de mayor contenido en carbonatos y mayor diversidad mineralógica, como son las dos muestras de *Verde Macael* y *La Carrasca*, que son las muestras que han sufrido una menor pérdida de brillo (inferior al 4%). En un segundo grupo se ha incluido a las muestras que presentan una mineralogía constituida casi exclusivamente por antigorita, como son las *Verde Granada 1 y 2*, *Verde Almería* y *La Milagrosa*, y en las que la pérdida de brillo oscila entre el 4 y el 11%.

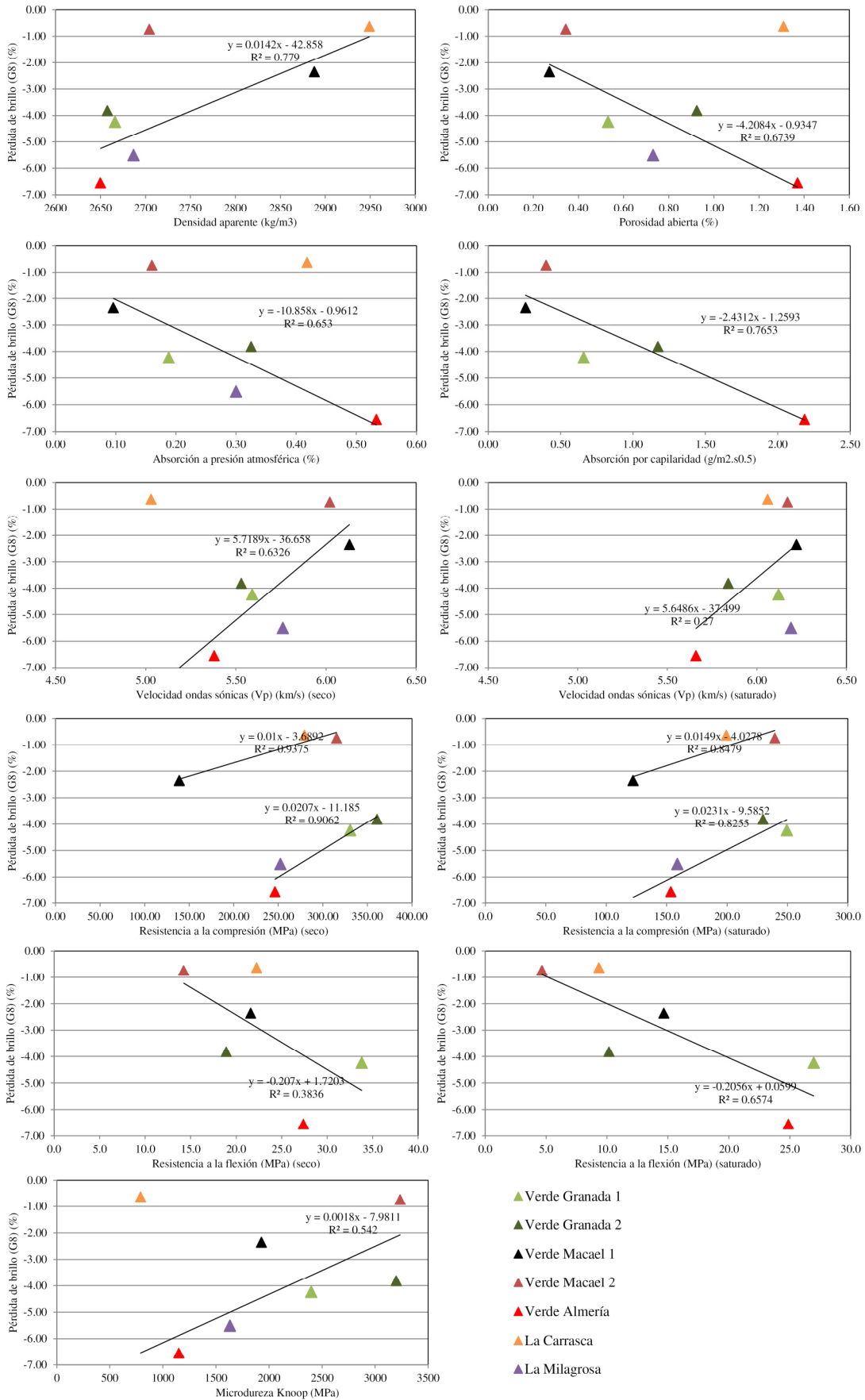


Figura 103. Correlaciones entre los diferentes parámetros físicos y mecánicos determinados y la pérdida de brillo.

En cuanto a la resistencia a la flexión, en estado seco no se ha observado que exista relación con la pérdida de brillo, siendo en todo caso, de tipo directo, aunque el coeficiente de correlación es muy bajo. En estado saturado esta correlación es algo mejor, pero también baja. En este caso no se han observado las diferencias debido a la composición mineralógica que se observaron en el caso de la resistencia a la compresión. Con respecto a la microdureza Knoop también se puede observar cierta relación de tipo inverso, es decir, las muestras de mayor valor de microdureza, son las que tienen una menor pérdida de brillo. Esta relación se cumple en todos los casos, con excepción de la muestra de la variedad *La Carrasca*. No obstante, hay que indicar que en este caso el coeficiente de correlación es relativamente bajo.

Careddu y Marras (2013) indican que los únicos parámetros que tienen relación con la pérdida de brillo tras someter a las muestras a una serie de ciclos de radiación UV son la porosidad y el tamaño de grano, mientras que la densidad, la absorción de agua, la resistencia a la compresión simple, la resistencia a la flexión no influyen. De forma análoga a lo observado por estos autores, en el presente caso, se observa que son la porosidad y la absorción de agua por capilaridad los parámetros que mejor correlación presentan de todos los estudiados, con excepción de la resistencia a la compresión simple en estado seco en las muestras carbonatadas. Esto se debe a que durante el tratamiento de pulido de las muestras se produce el sellado de los poros en la capa más superficial incrementándose el brillo (Primavori 2006). Esta capa más superficial va a ser posteriormente la que se va a ver más alterada debido a la acción de los rayos ultravioleta, debido al cambio de sus propiedades físicas (Careddu y Marras 2013).

A modo de conclusión, hay que indicar que tras el ensayo de envejecimiento acelerado mediante radiación con lámpara de arco-xenón, se observa que los principales parámetros que definen el color en el espacio CIEL*ab apenas presentan variación. La mayor variación se ha observado en el brillo, observándose una disminución que oscila entre 0.73 y el 10.44%. Esta pérdida de brillo está en general bien correlacionada con parámetros físicos como la densidad aparente, la porosidad, la absorción a presión atmosférica y la absorción por capilaridad. Con respecto a los parámetros mecánicos, la correlación observada es más pobre.

6.5 CARACTERIZACIÓN Y CAUSAS DE LAS ALTERACIONES DE LAS SERPENTINITAS DEL EDIFICIO DE LA REAL CHANCILLERÍA.

6.5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ALTERACIONES

Parte de la decoración de la fachada del edificio de la Real Chancillería de Granada, ubicado en Plaza Nueva, está realizada con placas y detalles ornamentales de serpentinitas procedentes de la cantera del “Barranco de San Juan”, en Sierra Nevada. Estas placas presentan un estado de alteración muy avanzado, que hace que peligre por completo su conservación, como se muestra en la figura 104:

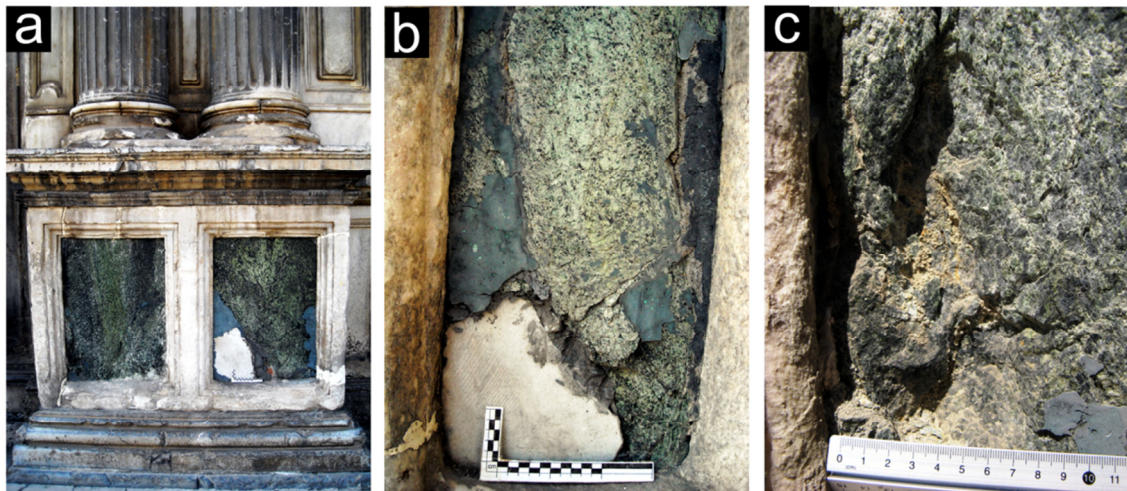


Figura 104. Aspecto general que presentan las placas de serpentinita del edificio de la Real Chancillería: a) aspecto general de dos de las placas de los pedestales de la fachada principal en las que se puede observar la restauración con cemento Portland y mármol blanco; b) detalle de otra de las placas restaurada de igual forma; c) otra de las placas en avanzado estado de deterioro.

Para la caracterización del estado que presentan estas serpentinitas y su alteración se tomaron muestras de las placas de los pedestales de las columnas de la puerta principal y de material suelto acumulado en los huecos de las placas. Tan sólo se tomó material que estaba desprendido, que fue suficiente dado el alto grado de deterioro de estas piezas.

Para la determinación de la mineralogía por DRX se seleccionaron: dos muestras con, a priori, abundante cantidad de sales adheridas en superficie (“Chan 1” y “Chan 2”), un conjunto de cristales de color blanco procedentes del material suelto recogido (“Chan 3”) y dos fragmentos de serpentinita, aparentemente más frescos (“Chan 4” y “Chan 5”).

Los resultados de las muestras de sales (“Chan 1” y “Chan 2”), indican que junto con la antigorita aparecen sales como el yeso, además de cuarzo o calcita, mientras que los fragmentos seleccionados de la muestra suelta (“Chan 3”) están constituidos exclusivamente por calcita.

Las muestras de serpentinita (“Chan 4” y “Chan 5”) revelan que la fase principal es la antigorita, observándose también la presencia, en escasa proporción, de magnetita, al igual que en las muestras inalteradas procedentes de la cantera “Barranco de San Juan”.

En la figura 105 se muestran los difractogramas característicos de las muestras del edificio de la Real Chancillería.

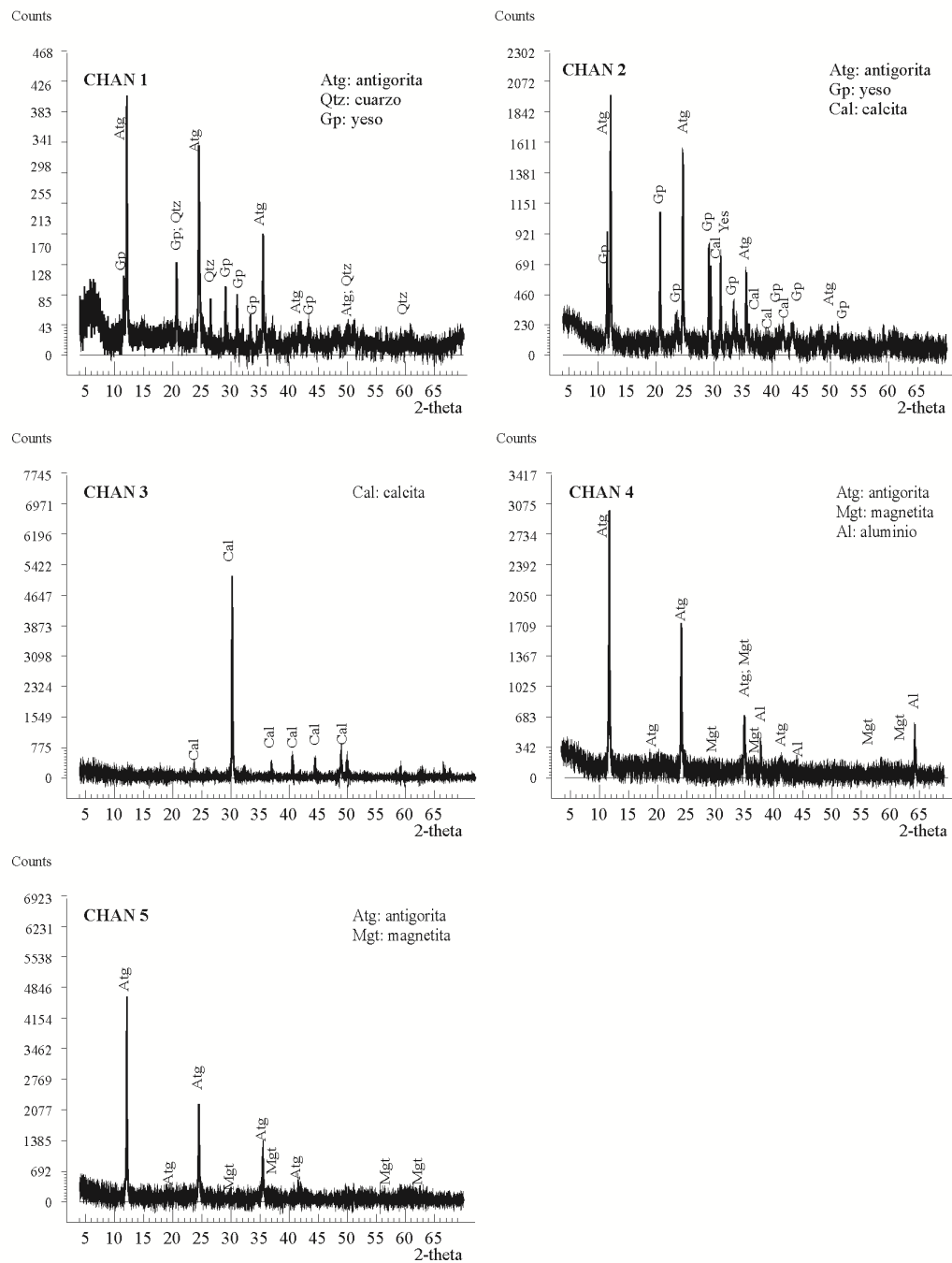


Figura 105. Difractogramas de las muestras procedentes de la Real Chancillería. El aluminio en la muestra “Chan 4” corresponde al pico del portamuestras empleado.

La composición química se obtuvo a partir de uno de los fragmentos recogidos (Chancillería) y de las muestras que se seleccionaron previamente para la difracción. En la tabla 9 y en la tabla 10 se muestran la composición de elementos mayores y menores respectivamente de las muestras estudiadas. A modo de comparación se muestra en la tabla la composición química de las muestras inalteradas de cantera (*Verde Granada 1* y *Verde Granada 2*).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Mat.Volátil
	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w	%w
<i>Verde Granada 1</i>	39.53	1.88	39.48	0.37	7.34	0.04	0.10	0.03	*	0.09	0.19	11.52
<i>Verde Granada 2</i>	39.12	1.55	38.60	0.93	7.66	0.03	0.09	0.01	0.01	0.01	*	12.11
Chancillería	31.30	2.31	29.30	9.50	5.47	0.32	0.08	0.47	0.02	0.06	1.90	20.10
Chan 2	21.70	1.85	17.00	13.00	4.05	4.25	0.05	1.60	*	0.01	2.77	**
Chan 4	38.09	2.58	38.49	0.51	9.76	0.18	0.11	0.20	*	0.03	*	**
Chan 5	40.51	0.96	37.40	0.95	6.19	0.03	0.08	0.05	0.03	0.01	*	13.84

Tabla 50. Elementos mayores de las muestras del edificio de la Real Chancillería de Granada. (*) No detectado (***) No se analizó por falta de material suficiente.

	Co	Cr	Ni	Sr	Zn
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<i>Verde Granada 1</i>	63	1852	1573	*	16
<i>Verde Granada 2</i>	72	1954	1832	*	19
Chancillería	76	1580	1170	163	*
Chan 2	60	1050	650	641	*
Chan 4	112	2616	1845	23	*
Chan 5	97	1270	1590	22	*

Tabla 51. Elementos traza de las muestras del edificio de la Real Chancillería de Granada. (*) No detectado.

Las muestras analizadas presentan entre sí una composición bastante diferente. Por un lado, en la muestra denominada “Chancillería” destaca una reducción del contenido en sílice y magnesio respecto a las muestras de cantera y un importante incremento del contenido en calcio, azufre y material volátil, lo que es indicativo de la presencia de otras fases como el yeso además de antigorita. De igual manera ocurre con la muestra “Chan 2” compuesta mayoritariamente por sales. En esta muestra, además del importante contenido en calcio y azufre, destaca la presencia de otros compuestos característicos de sales como son el potasio y el sodio y que podrían estar en forma de sulfatos y/o nitratos. Otras muestras analizadas como la “Chan 4” y “Chan 5” presentan una composición muy similar a las muestras recogidas en el frente de cantera. Tan

sólo hay pequeñas variaciones en el contenido en hierro, que puede deberse a diferente contenido en fases como la magnetita u otros óxidos de hierro. También se observa un pequeño incremento en el contenido en potasio y sodio, lo que puede ser de nuevo indicativo de la presencia de sales.

En cuanto a los elementos menores no se observan grandes variaciones con respecto a las muestras de cantera inalteradas. Las muestras “Chancillería” y “Chan 2”, ésta última formada principalmente por material, a priori, identificado como sales, presentan un menor contenido en cromo y níquel y un incremento en estroncio, que puede deberse a la presencia de carbonatos.

Otro aspecto indicativo del grado de alteración de un material pétreo es la caracterización del sistema poroso (Rodríguez-Navarro y Doehne 1999; de la Torre 2003). Al crecer las sales en los poros, éstas ejercen fuertes presiones en las paredes de los mismos por aumento de volumen (hidratación) y/o por presión de cristalización, lo que se traduce en el inicio y propagación de fisuras (de la Torre 2003), con lo que se producirá un incremento de la porosidad. Mediante porosimetría de inyección de mercurio (PIM) se ha determinado la porosidad total y la densidad real y efectiva y la distribución de los poros en el seno rocoso de dos muestras procedentes de la cantera original (Barranco de San Juan), así como de una muestra de serpentinita procedente del edificio de la Real Chancillería. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 52:

Muestra	Volumen de poros (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Densidad real (kg/m ³)	Densidad aparente (kg/m ³)	Microporosidad 2.5-0.0035 μ (%)	Macroporosidad 600-2.5 μ (%)	Porosidad inferior a 100 μ (%)	Radio de poro medio (mm)	Área total de poro m ² /g
Barranco 1	0.003	0.88	2714	2692	45	55	91	0.036	0.353
Barranco 2	0.006	1.59	2678	2635	60	40	91	0.037	0.737
Chancillería	0.013	3.44	2745	2650	59	41	90	0.075	0.690

Tabla 52. Características del sistema poroso de las muestras de la cantera original y de la muestra de la Real Chancillería.

Al igual que se puso de manifiesto en el capítulo 4, se observa la baja porosidad conectada que presentan los materiales de cantera, oscilado entre 0.88% y el 1.59%. La muestra de la Real Chancillería, presenta una porosidad mucho más elevada (3.44%) que el resto de materiales ensayados y que en este caso cuadruplica la muestra 1. Este material presenta un grado de alteración superior al resto, con presencia de gran cantidad de sales en su interior. En cuanto a los valores de densidad real o aparente, apenas hay diferencias destacables entre las tres muestras, presentando valores similares a los obtenidos con anterioridad. En cuanto al radio medio de poro, en el caso de la muestra de la Real Chancillería se observa un notable incremento respecto a las muestras de cantera.

En lo que respecta a la distribución del tamaño de poro, al analizar la gráfica (figura 106) se observa como las curvas de las tres muestras presentan una distribución bimodal, es decir presentan gran cantidad de poros en los tamaños mayores y menores y menos en el rango intermedio. Mientras que la muestra “Barranco 1” presenta un porcentaje ligeramente superior de macroporos que de microporos, tanto la muestra “Barranco 2”, como la muestra “Chancillería”, presentan una mayor proporción de poros con tamaño inferior a $2.5 \mu\text{m}$. En todos los casos, la mayor parte de los poros (el 90% aproximadamente) son de tamaño inferior a $100 \mu\text{m}$.

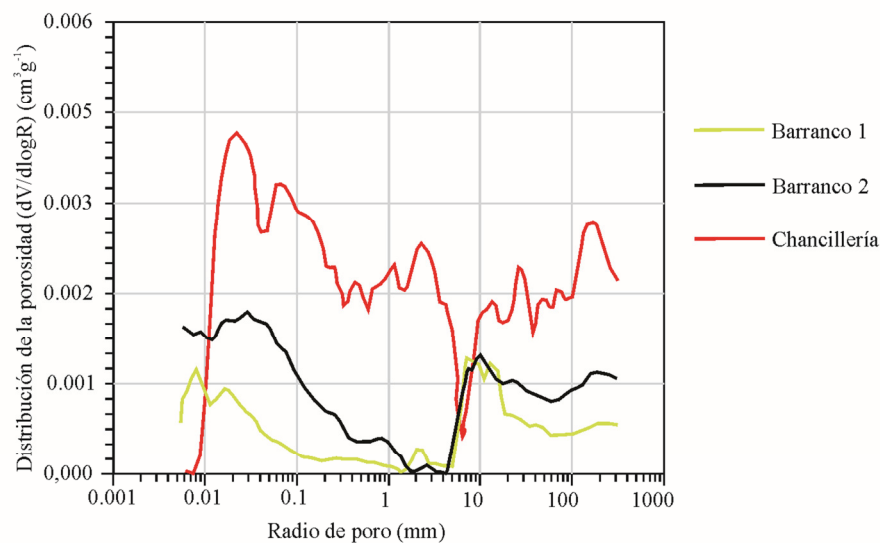


Figura 106. Distribución por tamaños de poro de las muestras estudiadas medida mediante intrusión de mercurio.

La diferencia entre los valores de porosidad de las muestras procedentes de la cantera puede ser debido a las propias heterogeneidades del material, ya que son poco significativas. Con respecto a la muestra procedente del edificio de la Real Chancillería, compuesta por los mismos materiales pero con un mayor grado de alteración, destaca el incremento en la porosidad conectada que ha sufrido, presentando una distribución, aunque también bimodal, menos marcada que en los casos anteriores y mucho más asimétrica, destacando la gran cantidad de microporos ($<2.5 \mu\text{m}$) que se han desarrollado. Este aumento de la porosidad podría interpretarse, para el caso de los macroporos, como un efecto de la cristalización de sales en el interior de la piedra, que crea esfuerzos de tensión sobre la superficie de los poros produciendo microfracturación además de fenómenos de extensión y ensanchamiento de las microfracturas y poros ya existentes. Con respecto al incremento de los microporos, que es el más destacado, podría explicarse por procesos de disolución de los minerales de la serpentina (antigorita) por efecto del ataque ácido por precipitación de agua de lluvia en ambientes contaminados por tráfico, calefacciones, etc., principalmente en donde se genera H_2SO_4 (el proceso se detalla en el

apartado 6.3). Según Teir *et al.* (2007), la presencia de ácidos como el H₂SO₄ a concentraciones 1M puede producir la disolución de más del 20% del Mg y del 12% de Fe, en 10 g de serpentinita con un tamaño de partícula 74-125 µm, en una hora, a temperatura ambiente (20°C). La reacción de este proceso sería [31]:



La cantidad de magnesio y hierro obtenido de la antigorita depende directamente del tipo de ácido, de su concentración, de la temperatura y del tamaño de partícula, siendo mayor a mayor concentración, temperatura e inferior tamaño de partícula (figura 107).

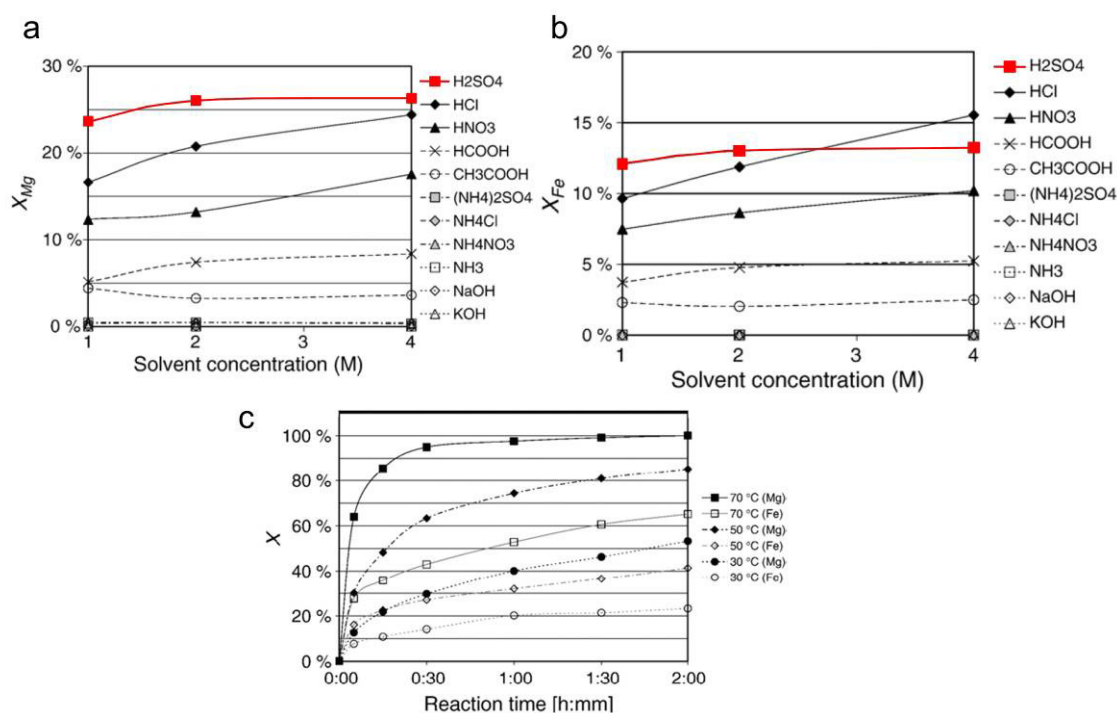


Figura 107. a) Extracción de magnesio en función del tipo de ácido, para diferentes concentraciones molares en 1 h a 20°C, para partículas de antigorita de 74-125 µm; b) idem, para el hierro; c) extracción de hierro y magnesio (tamaño de partícula de la antigorita: 74-125 µm) en una solución de H₂SO₄ 2M, en función del tiempo, para distintas temperaturas (Modificado de Teir *et al.*, 2007).

Además de la disolución en medio ácido de la serpentina, habría que considerar que la disolución de los carbonatos, también provocaría la generación de microporos. A pesar de que los carbonatos son fases minoritarias, su elevada tasa de disolución en medio ácido (Morse y Arvidson 2002) favorecería este tipo de fenómenos de alteración por disolución.

Estos procesos de fracturación y disolución provocan un incremento de los radios de poro ya existentes y la generación de nuevos poros de menor tamaño, más reactivos debido al incremento del área superficial que este fenómeno conlleva. Como resultado se facilita el transporte de agua a través del sistema poroso y, por tanto, una mayor facilidad para la

alteración, por lo que la velocidad de alteración aumentará exponencialmente a medida que se desarrollan estos procesos.

En el caso del edificio de la **Real Chancillería**, tras observar las muestras tomadas al microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM) se ve que se ha producido la precipitación de una gran cantidad de sales, especialmente yeso, estando prácticamente toda la muestra cubierta por éstas. Le acompañan otras fases como calcita, halita o epsomita, como se ha puesto de manifiesto con los microanálisis EDX realizados (figura 108) y como se observa en las imágenes del FESEM realizadas (figura 109).

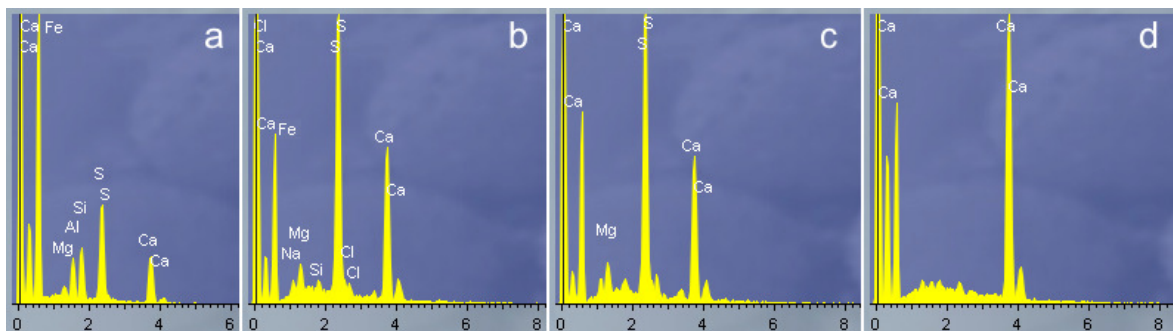


Figura 108. Espectros FESEM-EDX representativos de la composición de las principales fases observadas en las muestras de la Real Chancillería: a) yeso, serpentina y magnetita; b) yeso, serpentina y posible halita; c) yeso y posible epsomita; d) calcita.

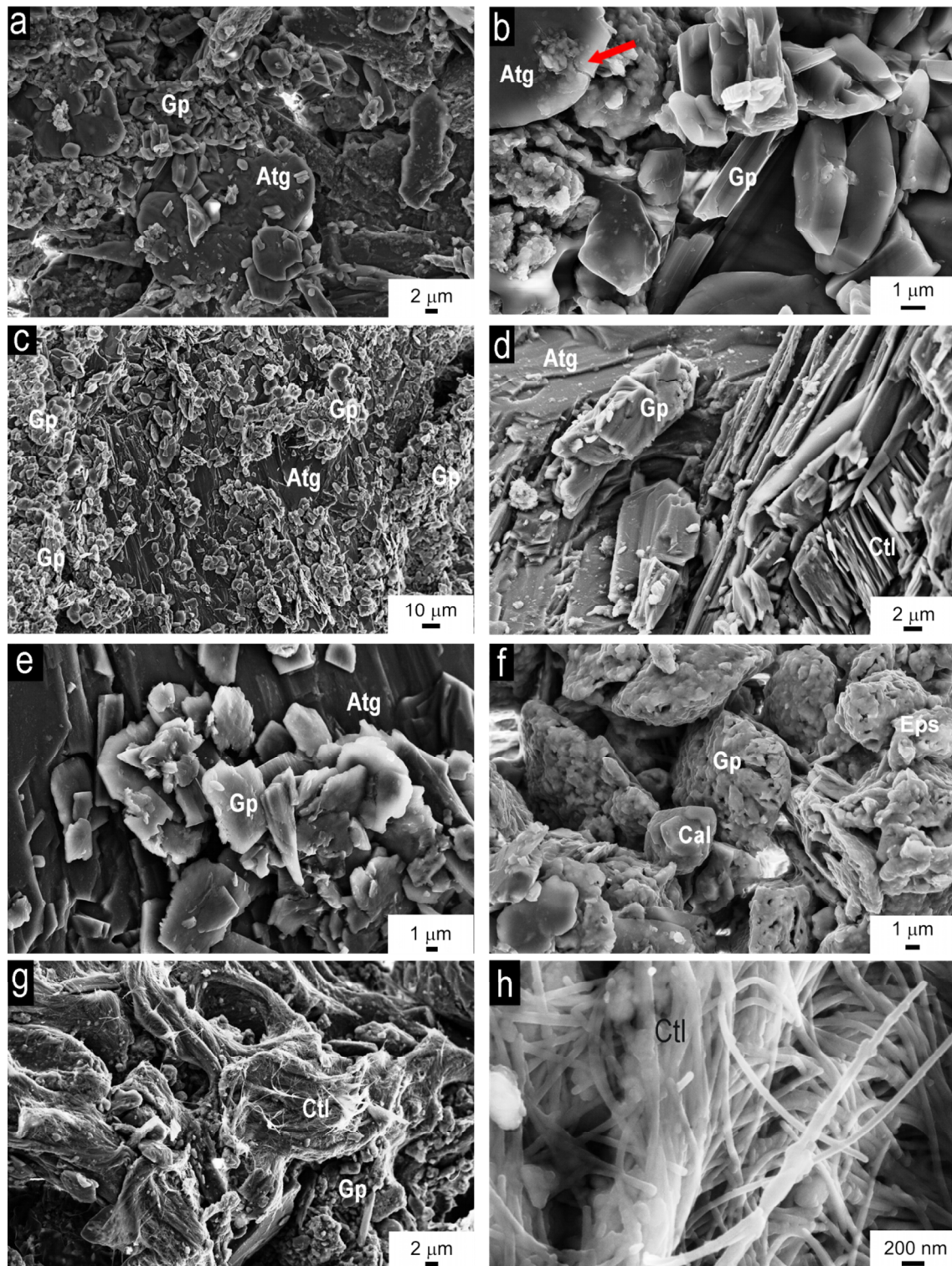


Figura 109. Imágenes FESEM de las muestras de la Real Chancillería: a) yeso (Gp) relleno de fracturas entre cristales de antigorita (Atg); b) se observa el proceso de ruptura de un cristal de antigorita por la precipitación de yeso criptocristalino; c) Otra de las muestras de la Real Chancillería donde se observa cómo las sales lo cubren prácticamente todo. Se identificó mediante EDX, junto con el yeso la presencia de halita y epsomita; d) cristales de yeso intercrecidos entre antigorita y crisotilo (Ctl); e) cristales de yeso en forma de pseudo rosa del desierto, desarrollados sobre antigorita; f) yeso corroído por procesos de disolución, junto a cristales de calcita (Cal) y posiblemente de epsomita (Eps); g) fibras de crisotilo deshilachadas, que han perdido la estructura; h) detalle de estas fibras.

6.5.2 CAUSAS Y MECANISMOS DE ALTERACIÓN

En este caso se unen de forma sinérgica varios factores que pueden inducir la alteración tan grave que sufren estas placas y que no se observa en los medallones que están ubicados sobre las puertas y ventanas del edificio, realizados con los mismos materiales. Los posibles factores que podrían explicar este mayor deterioro en la zona inferior del edificio son:

- a) la aplicación de incorrectos tratamientos de restauración que se han realizado con cemento Portland y mármol blanco, materiales de comportamientos mecánicos muy diferentes y muy susceptibles de alteración mediante ataque ácido. Producen, además, una fuente de calcio, álcalis y sulfatos, un importante daño estético
- b) se encuentran en un ambiente urbano, expuestas a circulación de vehículos, especialmente intenso hasta hace unos 20 años, y por tanto expuestas a gases contaminantes como el CO₂, SO₂, NO_x, etc.;
- c) la cercanía con el suelo, ya que están a unos 50 cm, que, por un lado, puede permitir el ascenso de agua por capilaridad infiltrada en el subsuelo y, por otro lado, se ve afectado de forma directa por el agua en periodos de lluvia y limpieza u otras actividades antrópicas;
- d) están relativamente cerca de un cauce que lleva agua de forma casi permanente, ya que el río Darro pasa por debajo, muy cerca del edificio y no fue cubierto hasta finales del s.XIX. Esto le proporciona a la plaza en la que se encuentra el edificio una alta humedad relativa;
- e) el efecto de la presencia de piritita en cantidades traza, que ya se comentó anteriormente como posible causa del deterioro de estas rocas.
- f) la presencia de grietas debido a problemas estructurales del edificio, como asentamientos diferenciales, que han provocado la ruptura de algunas de las placas de serpentinita

En la figura 110 se muestran algunos detalles de las serpentinitas de este monumento cuya acción conjunta ha provocado el deterioro tan intenso que sufren.

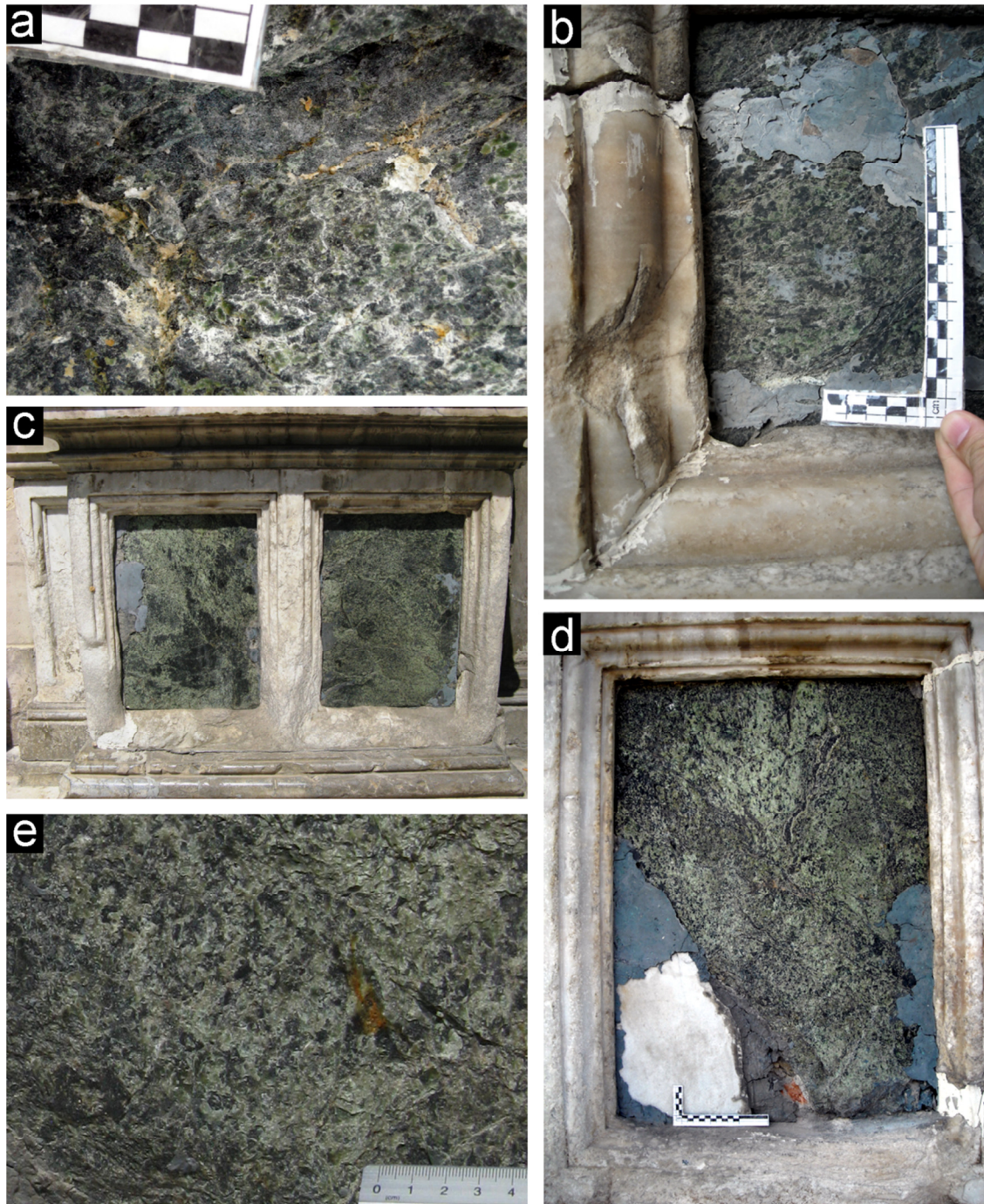
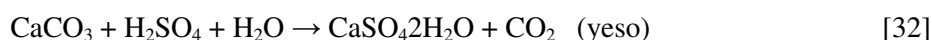


Figura 110. Algunas de las causas posibles de las alteraciones de estos materiales: a) presencia de sales tanto en superficie como en las fisuras; b) grietas debidas a problemas estructurales del edificio; c) alteración desarrollada especialmente en la parte inferior del edificio debido al ascenso del agua por capilaridad; d) restauración efectuada con mármol blanco y cemento Portland, que van a ser una fuente casi inagotable de calcio y sulfatos para formar yeso; e) pátinas amarillentas-naranjas debido a la oxidación de minerales metálicos como la pirita.

Aunque todos estos factores referidos han contribuido en mayor o menor medida al deterioro, es la conjunción de tres de ellos, los que presumiblemente han provocado el principal deterioro de estas piezas: los **tratamientos incorrectos de restauración**, ya que el uso de materiales inapropiados en este caso como el mármol blanco y el cemento Portland, ha provocado la disponibilidad de una fuente casi inagotable de calcio, además de sulfatos; el efecto del denominado **ataque ácido**, que va a provocar la disolución de la antigorita y los carbonatos y la precipitación de sales como el yeso y la cercanía al suelo, lo que incrementa el aporte de agua por **ascenso capilar**.

El **inadecuado tratamiento de restauración**, en el que se ha empleado mármol blanco y cemento Portland es una de las principales causas de deterioro de estos materiales, ya que constituyen una fuente casi inagotable de sulfatos y calcio. El clínker de cemento Portland está compuesto por cuatro productos químicos principalmente, que se denominan los minerales de clínker, que son: silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferro aluminato tetracálcico (C_4AF). Con estos compuestos pueden aparecer otros minoritarios, como el MgO , la cal libre y los álcalis (K_2O y Na_2O). Una vez calentado a $1600^\circ C$, al salir del horno este clínker se enfría para ser posteriormente molido junto con yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que actúa como regulador del fraguado, formándose así el cemento Portland (Bustillo-Revuelta *et al.* 2001). Esta puede ser la principal fuente del aporte de yeso a la serpentinita. El agua de lluvia penetra, bien de forma directa a través de fracturas, de la superficie de contacto con el mortero o bien por capilaridad en la estructura porosa de la serpentinita, donde reacciona con los carbonatos y sulfatos disueltos procedentes, en este caso, de las calizas suprayacentes, del mortero de sujeción, de las piezas de mármol blanco colocadas en restauraciones anteriores y del cemento Portland empleado para sellar huecos. Así, se van a formar sales como el yeso, que precipitan en el interior de la estructura porosa de la serpentina, según la reacción [32]:



La formación del yeso en el interior de la roca va a provocar, por presiones de cristalización, la ruptura y disgregación del material. Esto va a provocar además un incremento en la porosidad del material, lo que favorecerá aún más la entrada de agua, acelerándose así el proceso de deterioro, como se observa en los resultados de los ensayos de porosimetría realizados, donde la porosidad de la muestra de la Real Chancillería fue de 3.44%, frente a 0.88% o 1.59% de las muestras de cantera.

Este fenómeno de formación de yeso y epsomita puede verse aún incrementado por los procesos de intercambio catiónico entre el Ca-Mg de las serpentinitas en aguas ricas en sulfato cálcico,

como describieron Blanco-Varela *et al.* (1991) en serpentinitas del Monasterio de las Descalzas Reales en Madrid, aunque este último aspecto no se ha confirmado en este trabajo.

También el denominado **ataque ácido** puede contribuir al deterioro que ha sufrido el mineral. Proviene en gran medida de la presencia en cantidades importantes de gases contaminantes en la atmósfera. Estos gases se oxidan, reaccionan con el agua atmosférica y se forman ácidos que se encuentran dispersos en forma de aerosoles, que son la causa del ataque ácido. Los ácidos más importantes a considerar en relación con el deterioro de las rocas ornamentales son el ácido carbónico (H_2CO_3), formado cuando el CO_2 atmosférico se disuelve en agua; el ácido sulfuroso (H_2SO_3), formado cuando el SO_2 se disuelve en agua; el ácido sulfúrico (H_2SO_4), formado por oxidación del ácido sulfuroso y de SO_2 y el ácido nítrico (HNO_3), formado por oxidación de óxidos de nitrógeno como NO y NO_2 (Winkler 1994). El ataque ácido puede ser por deposición húmeda (lluvia, niebla, etc.) o por deposición seca (adhesión directa de aerosoles y partículas a la superficie de la piedra, que da lugar a la formación de costras negras). En el presente caso, se trataría principalmente de un proceso de deposición húmeda, ya que no se ha observado el desarrollo abundante de costras negras, ni en la propia serpentinita ni en las calizas adyacentes. No obstante, no se descarta el aporte adicional de sulfatos (y de calcio) provenientes de la disolución de yeso de costras negras desarrolladas en los niveles superiores del edificio (bajo las cornisas de calizas biomicríticas). Este fenómeno puede verse acelerado debido a que este edificio se encuentra en las proximidades del río Darro. Aunque fue cubierto en el s. XIX a su paso por Plaza Nueva, la proximidad del cauce proporciona a toda la zona una elevada humedad ambiental, lo que puede incrementar este proceso.

Sin embargo, este proceso de deterioro por ataque ácido, debería afectar de forma similar a otras piezas de serpentinita colocadas en el mismo edificio. En éstas se observa que el deterioro es mucho menor, al igual que ocurre con otras piezas colocadas en exteriores, como las de la Iglesia de San Juan de Dios o del Palacio de Carlos V. Incluso la afección debería ser mucho mayor a las calizas (100% CaCO_3) con las que está realizada toda la portada principal. Este hecho podría explicarse debido a que las placas de los pedestales de las columnas presentan un mayor aporte de agua, principalmente por capilaridad, lo que explicaría también el mayor deterioro que sufren las calcarenitas de los sillares y las calizas de las columnas en la parte inferior. A pesar de la baja porosidad de las serpentinitas (hasta 3.44%), frente a las calcarenitas de Santa Pudia (~25%) con las que están hechos los sillares (Urosevic *et al.*, 2011), el menor tamaño de poro de las primeras hace que el frente capilar alcance alturas mayores.

Este hecho ya fue puesto de manifiesto por Meierding (2005) en las serpentinitas de Filadelfia, en las que observó que el mayor deterioro se daba en los bloques cercanos al suelo, donde la

humedad era mayor, independientemente de la ubicación respecto al aporte de contaminantes (ambiente rural o urbano), y de la protección frente a la lluvia (cornisas, aleros, etc.).

Otro aspecto que también contribuye a la formación de parte de las sales observadas y por tanto al deterioro es la presencia de pirita, como ya se ha comentado en el apartado 6.2. De hecho, óxidos e hidróxidos de hierro de tonos rojizos-anaranjados característicos, posiblemente subproducto de la oxidación del hierro de la pirita, como ya se indicó, se observaron en algunas de las placas inferiores del edificio.

6.6 CONCLUSIONES

En este capítulo, se han realizado un conjunto de ensayos de alteración acelerada para determinar el posible comportamiento de las serpentinitas ante agentes de alteración como las sales, el ataque ácido o la radiación solar. Asimismo se ha estudiado la alteración que sufren unas placas de serpentinita de la fachada principal del edificio de la Real Chancillería de Granada

El **ensayo de formación de sales por succión capilar** se realizó a muestras de la cantera “Barranco de San Juan”, que fue la cantera principal de la que se extrajo el material empleado en monumentos. En esta misma cantera se recogió además un material de alteración de aspecto terroso que también se ha caracterizado. Las principales conclusiones que obtenidas son:

- Las fases detectadas en el material de alteración procedente de la cantera son principalmente sulfatos hidratados de hierro y magnesio como la slavikita, la rozenita, la melanterita, la pickeringita, la halotriquita o la epsomita. Estas fases son producto de la meteorización o alteración de otras fases preexistentes, como la pirita u otros sulfuros.
- Tras el ensayo de formación de sales se observó la presencia de eflorescencias compuestas principalmente por yeso.
- El origen de las sales formadas puede ser la presencia de pirita, que junto con el agua y la atmósfera ha producido su oxidación. Esto provoca un medio ácido, facilitando la disolución de otros componentes, como los carbonatos o la antigorita, para precipitar posteriormente y formar sales como el yeso, la epsomita u otros sulfatos hidratados. Las pequeñas cantidades de calcio, especialmente en forma de carbonatos, en presencia de SO₂, van a proporcionar el calcio necesario para formar yeso, siendo este yeso una de las posibles causas de alteración de este material.

Otro de los ensayos de alteración realizados ha sido el ensayo de **envejecimiento en atmósfera ácida** mediante la Norma UNE-EN 13919: 2003, que simula el deterioro producido en un material al exponerlo a un ambiente contaminado por SO₂. Las conclusiones obtenidas son:

- Todas las muestras presentan valores bajos de pérdida de peso, por debajo del 1%. La mayor pérdida de peso corresponde a la variedad *Verde Macael*, cuyas muestras son las más carbonatadas. Por el contrario, la que menos pérdida de peso presenta es la muestra *Verde Granada 1*.
- En superficie, se han observado procesos de disolución, especialmente en la muestra más carbonatada así como cambios de color debido a oxidaciones. También la disolución en fracturas ha provocado, en algunos casos, la ruptura de las probetas.

- Las eflorescencias generadas están principalmente compuestas por yeso y hexahidrita, principalmente, apareciendo además la epsomita en menor cantidad. También, en proporciones muy reducidas, se observó, en el caso de las muestras procedentes de la variedad *Verde Granada*, la presencia de otras fases como la moorhouseita o la rozenita, que ya fue detectada en las muestras de alteraciones tomadas directamente del frente de cantera.
- Todas estas fases observadas son muy sensibles a los cambios de humedad relativa y temperatura, de tal manera que pequeñas variaciones de las condiciones ambientales hace que puedan darse cambios de fase entre unas sales y otras, especialmente las de magnesio, incluso en ciclos día/noche. Estas variaciones de fase conllevan un fuerte incremento de la presión intracrystalina, lo que va a provocar fuertes tensiones en el seno de la roca que van a influir en su deterioro.

En lo referente al ensayo de **envejecimiento mediante lámpara de arco-xenón**, hay que destacar que:

- El efecto de la radiación de rayos UV sobre los materiales estudiados es bajo. En ningún caso se ha superado el límite de variación en la luminosidad o en el color para que los efectos sean perceptibles por el ojo humano, aunque, en general, las muestras tienden al oscurecimiento.
- El brillo es el parámetro que más se ha visto afectado, disminuyendo en todos los casos. Esta disminución oscila entre el 10.44% y el 0.73%, para los casos de las muestras *Verde Almería* y *Verde Macael 2*, respectivamente. Las muestras con más diversidad mineralógica (antigorita, carbonatos, piroxenos y anfíboles), es decir, las dos muestras de *Verde Macael* y *La Carrasca* son las que menor pérdida de brillo han sufrido, siendo inferior al 4%. Las muestras compuestas en su mayoría por antigorita, han sufrido pérdidas de brillo de entre el 4 y el 11%.
- Se ha observado cierta relación entre la variación de brillo y color (croma). Las muestras que han perdido menos brillo tienden a modificar su color a colores más saturados ($+\Delta C^*$), mientras que conforme se pierde brillo, las muestras tienden a colores menos saturados ($-\Delta C^*$).
- La pérdida de brillo puede relacionarse con otras propiedades físicas del material. Existe cierta relación directa entre la pérdida de brillo y parámetros como la porosidad, la absorción a presión atmosférica y la absorción por capilaridad e inversa con la densidad. También respecto a la velocidad ultrasónica, en estado seco se observa una relación inversa que no se ha observado en las muestras en estado saturado.

- Con respecto a la relación entre la pérdida de brillo y los parámetros mecánicos se ve que hay una relación inversa con la compresión simple, tanto en muestras secas como saturadas. Esta relación se cumple al dividir las muestras en dos grupos. En un primer grupo estarían las muestras de mayor contenido en carbonatos y mayor diversidad mineralógica, como son las dos muestras de la variedad *Verde Macael* y la de *La Carrasca*, que son las muestras que han sufrido una menor pérdida de brillo (inferior al 4%). En un segundo grupo se ha incluido a las muestras que presentan una mineralogía constituida casi exclusivamente por antigorita, como son las variedades *Verde Granada*, *Verde Almería* y *La Milagrosa* y en las que la pérdida de brillo oscila entre el 4 y el 11%. En cuanto a la resistencia a la flexión, en estado seco no se ha observado que exista relación. Con respecto a la microdureza Knoop, se observa cierta relación de tipo inverso, aunque no es muy clara.

En cuanto a la caracterización de las **alteraciones de las placas de serpentinita de los pedestales de la fachada de la Real Chancillería** se ha observado que:

- Los análisis por DRX han puesto de manifiesto que, junto con la antigorita, aparecen sales como el yeso, además de cuarzo o calcita. Esto además se confirma mediante los análisis químicos, en los que se han obtenido valores en torno al 2% en azufre, además de otros compuestos característicos de las sales como sodio o potasio en una proporción elevada respecto a las muestras de cantera.
- En cuanto a la porosidad, se observa en las muestras de la Real Chancillería un notable incremento de los valores respecto a las muestras de cantera, al igual que en el radio medio de poro. Este aumento de la porosidad, en el caso de los macroporos, podría deberse al efecto de la cristalización de sales en el interior del seno rocoso, que crea esfuerzos de tensión sobre la superficie de los poros produciendo microfracturación además de fenómenos de extensión y ensanchamiento de las microfracturas y poros ya existentes. Respecto al aumento de los microporos, podría deberse a procesos de disolución de los minerales de la serpentina (antigorita) por efecto del ataque ácido por precipitación de agua de lluvia en ambientes contaminados por tráfico, calefacciones, etc. Además de la disolución en medio ácido de la serpentina, habría que considerar que la disolución de los carbonatos también provocaría la generación de microporos.
- Mediante microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM) se observa que se ha producido la precipitación de una gran cantidad de sales, especialmente yeso, estando prácticamente toda la muestra cubierta por éstas. Le acompañan otras fases como calcita, halita o epsomita, como se ha puesto de manifiesto con los microanálisis EDX realizados.

- En la alteración de las serpentinitas de las placas de los pedestales de la fachada del edificio de la Real Chancillería se estima que son varios factores que actúan de forma sinérgica en su deterioro:
 - Incorrectos tratamientos de restauración que se han realizado con cemento Portland y mármol blanco, lo que le va a proporcionar al medio una fuente casi inagotable de sulfatos y calcio. Estos aniones y cationes van a ser disueltos por el agua que penetra a través del sistema poroso y posteriormente precipitado en forma de yeso u otras sales.
 - Se encuentran en un ambiente urbano, expuestas a circulación de vehículos, por lo que el ataque ácido puede contribuir al deterioro que ha sufrido el mineral. Proviene en gran medida de la presencia en cantidades importantes de gases contaminantes en la atmósfera, que van a reaccionar con el agua y el CO₂ atmosférico, generando un medio ácido que va a provocar la disolución de los carbonatos y la antigorita.
 - Estos dos procesos se van a ver incrementados en la parte baja del edificio debido al mayor aporte de agua que tiene el edificio, principalmente por capilaridad y por la cercanía al cauce de un río, que incrementa la humedad relativa de la zona.
 - También la presencia de minerales como la pirita puede contribuir al deterioro sufrido, ya que como se ha puesto de manifiesto, puede inducir la formación de sales como el yeso, contribuyendo al deterioro sufrido.
 - Como medida de protección frente a futuros deterioros, sería recomendable la sustitución completa de todas las piezas de la parte inferior del edificio por otras procedentes de la misma explotación, o en el caso que esto no sea posible por cuestiones administrativas, de materiales similares, como los observados en la cantera de Dílar. No obstante, antes de realizar esta actuación se debería estudiar en detalle este material para comprobar la viabilidad e idoneidad de esta actuación. También se estima necesario la aplicación de un mortero adecuado que reduzca la posibilidad de formación de sales al reaccionar con los materiales de la serpentinita.

7

USO Y RECOMENDACIONES DE USO EN CONSTRUCCIÓN DE LAS SERPENTINITAS EN BASE A LAS NORMATIVAS ASTM Y UNE-EN

7.1 INTRODUCCIÓN

La piedra natural es un material heterogéneo por naturaleza. Sus propiedades pueden variar en función de la escala del producto, según el uso al que vaya destinado: baldosa, placa, plaqueta, etc. Además, para una mejor comercialización y para resaltar sus cualidades estéticas y de comportamiento, se le somete a un proceso de manipulación con el fin de obtener un tamaño óptimo para su uso, así como un aspecto atractivo. Estas propiedades, estéticas y físicas, son el principal valor de una piedra natural. Al ser usadas en construcción, debido a la infinidad de posibilidades de acabado que se pueden dar, es necesario que cumpla con unos requerimientos y especificaciones técnicas para garantizar la integridad y la durabilidad en el tiempo de dichas propiedades (IVE-AIDICO 2011). Para ello, con el fin de regular la utilización de la piedra natural en todos sus campos, se crearon las Normas UNE específicas para este sector industrial. Las Normas UNE-EN son aquellas que son de aplicación a nivel europeo.

Una Norma es un documento técnico de aplicación voluntaria, fruto del consenso, basado en los resultados de la experiencia y del desarrollo tecnológico y aprobado por un organismo de normalización reconocido. Las normas garantizan unos niveles de calidad y seguridad que permiten a cualquier empresa posicionarse mejor en el mercado y constituyen una importante fuente de información para los profesionales de cualquier actividad económica (AENOR 2015).

Las Normas UNE-EN que regulan el uso de la piedra natural se engloban dentro del Comité CTN: AEN/CTN 22 - Minería y Explosivos de la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

Existen un total de 76 normas UNE-EN que hacen referencia a la utilización de la piedra natural y a sus productos derivados como pavimentos de suelos, paredes, fachadas, columnas, escaleras, etc. Estas normas regulan algunos aspectos como los procedimientos de ensayo, el uso en construcción referente a la colocación, uso, empleo de morteros, etc., o incluso las características de la maquinaria para su elaboración y tratamiento.

El problema de estas normas es que son genéricas para todo tipo de piedra natural, sin tener en cuenta sus características propias. No establece especificaciones diferentes entre cada tipo de roca. Bajo la denominación de “piedra natural” se engloba todo tipo de piedra usada en construcción, algunas de características muy diferentes, como granitos, areniscas, pizarras, calizas, mármoles o incluso las serpentinitas. De forma excepcional, se han definido algunas normas que afectan exclusivamente a los granitos o a las pizarras. Sin embargo, en la normativa americana ASTM se contempla de forma individual cada tipo de roca que puede ser usada en construcción, existiendo para el caso de las serpentinitas, una normativa propia.

Como se vio en capítulos anteriores, el uso apropiado de una piedra natural pasa porque ésta cumpla una serie de normas y requisitos. Desde hace algunos años está tomando también relevancia la caracterización radiológica de la piedra natural, promovida desde las instituciones europeas para adaptar los productos al comercio y su importación y exportación. La determinación de la radiactividad natural de una roca añade un valor cualitativo a la hora de su comercialización.

La radioactividad natural está asociada con gran variedad de rocas y esto se debe principalmente a los minerales accesorios que contienen (Anjos *et al.* 2005). Algunas rocas que se usan con frecuencia como roca ornamental, como los granitos, pueden contener cantidades elevadas de minerales radioactivos (Pereira *et al.* 2011). Aunque se usan en pequeña medida y, a priori, su uso no debe suponer un problema para la salud, es importante determinar la exposición de una persona a esta radiación natural para evitar posibles problemas futuros.

En el presente capítulo, se analizan las normas ASTM que hacen referencia a las serpentinitas y las normas UNE-EN de piedra natural que afectan a los principales usos observados de la serpentinita, ya que en Europa no existe una normativa propia para las serpentinitas, englobándolas dentro de la normativa genérica de piedra natural.

Por otro lado, siguiendo la metodología propuesta por la Comisión Europea (EC 1999), se hace una determinación de la dosis de radiación natural que podría recibir una persona debido al contacto continuado con serpentinitas, con el fin de garantizar que el uso de este material no pueda suponer un problema de salud a largo plazo.

7.2 RECOMENDACIONES DE USO DE LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE EN BASE A LAS DIFERENTES NORMATIVAS

Las serpentinitas son rocas que en la actualidad, a pesar de ser unos materiales de uso muy común por parte de los profesionales de la construcción, carecen de una normativa propia a nivel europeo (Pereira *et al.* 2005) que defina las características más apropiadas y regule su uso en la industria, lo que puede llegar a provocar un mal uso de la piedra (Pereira *et al.* 2013b). Esto es debido a que tradicionalmente, en los catálogos comerciales (e.g. Roc-Maquina 2010; Chooseby o Stone Contact), se las ha englobado dentro del grupo de los mármoles. A la hora de establecer los requisitos que deben cumplir para ser usadas como roca ornamental, se han seguido los mismos criterios que si de un mármol se tratara. La causa de esto es que algunas de las variedades más importantes que se comercializan en la actualidad (e.g. *Rajasthan Green* y *Emerald Green*, de India o Pakistán o *Verde Macael*) pueden estar completamente transformadas a carbonatos (Pereira *et al.* 2005, 2007). Incluso la Norma UNE-EN 12670 (2003), en la que se definen los distintos conceptos relacionados con la piedra natural, tanto en sentido geológico como comercial, en su apartado 2.1.243, define mármol, comercialmente, como: “*piedra natural compacta y que admite el pulido, utilizada en decoración y construcción, compuesta por minerales con dureza entre 3 y 4 en la escala Mohs (tales como calcita, dolomita y serpentina)*”. Además, en el punto 2.4.12, define mármol verde como “*nombre comercial de la serpentinita; este término comercial está restringido a los nombres empleados en la compra-venta y no se puede utilizar como nombre petrográfico de una roca*”.

Actualmente tan sólo la especificación ASTM C1526-02 (2002): *Standard Specification for Serpentine Dimension Stone* regula algunos aspectos acerca de las propiedades que debe cumplir este material para poder ser usado en construcción.

Los aspectos que indica esta Norma americana que deben tenerse en cuenta para el empleo de las serpentinitas hacen referencia a los siguientes puntos:

- La serpentinita suministrada bajo esta especificación se ajustará a los requisitos materiales prescritos en la siguiente tabla:

- Propiedad física	Valores requeridos	Clasificación	Método de ensayo
Absorción máx. (% en peso)	0.20	I Exterior	C 97
	0.60	II Interior	
Densidad mín. (kg/m ³)	2560	I, II	C 97
Resistencia a la compresión (MPa)	69	I, II	C 170
Módulo de ruptura mín (MPa)	6.9	I, II	C 99
Resistencia a la abrasión mín. H _a	10	I, II	C 241/ C 1353
Resistencia a la flexión (MPa)	6.9	I, II	C 888

Tabla 53. Requerimientos físicos y mecánicos de las serpentinitas según la especificación ASTM C-1526-02.

- La serpentinita estará libre de minerales que pueden causar manchas desagradables en ambientes normales de uso.
- Las deformaciones o pandeo en la serpentinita debido a la absorción de agua localizada es una característica natural del material y se tendrá en cuenta en la evaluación de las variaciones naturales permisibles adecuadas para una aplicación en particular. Colocar la serpentinita con un conglomerante sin base de agua en un lecho que la cubra totalmente y sobre un sustrato rígido puede evitar que ocurran estas deformaciones después de la instalación.
- Con la exposición a la intemperie puede ocurrir una alteración del color y del acabado de la serpentinita, lo que deberá ser tenido en cuenta en la evaluación de la idoneidad de serpentinita. La alteración de serpentinita debido a la exposición a la intemperie puede dar como resultado depósitos minerales blanquecinos en la superficie de la piedra, así como un aspecto descolorido y la pérdida de esmalte superficial.
- El color y la textura deseada, con sus permisibles variaciones naturales, se determinará tomando muestras de control del material que va a ser usado en un proyecto concreto. Se seleccionarán muestras representativas antes de la producción mediante la visualización de un número suficiente que muestren la gama completa de las variaciones en el color y textura de la serpentinita especificada.

Esta especificación es bastante laxa, ya que aborda algunas de las cuestiones como la posible alterabilidad, de una forma muy genérica. En lo que son las propiedades físicas, indicadas en la tabla 53, sí que indica los valores máximos o mínimos que debe tener una serpentinita para poder ser usada en construcción.

La normativa ASTM C1528-12b (2012): *Standard Guide for Selection of Dimension Stone* es una guía para el uso de diferentes tipos de rocas ornamentales comunes usadas en construcción. Según este documento, aunque la mayoría de serpentinitas son aptas para su uso en exteriores,

en ocasiones pueden sufrir problemas de decoloración, lo que debe ser tenido en cuenta por los profesionales. También hace referencia al problema de deformación y pandeo que pueden sufrir estas rocas si se usan conglomerantes con base de agua, por lo que recomienda usar conglomerantes de base polímero. No obstante, aunque hace especial hincapié en que las serpentinitas no son un mármol, en cuanto a clasificación, las engloba dentro de los cuatro grupos que el *Marble Institute of America* (MIA) define para los mármoles. Estos grupos hacen tan solo referencia a la posibilidad de aplicar algunas medidas de refuerzo o reparación antes de ser puestas en obra, y son los siguientes:

- Grupo A: mármoles sólidos con unas cualidades favorables de trabajo y sin defectos o huecos.
- Grupo B: similares a los anteriores, pero puede presentar algunos defectos, por lo que puede ser necesario realizar algunas operaciones de encerado, pegado o relleno.
- Grupo C: rocas con mayor variaciones en sus cualidades, siendo común la presencia de fracturas naturales, huecos, venas o líneas de separación. Es una práctica estándar reparar estas variaciones mediante encerado, pegado, relleno o cementado. Incluso puede ser necesario la aplicación de algún tipo de revestimiento de refuerzo.
- Grupo D: son similares al grupo C pero contienen una mayor proporción de fracturas naturales, huecos, etc., por lo que requieren una mayor aplicación de los métodos de reparación y refuerzo citados anteriormente.

En la tabla 54 se muestra la comparativa entre los valores de algunos de los parámetros determinados para las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride y la especificación ASTM C-1526-02.

Se puede observar como, en casi todos los casos, se cumplen con las especificaciones respecto a las propiedades físicas. Los valores densidad aparente, resistencia a la compresión y resistencia a la flexión están por encima de los requeridos por la normativa. Con respecto a la absorción a presión atmosférica, en todos los casos está por debajo del requisito indicado para su uso en interiores. Para su uso en exteriores, tan solo la muestra *Verde Granada 1* y las dos muestras de la variedad *Verde Macael* cumplirían con lo especificado en la normativa americana, y por tanto serían válidas para ser usadas en exteriores. No obstante estos datos hay que tomarlos solo como una primera aproximación ya que los ensayos realizados están hechos siguiendo normas UNE-EN, mientras que los valores especificados en la normativa ASTM son valores que deberían obtenerse siguiendo los procedimientos indicados en las diferentes normas ASTM que regulan los correspondientes ensayos. Esto puede provocar que se obtengan valores diferentes al realizar los ensayos con una u otra normativa.

Cantera	Muestra	Densidad aparente (kg/m ³)	Absorción a presión atmosférica (%)	R.Compresión (MPa)	R.Flexión (MPa)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	2666 ± 27	0.19 ± 0.12	331 ± 41	34 ± 7
	<i>Verde Granada 2</i>	2658 ± 9	0.33 ± 0.07	361 ± 60	19 ± 9
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	2888 ± 59	0.10 ± 0.03	139 ± 42	22 ± 9
	<i>Verde Macael 2</i>	2704 ± 5	0.16 ± 0.02	315 ± 43	14 ± 15
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	2650 ± 11	0.53 ± 0.11	246 ± 37	27 ± 12
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	2949 ± 256	0.42 ± 0.08	279 ± 84	22 ± 3
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	2687 ± 17	0.30 ± 0.08	252 ± 34	
ASTM C-1526-20		2560	0.20 (Exterior) 0.60 (Interior)	69	6.9

Tabla 54. Comparativa de los valores de algunos de los parámetros determinados para las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride y la especificación ASTM C-1526-02.

Con respecto a la normativa ASTM C1528-12b, aunque la clasificación por grupos es una valoración totalmente subjetiva, sin criterios específicos, la serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride podrían englobarse entre los grupos B y C, ya que, aunque es común la presencia de fracturas rellenas, venas, etc., no es necesario la aplicación de ningún tipo de tratamiento previo a la puesta en obra ni la aplicación de ningún tipo de medidas de refuerzo. No obstante, se ha observado en algunos monumentos, como es bastante frecuente que algunas de estas venas y fracturas rellenas evolucionen con pérdida de material, con lo que al final, se deteriora completamente la pieza. Este es el caso de algunas de las piezas observadas en monumentos como el Monasterio de El Escorial, El Convento de las Salesas Reales o la Catedral de Granada, entre otros, en la que se observan pérdidas de material a través de estas venas y fracturas,. En estos casos, sería necesario la aplicación de tratamientos de consolidación para evitar un mayor deterioro.

Con respecto a la normativa de aplicación en España, las normas UNE-EN, se han analizado algunas de ellas en las que la serpentinita puede tener un mayor uso potencial, ya que, por lo todo lo observado a lo largo de este trabajo, los usos más comunes de las serpentinitas en España son baldosas en el suelo, aplacados o columnas realizadas principalmente con fines decorativos, no estructurales. Estas normas que se indican a continuación son normas armonizadas, es decir, que para poder obtener el marcado CE que permita la comercialización del producto en Europa, se deben cumplir los requisitos básicos indicados en cada una de ellas. Estas son:

- Norma UNE-EN12058 (2015), que es la que hace referencia a todos los requisitos necesarios para la aplicación de piedra natural en baldosas para pavimentación de suelos y escaleras.
- Norma UNE-EN12057 (2015) que indica los requerimientos de un material para poder ser usado como plaquetas.
- Norma UNE-EN1341 (2013) en la que se especifican los requisitos necesarios para la el uso de baldosas de piedra natural en pavimentos exteriores.
- Norma UNE-EN 22202 (2011) que establece los procedimientos para la construcción de baldosas para pavimentación de suelos y escaleras, tanto en exteriores como en interiores.
- Norma UNE-EN 1469 (2005), que detalla los requisitos necesarios de las placas para revestimientos murales
- Norma UNE-EN 22203 (2011), que establece los procedimientos para la construcción de aplacados de fachadas.
- Norma UNE-EN 771-6 (2012), donde vienen definidas las especificaciones para piezas de albañilería.

En la figura 111 se muestran algunos ejemplos de los principales usos de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

A la hora de determinar todos los parámetros de cálculo indicados en las Normas se ha mantenido la ecuación tal y como viene indicada en cada una de las Normas de referencia. Esto ha provocado que en ocasiones aparezcan parámetros como L con diferentes denominaciones y unidades, debido a que es así como viene referido en ellas, siendo un parámetro distinto en cada una de las ecuaciones.



Figura 111. Ejemplos del uso principal de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride: a) suelo del Palacio Real de Madrid (*Verde Granada*); b) aplacados y columnas en el convento de las Salesas Reales de Madrid (*Verde Granada*); c) suelo de la Catedral de Nuestra Señora de La Almudena de Madrid (*Verde Macael*); d) aplacados en la ciudad de Justicia de Almería (*Verde Macael*). Foto d cedida por Mármoles Naturales Macael, S.L.

La Norma **UNE-EN12058 (2015)** es la que hace referencia a todos los requisitos necesarios para la aplicación de piedra natural en baldosas para pavimentación de suelos y escaleras. Según esta Norma, una baldosa para pavimentos es una pieza plana de piedra natural obtenida mediante corte o exfoliación con un espesor nominal superior a 12 mm. Una baldosa para escaleras, se define también como una pieza plana de piedra natural, obtenida mediante corte o exfoliación, con un espesor nominal superior a 12 mm, y que va a ser usada para construir el tramo horizontal de un peldaño (huella) o el tramo vertical de un escalón (contrahuella). Se indica que, cuando se vaya a usar un material como baldosa, se deberán declarar, cuando se solicite, hasta un total de 20 características y propiedades diferentes, especificadas de acuerdo con lo indicado en las distintas normas de referencia que regulan dichas características y propiedades. Algunas de estas son: denominación y nombre petrográfico, resistencia a la flexión, resistencia a la adherencia/adhesión, absorción de agua a presión atmosférica, reacción al fuego, absorción de agua por capilaridad, densidad aparente y porosidad abierta, durabilidad de la resistencia a la flexión frente a la congelación/descongelación, resistencia al deslizamiento o emisión de sustancias peligrosas (radioactividad u otras), entre otras muchas propiedades.

La Norma **UNE-EN12057 (2015)** indica los requerimientos de un material para poder ser usado como plaquetas. De acuerdo con esta Norma, se considera que una plaqueta es una pieza plana cuadrada o rectangular obtenida por el corte o división, con un espesor nominal inferior o igual a 12 mm. Al igual que en el caso anterior, cuando vaya a emplearse un material como plaqueta, se deberán declarar, siempre que se solicite, hasta un total de 20 características y propiedades diferentes, determinadas según las diferentes normas de referencia de cada una de estas propiedades. En el caso de las plaquetas se solicita que se declaren las mismas características que en el caso anterior de baldosas para pavimentación de suelos y escaleras.

La Norma **UNE-EN 1341 (2013)** especifica los requisitos necesarios para la el uso de baldosas de piedra natural en pavimentos exteriores. Según esta Norma, una baldosa para pavimento exterior es una unidad de piedra natural obtenida por corte o lajado que se utiliza como material de pavimentación, para pavimentos exteriores y acabados de calzadas, en la que la anchura nominal es más del doble de su espesor. Cuando un material esté previsto que se vaya a usar como baldosa para pavimentos exteriores, de forma análoga a lo indicado anteriormente, se deberán realizar una serie de ensayos, que en este caso son 10, siempre que se solicite, y declarar su valor. Algunos de los ensayos que se incluyen en la Norma son: resistencia al hielo/deshielo, resistencia a la flexión, resistencia al deslizamiento y al derrape, absorción de agua, densidad aparente y porosidad abierta o sustancias peligrosas.

En este caso, la Norma, establece un método simplificado para el cálculo del espesor de la baldosa a partir de la carga de rotura mínima requerida (en kN), utilizando la ecuación:

$$t = \sqrt{\frac{1500 * P * L * F_s}{W * R_f}}$$

Siendo **t** el espesor de la baldosa (en mm), **P** la carga de rotura (en kN) para el uso previsto del pavimento (tabla 55), **L** y **W** la longitud y la anchura de la baldosa (en mm) respectivamente, **R_f** es el valor inferior esperado de resistencia (ViE) a la flexión (en MPa) y **F_s** es un factor de seguridad determinado en base a la colocación del pavimento.

En la tabla 55 se muestra una guía de cargas para diferentes usos previstos de acuerdo con lo establecido en la Norma:

Clase	Carga de rotura mínima (kN)	Uso característico
0	Sin requisitos	Decoración
1	0.75	Baldosas embebidas en mortero. Áreas peatonales únicamente
2	3.5	Áreas peatonales y para bicicletas
3	6.0	Accesos ocasionales de coches, vehículos ligeros y motocicletas. Entradas a garajes
4	9.0	Aceras, áreas comerciales, con uso ocasional de vehículos de emergencias o de transporte
5	14.0	Áreas peatonales, utilizadas frecuentemente con cargas pesadas
6	25.0	Calzadas y calles limitadas a la circulación de 750 ejes equivalentes/año ¹ . Gasolineras.

Tabla 55. Guía de cargas para diferentes usos previstos según la Norma UNE-EN 1341 (2013). ¹ Indicado en la Norma 22202-1 (2011).

En la tabla 56 se muestra el factor de seguridad F_s para baldosas incluido en la Norma UNE-EN 1341 (2013):

Dimensión L (mm)	Pavimento instalado sobre		Pavimento instalado sobre un hueco, apoyado		
	Hormigón, utilizando mortero y juntas (construcción consolidada)	Arena o áridos (construcción sin consolidar)	En 4 lados	En 2 lados	En 4 esquinas
≤ 600	1.2	1.8	2.4	2.7	3.0
> 600	1.8	2.4	2.7	3.1	3.5

Tabla 56. Factor de seguridad en base a la colocación del pavimento según la Norma UNE-EN 1341 (2013).

En la tabla 57 se muestra el ViE de resistencia a la flexión de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride determinado de acuerdo con la metodología indicada en la Norma y detallada en el capítulo 3.

Cantera	Muestra	Secas		Saturadas	
		R.Flexión media y desv. standard (MPa)	Valor inferior esperado (ViE)	R.Flexión media y desv. standard (MPa)	Valor inferior esperado (ViE)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	34 ± 7	21	27 ± 11	11
	<i>Verde Granada 2</i>	19 ± 9	5	10 ± 3	3
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	23 ± 10	7	14 ± 8	4
	<i>Verde Macael 2</i>	14 ± 15	2	5 ± 1	3
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	27 ± 12	7	24 ± 12	3
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	22 ± 3	16	9 ± 3	4

Tabla 57. Valor medio y valor inferior esperado (ViE) de resistencia a la flexión (MPa) de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

En base a lo especificado, el espesor mínimo en pavimentos exteriores para unas baldosas de piedra natural, con unas dimensiones de 500 mm de longitud y 500 mm de anchura, que es un tamaño comercial de uso común, instalado sobre hormigón, utilizando mortero y juntas (construcción consolidada) ($F_s = 1.2$) para las distintas variedades de serpentinita estudiadas y para distintos usos característicos se muestra en la tabla 58 en estado seco y en la tabla 59 en estado saturado:

Cantera	Muestra	Espesor (t en mm) para las diferentes clases de carga de rotura mínima					
		1	2	3	4	5	6
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	8	17	23	28	35	47
	<i>Verde Granada 2</i>	16	34	45	55	68	92
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	14	31	40	49	61	82
	<i>Verde Macael 2</i>	30	65	85	104	130	173
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	14	30	39	48	59	79
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	9	20	26	32	40	53

Tabla 58. Valores de espesor mínimo t (mm) para baldosas de 500 x 500 mm en estado seco.

Cantera	Muestra	Espesor (t en mm) para las diferentes clases de carga de rotura mínima					
		1	2	3	4	5	6
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	11	25	32	39	49	65
	<i>Verde Granada 2</i>	21	44	58	71	89	119
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	17	38	49	61	76	101
	<i>Verde Macael 2</i>	21	46	60	74	92	123
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	23	49	64	78	98	131
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	17	38	49	61	76	101

Tabla 59. Valores de espesor mínimo t (mm) para baldosas de 500 x 500 mm en estado saturado.

Como puede observarse en la tabla 58, en condiciones secas, la muestra *Verde Macael 2* sería la que mayor espesor necesitaría para los diferentes usos. A partir de la clase 2 (áreas peatonales y para bicicletas), el espesor requerido sería de 60 mm, que es excesivo para los tamaños comerciales, que suelen estar en torno a los 30 mm. Esto es debido principalmente a la amplia desviación estándar que se obtuvo al realizar este ensayo para estas muestras, lo que influye de forma directa en el valor inferior esperado de resistencia a la flexión. Las muestras *Verde Granada 1* y *La Carrasca* son las que menores espesores de placa necesitarían. En el caso de condiciones saturadas, las que mayor espesor requerirían serían las de la variedad *Verde Almería*, mientras que al igual que en el caso anterior, la muestra *Verde Granada 1* sería la que podría realizarse con menor espesor.

La **Norma UNE-EN 22202-1 (2011)** establece los procedimientos para la construcción de pavimentos y escaleras, tanto en exteriores como en interiores. En ella se recomienda que, por razones de limpieza, para pavimentos de interior en espacios públicos con tráfico intenso de personas, el valor de absorción a presión atmosférica no sea superior a 0.6%. Esto se cumple en todas las serpentinitas estudiadas. Otro criterio que recomienda esta Norma es que, cuando la porosidad abierta sea superior al 1%, el coeficiente de absorción de agua por capilaridad debe ser inferior a $4 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$, cuando se trate de un pavimento exterior. En el caso de las serpentinitas estudiadas, la variedad *Verde Almería*, tiene un valor de porosidad abierta de 1.37%. Sin embargo, el valor del coeficiente de absorción de agua por capilaridad fue de $2.19 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$, por lo que a priori, su empleo no supondría un problema por este motivo.

La metodología descrita en la Norma UNE-EN1341 (2013) para determinar el espesor de una pieza de piedra natural en función de su uso es la misma que se usa en esta Norma. Así se puede determinar el espesor de la piedra natural en pavimentos exteriores e interiores, aceras en exterior, escaleras en exteriores e interiores, escaleras al aire, pavimentos para jardines y

parques, cubiertas transitables, terrazas y patios. Este espesor debe ser igual o mayor que el requerido para soportar la energía de rotura por impacto.

La **Norma UNE-EN 1469 (2005)** detalla los requisitos necesarios de las placas para revestimientos murales. Se considera que son placas cortadas para formar parte de un revestimiento de un muro y para el acabado de bóvedas, para uso en el exterior o en el interior, fijada a una estructura, bien mecánicamente o por medio de un mortero o adhesivos. Esta Norma especifica una serie de requisitos y tolerancias admitidas en aspectos como las dimensiones, la planicidad, el biselado de los cantos, la colocación de los anclajes o el acabado superficial. En lo que son las propiedades físicas o mecánicas, al igual que en los casos anteriores, tan sólo recomienda la realización de una serie de ensayos, 9 en total, entre los que están: resistencia a la flexión, carga de rotura del anclaje, absorción a presión atmosférica, reacción al fuego, absorción de agua por capilaridad, reacción al fuego, resistencia a las heladas o al choque térmico o emisión de sustancias peligrosas (radioactividad u otras), entre otras.

La **Norma UNE-EN 22203 (2011)** es la que especifica los procedimientos para la construcción de aplacados de fachadas. Establece algunos requisitos que se recomienda cumplir. Uno de ellos es que, cuando la absorción de agua a presión atmosférica sea superior al 6%, la sujeción de las placas de revestimiento al soporte no debe realizarse por medio de fijaciones mecánicas, con la técnica conocida como fachadas ventiladas. Asimismo indica que, cuando la porosidad abierta sea superior al 1% y el aplacado se coloque en posiciones de riesgo como son los zócalos, intersecciones de paramentos verticales con un plano horizontal, como con aceras, cornisas, molduras, losas de balcón etc., el coeficiente de absorción capilar no deberá ser superior al 4%, determinándose el valor superior esperado (VsE). En el caso de las serpentinitas estudiadas, tan solo la variedad *Verde Almería*, supera el valor del 1% de porosidad abierta, ya que tiene un valor de porosidad abierta de 1.37%. El coeficiente de absorción capilar promedio fue de $2.19 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$, mientras que el VsE determinado como se muestra en el capítulo 3, fue de $4.20 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$. Por tanto, en el caso de la variedad *Verde Almería*, no sería recomendable su uso como aplacado de fachadas. No obstante, para estos casos, la Norma deja una puerta abierta especificando que se puede permitir valores superiores a $4 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$ de coeficiente de absorción capilar, siempre y cuando el espesor mínimo de la pieza sea 70 mm y se haga un estudio pormenorizado para cada situación concreta.

En la figura 112 se muestran dos ejemplos de problemas derivados de la ascensión de agua por capilaridad en placas de serpentinitas colocadas como zócalos en exteriores.

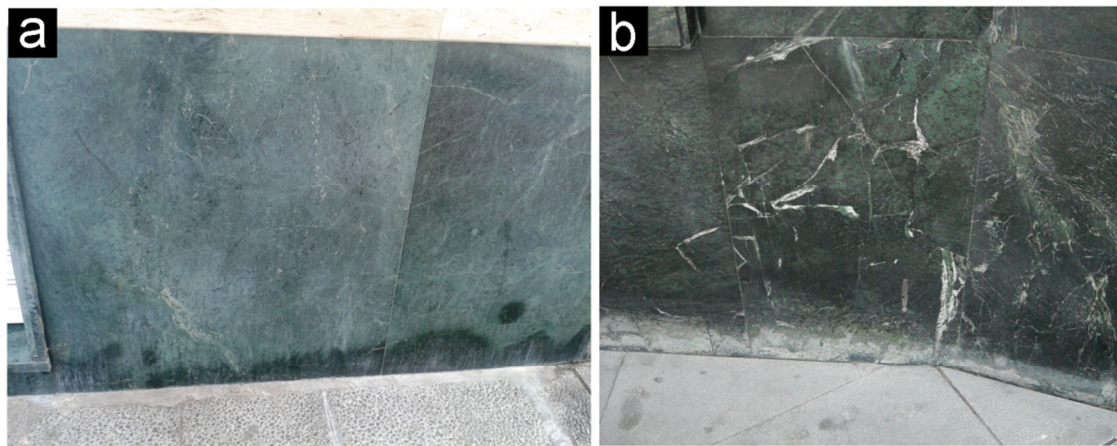


Figura 112. Alteración de la zona más próxima al suelo generada por el continuo ascenso capilar de agua procedente del suelo en a) fachada de una farmacia; b) fachada de un banco, ambas en Granada.

Esta Norma establece un método para el cálculo del espesor de las placas a partir del valor inferior esperado de resistencia a la flexión, teniendo en cuenta también los esfuerzos debido a la presión del viento y a las acciones sísmicas:

$$e = \sqrt{\frac{0.75 * F_p * (P + P_s) * L^2}{R_f * 10^3}}$$

Siendo e el espesor de la placa (en mm), P la presión del viento (en kN/m^2), P_s la presión debida a la acción sísmica (en kN/m^2), L el vano de la placa en m (separación entre los bordes anclados), R_f es el valor inferior esperado de resistencia a la flexión (en MPa) y F_p es el factor de seguridad frente a la resistencia a la flexión, y que es igual a 6, según la Norma.

La presión del viento P (kN/m^2), según la Norma, se determina conforme a lo indicado en el Código Técnico de la Edificación, en su Documento Básico de Seguridad Estructural, Acciones en la edificación (DB SE-AE) (CTE 2009). En este documento se indica que la acción del viento, en general una fuerza perpendicular a la superficie de cada punto expuesto, puede expresarse como:

$$P = q_b * c_e * c_p$$

Siendo q_b la presión dinámica del viento, que, de forma simplificada, se puede adoptar un valor de 0.5 kN/m^2 en todo el territorio nacional; c_e un coeficiente que depende de la ubicación del edificio y que está incluido en la tabla 3.4 del DB SE-AE (CTE 2009) y c_p , el coeficiente eólico o de presión, y que depende de la esbeltez (relación altura/anchura) del edificio en el plano paralelo al viento. Los valores vienen indicados en la tabla 3.5 del DB SE-AE (CTE 2009).

En el presente caso se ha considerado un entorno de tipo IV (zona urbana en general) y una altura de 15 metros. En este caso, c_e sería de 2.1. Asimismo se ha considerado una esbeltez en el plano paralelo al viento superior a 1, por lo que c_p sería igual a 0.8. Por lo tanto, la presión debida al viento P , sería igual a:

$$P = 0.5 \text{ kN/m}^2 * 2.1 * 0.8 = 0.84 \text{ kN/m}^2$$

La presión debida a la acción sísmica P_s (en kN/m^2) se determina, según la Norma mediante la expresión:

$$P_s = \frac{F_s}{L * A}$$

Siendo F_s la fuerza sísmica horizontal (kN), L la longitud de la placa (m) y A la anchura (m).

La fuerza sísmica horizontal (F_s) se determina de acuerdo con la expresión

$$F_s = 2.75 \frac{a_b}{g} * S * W_p$$

Siendo (a_b/g) la aceleración sísmica básica (m/s^2), S un coeficiente que depende del tipo de terreno y que viene definido en la Norma y W_p el peso de la placa (kN).

Para el cálculo de la fuerza sísmica horizontal (F_s) se ha considerado que un valor de la aceleración sísmica básica (a_b/g) de 0.23 m/s^2 (valor medio en la ciudad de Granada según el BOE nº244/2002), un valor de S de 1.6, considerando un terreno de tipo III (suelo granular de compacidad media). Para el cálculo del peso W_p , dado que depende del espesor de la placa, y esto es lo que se pretende calcular, se ha ido ajustando por iteraciones con la ecuación que determina el espesor.

En base a todo lo indicado anteriormente, si se considera una placa de longitud $L = 1000 \text{ mm}$ y anchura $A = 1000 \text{ mm}$, con los anclajes en los bordes, los valores obtenidos de espesor medio de las placas de serpentinita se muestran a continuación (tabla 60 y tabla 61, para condiciones secas y saturadas respectivamente).

Cantera	Muestra	Valor inferior esperado (ViE) de R.Flexión	Densidad (kg/cm ³)	Peso (kN)	Presión viento P (kN/m ²)	Presión sísmica Ps (kN/m ²)	Espesor (mm)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	21	2666	0.44	0.84	0.44	17
	<i>Verde Granada 2</i>	5	2658	1.04	0.84	1.05	40
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	7	2888	0.99	0.84	1.01	35
	<i>Verde Macael 2</i>	2	2704	2.77	0.84	2.81	105
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	7	2650	0.85	0.84	0.86	33
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	16	2949	0.58	0.84	0.59	20

Tabla 60. Valores de espesor mínimo e (mm) para placas en fachadas (condiciones secas).

Cantera	Muestra	Valor inferior esperado (ViE) de R.Flexión	Densidad (kg/cm ³)	Peso (kN)	Presión viento P (kN/m ²)	Presión sísmica Ps (kN/m ²)	Espesor (mm)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	11	2666	0.67	0.84	0.67	25
	<i>Verde Granada 2</i>	3	2658	1.51	0.84	1.52	58
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	4	2888	1.34	0.84	1.36	47
	<i>Verde Macael 2</i>	3	2704	1.63	0.84	1.65	61
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	3	2650	1.73	0.84	1.75	67
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	4	2949	1.38	0.84	1.40	48

Tabla 61. Valores de espesor mínimo e (mm) para placas en fachadas (condiciones saturadas).

Como puede observarse en las tablas anteriores, en condiciones secas, los valores de espesor oscilan entre los 17 mm de la muestra *Verde Granada 1* y los 105 mm de la muestra *Verde Macael 2*. Al igual que en el caso del espesor calculado para baldosas, la amplia desviación estándar que se obtuvo en el caso de la muestra *Verde Macael 2* hace que el valor inferior esperado sea más reducido respecto a las otras muestras, lo que se va a traducir en mayores espesores de placa. En estado saturado, los valores oscilan entre los 25 mm de la muestra *Verde Granada 1* y los 67 mm de la muestra de la variedad *Verde Almería*.

Hay que indicar que esto sería una primera aproximación, ya que para determinar el espesor total de la placa hay que tener en cuenta también los esfuerzos cortantes en el anclaje (debidos a la presión de viento, acciones sísmicas y al propio peso de la placa) y determinar también el espesor mínimo para soportar los impactos. Estos datos se obtienen a partir de los ensayos

normalizados de resistencia a los anclajes (Norma UNE-EN 13364: 2002) y energía de rotura por impacto (Norma UNE-EN 14158: 2004). El espesor que se deberá considerar será el mayor de los tres. Además, según esta Norma, independientemente del valor de los espesores calculados, se recomienda adoptar, como mínimo, un espesor de 20 mm para granitos, pizarras, lutitas, etc., 25 mm para mármoles y 30 mm para calizas, areniscas, arcosas o travertinos.

La Norma **UNE-EN 771-6 (2012)** determina las especificaciones para piezas de albañilería. Esta Norma define estas piezas como material preformado o de piedra natural cuyo uso previsto son las obras de albañilería. Dentro de este grupo se incluyen bloques, sillares, piezas de dimensiones especiales o piezas accesorias para completar otras obras de albañilería. Establece dos clases de piezas: la clase I son aquellas que tienen una resistencia a la compresión declarada con una probabilidad de fallo que no supera el 5%, mientras que la clase II son aquellas que no tienen este nivel de confianza. Esta Norma recomienda la relación de un total de 14 ensayos, de los cuales se debe declarar como mínimo el valor de los siguientes parámetros: resistencia a la compresión media y normalizada, resistencia a la flexión media, resistencia a la adherencia cortante, resistencia a la adherencia a flexión, densidad aparente, porosidad abierta, absorción de agua por capilaridad, durabilidad y propiedades térmicas. Esta Norma tan sólo establece algún tipo de requisito en el caso de los valores de resistencia a la compresión, indicándose que se deberá declarar la resistencia a la compresión simple normalizada de acuerdo con lo indicado en la Norma UNE-EN 772-1 (2011) aunque, al igual que en los casos anteriores, no especifica valores máximos o mínimos para ser empleada.

En todos los casos, en lo referente a las Normas aquí citadas y para su utilización en obra como diferentes elementos, el fabricante deberá realizar una Declaración de Prestaciones (DoP) y realizar el marcado CE de acuerdo con lo establecido en los diferentes sistemas de Evaluación y Verificación de la Constancia de Prestaciones (EVCP) determinado por la normativa europea, y que viene especificado en el anexo ZA de cada una de las normas citadas anteriormente. Según dicho anexo ZA, en función del uso al que vayan destinadas las piezas de piedra natural, habrá que realizar unos ensayos u otros, lo que denomina “características esenciales”, con declaración de los valores. En ningún caso se hace referencia a valores máximos o mínimos que debe tener un producto para poder ser usado. La única obligación por parte de los fabricantes es declarar los valores según lo indicado en las normas correspondientes.

7.3 RADIOACTIVIDAD NATURAL

La radiación natural es el mayor contribuyente a la dosis externa de radiación que recibe la población. La mayor fuente de radiación en interiores son las rocas de construcción, por encima de la radiación terrestre y la radiación cósmica. De hecho, las personas pasan aproximadamente el 80% de su tiempo en interiores de edificios, bien en casa o en la oficina, colegio, etc. (Lima y Alves 2014).

Una gran parte de las rocas que hay en la naturaleza y que son usadas en construcción emiten radiación. Esto es debido a la presencia de minerales accesorios que pueden contener diversas cantidades de nucleidos radioactivos naturales, principalmente de la serie del uranio (^{238}U) y del torio (^{232}Th), y más comúnmente del isótopo radiactivo de potasio (^{40}K). En la serie de uranio, el segmento de desintegración que se inicia a partir del radio (^{226}Ra) es, radiológicamente, el más importante y por lo tanto, a menudo se hace referencia al radio en lugar de al uranio (EC 1999).

La radioactividad de las rocas contribuye a la dosis de irradiación externa que recibimos del ambiente. Por tanto, es importante medir la radioactividad en las rocas, especialmente las que se usan en procesos industriales y construcción (Bastos y Appoloni 2009). Este es un tema de especial preocupación en la Unión Europea y, aunque en la actualidad no existe legislación específica al respecto, sí que existen una serie de recomendaciones plasmadas en el informe 112 de 1999 de la Comisión Europea titulado *Radiation Protection 112: Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials* (EC 1999) para que sean tenidas en cuenta y evitar así que los materiales de construcción puedan superar determinados valores de dosis máxima de radiación.

La exposición a la radiación resultante de la radioactividad natural de las rocas ornamentales ionizantes u otros materiales de construcción ha sido tratado por diferentes autores como Markkanen (1995), Mustonen *et al.* (1999), Tzortzis *et al.* (2003); Anjos *et al.* (2005); El Hussein (2005); Ahmed *et al.* (2006); Xinwei *et al.* (2006); Ghosh *et al.* (2008); Bastos y Appoloni (2009); Chen *et al.* (2010), Pereira *et al.* (2011, 2012, 2013a) o Lima y Alves (2014). En estos trabajos las rocas estudiadas son principalmente granitos ya que son las que pueden tener mayor contenido potencial en radioactividad, aunque en los trabajos de Ahmed *et al.* (2006) o Pereira *et al.* (2011) se estudian otras rocas como mármoles o serpentinitas.

En el informe 112 de la Comisión Europea (EC 1999) se indica la metodología para calcular el índice de actividad gamma I_γ . Este índice permite determinar el riesgo potencial que presenta una roca ornamental como material de construcción y reducir así el uso de los materiales que contengan una elevada cantidad de radionucleídos naturales, reduciendo así la exposición a radiación debido a fuentes naturales. Además, en este informe se simulan diversos escenarios

dentro de una habitación standard, en función de si el material se usa, con un espesor de 20 cm en suelos, techos y muros (C1), suelos y muros (C2), solamente suelos (C3) y como material superficial, es decir, como aplacados en muros con un espesor inferior a 3 cm (C4). En estos escenarios, se puede calcular la dosis anual radiación (mSv/a) derivada del uso de diferentes materiales de construcción que soporta un habitante de ese escenario.

De acuerdo con la metodología seguida, los distintos valores de concentración de actividad obtenidos para el uranio (^{238}U), el torio (^{232}Th) y el potasio (^{40}K) en las serpentinitas estudiadas se muestran en la tabla 62:

Cantera	Muestra	^{238}U (Bq·kg)	^{232}Th (Bq·kg)	^{40}K (Bq·kg)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	0.0	0.9	8.3
	<i>Verde Granada 2</i>	0.0	1.7	9.0
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	14.8	2.3	7.9
	<i>Verde Macael 2</i>	0.0	0.0	14.9
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	4.2	0.0	19.0
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	1.0	0.2	55.8
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	2.0	0.0	16.0

Tabla 62. Valores medios de concentración de actividad del ^{238}U , ^{232}Th y del ^{40}K de las serpentinitas estudiadas.

Se observa que los valores de concentración de actividad para el ^{238}U oscilan entre 0 y 14.8 Bq·kg. Este valor más elevado corresponde a la muestra más carbonatada, *Verde Macael 1*, estando el resto de valores por debajo de 4.2 Bq·kg. En el caso del ^{232}Th los valores oscilan entre 0 y 2.3 Bq·kg, correspondiendo también el valor más elevado a la muestra *Verde Macael 1*. Los valores de concentración de actividad del potasio varían entre 7.9 y 55.8 Bq·kg. Los valores más elevados son los de la muestra *La Carrasca*, que es la que presenta mayor diversidad mineralógica y es, a su vez, la que mayor contenido en potasio presentaba en los análisis químicos realizados.

Estos valores de concentración de actividad son, en general, muy bajos, especialmente si se comparan con otros valores obtenidos en rocas ornamentales usadas en construcción en España (Pereira *et al.* 2013a). Son similares, o incluso inferiores, a los obtenidos por otros autores para serpentinitas como se muestra en la tabla 63.

Muestra	^{238}U *	^{232}Th	^{40}K
	(Bq·kg)	(Bq·kg)	(Bq·kg)
<i>Verde Pirineos 1</i> ¹	0.06	0.49	0.00
<i>Verde Pirineos 2</i> ¹	0.02	0.25	0.65
<i>Verde Macael</i> ¹	0.02	0.25	0.65
<i>Bir El Sid (Egipto)</i> ²	22.5	17.20	481.60
<i>Wadi El-Gemal</i> ² (Egipto)	6.20	6.00	84.50

Tabla 63. Valores medios de concentración de actividad del ^{238}U , del ^{232}Th y ^{40}K , de otras serpentinitas usadas en construcción. ¹Pereira *et al.* (2011); ²Ahmed *et al.* (2006); n.d.: no detectado. * obtenido a partir del ^{226}Ra , considerando que existe equilibrio secular.

Con estos datos se puede decir que las serpentinitas de Sierra Nevada y de la Sierra de los Filabres, al igual que otras variedades de serpentinita, son las rocas que presentan una mínima actividad radioactiva. Tan solo la muestra *Verde Macael 1*, que es la más carbonatada, presenta valores algo superiores al resto, aunque igualmente muy bajos. El resto de serpentinitas tienen valores muy bajos de actividad o incluso nulos. Destaca tan sólo la actividad del ^{40}K en las serpentinitas de la variedad *La Carrasca*, que son las más heterogéneas desde el punto de vista composicional. No obstante, el valor es muy bajo.

Con respecto al índice de actividad I_γ que mide la dosis estimada de radiación que puede emitir un determinado material de construcción, los valores obtenidos para las serpentinitas estudiadas son los siguientes (tabla 64).

Cantera	Muestra	Índice de actividad (I)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	0.007
	<i>Verde Granada 2</i>	0.011
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	0.064
	<i>Verde Macael 2</i>	0.005
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	0.020
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	0.023
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	0.012

Tabla 64. Valores de Índice de actividad I_γ de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

En la tabla 65 se muestran los valores de índice I_γ de otras serpentinitas, calculado a partir de los datos de concentraciones expuestos en la tabla 63.

Muestra	Índice de actividad (I)
<i>Verde Pirineos 1</i> ¹	0.003
<i>Verde Pirineos 2</i> ¹	0.002
<i>Verde Macael</i> ¹	0.001
<i>Bir El Sid (Egipto)</i> ²	0.322
<i>Wadi El-Gemal</i> ² (Egipto)	0.079

Tabla 65. Valores de Índice de actividad I_7 de otras serpentinitas, calculados a partir de los valores medios de concentración de actividad del ^{238}U , del ^{232}Th y ^{40}K de los datos de: ¹Pereira *et al.* (2011); ²Ahmed *et al.* (2006).

Al comparar los datos de las serpentinitas con algunas de las rocas aquí expuestas se puede observar que los valores de las rocas del Complejo Nevado-Filábride presentan un valor de índice I_7 muy reducido, próximo a cero. Estos datos son comparables a los valores obtenidos para las serpentinitas de la variedad *Verde Pirineos*, de la variedad *Verde Macael* (Pereira *et al.* 2011) o de Wadi El-Gemal (Ahmed *et al.* 2006).

Con respecto a la **dosis anual de radiación (D)**, en mSv/a, que una persona recibirá en una habitación de dimensiones determinadas debido al uso de un determinado material de construcción, se ha determinado siguiendo la metodología indicada en el capítulo 3. Como se ha comentado anteriormente, dado que en la serie de uranio (^{238}U), el segmento de desintegración que se inicia a partir del radio (^{226}Ra) es radiológicamente el más importante, se hace referencia al él en lugar de uranio, asumiendo que existe equilibrio secular.

Se ha calculado para una habitación de 12 m x 7 m x 2.8 m y un individuo colocado en el centro. Para los escenarios C1 a C3 se consideran bloques de 20 cm de espesor colocados en diferentes lugares de la misma, mientras que para el escenario C4 se consideran losetas de 3 cm colocadas como aplacados en muros. Los valores de D_e correspondientes al radio (^{226}Ra), torio (^{232}Th) y potasio (^{40}K) se muestran en la tabla 66:

	Densidad específica del material	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
	kg/m ²	pGy/h por Bq/kg		
Escenario C1 a C3: bloques de 20 cm				
Muro (M1) 12.0 x 2.8 m	500	96	110	8.1
Muro (M2) 7.0 x 2.8 m	500	33	38	2.7
Techo (T) o Suelo (S) 12.0 x 7.0 m	500	350	420	30
Escenario C4: losetas de 3 cm				
Muro (M1) 12.0 x 2.8 m	100	35	40	2.8
Muro (M2) 7.0 x 2.8 m	100	11	12	0.85
Techo (T) o Suelo (S) 12.0 x 7.0 m	100	160	190	13

Tabla 66. Tasa de dosis específica en el aire en diferentes estructuras de una habitación en función de la densidad específica para las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

Estos valores se han tomado de la tabla 2 considerando que las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride tienen una densidad comprendida entre 2650 y 2949 kg/m³. Por tanto, en el caso de los bloques de 20 cm, la densidad específica estaría comprendida entre 530 y 590 kg/m², por lo que se toma el valor correspondiente a 500 kg/m² que es el más cercano, según lo indicado por Markkenen (1995). En el caso de las losetas de 3 cm, la densidad específica variaría entre 79 y 88 kg/m², por lo que se adopta el valor correspondiente a 100 kg/m².

A partir de estos valores y de las concentraciones correspondientes del material estudiado se determina la dosis específica de radiación (D_e) en cada uno de los elementos de la habitación mediante la expresión:

$$D_e = (D_e)_{Ra} * C_{Ra} + (D_e)_{Th} * C_{Th} + (D_e)_K * C_K$$

La tasa de dosis específica total (D_{eTotal}) para cada uno de los escenarios indicados, esto es: C1 a C4 será la sumatoria de la dosis específica de radiación (D_e) en cada una de las partes consideradas (paredes, techos y muros), como se indicó en el capítulo 3 de metodología. Los valores finales se muestran en la tabla 67:

Cantera	Muestra	Escenario C1	Escenario C2	Escenario C3	Escenario C4
		D _{eTotal} (μGy/h)	D _{eTotal} (μGy/h)	D _{eTotal} (μGy/h)	D _{eTotal} (μGy/h)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	0.0017	0.0011	0.0006	0.0002
	<i>Verde Granada 2</i>	0.0026	0.0017	0.0010	0.0002
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	0.0175	0.0111	0.0064	0.0017
	<i>Verde Macael 2</i>	0.0012	0.0008	0.0004	0.0001
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	0.0056	0.0035	0.0020	0.0005
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	0.0058	0.0036	0.0021	0.0005
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	0.0032	0.0020	0.0012	0.0003

Tabla 67. Tasa de dosis específica total (D_{eTotal}) para cada uno de los escenarios indicados de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride.

A partir de estos parámetros indicados, la **dosis anual de radiación (D)** viene determinada por la expresión (Markkenen 1995):

$$D \text{ (mSv/a)} = (D_{eTotal} - D_{CT}) * t * F$$

Siendo D_{CT} la dosis media emitida por la corteza terrestre en España y que es 50 μGy/h (CSN 2010), **t** el tiempo de exposición anual, que se ha considerado 7000 horas y F, el factor de conversión de la dosis absorbida en el aire a la dosis efectiva, y que es 0.7 Sv/Gy (Markkenen 1995). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 68

Cantera	Muestra	Escenario C1	Escenario C2	Escenario C3	Escenario C4
		D _e (mSv)	D _e (mSv)	D _e (mSv)	D _e (mSv)
Barranco de S. Juan	<i>Verde Granada 1</i>	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24
	<i>Verde Granada 2</i>	-0.23	-0.24	-0.24	-0.24
Virgen del Rosario	<i>Verde Macael 1</i>	-0.16	-0.19	-0.21	-0.24
	<i>Verde Macael 2</i>	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24
C.E. Verde Almería	<i>Verde Almería</i>	-0.22	-0.23	-0.23	-0.24
La Carrasca	<i>La Carrasca</i>	-0.22	-0.23	-0.23	-0.24
La Milagrosa	<i>La Milagrosa</i>	-0.23	-0.24	-0.24	-0.24

Tabla 68. Tasa de dosis anual de radiación (D) para las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride en cada uno de los escenarios.

Como puede observarse, en todos los casos la tasa anual de radiación que una persona puede absorber en una habitación debido al uso de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride es negativa. Son algo más elevados en el escenario C1, en el que se considera que absolutamente toda la habitación (paredes, suelo y techo) está realizada con bloques de serpentinita de 20 cm de grosor. En el caso de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride este caso es muy improbable ya que se usan principalmente como losetas en paredes y/o pavimentos en suelos, siendo el escenario más probable el C3 o C4. Estos valores obtenidos de dosis anual de radiación (D) están muy por debajo del valor de 0.3 mSv/a correspondiente al valor máximo recomendado de radiación anual en interiores y al valor de 1 mSv/a, máximo recomendado para exteriores.

Tras lo expuesto anteriormente se puede afirmar que las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride no presentan valores de radiación que puedan suponer un riesgo derivado de su uso en ninguna de las situaciones consideradas.

7.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha hecho una revisión de algunos aspectos normativos que debe cumplir la piedra natural en general y las serpentinitas en particular para poder ser empleadas en construcción.

En cuanto a las normas que regulan la utilización de la piedra natural en construcción, se ha analizado el contenido de las normativas americanas ASTM C-1526-02 (2002) y ASTM C1528-12b (2012). Con respecto a la primera, que es la que regula el uso de las serpentinitas, las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride cumplen con los requisitos de densidad aparente, resistencia a la compresión y a la flexión. Respecto a la absorción a presión atmosférica, en todos los casos se cumple con el valor máximo para interiores. Para exteriores, tan solo la muestra *Verde Granada 1* y las dos muestras de *Verde Macael* cumplirían con el valor máximo requerido. Respecto a la segunda normativa, tan sólo hay que indicar que la serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride podrían englobarse entre los grupos B y C. Esto se debe a que es común la presencia de fracturas rellenas, venas, etc. y normalmente, no es necesario la aplicación de ningún tipo de tratamiento previo a la puesta en obra ni la aplicación de ningún tipo de medidas de refuerzo. No obstante se ha observado que con el paso del tiempo estas fracturas rellenas y venas evolucionan con pérdida de material, provocando el deterioro de la pieza. En muchos de los casos, sería necesaria la aplicación de tratamientos de consolidación para evitar un mayor deterioro de las piezas.

Con respecto a las normas UNE-EN, se han analizado aquellas que hacen referencia a los usos más comunes de las serpentinitas, es decir, baldosas, plaquetas, placas y piezas de albañilería. En todas las normas **se recomienda** la realización de una serie de ensayos y la declaración de los valores, sin que, en general, se establezcan unos requisitos mínimos. Algunas de las normas, como la Norma UNE-EN 22202 (2011), referente a la construcción de pavimentos y escaleras, establece para determinados usos que el valor de absorción a presión atmosférica no sea superior a 0.6% y que, cuando la porosidad abierta sea superior al 1%, el coeficiente de absorción de agua por capilaridad debe ser inferior a $4 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$, cuando se trate de un pavimento exterior. Las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride cumplen ambos requisitos. También la Norma UNE-EN 22203 (2011), referente a la construcción de aplacados de fachadas, establece que, cuando la porosidad abierta sea superior al 1% y el aplacado se coloque en determinadas posiciones, el coeficiente de absorción capilar no deberá ser superior al 4%, determinándose el valor superior esperado (VsE). En el caso de las serpentinitas estudiadas, tan solo la variedad *Verde Almería* no cumple este requisito. Además se han calculado los espesores mínimos tanto para determinados usos como pavimentos (UNE-EN 1341) o aplacados en fachadas (UNE-EN 22203), haciendo una serie de suposiciones respecto al tamaño de las

placas, uso específico, etc. Se ha determinado que la muestra que menor espesor requeriría para su uso es *Verde Granada 1*, tanto en condiciones secas como saturadas. Por el contrario, la muestra *Verde Macael 2* sería la que mayor espesor requeriría en condiciones secas, mientras que en condiciones saturadas, sería la de la variedad *Verde Almería*. Es importante destacar que estas Normas UNE-EN no son específicas de las serpentinitas, siendo de aplicación a todo tipo de piedra natural, sin tener en cuenta sus características propias.

Otro aspecto importante, en el que desde las instituciones europeas se está poniendo más énfasis, es en aspectos como la generación de **radiactividad natural** por parte de los materiales de construcción, entre ellos la piedra natural. En el caso de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride, se ha determinado que la concentración de actividad correspondiente al ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K , es, en todos los casos, muy baja, al igual que el Índice de actividad gamma I_γ . Además se ha determinado la **dosis anual de radiación (D)** que una persona recibiría en una habitación de dimensiones determinadas debido al uso de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride. En absolutamente todos los casos es negativa, con lo que el uso de este material no supondría ningún tipo de problema desde este punto de vista.

8

**LAS SERPENTINITAS DEL
COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE
COMO *GLOBAL HERITAGE STONE*
*RESOURCE***

8.1 INTRODUCCIÓN

La iniciativa conocida como “*Global Heritage Stone Resource*” surge del denominado “*Heritage Stone Task Group*” (HSTG), grupo dependiente de la “*International Union of Geological Sciences*” (IUGS). Toda la información referente a este grupo de trabajo puede consultarse en Cooper (2015) o en la página web: <http://www.globalheritagestone.org/>.

Esta iniciativa pretende establecer una nueva denominación geológica internacional formal para algunos tipos de piedras naturales y rocas ornamentales que han sido muy utilizadas históricamente y/o que tienen un amplio reconocimiento cultural y arquitectónico. Asimismo persigue el desarrollo de una estandarización en los informes sobre las características de estas rocas que se vayan a usar en trabajos de restauración de edificios históricos y para obra nueva (Pereira *et al.* 2015c). Esta designación sería muy beneficiosa para el sector de la piedra por los siguientes motivos (Marker 2015):

- Crearía una mayor concienciación acerca del uso de la piedra.
- Se lograría un mayor reconocimiento de las rocas usadas en construcción.
- Fomentaría una gestión adecuada de la extracción de los recursos naturales.
- Ofrecería un medio para formalizar las características de los materiales.
- Mejoraría la cooperación internacional en la investigación de las rocas de construcción.

Las denominaciones de “*Global Heritage Stone Resource*” (GHSR) y “*Global Heritage Stone Province*” (GHSP) surgen de la necesidad de dotar a la piedra natural y a las rocas ornamentales de un reconocimiento internacional debido a la importancia que ha tenido en todas las culturas y sociedades desde hace milenios, así como en la actualidad. Mediante estas designaciones se pretende que aquellas rocas ornamentales y naturales que han sido utilizadas tanto en arquitectura como en obras de arte y que son importantes tanto en la actualidad como en el pasado cultural de los pueblos, adquieran el protagonismo que se merecen. Este reconocimiento busca alcanzar no solo la esfera geológica, sino también todo lo relacionado con la industria de la piedra en general (Cooper 2010).

Global Heritage Stone Resource (GHSR) se define como una piedra natural específica que ha alcanzado un uso generalizado en un período histórico significativo y que tiene el debido reconocimiento en la cultura humana, mientras que ***Global Heritage Stone Province (GHSP)*** es un área específica donde hay asociadas dos o más GHSR, muy próximas geográficamente y con una geología común (Cooper 2012). No obstante, estas definiciones están en constante adaptación a medida que van surgiendo nuevas casuísticas. Recientemente (Copper 2015) ha considerado que, en el caso de la definición de GHSP, no tiene por qué haber diversas rocas ornamentales que cumplan el requisito de GHSR, ya que una región puede ser suficientemente

importante por sus rocas ornamentales en conjunto, sin que todas estas rocas lo sean de forma individual (Pereira y Cooper 2014; Pereira *et al.* 2015a).

En la actualidad el HSTG está en proceso de establecer de forma definitiva los mecanismos y procedimientos por los cuales se pueden establecer formalmente las designaciones de GHSR y GHSP. Todas las propuestas de GHSR o GHSP deben aportar una serie de información detallada, referente a detalles como periodo de uso, principales obras, estado actual, características técnicas, etc., y cuya última revisión se encuentra en Cooper *et al.* (2014).

Se han establecido también una serie de atributos o criterios que se deben cumplir para que se pueda proponer esta denominación. Algunos de los atributos o criterios básicos para la nominación a **GHSR** o a **GSRP** son (Marker 2015):

- **Uso histórico por un periodo de tiempo significativo:** el tiempo propuesto ha sido 50 años o más de utilización. Este periodo se ha considerado teniendo en cuenta que, aunque en algunas zonas se usa la piedra ornamental desde hace milenios, en otras áreas, con un indudable interés, la explotación es relativamente reciente, lo que puede hacer accesible a estas denominaciones a industrias actuales.
- **Amplia distribución geográfica:** dentro de este campo, se puede establecer una jerarquía: global, internacional, nacional, regional y local.
- **Utilización en edificios significativos, públicos o industriales:** el criterio se centra en la utilización de la roca propuesta en edificios de relativa importancia, públicos o industriales, es decir, monumentos, etc.
- **Reconocimiento común como icono cultural:** aquí se indica que la roca propuesta deber tener un reconocimiento que incluya un uso histórico importante, bien en arquitectura o en arqueología, tanto con propósito cultural como decorativo o artístico.
- **Existencia de explotaciones en marcha y disponibilidad:** la disponibilidad de material es un criterio importante para la posible denominación de GHSR, ya que esta denominación podría ayudar a garantizar en el futuro la protección de las canteras históricas o actuales, para así disponer de material por si fuera necesario usarlo en el futuro.
- **Beneficios potenciales (culturales, científicos, medioambientales y/o comerciales):** un importante criterio es también el posible beneficio que pueda tener la de GHSR, enfocado desde el punto de vista cultural, científico, medioambiental y comercial.

Actualmente, en las diferentes reuniones del HSTG, se han presentado numerosas candidaturas de todo el mundo. Las características, de acuerdo con lo indicado anteriormente, de algunas de estas candidaturas han sido ya publicadas en medios de relevancia científica como el volumen especial de la *Geological Society of London (Special Paper 407)* titulado: “*Global Heritage*

Stone: Towards international recognition of building and ornamental stones” (Pereira *et al.* 2015b), el libro “Engineering Geology for Society and Territory (Vol. 5): Urban Geology, Sustainable Planning and Landscape Exploitation, publicado por *Springer International* a raíz del 12º congreso de la IAEG en Turín (2014) (Lollino *et al.* 2014) y un número especial en la revista *Episodes* (Junio 2015). Además se están preparando otras publicaciones como el libro “*Stone heritage in East and Southeast Asia*”, editado por *The Coordinating Committee for Geoscience Programmes in East and Southeast Asia (CCOP)* o un número especial de la revista *Geoscience Canada*, con las principales comunicaciones de la sesión del *Heritage Stone Task Group* de la edición de 2015 de la Asamblea General de la *European Geosciences Union (EGU)*.

Algunos ejemplos de rocas ornamentales que han sido presentadas como posibles candidatas a la denominación de GHSR se muestran en la figura 113.

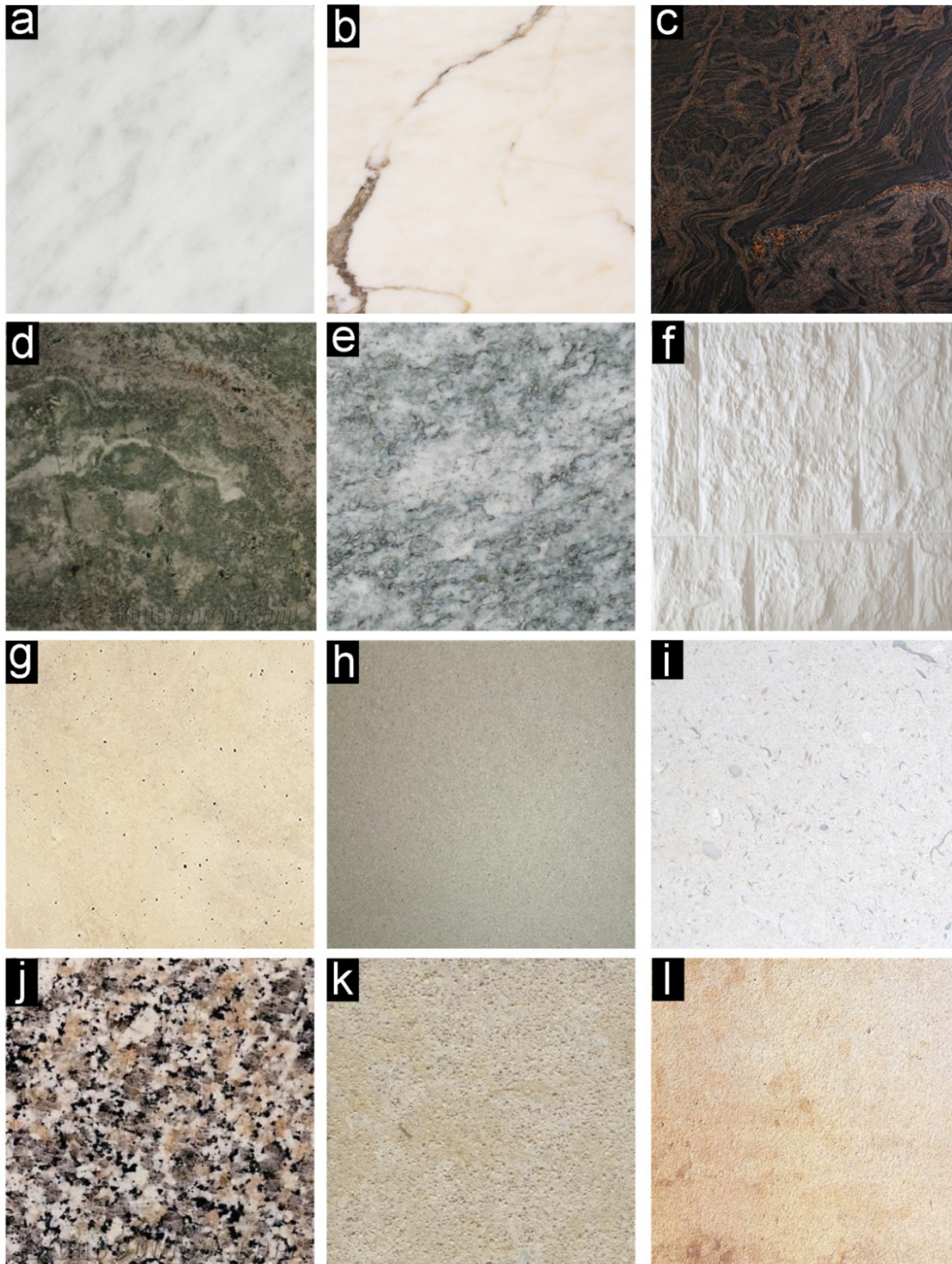


Figura 113. Algunos ejemplos de posibles candidatas a GHSR: a) mármol “Bianco Carrara” (Italia); b) mármol “Branco Estremoz” (Portugal); c) gneiss “Hallandia” (Suecia); d) serpentinta “Kölmarden” (Suecia); e) granito “Luserna stone” (Italia); f) cuarcita “Piedra Mar de Plata” (Argentina); g) caliza “Piedra de Colmenar” (España); h) Arenisca “Pietra Serena (Italia)”; i) caliza “Portland Stone” (Inglaterra); j) granito “Rosa Beta” (Italia); k) caliza “Bath Stone” (Inglaterra); l) “arenisca de Villamayor” (España). Fuente: *Stone Contact (2015)*.

8.2 LAS SERPENTINITAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE COMO POSIBLES CANDIDATAS A GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE

Uno de los objetivos de esta tesis es exponer las características detalladas de la serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride para iniciar los trámites necesarios para la posible candidatura como *Global Heritage Stone Resource (GHSR)*, de acuerdo con los criterios anteriormente definidos por el HSTG.

Se ha considerado que, tanto las serpentinitas de Sierra Nevada como las de Macael tienen suficiente interés como para promover su reconocimiento a nivel global y proteger así un recurso, actualmente escaso, para posibles futuros trabajos de mantenimiento y restauración. A este respecto, ya se han dado los primeros pasos, tanto con las serpentinitas de Sierra Nevada como las de Macael mediante publicaciones y presentaciones en congresos y seminarios que han puesto de manifiesto la importancia de ambas rocas en edificaciones históricas y actuales, y por tanto, el interés de su conservación. Algunas de estas publicaciones son: Navarro *et al.* (2012); Navarro *et al.* (2013b,c,d), Navarro-Domínguez (2014); Navarro *et al.* (2014a); Navarro *et al.* (2015b); Pereira *et al.* (2004, 2005, 2007, 2008, 2010, 2013b), Pereira (2012), Pereira y Peinado (2012).

8.2.1 LAS SERPENTINITAS DE SIERRA NEVADA COMO GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE (GHSR).

Las serpentinitas de Sierra Nevada son las serpentinitas más importantes en términos de usos históricos en España. Se han usado en múltiples elementos como columnas, placas, medallones y muchos otros detalles decorativos a lo largo y ancho de toda la geografía española y en edificios tan relevantes como el Monasterio de San Lorenzo de El Escorial o el Palacio Real de Madrid o la Alhambra o la Catedral en Granada, como se ha puesto de manifiesto a lo largo de esta memoria.

Como se ha indicado anteriormente, todas las propuestas de GHSR deben aportar una serie de información que viene indicada en Cooper (2015). En el caso de las serpentinitas de Sierra Nevada, esta información ya fue publicada en Navarro *et al.* (2015b), aunque se detalla a continuación, con algunas ampliaciones o modificaciones derivadas de la mayor cantidad de datos disponibles tras las investigaciones de esta Tesis.

Designación de Global Heritage Stone Resource

Nombre Formal (*Formal name*):

Verde Granada

Origen del Nombre (*Origin of name*):

La referencia concreta del nombre “Verde Granada” proviene de Cook (1834), que indica que era el nombre dado por los canteros de la época para su comercialización y es el nombre que más ha perdurado hasta la actualidad (Gallego-Burín, 1982).

Nombre geológico (*Stratigraphic (or geological) name*):

Serpentinita

Otros nombres (*Other names*):

Serpentinita de Sierra Nevada; Serpentinita del río Genil o Jaspe Verde de Granada (Cervera 1985; de Sigüenza 2003).

Area de incidencia (*Area of occurrence*):

Güejar Sierra, Monachil and Dílar (Granada)

Principal localización de las canteras (*Principal location of quarry or quarries*):

Actualmente, todas las canteras de las que se extrajo material están abandonadas. Son:

- “Barranco de San Juan”, localizada en Güejar Sierra (Granada, España) (Lat: 37°07'40.5"N; Long: 3°23'11.3"W), que fue la cantera más importante, y de la que se extrajo material desde el s.XVI.
- “San Jerónimo”, localizada en Monachil (Granada, España) (Lat: 37°06'27.8"N; Long: 3°25'20.4"W).
- “Dílar” localizada en Dílar (Granada, España) (Lat: 37°03'29.0"N; Long: 3°29'03.7"W). Esta cantera solo tuvo actividad durante el siglo XX y fue al última en cesar la actividad en los años 80 del pasado siglo.
- “Chorreras de Manguela”, localizada en Güejar Sierra (Granada, España) (37°07'09.5"N - 3°24'57.4"W). Hubo cierta actividad extractiva, aunque no se ha podido obtener información acerca de si fue en la antigüedad o lo fue ya en el s. XX. En cualquier caso fue anterior a 1956.

Contexto geológico y edad (*Geological age and geological setting*):

Todas las canteras pertenecen al Complejo Nevado-Filábride perteneciente a las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas (Egeler 1963). Las serpentinitas de Sierra Nevada aparecen dentro de cuerpos lentejonares de dimensiones desde métricas a kilométricas de rocas básicas y ultrabásicas, total o parcialmente transformadas a eclogitas, anfibolitas o serpentinitas que se intercalan entre secuencias de esquistos de la Unidad Superior.

En cuanto al origen de estas rocas, no hay consenso. Gómez-Puignaire *et al.* (2000) indican que estas rocas son intrusiones ultrabásicas en un contexto de corteza continental adelgazada de edad Paleozoico o Triásico, aunque Puga *et al.* (2003) indica que estas rocas pertenecen a un complejo ofiolítico de edad Jurásico.

Nombre petrográfico (*Petrographic name*):

Serpentinita.

Color Primario (*Primary colour*):

Verde.

Se ha usado la escala cromática CIE 1976 para medir los parámetros cromáticos (L*ab) y el color (Chroma C*) (Smith 1997).

Los valores cromáticos de esta serpentinita varían principalmente con el contenido en magnetita, presentando un amplio rango de valores, dentro de la escala del verde. Los valores medios máximos y mínimos son:

Máx: L*: 39.57 ± 4.61 ; a: -6.70 ± 1.55 ; b: 2.67 ± 1.58 ; C*: 7.21 ± 1.82

Min: L*: 23.33 ± 2.53 ; a: -3.09 ± 1.58 ; b: 1.73 ± 1.60 ; C*: 3.54 ± 1.97

Variabilidad natural (*Natural variability*):

La variabilidad natural de esta piedra es debida a la presencia de fracturas rellenas normalmente con carbonatos (calcita y/o dolomita) y fibras de crisotilo. En algunas áreas en las que el contenido en minerales como la magnetita es mayor, el color puede ser algo más oscuro o presentar un aspecto como moteado.

Composición (*Composition*):

Mineralógicamente esta roca está compuesta por antigorita con menores cantidades de magnetita y carbonatos (magnesita, dolomita y/o calcita). También es frecuente encontrar otras fases como crisotilo, anfíboles o clorita.

La composición química obtenida por ICP-OES es:

Elementos mayores (%) (media): SiO₂: 39.33; Al₂O₃: 1.72; Fe₂O₃: 7.50; MnO: 0.10; MgO: 39.04; CaO: 0.65; Mat. Volátil: 11.82

Elementos traza (ppm) (media): Cr: 1903; Co: 68; Ni: 1702; Ba: 24; Zn: 18; S:137

Propiedades técnicas (*Technical properties*):

- Absorción de agua (%) (UNE-EN 13755:2008): 0.26 ± 0.10
- Densidad aparente (kg/m³) (UNE-EN 1936:2007): 2662 ± 18
- Porosidad abierta (%) (UNE-EN 1936:2007): 0.73 ± 0.32
- Capilaridad (g/m²*s^{0.5}) (UNE-EN 1925:1999): 0.92 ± 0.54
- Velocidad Ultrasónica V_p (UNE-EN 14579:2005):
 - a. Seca (km/s): 5.59 ± 0.46
 - b. Saturada (km/s): 5.99 ± 0.24
- Resistencia a la compresión (UNE-EN 1926:2007):
 - Seca (MPa): 346 ± 50
 - Saturada (MPa): 240 ± 45
- Resistencia a la Flexión (UNE-EN 12372:2007):
 - Seca (MPa): 27 ± 8
 - Saturada (MPa): 19 ± 7
- Microdureza Knoop (MPa) (UNE-EN 14205: 2004): 2798 ± 1119
- Ataque SO₂ (% pérdida de peso) (UNE-EN 13919:2003):
 - 0.197 (Solution A: 500 ml H₂SO₃ (5%) in 150 ml H₂O)
 - 0.109 (Solution B: 150 ml H₂SO₃ (5%) in 500 ml H₂O)

Idoneidad (*Suitability*):

El principal uso de la serpentinita de Sierra Nevada ha sido con propósito decorativo: placas, medallones, mesas, zócalos, frisos, etc., aunque también ha sido empleada con propósito estructural como columnas, jambas o dinteles.

Vulnerabilidad y mantenimiento del suministro (*Vulnerability and maintenance of supply*):

No hay estimaciones de reservas ya que actualmente no hay en actividad ninguna de las explotaciones. Estas canteras fueron abandonadas debido principalmente a la dificultad de los accesos y a los problemas derivados de trabajar durante el invierno en Sierra Nevada. A esto hay que añadir que actualmente se encuentran dentro de los límites del Parque Nacional de Sierra Nevada, una de las figuras de protección medioambiental más importante que existe actualmente en nuestro país. Por este motivo, aunque no se han estimado, se considera que hay aún reservas suficientes tanto en la cantera del “Barranco de San Juan” como, especialmente, en la de “Dílar”, que podrían utilizarse en caso de necesitarse para restauración, previo estudio de idoneidad.

Uso histórico y zona geográfica de utilización (*Historic use and geographic area of utilisation*):

Las primeras piezas ornamentales realizadas con serpentinita de Sierra Nevada de las que se tiene constancia son los denominados capiteles almohades, que datan del s. XIII. Hay un total de cinco. Dos se encuentran colocados en el patio del Harén, un patio anexo al patio de los Leones, en la Alhambra y son conocidos como “los capiteles negros”, siendo únicos en el recinto nazarí. Otros dos, con sus correspondientes basas se encuentran en el museo de la Alhambra. El quinto de ellos es el denominado “Capitel de Otura”, ya que es una pieza que se encontró en un pequeño monumento de esta localidad que se realizó en 1815, en honor a D. Antonio Pérez Orozco Álvarez de Granada, caballero veinticuatro de Granada y D^a María Martín de Fresnedo (Marinetti-Sánchez 1999), y que actualmente forma parte de la exposición del museo de la Alhambra como “pieza invitada”. No hay más referencias hasta que comenzó a explotarse a finales del siglo XVI para la ornamentación del Monasterio de El Escorial, siendo las extracciones más o menos continuas hasta mitad del siglo XX. Esta roca ornamental ha sido usada en algunos de los edificios más emblemáticos de la capital así como en ciudades con un importante patrimonio arquitectónico como Granada. Esta serpentinita fue muy admirada y apreciada por su belleza estética y se puede encontrar a lo largo y ancho de toda la geografía española.

Edificios (*Buildings*):

La serpentinita de Sierra Nevada se encuentra como elemento decorativo (placas, losas, cabujones, mosaico, etc.) y como elemento estructural (columnas, dinteles, jambas, etc.) en muchos edificios, tanto en exteriores como interiores. A continuación se indican los edificios en los que está documentada la presencia de serpentinita de Granada. Entre paréntesis se indica el año de construcción. En algunos edificios, estos elementos no fueron usados inicialmente, sino

que se añadieron en obras posteriores, lo que se indica con mediante asterisco, y entre paréntesis, el año o años de estas obras. Los edificios son:

- Alhambra de Granada (Patio del Harén y museo) (s. XIII)
- Monumento a D. Antonio Pérez Orozco Álvarez de Granada, caballero veinticuatro de Granada, en Otura (Granada) (s. XIII, 1815)
- Monasterio de San Lorenzo de El Escorial en Madrid (1579, 1619, 1888)
- Real Chancillería en Granada (1587)
- Palacio de Carlos V en Granada (1589)
- Iglesia del Corpus Christi en Valencia (1615)
- Catedral de Toledo (1616)
- Catedral de Jaén (1660)
- Santuario de Loyola (Guipuzcoa) (1688-1757)
- Monasterio de La Cartuja en Granada (1720)
- Catedral de Cuenca * (1740)
- Convento de Las Salesas Reales en Madrid (1748)
- Catedral de Segovia * (1775)
- Palacio Real en Madrid (1754):
 - Sala de Alabarderos
 - Sala de las Columnas
 - Salón del Trono
 - Antecámara de Carlos III
 - Cámara de Carlos III or Gasparini
 - Sala de Carlos III
 - Gabinete de Porcelana de Carlos III
 - Sala de Cine
 - Capilla Real
 - Sala de los estucos
 - Gabinete de Maderas finas
- Iglesia de San Juan de Dios en Granada (1759)
- Catedral de Granada * (1652, 1714, 1783, 1807, 1929)
- Monasterio de San Jerónimo en Granada (1795)
- Real Colegiata-Iglesia de Santa María del Campo (La Coruña) * (1819)
- Monasterio de Las Descalzas Reales en Madrid * (1862)
- Santa Iglesia Catedral de Santa María la Real de la Almudena (s. XX)

Cuestiones relacionadas con el patrimonio (*Related heritage issues*):

Absolutamente todos los edificios documentados donde se usó este material están catalogados con diferentes figuras de protección. Destacan el conjunto la Alhambra y el Monasterio de San Lorenzo de El Escorial, que están calificados como Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO desde 1984 (*World Heritage Site*). Además otros de los monumentos presentan diferentes grados de protección, que van desde Patrimonio Nacional (i.e. El Palacio Real o el Convento de las Salesas Reales) hasta Bien de Interés Cultural (B.I.C.) (i.e. catedral de Granada, Monasterio de San Jerónimo, etc.).

Además, todas las canteras están dentro de los límites del Parque Nacional de Sierra Nevada, una de las figuras de protección medioambiental más importante que existe actualmente en España, incluso la cantera del “Barranco de San Juan” se conserva sin restaurar como parte del atractivo turístico del Parque, habiendo colocado además, paneles indicativos con la historia de la serpentinita en Granada.

Rocas ornamentales relacionadas (*Related dimension stones*)

En el caso de las serpentinitas de Granada no se ha observado la existencia de una relación sistemática con otros tipos de roca ornamental. En la gran mayoría de las ocasiones se han colocado como piezas relativamente independientes con fines decorativos o estructural-decorativo (columnas) y están en relación al conjunto de la obra a decorar, por lo que en cada caso, la roca empleada junto con la serpentinita difiere.

Principales publicaciones relacionadas con la roca ornamental designada (*Principal literature related to designated stone*).

Uno de los requisitos para que una piedra natural sea considerada como GHSR es su difusión internacional. Nuestro grupo de trabajo se ha encargado de difundir ampliamente la naturaleza y uso de las serpentinitas de este estudio. Algunas de las publicaciones más destacadas son: Navarro (2011); Navarro-Domínguez (2014); Navarro *et al.* (2012, 2013c, 2015b). También es posible encontrar información sobre el uso histórico de la serpentinita de Granada en Cook (1834); Gómez-Moreno (1892); Gallego-Burín (1982); Guardia-Olmedo *et al.* (1986); Rosenthal (1988); Blanco-Varela *et al.* (1991); Marinetto-Sánchez (1999); López-Guzmán (2001); Casares-Lopez (2009) o Tárraga-Baldó (2009).

Imágenes (Illustrations)

Aunque a lo largo de esta memoria se han ido mostrando numerosos elementos realizados con este material, en la figura 114 se muestran algunos de los monumentos más emblemáticos en los que se ha empleado la serpentinita de Granada.



Figura 114. Algunos de los monumentos más importantes en los que se ha empleado la serpentinita de Granada: a) interior del Monasterio de El Escorial (Madrid); b) Salón del Trono del Palacio Real de Madrid; c) Convento de las Salesas Reales (Madrid); Monasterio de las Descalzas Reales (Madrid); e) capitel Almohade de Otura (Granada); f) Palacio de Carlos V (Granada); g) Real Chancillería de Granada; h) altar mayor de la Catedral de Granada.

De todo lo expuesto, puede concluirse que las serpentinitas del trabajo cumplen con casi todos los requerimientos para candidata como GHSR, detallados por Marker (2015). Estos materiales han sido usados durante un periodo significativo, concretamente desde principios del s. XIII, es decir, desde hace unos 800 años. Respecto a la distribución geográfica, se ha puesto de manifiesto que este material se ha usado por casi toda la geografía española, es decir tiene una distribución, al menos, nacional, ya que no se conocen ni se han encontrado referencias hasta la fecha de uso internacional. En lo referente a la utilización en edificios significativos, públicos o industriales, se ha puesto de manifiesto la importancia de este material en algunos monumentos muy relevantes a nivel nacional, como el Monasterio de El Escorial o el Palacio Real, entre otros muchos. En cuanto al reconocimiento común como icono cultural, probablemente, la serpentinita de Sierra Nevada, junto con la caliza de Sierra Elvira sean las rocas ornamentales más conocidas de las que se extrajeron en Granada (Navarro *et al.* 2014b). De hecho, la principal cantera de la que se extrajo el material, la del “Barranco de San Juan”, ha sido conservada íntegra como parte del atractivo turístico del Parque Nacional de Sierra Nevada. Además, otros autores del pasado como Cook (1834), ya pusieron de manifiesto la importancia de este material debido a su belleza. En cuanto a la existencia de explotaciones en marcha, hay que indicar que no hay activa ninguna explotación, ya que están todas en áreas protegidas desde el punto de vista medioambiental. No obstante, este hecho garantiza su disponibilidad. Aunque no se han evaluado las posibles reservas existentes, a simple vista es posible observar en las canteras estudiadas suficiente material como para realizar trabajos de restauración. Esto es especialmente patente en la cantera de “Dilar”, que es la más reciente, y donde es posible encontrar bloques ya cortados de unos 2 m³ de tamaño a pie de cantera y que podrían emplearse para la reposición de piezas dañadas como las de la Real Chancillería. En lo que respecta a los beneficios potenciales de la nominación, serían principalmente de tipo científico y medioambiental. Favorecería la protección de un recurso natural de importancia en la región para la posible realización de trabajos de restauración. También fomentaría la realización de buenas prácticas extractivas al encontrarse actualmente dentro de un parque natural. Por otro lado, potenciaría el interés turístico de Sierra Nevada al poder diseñar nuevas rutas y actividades que expliquen el uso de la piedra, la importancia en el patrimonio nacional, cómo se desarrollaban los trabajos en la antigüedad, etc. Este reconocimiento despertaría también un mayor interés científico por los estudios relacionados con este material para obtener una completa caracterización del mismo en todos los aspectos para poder así establecer comparativas acerca del comportamiento y el envejecimiento con otros materiales similares empleados en construcción.

8.2.2 LAS SERPENTINITAS DE LAS SIERRA DE LOS FILABRES COMO *GLOBAL HERITAGE STONE RESOURCE* (GHSR)

En lo referente a las serpentinitas de la Sierra de los Filabres, aunque no tienen tanta importancia histórica como las de Sierra Nevada, sí que las tienen desde el punto de vista comercial. Actualmente son las únicas que se comercializan en España, ya que la variedad *Verde Pirineos* de Moeche (La Coruña), se dejó de extraer en 2005 (Pereira *et al.* 2005, 2007). De las variedades de serpentinita que se comercializan o se han comercializado en la región, esto es *Verde Macael* o *Verde Almería*, la primera de ellas es la más importante de ellas en términos comerciales y de uso y a pesar de su relativamente corto periodo de empleo, ya forma parte de algunos edificios muy significativos, tanto a nivel nacional como internacional. A pesar de que las dos serpentinitas presentan algunas diferencias en cuanto a composición y características técnicas, se incluyen aquí las dos variedades bajo la denominación genérica de “Verde Macael” debido a sus similitudes en cuanto al área de explotación. Por todo esto se considera importante la protección y la puesta en valor de este recurso con el fin de garantizar el suministro actual y futuro y dotar a la región de un incentivo añadido para poder continuar la actividad extractiva. Además, este recurso, está íntimamente ligado a uno de los materiales pétreos de mayor reconocimiento internacional, como es el mármol de Macael en sus diferentes variedades (*Blanco, Amarillo, Gris y Anasol*), tanto por su valor comercial actual, como por su uso histórico (Navarro *et al.* 2015a). Por tanto, su reconocimiento como GHSR podrá contribuir al reconocimiento de la Comarca del Mármol de Almería como GHSP.

Al igual que en el caso anterior, a continuación se detallan toda la información referente a la propuesta de estas serpentinitas como GHSR de acuerdo a lo establecido por Cooper *et al.* (2014).

Designación de Global Heritage Stone Resource

Nombre Formal (*Formal name*):

Verde Macael

Origen del Nombre (*Origin of name*):

La referencia del nombre proviene de la localidad de Macael (Almería), donde se encuentran las principales canteras y de dónde se extrae también el famoso mármol *Blanco Macael*.

Nombre geológico (*Stratigraphic (or geological) name*):

Serpentinita

Otros nombres (*Other names*):

Verde Almería o Verde Lubrín

Área de incidencia (*Area of occurrence*):

Macael, Albánchez, Lubrín (Almería)

Principal localización de las canteras (*Principal location of quarry or quarries*):

Las principales canteras de la que se extrae material actualmente es:

- “Virgen del Rosario” (Lat: 37°19’26.6"N; Long: 2°18’18.6"W), en el término municipal de Macael (Almería, España). Se extrae la variedad *Verde Macael*.
- “*C.E. Verde Almería*” (Lat: 37°16’22.3"N; Long: 2°07’30.6"W) (ETRS89 30N X577560 Y4125500), en el término municipal de Albánchez (Almería, España). Se extrae la variedad *Verde Almería*.

Contexto geológico y edad (*Geological age and geological setting*):

Todas las canteras pertenecen al Complejo Nevado-Filábride perteneciente a las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas (Egeler 1963). Las serpentinitas de la Sierra de los Filabres se encuentran embebidas en cuerpos lenticulares de dimensiones desde métricas a kilométricas de rocas básicas y ultrabásicas, total o parcialmente transformadas a eclogitas, anfibolitas o serpentinitas que se intercalan entre secuencias de mármoles calcíticos y dolomíticos y esquistos de la Unidad Superior.

No hay consenso sobre la génesis de estas rocas. Autores como Gómez-Puignaire *et al.* (2000) afirman que son intrusiones ultrabásicas en un contexto de corteza continental adelgazada de edad Paleozoico o Triásico. Sin embargo, Puga *et al.* (2003) sostienen que estas rocas son de origen ofiolítico de edad Jurásico.

Nombre petrográfico (*Petrographic name*):

Serpentinita.

Color Primario (*Primary colour*):

Verde.

Se ha usado la escala cromática CIE 1976 para medir los parámetros cromáticos (L*ab) y el color (Chroma C*) (Smith 1997):

Dentro de la variedad *Verde Macael* hay variaciones significativas en base al grado de carbonatación. Sin embargo, en la variedad *Verde Almería*, el color es más homogéneo en todas las muestras analizadas. A continuación se indican los valores medios de ambas variedades:

Verde Macael

Máx: L*: 27.82 ± 2.07 ; a: -5.66 ± 0.46 ; b: 0.59 ± 0.32 ; C*: 5.69 ± 0.47

Mín: L*: 22.19 ± 6.73 23.33 ± 2.53 ; a: -3.69 ± 0.92 ; b: -0.21 ± 0.51 ; C*: 3.70 ± 0.93

Verde Almería

L*: 19.36 ± 3.45 ; a: -2.92 ± 1.01 ; b: -0.86 ± 0.55 ; C*: 3.04 ± 0.88

Variabilidad natural (*Natural variability*):

En el caso de la variedad *Verde Macael* la variabilidad natural es debida al diferente grado de carbonatación existente entre muestras relativamente cercanas. También, la presencia de fracturas rellenas normalmente con carbonatos (calcita y/o dolomita) y fibras de crisotilo aporta cierta heterogeneidad a las piezas.

En el caso de la variedad *Verde Almería*, la heterogeneidad es debida principalmente a la presencia de fracturas rellenas tanto de carbonatos como de crisotilo.

Composición (*Composition*):

Mineralógicamente, la variedad *Verde Macael* está formada por carbonatos (calcita y/o dolomita) y antigorita en distintas proporciones. Además es frecuente encontrar otros carbonatos como magnesita y otros minerales como crisotilo, anfíboles, clorita o minerales metálicos como la magnetita o pirita.

La variedad *Verde Almería* está compuesta principalmente por antigorita con menores cantidades de magnetita y carbonatos (magnesita, dolomita y/o calcita) y otras fases como crisotilo, anfíboles o clorita.

La diversidad mineralógica observada en estas muestras de la variedad *Verde Macael* se refleja también en su composición química. Los valores medios obtenidos mediante ICP– OES es:

- Elementos mayores (%) (media): SiO₂: 38.12 – 15.49; Al₂O₃: 2.96 – 2.45 ; Fe₂O₃: 7.32 – 5.09; MnO: 0.10 – 0.09; MgO: 37.47 – 12.30; CaO: 37.26 – 1.76; Mat. Volátil: 28.22 – 11.94.

- Elementos traza (ppm) (media): Cr: 2121 – 884; Co: 82 – 41; Ni: 1682 – 654; Ba: 27 – 23; Zn: 50 – 1; S: 2390 – 0.

La variedad *Verde Almería* es más homogénea desde el punto de vista composicional:

- Elementos mayores (%) (media): SiO₂: 36.33; Al₂O₃: 2.87 ; Fe₂O₃: 8.05; MnO: 0.10; MgO: 40.04; CaO: 0.78; Mat. Volátil: 12.35.
- Elementos traza (ppm) (media): Cr: 1810; Co: 73; Ni: 1748; Ba: 22; Zn: 46; S: 861.

Propiedades técnicas (*Technical properties*):

Verde Macael

- Absorción de agua (%) (UNE-EN 13755:2008): $0.16 \pm 0.02 - 0.10 \pm 0.03$
- Densidad aparente (kg/m³) (UNE-EN 1936:2007): $2888 \pm 59 - 2704 \pm 5$
- Porosidad abierta (%) (UNE-EN 1936:2007): $0.34 \pm 0.07 - 0.27 \pm 0.11$
- Capilaridad (g/m²*s^{0.5}) (UNE-EN 1925:1999): $0.40 \pm 0.09 - 0.26 \pm 0.13$
- Velocidad Ultrasónica V_p (UNE-EN 14579:2005):
 - a. Seca (km/s): $6.13 \pm 0.43 - 6.02 \pm 0.19$
 - b. Saturada (km/s): $6.22 \pm 0.49 - 6.17 \pm 0.15$
- Resistencia a la compresión (UNE-EN 1926:2007):
 - Seca (MPa): $315 \pm 43 - 139 \pm 42$
 - Saturada (MPa): $239 \pm 26 - 122 \pm 44$
- Resistencia a la Flexión (UNE-EN 12372:2007):
 - Seca (MPa): $22 \pm 9 - 14 \pm 15$
 - Saturada (MPa): $15 \pm 9 - 5 \pm 1$
- Microdureza Knoop (MPa) (UNE-EN 14205: 2004): $1928 \pm 721 - 3235 \pm 1432$
- Ataque SO₂ (% pérdida de peso) (UNE-EN 13919:2003):
 - 0.429 – 0.388 (Solution A: 500 ml H₂SO₃ (5%) in 150 ml H₂O)
 - 0.641 – 0.315 (Solution B: 150 ml H₂SO₃ (5%) in 500 ml H₂O)

Verde Almería

- Absorción de agua (%) (UNE-EN 13755:2008): 0.53 ± 0.11
- Densidad aparente (kg/m³) (UNE-EN 1936:2007): 2650 ± 11
- Porosidad abierta (%) (UNE-EN 1936:2007): 1.37 ± 0.39
- Capilaridad (g/m²*s^{0.5}) (UNE-EN 1925:1999): 2.19 ± 1.05
- Velocidad Ultrasónica V_p (UNE-EN 14579:2005):
 - a. Seca (km/s): 5.38 ± 0.45

b. Saturada (km/s): 5.66 ± 0.28

- Resistencia a la compresión (UNE-EN 1926:2007):
 - Seca (MPa): 246 ± 37
 - Saturada (MPa): 153 ± 22
- Resistencia a la Flexión (UNE-EN 12372:2007):
 - Seca (MPa): 27 ± 12
 - Saturada (MPa): 25 ± 13
- Microdureza Knoop (MPa) (UNE-EN 14205: 2004): 1150 ± 319
- Ataque SO₂ (% pérdida de peso) (UNE-EN 13919:2003):
 - 0.210 (Solution A: 500 ml H₂SO₃ (5%) in 150 ml H₂O)
 - 0.147 (Solution B: 150 ml H₂SO₃ (5%) in 500 ml H₂O)

Idoneidad (Suitability):

El principal uso de la serpentinita de la Sierra de los Filabres ha sido con propósito decorativo: placas, medallones, mesas, zócalos, frisos o suelos entre otros.

Vulnerabilidad y mantenimiento del suministro (Vulnerability and maintenance of supply):

De acuerdo con datos suministrados por los principales explotadores de estas rocas, las reservas de serpentinitas estimadas en la cantera “C.E. Verde Almería”, de donde se extrae la variedad *Verde Almería*, ascendían a 742.000 m³. La producción media en los últimos años ha sido muy baja, aproximadamente unos 750 m³/año, por lo que a este ritmo de explotación estarían más que garantizadas a largo plazo. Con respecto a la cantera “Virgen del Rosario”, de donde se extrae la variedad *Verde Macael*, no tienen realizada una estimación de reservas exclusivamente de las serpentinitas, ya que aparece siempre intercalada con el mármol blanco y amarillo. Los datos de reservas seguras para todo el conjunto de mármol y serpentinitas es de 2.572.000 toneladas. En cuanto a la producción anual está alrededor de las 1000 toneladas anuales de serpentinita, por lo que al igual que en el caso anterior, las reservas estarían garantizadas a largo plazo.

No obstante, en base a los estudios geológicos realizados (Kampschuur y García-Monzón 1975 y Kampschuur *et al.* 1975) en los que se pone de manifiesto la gran cantidad de afloramientos de serpentinitas existentes por la región, se estima que las reservas pueden ser muy superiores.

Uso histórico y zona geográfica de utilización (*Historic use and geographic area of utilisation*):

No hay constancia del empleo en la antigüedad de la serpentinita de la Sierra de los Filabres. Su extracción de forma sistemática da comienzo en los años 60 del s. XX. Concretamente, la cantera “Virgen del Rosario”, la más antigua de las estudiadas, se autorizó en 1964, aunque según comunicación oral de la empresa, ya se explotaba anteriormente. A pesar de este breve periodo de empleo, esta serpentinita tiene una amplia zona de comercialización, ya que se vende en todo el territorio nacional y se exporta a países como Rusia o Estados Unidos entre muchos otros.

Edificios (*Buildings*):

Se pueden encontrar piezas de serpentinitas de la Sierra de los Filabres en muchos lugares. El uso principal es decorativo, especialmente como aplacados y como baldosas, aunque se observan muchos otros detalles realizados en este material. Es empleado indistintamente en exteriores o interiores. A continuación se indican algunos de los edificios más significativos en los que se ha empleado este material. Hay que indicar que el principal uso de esta serpentinita es para edificios privados ya que es un material muy frecuentemente requerido por los arquitectos por motivos estéticos. Precisamente por su valor en este aspecto, esta serpentinita se encuentra en algunos edificios públicos y monumentos como:

- Santa Iglesia Catedral de Santa María la Real de la Almudena (Madrid) (1984-1993)
- Palacio de las Cinco Llagas (Sevilla) (2003)
- Fuente de la Rambla (Almería)
- Ciudad de la Justicia de Almería (2010)
- Palacio (Sochi, Rusia)
- Ayuntamiento de Estepona (Málaga)

Cuestiones relacionadas con el patrimonio (*Related heritage issues*):

Actualmente, de los edificios en los que se ha empleado la serpentinita de la Sierra de los Filabres, tan sólo la Catedral de La Almudena o el Palacio de las Cinco Llagas de Sevilla gozan de protección desde el punto de vista patrimonial.

Rocas ornamentales relacionadas (*Related dimension stones*)

Las serpentinitas de la Sierra de los Filabres guardan una íntima relación con una de las rocas ornamentales de mayor prestigio internacional como es el mármol de Macael en todas sus

variedades: *Blanco*, *Gris*, *Amarillo* y *Anasol*. De hecho, por lo que se ha observado en los diferentes lugares donde se ha empleado, se combina siempre con alguna de las variedades de mármol de Macael.

Principales publicaciones relacionadas con la roca ornamental designada (*Principal literature related to designated stone*).

Uno de los requisitos para que una piedra natural sea considerada como GHSR es su difusión internacional. Nuestro grupo de trabajo se ha encargado de difundir ampliamente la naturaleza y uso de las serpentinitas de este estudio. Las principales publicaciones en las que se estudia la serpentinita de Macael son: Pereira *et al.* (2005, 2007, 2013b) y Navarro *et al.* (2013b,d, 2015b).

Imágenes (*Illustrations*)

Aunque a lo largo de esta memoria se han ido mostrando numerosos elementos realizados con este material, en la figura 115 se muestran algunos de los edificios más importantes en los que se ha empleado la serpentinita de la Sierra de los Filabres.

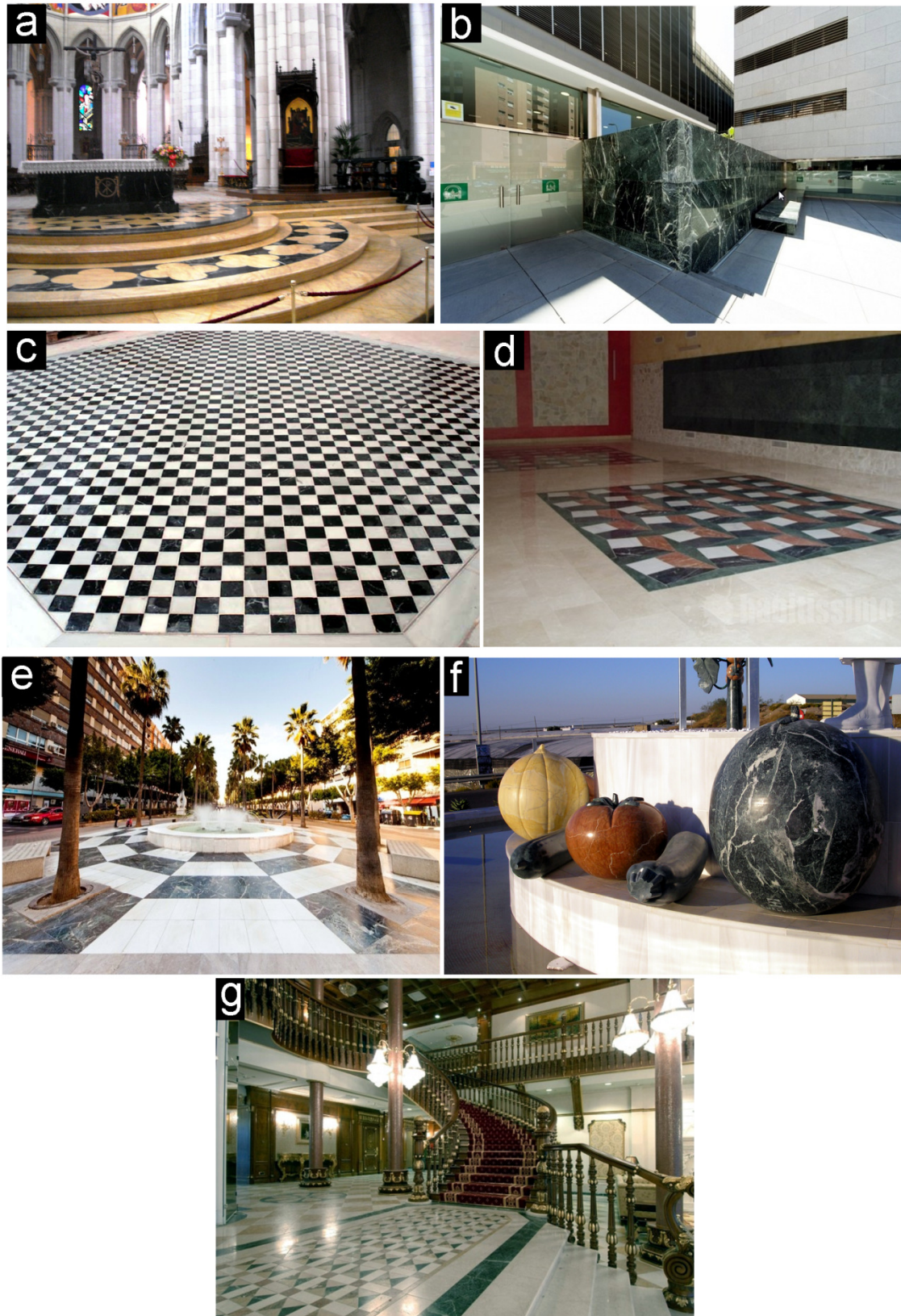


Figura 115. Algunos de los edificios más emblemáticos en los que se ha empleado la serpentinita de la Sierra de los Filabres: a) catedral de Nuestra Señora de La Almudena (Madrid); b) Ciudad de la Justicia (Almería); c) suelo del Palacio de las Cinco Llagas (Sevilla); d) ayuntamiento de Estepona (Málaga); e) fuente de la Rambla (Almería); f) detalle del monumento a la agricultura de Vúcar (Almería); g) interior de un palacio en Sochi (Rusia). Fotos b-e y g cedidas por Mármoles Naturales Macael, S.L.; foto f cedida por Lourdes Arriaga de la AEMA.

Con respecto a los requisitos que debe cumplir para su nominación como GHSR definidas por Marker (2015), aunque en menor medida que en el caso de las serpentinitas de Sierra Nevada, este material cumple igualmente con la mayoría de ellos. En lo referente al periodo de utilización, es superior a los 50 años requeridos, ya que al menos, se lleva explotando desde los años 60. No obstante hay que indicar que posiblemente este periodo sea superior, ya que en algunas de las canteras aflora de forma conjunta con el mármol de Macael. El problema es que todos los estudios y trabajos realizados tradicionalmente se han centrado en el material más empleado de esta región y por la que tiene reconocimiento internacional, que es el mármol *Blanco Macael*. Por tanto es posible que, aunque se haya explotado en la antigüedad como subproducto, no quedara tanta constancia al estar enmascarado por las características del material más demandado de la región. En cuanto a la distribución geográfica, aunque el principal mercado es el nacional, también tiene cierta distribución internacional ya que es exportado a países como Rusia o Estados Unidos, entre otros. En lo referente a la utilización en edificios significativos, públicos o industriales, se ha indicado que, aunque el mayor empleo sea en casas y construcciones privadas, también ha sido demandado en edificios públicos y monumentos muy relevantes, como la Catedral de La Almudena, en Madrid, entre otros. En cuanto a icono cultural, quizás no tenga el reconocimiento de las serpentinitas extraídas en Granada, pero sí que a nivel global, los materiales que se extraen en la zona de Macael, tienen un reconocimiento inigualable y son conocidos por gran parte de la sociedad. En lo referente a las explotaciones en marcha, actualmente, tanto la cantera “Virgen del Rosario”, como la “C.E. Verde Almería”, están activas y, aunque no tienen un funcionamiento continuo en el tiempo, trabajan de forma intermitente, extrayendo material a demanda. De acuerdo con los datos facilitados por los explotadores, las reservas seguras existentes son suficientes para satisfacer una demanda moderada de material que garantice el suministro de material futuro. En cuanto a los beneficios potenciales de la nominación, serían principalmente de tipo comercial, social, científico y medioambiental. El reconocimiento internacional como GHSR le proporcionaría a esta roca un valor añadido importante de cara a su comercialización, tanto a nivel nacional como internacional. Podría ayudar a la industria a obtener mayores retornos económicos por inversiones en todos los procesos extractivos, ya que la piedra gozaría un importante reconocimiento que haría viable desde el punto de vista económico invertir en nuevos tratamientos, acabados, procesos para reducir estériles y lograr un mayor aprovechamiento, etc. Un reconocimiento de este tipo serviría también para lograr una mayor concienciación en la población, en los profesionales y en las autoridades de la importancia a nivel económico y social de las actividades extractivas y del potencial de las rocas ornamentales para lograr a través de su uso en nueva edificación imprimir una importante marca de la región, a sumarse a la ya establecida para los mármoles de Macael. Otro beneficio sería que potenciaría la cooperación internacional a nivel científico con otras regiones en las que se extraigan materiales

similares con el fin de establecer similitudes y diferencias, así como la evolución de las mismas y lograr así un mayor conocimiento acerca del comportamiento de esta roca ornamental y los procesos de deterioro. Esta nominación junto con la que actualmente está también en marcha referente al mármol blanco Macael (Navarro *et al.* 2013a, 2015a) potenciaría asimismo la nominación de la Comarca del mármol de Almería como GHSP debido a la importancia histórica de la actividad extractiva en la región.

8.3 CONCLUSIONES

Se han detallado las características de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride para su posible designación como GHSR de acuerdo con los criterios establecidos por el HSTG.

En el caso de las serpentinitas de Sierra Nevada, su uso documentado desde hace más de 800 años, su amplia distribución geográfica, que abarca todo el territorio nacional, su extensa utilización en edificios declarados como Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO, como la Alhambra u otros edificios muy significativos como El Real Monasterio de San Lorenzo de El Escorial, el Palacio Real de Madrid o la Catedral de Granada entre otros criterios, hace de este material un candidato idóneo para su nominación a GHSR.

El caso de las serpentinitas de la Sierra de los Filabres, aunque su empleo en el tiempo es relativamente reciente, es muy material muy demandado, con una distribución geográfica internacional y un reconocimiento estético que le ha llevado a formar parte de algunos edificios muy significativos como la Catedral de La Almudena en Madrid. La denominación como GHSR supondría un importante beneficio para la región al potenciar el empleo de un material de contrastada calidad y belleza. Además contribuiría a reforzar la posible candidatura de la Comarca del Mármol de Almería como GHSP debido a la calidad y reconocimiento de otros materiales como el mármol de Macael, en sus variedades *Blanco, Amarillo, Gris y Anasol*.

Otra cuestión a tener en cuenta para desarrollar en el futuro es la inclusión de las canteras de serpentinita de Sierra Nevada y de la Sierra de los Filabres, dentro de denominada *European Quarry Landscapes Network* (Douet 2014). Esta red, de reciente creación, es una iniciativa del *International Committee for the Conservation of the Industrial Heritage* (TICCIH), organismo reconocido por el *International Council on Monuments and Sites* (ICOMOS) que busca la declaración de los paisajes mineros de interés como *World Heritage sites* por la UNESCO.

9

CONCLUSIONES FINALES FINAL CONCLUSIONS

9.1 CONCLUSIONES FINALES

En este capítulo se exponen de forma concreta y se recopilan las principales conclusiones alcanzadas durante la realización de este trabajo y que se fueron detallando en los correspondientes capítulos:

- La serpentinita de **Sierra Nevada** se ha explotado con fines ornamentales en varias canteras, de las cuales, la más importante desde el punto de vista histórico es la denominada “Barranco de San Juan”. Se utilizaron principalmente a partir del s. XVI, aunque hay constancia del empleo de estos materiales desde el s.XIII. La serpentinita de la **Sierra de los Filabres** se emplea a partir del s.XX. Actualmente su uso está muy extendido en edificios y obras modernas, especialmente a nivel nacional, aunque también tiene cierta difusión internacional.
- En los monumentos estudiados, el **estado de conservación**, con excepción del edificio Real Chancillería de Granada, es bueno. En la mayor parte de las ocasiones, tiene algunos daños de carácter leve con alguna excepción. Los principales son pérdida de brillo superficial, pérdida de material de pequeñas dimensiones a favor de las vetas naturales de la piedra, desgaste en los elementos ubicados en el suelo, picado superficial y alguna pieza fracturada, especialmente a favor de fisuras preexistentes. En exteriores, además de estos daños se han observado en algunas ocasiones la formación de costras o depósitos superficiales. El edificio de la Real Chancillería presenta un deterioro muy avanzado, con pérdida importante de material, de pulido superficial y disgregación, además de gran cantidad de eflorescencias y pátinas amarillentas.
- En lo que respecta a las **características mineralógicas**, la fase predominante es la antigorita, junto con la que aparecen otras como la magnetita o carbonatos como magnesita, calcita y/o dolomita. La variedad *Verde Macael* presenta un proceso de carbonatación bastante avanzado, con un contenido en carbonatos (calcita y dolomita) entre el 60% y el 17%. Estos carbonatos se encuentran generalmente reemplazando a la antigorita, aunque en algunos casos se produce también la precipitación directa, especialmente en fisuras.
- Desde el punto de vista **geoquímico** son rocas muy magnesianas, con un 13% aproximadamente de agua, lo que es característico de las serpentinitas. Las variedades más carbonatadas presentan importantes anomalías de Ca, que sustituye al Mg en las transformaciones minerales. La muestra *Verde Macael 1* presenta un contenido en carbonatos, principalmente dolomita y calcita, del 60%, mientras que la denominada *Verde Macael 2* tiene un contenido del 17%. Este proceso de carbonatación se refleja también en

la composición química de la muestra, en la que, especialmente en la muestra *Verde Macael 1*, el contenido en calcio es muy elevado como cabía esperar. Otras variaciones geoquímicas entre las muestras se asocian al Fe y la desaparición de la magnetita durante el proceso de carbonatación.

- Los **procesos de carbonatación producen alteraciones** en el comportamiento de las serpentinitas como roca ornamental:
 - En lo que a las **propiedades físicas** de las serpentinitas respecta, se ha observado un incremento en la densidad aparente y una disminución de la porosidad accesible al agua, de la absorción a presión atmosférica y del coeficiente de absorción capilar. Este proceso también afecta a la distribución del tamaño de poro, ya que las muestras carbonatadas (*Verde Macael*) son las que presentan mayor proporción de macroporos y mayor radio de poro. La causa es que, a medida que progresa la carbonatación, la presión de cristalización ejercida va a producir la fracturación de la roca, incrementando por tanto el tamaño de los poros. Este proceso también produce un incremento en la velocidad de ondas ultrasónicas (V_p) tanto en estado seco como saturado. Es debido a que, por un lado, sus componentes, calcita y dolomita, presentan mayor velocidad que otros minerales como la antigorita. Asimismo, produce que se incremente el coeficiente de anisotropía. Por otro lado, la baja porosidad accesible al agua de las muestras más carbonatadas, hace que se incremente la velocidad de transmisión.
 - Las **propiedades mecánicas** también se ven afectadas debido a la carbonatación. La resistencia a la compresión de la muestra más carbonatada, es decir *Verde Macael 1* tiene valores muy bajos en comparación con las otras muestras. Sin embargo las muestras con un menor grado de carbonatación (*Verde Macael 2*) tienen un valor muy elevado de resistencia a la compresión. Esto es debido a que los carbonatos formados durante la carbonatación van a taponar los poros y actuar de cemento, incrementando la resistencia del material en las primeras etapas de este proceso. A medida que progresa la carbonatación se van a ir formando fracturas debido a la presión de cristalización ejercida por las nuevas fases lo que va reducir la resistencia de la piedra. En cuanto a la resistencia a la flexión, los valores obtenidos son similares o algo inferiores respecto a las serpentinitas no carbonatadas, sin que se observen diferencias significativas. Respecto a la microdureza Knoop se observa que, en este caso, se produce un incremento en este valor debido la carbonatación. No obstante, debido a que los carbonatos y la antigorita presentan valores similares de dureza esta variación es poco significativa.

- El **grado de saturación** también afecta a las principales propiedades mecánicas, ya que se ven reducidas. En el caso de la resistencia a la compresión, la reducción media es del 29%, oscilando entre el 36% y el 12%. Destaca también que fueron las muestras más carbonatadas las que menos redujeron su valor, siendo la más carbonatada, *Verde Macael 1*, en la que se observa menos diferencia. En lo que respecta a la resistencia a la flexión, la reducción media es del 40%, variando entre el 67% y el 9%. Respecto a las muestras carbonatadas, fue *Verde Macael 2* la que experimentó la mayor reducción (67%), mientras que en *Verde Macael 1* la reducción estuvo cerca de la media (38%).
- En lo que respecta a la **alteración y deterioro** de las serpentinitas:
 - La presencia de sales (principalmente yeso) se estima como una de las principales causas de alteración. La presencia de sulfuros como la pirita, al entrar en contacto con el agua y la atmósfera se van a oxidar, lo que va a producir un medio ácido favoreciendo la disolución de componentes como los carbonatos o la propia antigorita. El producto de esta disolución precipitará posteriormente formando sales, como el yeso o la epsomita u otros sulfatos hidratados.
 - También la exposición a atmósferas ácidas contribuye a su deterioro. Se han observado procesos de disolución superficial o en fracturas o pátinas superficiales debido a la oxidación de algunos componentes. Debido a la exposición a SO₂, se forman de sales como el yeso, la hexahidrita o la epsomita, que son fuertemente dependientes de la humedad relativa y temperatura. Los cambios de fase que se producen entre estas sales debido a pequeñas variaciones de las condiciones ambientales, generan fuertes presiones que van a provocar la ruptura de los materiales.
 - La exposición continua a rayos UV apenas produce efectos perceptibles por el ojo humano. El más destacado es una disminución del brillo que oscila entre el 10% y el 1%. Las características mineralógicas influyen en esta disminución, ya que las muestras constituidas principalmente por antigorita, fueron las que mayor pérdida de brillo sufrieron (4-10%), mientras que en las muestras más carbonatadas la pérdida fue menor (1-4%). También se observa cierta relación directa con otros parámetros como la porosidad, la absorción a presión atmosférica y la absorción por capilaridad o inversa con la densidad o la resistencia a la compresión.
 - En cuanto a la alteración en monumentos, en el caso estudiado de la Real Chancillería influyen múltiples factores que, unidos de forma sinérgica, han provocado el deterioro de las placas colocadas en los pedestales de las columnas de la puerta principal. La aplicación de incorrectos tratamientos de restauración realizados con cemento Portland y mármol blanco, materiales muy susceptibles al ataque ácido; el que se encuentren en

un ambiente urbano (exposición a gases contaminantes como el CO₂, SO₂, NO_x); la proximidad al suelo, que, por un lado, puede permitir el ascenso de agua por capilaridad infiltrada en el subsuelo y, por otro lado, se ve afectado de forma directa por el agua en periodos de lluvia y limpieza o la presencia de minerales como la pirita que, como se ha puesto de manifiesto, puede inducir la formación de sales como el yeso.

- Como medida de protección frente a futuros deterioros sería recomendable la sustitución completa de todas las piezas de serpentinita de los pedestales por otras procedentes de la misma explotación. En el caso que esto no sea posible por cuestiones administrativas, se podrían emplear materiales similares, como los observados en la cantera de Dílar. No obstante, antes de realizar esta actuación se debería estudiar en detalle este material para comprobar la viabilidad e idoneidad de este reemplazamiento. También se estima necesario la aplicación de un mortero adecuado que reduzca la posibilidad de formación de sales al reaccionar con la serpentinita.
- En cuanto a las **Normas** que regulan la utilización de la piedra natural en construcción, las rocas estudiadas cumplen con los requisitos de densidad aparente, resistencia a la compresión y a la flexión de la norma americana ASTM C-1526-02 (2002), que es la única que regula de forma específica el uso de las serpentinitas. También en todos los casos se cumple con el valor máximo para interiores, pero para exteriores, tan solo *Verde Granada 1* y las dos de *Verde Macael* cumplirían con el valor máximo requerido.
- Con respecto a las normas UNE-EN analizadas, las serpentinitas estudiadas cumplen con los requisitos indicados en aquellos casos en los que se establece algún valor máximo o mínimo de referencia. Este es caso de la Norma referente a la construcción de pavimentos y escaleras (UNE-EN 22202: 2011) respecto a la absorción a presión atmosférica o a la absorción de agua por capilaridad. La única excepción se da en la norma que regula a la construcción de aplacados de fachadas (UNE-EN 22203: 2011). En este caso, el valor superior esperado (VsE) del coeficiente de absorción capilar para la variedad *Verde Almería* supera el límite establecido.
- En cuanto al espesor mínimo requerido para algunos usos determinados como pavimentos o aplacados en fachadas, se ha establecido que la variedad que menor espesor requeriría para su uso es la muestra *Verde Granada 1*, tanto en condiciones secas como saturadas. Por el contrario, la muestra *Verde Macael 2* sería la que mayor espesor requeriría en condiciones secas, mientras que en condiciones saturadas, sería la variedad *Verde Almería*.
- En lo referente a la presencia de posibles **sustancias peligrosas** en las rocas estudiadas, concretamente las radioactivas, se ha determinado la dosis anual de radiación (D), medida a partir de las concentraciones de uranio (²³⁸U), torio (²³²Th) y potasio (⁴⁰K). En todos los

casos supuestos, la dosis anual que una persona podría absorber en una habitación debido al uso de las serpentinitas es negativa.

- Con el fin de dotar de un mayor reconocimiento y poner de manifiesto el interés de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride tanto con fines de restauración como en construcción actual, se han propuesto como *Global Heritage Stone Resource*. En el caso de las serpentinitas de Sierra Nevada, se considera que tienen la importancia histórica suficiente que hace de este material un candidato idóneo para su nominación a GHSR, tanto con fines de conservación como de investigación. El caso de las serpentinitas de la Sierra de los Filabres, la denominación como GHSR potenciaría el empleo de un material de contrastada calidad y belleza, contribuyendo además a reforzar la posible candidatura de la Comarca del Mármol de Almería como GHSP por calidad y reconocimiento de todos los materiales extraídos, especialmente del mármol blanco de Macael.
- Tras todo lo observado en esta memoria, las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride son rocas más susceptibles de alteración en exteriores que en interiores así como en presencia de humedad, por lo que, a priori, su uso en exteriores sería el menos recomendado. Asimismo, la presencia común de grietas, normalmente rellenas de carbonatos o crisotilo, hace que sea recomendable el estudiar la posible aplicación de consolidantes como paso previo a su colocación en obra, ya que se ha observado que en muchos de los casos, este es uno de los puntos de debilidad de esta piedra.
- Como propuesta de futuro, sería recomendable continuar ahondando en el estudio de las serpentinitas del Complejo Nevado-Filábride como roca ornamental, especialmente en aspectos como:
 - La caracterización detallada de otras canteras de Sierra Nevada (“San Jerónimo”, “Chorreras de Manguela” o “Dílar”) o de la Sierra de los Filabres.
 - Realización de ensayos complementarios según normas UNE-EN como resistencia al deslizamiento, al desgaste o a los anclajes, entre otros.
 - Realización de más ensayos de alteración para comprobar su comportamiento frente a otros agentes de deterioro, como ciclos hielo-deshielo, niebla salina o compatibilidad piedra - conglomerantes (cemento, yeso, cal, etc.).
 - Estudio de variaciones de propiedades físicas/mecánicas/estéticas según los diferentes acabados: pulido, envejecido, abujardado, apomazado, escarcelado, etc.
 - Estudio del empleo de resinas poliméricas (consolidantes) para el problema de la presencia de juntas rellenas de carbonato o crisotilo que favorecen la ruptura de las piezas.

- Estudios isotópicos para determinar exactamente las canteras de procedencia de las diferentes piezas realizadas en los monumentos con el fin de conocer con precisión el material de partida para la realización de futuras restauraciones.
- Caracterización también según normas UNE-EN de otras variedades internacionales de serpentinita, ya que tradicionalmente se han ensayado bajo las normas ASTM. También podrían caracterizarse las serpentinitas aquí estudiadas de acuerdo con los requerimientos de las Normas ASTM. Esto permitiría ver las posibles diferencias de comportamiento entre unas y otras serpentinitas.

9.2 FINAL CONCLUSIONS

This section synthesises the main conclusions reached during the course of this research, presented in detail in the corresponding chapters:

- The serpentinites from **Sierra Nevada** have been exploited for ornamental purposes in several quarries. The most important one, from the point of view of their historical use, was “Barranco de San Juan”. They were mainly employed since 16th century, although there are evidences of use since 13th century. The serpentinite of the **Sierra de los Filabres** has a very recent history, as its use has been documented only from the 20th century. Currently, its use is widespread in modern buildings, especially at national level, but has some international trade as well.
- The different pieces of serpentinite are well preserved in the **studied monuments**, with the exception of the building of Real Chancillería in Granada. In most cases, only some minor deterioration is observed. The main damage is loss of surface gloss, loss of material of small dimensions through the natural veins or cracks, wear of the pieces located near the ground, pitting and fractured pieces, especially through pre-existing cracks. In addition to these damages, it has been sometimes observed crusts or surface deposits. In the case of the building of the Real Chancillería, the decay of the slabs of the façade is very advanced, with significant loss of material, surface polishing and disintegration, efflorescences and yellowish patinas.
- The study of the **mineralogical characteristics** shows that antigorite is the main phase. Other phases are present in smaller proportion, such as magnetite or carbonates (magnesite, calcite and / or dolomite). The variety *Verde Macael* has a fairly advanced carbonation process, with carbonate (calcite and dolomite) content between 60% and 17%. These carbonates are generally replacing antigorite, although in some cases direct precipitation also occurs, especially in fissures or veins.
- From the **geochemical** point of view these rocks are very magnesian, with an average of 13% weight of water, which is characteristic of serpentinites. The more carbonated varieties have anomalies in Ca, which is replacing Mg in mineral transformations. We find differences at sample level. *Verde Macael 1* has 60% of carbonates, mainly dolomite and calcite, while *Verde Macael 2* has 17% of carbonates. The carbonation process is also reflected in the chemical composition of the samples, in which, especially in *Verde Macael 1*, the calcium content is very high, as expected. Other geochemical variations between

samples are associated with Fe and the disappearance of magnetite during carbonation process.

- **Carbonation processes** cause changes in the behaviour of serpentinites as ornamental stone:
 - Regarding **physical properties**, it has been observed an increase in bulk density and a decrease of porosity accessible to water, water absorption at atmospheric pressure and coefficient of water absorption by capillarity. This process also affects the pore size distribution. Carbonated samples (i.e. *Verde Macael*) are those with the largest proportion of macropores and larger pore radius. As carbonation progresses, the crystallization pressure will cause rock fracturing, thereby increasing both porosity and pore size. Carbonation produces an increase in velocity of ultrasonic p-waves (V_p) both in dry and saturated state. This is due to faster velocity (V_p) of calcite and dolomite compared to other minerals such as antigorite. This fact produces the increase of anisotropy coefficient as well. Furthermore, low porosity accessible to water of the more carbonated samples causes increase in transmission rate.
 - The **mechanical properties** are also affected due to carbonation. The uniaxial compressive strength of the more carbonated samples, i.e. *Verde Macael 1*, has very low values compared with the other samples. However, samples with lower degree of carbonation (*Verde Macael 2*) have very high uniaxial compressive strength value. This is because the carbonates formed during first stages of carbonation, block the pores and act as cement, increasing the compressive strength of the material in the early stages of this process. As carbonation progresses, fractures are developed due to crystallization pressure exerted by the new phases which will reduce the compressive strength of the stone. As for flexural strength, the values obtained are similar or slightly lower compared to the non-carbonated serpentinite. We did not find any significant differences to report. Regarding the Knoop microhardness testing, it is observed that there is an increase in the result with carbonation. However, because carbonates and antigorite have similar hardness values this variation is not relevant.
 - **Water saturation** level also reduces the main mechanical properties. In the case of the uniaxial compressive strength, the average reduction was 29%, ranging between 36% and 12%. The least reduction was observed in the carbonated samples especially in the most carbonated (i.e. *Verde Macael 1*). Flexural strength reduction was 40% in average, ranging between 67% and 9%. Regarding carbonated samples, it was *Verde Macael 2* the one that had the largest reduction (67%), while in *Verde Macael 1* reduction was close to the average value (38%).

- In relation to the **alteration and decay** of serpentinite:
 - Presence of salts (mainly gypsum) is appointed as one of the main causes of decay. Sulphides, such as pyrite, in contact with water and atmosphere can be oxidized producing an acidic environment that favours dissolution of components as carbonates or even antigorite. The product of this dissolution will subsequently precipitate forming salts such as gypsum or epsomite or other hydrated sulphates.
 - But also the continuous exposition to acidic atmospheres contributes to its deterioration. It was observed dissolution processes in the surface or fractures and superficial patina due to the oxidation of some components, due to exposure to SO₂. Salts such as gypsum, hexahydrate or epsomite are formed. These phases are strongly dependent on the relative humidity and temperature. Small variations in environmental conditions can produce phase changes between these salts, generating strong pressures that will cause the breakdown of the materials.
 - Continuous exposure to UV rays produces effects barely perceptible by the human eye. The most prominent effect is a decrease in brightness ranging from 10% to 1%, depending on mineralogical composition. Samples consisting mainly of antigorite suffered the greatest loss of brightness (4-10%), while loss of brightness was lower (1-4%) in more carbonated samples. Direct relationship with other parameters such as porosity, absorption at atmospheric pressure and absorption by capillarity or inverse to bulk density or uniaxial compressive strength was also observed.
 - As regard the decay of monuments, the most extreme case was observed in the studied example at Real Chancillería, where there are many factors that act together, synergistically. All of them have led to the deterioration of the slabs placed on the basal part of the columns of the front door. Some of these factors are related to the incorrect application of restoration treatments made with materials very susceptible to acid attack such as Portland cement and white marble; the Real Chancillería is located in an urban environment (exposure to pollutant gases such as CO₂, SO₂, NO_x); ground proximity, which, on one hand, can allow the capillary rise of water infiltrated into the ground and, on the other hand, is affected directly by the water in periods of rain and cleaning. Another factor is the presence of minerals such as pyrite which, as shown in this document, can induce the formation of salts such as gypsum.
 - To protect against future damage it would be recommendable the complete replacement of all parts of serpentinite of the building basement by others from the same quarry. If this was not possible for administrative reasons, it might be studied to use similar materials, such as those observed in the quarry of Dílar. However, before this actuation, this serpentinite should be studied in detail to test the feasibility and suitability of this

initiative. Applying an appropriate mortar to reduce the possibility of forming salts by reacting with serpentinite also deemed necessary.

- As for the **Standards** governing the uses of natural stone in construction, the studied serpentinites meet the requirements of bulk density, compressive strength and flexural strength of the American Standard ASTM C-1526-02 (2002), which is the only that regulates specifically the use of serpentinite. Serpentinites complies with the maximum value for indoors in all parameters, but outdoors, just *Verde Granada 1* and both types of *Verde Macael* comply with the maximum value of absorption of water at atmospheric pressure required, while the other samples exceed the maximum.
- With regard to the UNE-EN Standards for natural stones analysed, studied serpentinites meet the requirements in cases where a maximum or minimum was fixed. This is the case of the Standard regarding pavements and staircases (UNE-EN 22202: 2011) for absorption at atmospheric pressure or water absorption by capillarity. The exception is in the Standard governing the construction of slabs for façade (UNE-EN 22203: 2011). In this case, the higher expected value (VSE) of capillary absorption coefficient for the variety *Verde Almería* exceeds the limit.
- For the minimum thickness required for some particular uses as slabs for floor or façades, it has been established that the sample that required smaller thickness is *Verde Granada 1*, both in dry and saturated conditions. On the contrary, *Verde Macael 2* would require greater thickness in dry state, while in saturated state the variety would be *Verde Almería*.
- Regarding natural radioactivity associated to these serpentinites, it has been determined annual radiation dose (D), measured from the concentrations of uranium (^{238}U), thorium (^{232}Th) and potassium (^{40}K). In all tested cases the annual dose that a person could absorb under conditions specified in the European Norm 112 is negative.
- In order to provide greater recognition and highlighting the interest of the serpentinites of the Nevado-Filábride complex for both purposes of restoration and construction, they have been proposed as **Global Stone Heritage Resource**. In the case of serpentinites of Sierra Nevada, it is considered to have sufficient historical significance that makes this stone an ideal candidate for nomination to GHSR both for conservation and research reasons. For serpentinites of the Sierra de los Filabres, the denomination as GHSR would enhance the use of a material of proven quality and beauty, also helping to strengthen the possible candidacy of the region of Marble in Almería as GHSPs for quality and recognition of all materials quarried, especially white marble from Macael.

- From this study on serpentinites of the Nevado-Filábride complex we make some recommendations; these natural stones are more susceptible to alteration outdoors than indoors and in presence of moisture, so that, outdoor use would be the least recommended. Also, the common presence of cracks, usually filled with carbonate or chrysotile, makes it recommendable consider the possible application of consolidants as prior to placement in building, since it has been observed that, in many cases, this is the weakest point of this stone.
- For future research focused on application and transfer of knowledge to the construction sector, we propose the following research lines:
 - Detailed characterization of other quarries of Sierra Nevada (“San Jerónimo”, “Chorreras de Manguela” o “Dílar”) or of the Sierra de los Filabres.
 - Complementary testing according to UNE-EN Standards as slip, wear or anchors resistance, among others.
 - Decay tests to check their behaviour against other agents of deterioration such as freeze-thaw cycles, salt spray or compatibility stone - mortars (cement, gypsum, lime, etc.).
 - Study of variations of physical / mechanical / aesthetic properties for different finishes: polished, aged, bush-hammered, honed, etc.
 - Study of the use of polymeric resins (consolidants) to try to solve the problem of the rupture due to the presence of carbonate-filled joints or chrysotile.
 - Isotopic studies to determine exactly the quarries from which the stone of the monuments comes, in order to know precisely the original material for the realization of future restorations.
 - Characterization of other international varieties of serpentinite that have been tested traditionally under the ASTM standards, according to UNE-EN Standards. It could be also recommendable to test the serpentinites studied in this thesis according to ASTM standard procedures. This will permit to see the possible differences in behaviour between serpentinites and different results with other test procedures.

10

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, A. E. and Mackenzie, W. S. 1998. *A colour atlas of carbonate sediments and rocks under the microscope*. Manson Publishing, London (U.K.), 180 pp.
- AENOR, 2015. *AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación*, 10/10/2015, http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/quees_norma.asp
- Ahmed, N. K., Abbady, A., El Arabi, A. M., Michel, R., El Kamel, A. H. and Abbady, A. G. E. 2006. Comparative study of the natural radioactivity of some selected rocks from Egypt and Germany. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 44 (March), 209-215.
- Alcalde Moreno, M. and Villegas Sánchez, R. 2003. Introducción: metodología de estudios previos y propuesta de tratamientos. In: Villegas Sánchez, R. and Sebastián Pardo, E. M. (eds.), *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos*. Editorial Comares - Junta de Andalucía, Granada, 10-19.
- Alonso-Zarza, A. M. 1996. Técnicas microscópicas. In: Mingarro-Martin, F. (ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. Editorial Complutense, S.A., Madrid, 291-296.
- Alt, J. C., Garrido, C. J., Shanks III, W. C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez-Pugnaire, M. T. and Marchesi, C. 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 327-328, 50-60.
- Alt, J. C., Schwarzenbach, E. M., Früh-Green, G. L., Shanks III, W. C., Bernasconi, S. M., Garrido, C. J., Crispini, L., Gaggero, L., Padrón-Navarta, J. A. and Marchesi, C. 2013. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: seafloor serpentinitization and subduction metamorphism. *Lithos*, 178 (15), 40-54.
- Álvarez de Buergo, M. and González, T. 1994. Estudio del método de la medida de la velocidad de propagación del sonido y su aplicación a edificios históricos. *Ingeniería Civil*, 94, 69-74.
- Álvarez, F. 1987. *La tectónica de la zona bética en la región de Águilas*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 371 pp.
- Andriessen, P. A. M., Hebeda, E. H., Simon, O. J. and Verschure, R. H. 1991. Tourmaline K-Ar Ages compared to other radiometric dating systems in alpine anatectic leucosomes and metamorphic rocks (Cyclades and Southern Spain). *Chemical Geology*, 91, 33-48.
- Anjos, R. M., Veiga, R., Soares, T., Santos, A. M. A., Aguiar, J. G., Frasc, M. H. B. O., Brage, J. A. P., Uzda, D., Mangia, L., Facure, A., Mosquera, B., Carvalho, C. and Gomes, P. R. S. 2005. Natural radionuclide distribution in Brazilian commercial granites. *Radiation Measurements*, 39 (3), 245-253.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. and Nichols, M. C., 2011. *Handbook of mineralogy*, Mineralogical Society of America., 12/12/11, <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- Arana-Castillo, R. 1973. *Investigaciones mineralógicas en Sierra Nevada (Cordilleras Béticas)*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 547 pp.
- Arzobispado de Madrid, 2013. *Santa Iglesia Catedral de Santa María La Real de la Almudena*, 9-9, <http://www.catedraldealmudena.es/>
- Ashurst, J. and Dimes, F. G. 1977. *Stone in building: its use and potential today*. Architectural Press, London, 105 pp.
- Asta-Andrés, M. P., Acero-Salazar, P., Auqué-Sanz, L. F., Gimeno-Serrano, M. J. and Gómez-Jiménez, J. B. 2011. Procesos geoquímicos en aguas ácidas por meteorización de sulfuros. *Boletín Geológico y Minero*, 122 (2), 259-272.
- ASTM C1528-12b. 2012. *Standard guide for selection of dimension stone* American Society for Testing and Materials International, Pennsylvania (US), 17 pp.
- ASTM C-1526-02. 2002. *Standard specification for serpentine dimension stone*. American Society for Testing and Materials International, Pennsylvania (US), 2 pp.
- Aumento, F. and Loubat, H. 1971. The Mid-Atlantic Ridge near 45°N. XVI. Serpentinized ultramafic intrusions. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8, 631-663.
- Bams, V. and Dewaele, S. 2007. Staining of white marble. *Materials Characterization*, 58, 1052-1062.
- Barbin, V., Ramseyer, K., Decrouez, D., Burns, S., Chamay, J. and Maier, J. 1992. Cathodoluminescence of white marbles: An overview. *Archaeometry*, 34, 175-183.

- Bastogi, M. and Fratini, F. 2004. Geologia, litologia, cave e deterioramento delle pietre fiorentine. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia LXVI*, 27-42.
- Bastos, R. O. and Appoloni, C. R. 2009. Radioactivity of rocks from the geological formations belonging to the Tibagi river hydrographic basin. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*, Rio de Janeiro, Brazil, 5 pp.
- Benavente, D. 2002. *Modelización y estimación de la durabilidad de materiales pétreos porosos frente a la cristalización de sales*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 291 pp.
- Benavente, D. 2006. Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. In: García del Cura, M. A. and Cañaveras, J. C. (eds.), *Utilización de Rocas y Minerales Industriales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*. Sociedad Española de Mineralogía, Madrid, 2, 123-153.
- Benavente, D., Martínez-Verdú, F., Bernabeu, A., Viqueira, V., Fort, R., García del Cura, M. A., Illueca, C. and Ordóñez, S. 2003. Influence of surface roughness on color changes in building stones. *Color Research and Application*, 28 (5), 343-351.
- Benito-García, P., Soler del Campo, A., Castel-Branco Pereira, J. and Bouza, F. (eds.) 2014. *A história partilhada: tesouros dos Palácios Reais de Espanha*. Patrimonio Nacional, Madrid, 359 pp.
- Berger, V. I., Singer, D. A., Bliss, J. D. and Moring, B. C. 2011. Ni-Co laterite deposits of the world-database and grade and tonnage models: U.S. Geological Survey Open File Report 2011-1058. U.S. Geological Survey, Virginia, 26 pp.
- Bermúdez-López, J. 2010. *La Alhambra y el Generalife, Guía Oficial*. TF Editores, Granada, 350 pp.
- Bernabeu, A. 2006. Utilización de rocas como pavimentos. In: García del Cura, M. A. and Cañaveras, J. C. (eds.), *Utilización de Rocas y Minerales Industriales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*. Sociedad Española de Mineralogía, Madrid, 2, 247-266.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C. and Garrels, R. M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years *American Journal of Science*, 283, 641-683.
- Bernstein, D. M., 2009. *Reseña respecto a la diferencia entre el crisotilo y los asbestos anfíboles*, Instituto del Crisotilo, 12/06/14, http://www.chrysotile.com/data/encart_es.pdf
- Bhatti, T. M., Bigham, J. M., Carlson, L. and Tuovinen, O. H. 1993. Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus Ferrooxidans. *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (6), 1984-1990.
- Bjerga, A. 2014. *Evolution of talc- and carbonate-bearing alterations in ultramafic rocks on Leka (central Norway)*. Master Thesis. University of Bergen. 105 pp.
- Blanchard, I. 2012. The use of natural stone for internal flooring. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. *Construction Materials*, 165 (3), 177-187.
- Blanco-Varela, M. T., Menendez, E. and Hoyos, M. 1991. Study of surface decay of the marbles and serpentine from the Descalzas Reales Convent at Madrid. In: Decrouez, D., Chamay, J. and Zezza, F. (eds.), *Proceedings of La conservation des monuments dans le bassin méditerranéen: actes du 2ème symposium international*, Geneva, 167-175.
- Blasi, P., Frisa-Morandini, A., Mancini, R. and Marini, P. 2000. Investigación experimental sobre los ensayos de flexión en los mármoles: confianza de los resultados y efecto escala. *Roc Maquina - Dimension Stone Industry*, 36, 20-25.
- Bodinier, J. L., Morten, L., Puga, E. and Díaz de Federico, A. 1987. Geochemistry of metabasites from the Nevado-Filábride Complex, Betic Cordilleras, Spain: relicts of a dismembered ophiolitic sequence. *Lithos*, 20, 235-245.
- Bonatti, E. 1968. Fissure basalts and ocean-floor spreading on the East pacific rise. *Science*, 161 (3844), 886-888.
- Bralia, A., Ceccherini, S., Fratini, F., Manganelli Del Fà, C., Mellini, M. and Sabatini, G. 1995. Anomalous water absorption in low-grade serpentinites: more water than space? *European Journal of Mineralogy*, 7, 205-215.
- Brand, N. W., Butt, C. R. M. and Elias, M. 1998. Nickel laterites-Classification and features. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17, 81-88.

- Burgos, J., Díaz de Federico, A., Morten, L. and Puga, E. 1980. The ultramafic rocks from the Cerro del Almirante, Sierra Nevada Complex, Betic Cordilleras, Spain; preliminary report. *Cuadernos Geológicos de la Universidad de Granada*, 11, 157-162.
- Burnham, S. M. 2010. *History and uses of limestones and marbles*. BiblioBazaar, Charleston (SC, USA), 474 pp.
- Bustamante-García, A. 1994. Las estatuas de bronce del Escorial: datos para su historia (II) *Anuario del Departamento de Historia y Teoría del Arte (U.A.M.)*, 6, 159-177.
- Bustillo-Revuelta, M., Calvo-Sorando, J. P. and Fueyo-Casado, L. 2001. *Rocas industriales: tipología, aplicaciones en la construcción y empresas del sector*. Rocas y Minerales, Madrid, 410 pp.
- Butt, C. R. M. and Cluzel, D. 2013. Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, 9, 123-128.
- Caillaud, J., Proust, D. and Righi, D. 2006. Weathering sequences of rock-forming minerals in a serpentinite: Influence of microsystems on clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 54 (1), 87-100.
- Cañizares-Llovera, A., Martínez Medina, F. J. and Serrano-Ruiz, M. (eds.)2002. *Alonso Cano y la Catedral de Granada : homenaje del Cabildo de la Catedral de Granada a Alonso Cano, en la conmemoración del IV centenario de su nacimiento*. Publicaciones Obra Social y Cultural CajaSur, Granada, 274 pp.
- Careddu, N. and Marras, G. 2013. The effects of solar UV radiation on the gloss values of polished stone surfaces. *Construction and Building Materials*, 49, 828-834.
- Casares-López, M. 2009. La ciudad palatina de la Alhambra y las obras realizadas en el siglo XVI a la luz de sus libros de cuentas. *De Computis: Revista Española de Historia de la Contabilidad*, 10, 3-130.
- Casas, N. 2013. *Historia y Arte en las Catedrales de España*. Bubok Publishing, S.L., Madrid, 525 pp.
- Catedral de Granada, 2011. *Catedral de Granada*, 17/07/2015, <http://www.catedraldegranada.com/>
- Catedrales Catolicas del mundo, 2011. *Catedrales del mundo: imagenes, historia, fotos, arquitectura, basilicas, informacion sobre catedrales*, 15/07/2013, <http://www.catedralescatolicas.com/>
- Cayless, A., Coaton, J. R. and Marsden, A. M. (eds.)2011. *Lamps and Lighting (4 ed.)*. Taylor & Francis, New York, 560 pp.
- Cervera, L. 1985. *Años del primer matrimonio de Juan de Herrera*. Albatros, Valencia, 380 pp.
- Chen, J., Rahman, N. M. and Atiya, I. A. 2010. Radon exhalation from building materials for decorative use. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101 (4), 317-322.
- ChooseBy, 2004. *Enciclopedia de la piedra: mármol*, 23/11/2011, http://www.chooseby.com/mar_resp.php?seek=8&tipopiedra=109
- Chou, I. M., Seal II, R. R. and Hemingway, B. S. 2002. Determination of melanterite-rozenite and chalcantite-bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa. *American Mineralogist*, 87 (1), 108-114.
- Christensen, N. I. 1972. The abundance of serpentinites in the oceanic crust. *The Journal of Geology*, 80 (6), 709-719.
- Christie's, 2011. *Christie's: Fine art auctions for private sales for Contemporary, Modern, Old Masters paintings and objects*, Christie's, 28/12/2011, <http://www.christies.com>
- Chung, F. H. 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix flushing method of quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519-525.
- CIE. 2004. *CIE 15 Technical Report: Colorimetry, 3rd. edition*. International Commission on Illumination, Vienna, 81 pp.
- Cimmino, F., Faccini, F. and Robbiano, A. 2003. Stones and coloured marbles of Liguria in historical monuments. *Periodico di Mineralogia*, 73, 71-84.
- Cluster Piedra. (ed.) 2014. *Informe sectorial*. Cluster Piedra, Cehegín (Murcia), 34 pp.
- Cook, S. E. 1834. Marbles, wines. In: Booker T. and Booker W. (eds.), *Sketches in Spain during the years 1829, 30, 31 and 32; containing notices of some districts very little know; of the manners of the people, government, recent changes, commerce, fine arts and natural history*. New-Bond Street, London, 2, 51-58.

- Cooper, B. J. 2010. Toward establishing a 'Global Heritage Stone Resource' designation. *Episodes*, 33, 38-41.
- Cooper, B. J., 2012. *Global Heritage Stone Circular n°2*, 10/10/2015, <http://www.globalheritagestone.org/home/global-heritage-stone-circulars>
- Cooper, B. J. 2015. The "Global Heritage Stone Resource" designation: past, present and future. In: Pereira, D., Marker, B., Kramar, S., Cooper, B. and Schouenborg, B. (eds.), *Global Heritage Stone: Towards International Recognition of Building and Ornamental Stones*. Geological Society, London, Special Publications, 407, 11-20.
- Cooper, B. J., Marker, B. R., Pereira, M. D. and Schouenborg, B. 2013. Establishment of the "Heritage Stone Task Group" (HSTG). *Episodes*, 36 (1), 8-10.
- Corliss, J. B., Baross, J. A. and Hoffman, S. E. 1981. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanologica Acta*, 4, 59-69.
- CSN. 2010. *Dosis de radiación*. Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid, 18 pp.
- CTE. 2009. *Código Técnico de la Edificación. Documento Básico SE-AE Seguridad Estructural: Acciones en la edificación*. Dirección General de Arquitectura, Vivienda y Suelo, Madrid, 46 pp.
- Cultrone, G. 2002. *Estudio mineralógico-petroológico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones de Patrimonio Artístico*. Ph.D. Universidad de Granada. 293 pp.
- D'Antonio, M. and Kristensen, M. B. 2004. Serpentine and brucite of ultramafic clasts from the South Chamorro Seamount (Ocean Drilling Program Leg 195, Site 1200): inferences for the serpentinization of the Mariana forearc mantle. *Mineralogical Magazine*, 68, 887-904.
- Dabirian, R., Beiranvan, M. S. and Aghahoseini, S. 2012. Mineral carbonation in peridotite rock for CO₂ sequestration and a method of leakage reduction of CO₂ in the rock. *NAFTA*, 63 (1-2), 44-48.
- de Jong, K. 2003. Very fast exhumation of high-pressure metamorphic rocks with excess ⁴⁰Ar and inherited ⁸⁷Sr, Betic Cordilleras, southern Spain. *Lithos*, 70, 91-110.
- de Jong, K. and Bakker, H. E. 1991. The Mulhacen and Alpujarride Complex in the eastern Sierra de los Filábres, SE Spain: Lithostratigraphy. *Geologie en Mijnbouw*, 70, 93-103.
- de la Torre, M. J. 2003. Caracterización hídrica de los materiales lapídeos. In: Villegas Sánchez, R. and Sebastián Pardo, E. M. (ed.), *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos*. Editorial Comares - Junta de Andalucía, Granada, 104-111.
- de Mets, C., Gordon, R. G., Argus, D. F. and Stein, S. 1990. Current plate motions. *Geophysical Journal International*, 101, 425-478.
- de Narvarte, I. M. 1914. El Santuario de Loyola. *Euskal-Erria : revista bascongada*, 71, 107-121.
- de Sigüenza, J. 2003. *Historia primitiva y exacta del Monasterio del Escorial*. Editorial Maxtor Librería, Valladolid, 560 pp.
- de Vecchi, G., Rossetti, M. and Vannucci, S. 1991. La serpentina della Cattedrale di Santa Maria del Fiore a Firenze ed il suo degrado. In: Biscontin, G. and Mietto, D. (eds.), *Atti del Convegno Scienza e Beni Culturali: Le Pietre nell'Architettura: struttura e superfici*, Bressanone. Lib. Progetto, Padua, 247-256.
- Diamantis, K., Gartzos, E. and Migiros, G. 2009. Study on uniaxial compressive strength, point load strength index, dynamic and physical properties of serpentinites from central Greece: Test results and empirical relations. *Engineering Geology*, 108, 199-207.
- Díaz de Federico, A. 1980. *Estudio geológico del Complejo de Sierra Nevada en la transversal del puerto de la Ragua*. Universidad de Granada. 602 pp.
- Díaz de Federico, A., Torres-Roldán, R. L. and Puga, E. 1990. The rock series of the Betic Substratum. In: Laparent, I. G. A. (ed.), *Les Basins Neogenes du domaine Betique Oriental (Espagne)*. Documents et Travavaux, Paris, 12-13, 19-29.
- Doehne, E. and Price, C. A. 2010. *Stone conservation. An overview of current research (2nd Edition)*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 174 pp.
- Dorchester, J. E. 2001. *The evolution of serpentine stone as a building material in Southeastern Pennsylvania: 1727-1931*. Master Thesis. University of Pennsylvania. 151 pp.
- Douet, J., 2014. European quarry landscape database, 28/11/2015, <http://213.0.14.154/wordpress>

- Dullien, F. A. L. 1992. *Porous media: fluid transport and structure*. Academic Press, San Diego, CA 574 pp.
- Eberhardt, E., Stead, D. and Stimpson, B. 1999. Quantifying pre-peak progressive brittle fracture damage in rock during uniaxial compression. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36, 361-380.
- Eckstrand, O. R. 1975. The Dumont serpentinite; a model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks (in an issue devoted to Canadian mineral deposits). *Economic Geology*, 70, 183-201.
- Egeler, C. G. 1963. On the tectonics of the eastern Betic Cordilleras (SE Spain). *Geologische Rundschau*, 52, 260-269.
- Egeler, C. G. and Simon, O. J. 1969. Sur la tectonique de la Zone Bétique (Cordillères Bétiques, Espagne). *Verhandelingen der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 3, 1-25.
- El-Husseini, A. 2005. A study on natural radiation exposure in different realistic living room. *Journal of Environmental Radioactivity*, 79 (3), 355-367.
- Entrala, F. P. 1864. *Manual del viajero en Madrid*. Librería de D. de León P. Villaverde, Madrid, 360 pp.
- Erdogan, M. 2000. Measurement of polished rock surface brightness by image analysis method. *Engineering Geology*, 57, 65-72.
- Esbert, R. M., Ordaz, J., Alonso, F. J., Montoto, M., González-Limón, T. and Álvarez de Buergo-Ballester, M. 1997. *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos*. Col·legi d'Apparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona, Barcelona, 139 pp.
- Estévez, A. and Pérez-Lorente, F. 1974. Estudio geológico del sector de Cañar-Soportujar, Vertiente meridional de Sierra Nevada. *Estudios Geológicos*, 30, 515-541.
- European Commission (EC). 1999. *Radiation Protection 112: Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials*. European Commission, Luxembourg, 16 pp.
- Falk, E. S. and Kelemen, P. B. 2015. Geochemistry and petrology of listvenite in the Samail ophiolite, Sultanate of Oman: Complete carbonation of peridotite during ophiolite emplacement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160 (1), 70-90.
- Fallot, P., Faure-Muret, A., Fontbote, J. M. and Sole-Safaris, L. 1960. Estudios sobre las series de Sierra Nevada y de la llamada Mischungszone. *Boletín del Instituto Geológico Minero de España*, 74, 347-557.
- Fassina, V., Favaro, M. and Naccari, A. 2002. Principal decay patterns on venetian monuments. In: Siegesmund, S., Weiss, T. S. and Vollbrecht, A. (eds.), *Natural stones, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. Geological Society of London, London, United Kingdom, 205, 381-391.
- Feddema, J. J. and Meierding, T. C. 1987. Marble weathering and air pollution in Philadelphia. *Atmospheric Environment*, 21 (1), 143-157.
- Fort, R. 1996. El agua en los materiales pétreos: comportamiento. In: Mingarro-Martín, F. (ed.), *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico* Ed. Complutense, Madrid, 237-248.
- Fort, R., Álvarez de Buergo, M. and Perez-Monserrat, E. M. 2013. Non-destructive testing for the assessment of granite decay in heritage structures compared to quarry stone. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 61, 296-305.
- Fort, R., Varas, M. J., Álvarez, M. and Taborda, M. 2008. Influencia de la anisotropía en la durabilidad de las dolomías Cretácicas de la Comunidad de Madrid frente a la cristalización de sales. *Materiales de Construcción*, 58 (289-290), 161-178.
- Franzen, C. and Mirwald, P. W. 2004. Application of natural stone in the architecture of historic monuments: a study case in Tyrol. In: Prikryl, R. and Siegl, P. (eds.), *Architectural and sculptural stone in cultural landscape*. The Karolinum Press, Charles University Prague 91-99.
- Fratini, F., Ceccherini, S., Pecchioni, E., Manganelli del Fà, C., Scala, A. and Galletti, G. 1991. Alterazione del marmo e della serpentinite costituenti il rivestimento della facciata della Collegiata di S. Andrea in Empoli (Firenze). In: Biscontin, G. and Mietto, D. (eds.), *Proceedings of Atti del Convegno Scienza e Beni Culturali: Le Pietre nell'Architettura: struttura e superfici*, Bressanone, 323-334.
- Freyssinet, P., Butt, C. R. M., Morris, R. C. and Piantone, P. 2005. Ore-forming processes related to lateritic weathering. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume, 681-722.

- Frost, B. R. 1985. On the stability of sulfides, oxides and native metals in serpentinites. *Journal of Petrology*, 26, 31-63.
- Früh-Green, G. L., Connolly, J. A. D., Plas, A., Kelley, D. S. and Grobéty, B. 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: Implications for geochemical cycles and biological activity. In: Wilcock, W. S., DeLong, E. F., Kelley, D. S., Baross, J. A. and Craig, C. S. (eds.), *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*. AGU, Washington, D. C., 144, 119-136.
- Gallego-Burín, A. 1982. *Granada, guía artística e histórica de la ciudad*. Editorial Don Quijote, S.L., 433 pp.
- García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J. M., Orozco, M. and Martín-Ramos, J. D. 1987. El sentido de desplazamiento de los mantos Nevado-Filabrides. *Geogaceta*, 3, 11-13.
- García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J. M., Orozco, M. and Soto, J. I. 1988. Plis-nappes, cisillements syn- à post-métamorphiques et cisaillements ductiles-fragiles en distension dans les Nevado-Filabrides (Cordillères bétiques, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. Série II*, 307, 1389-1395.
- Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., L.R., P. and Rush, K. 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41 (7), 2587-2593.
- Gervilla, F. 2003. Paragénesis de alteración de rocas ultramáficas: serpentinitización. In: Melgarejo, J. C. (ed.), *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada*. Universitat de Barcelona, 1, 93-98.
- Ghosh, D., Deb, A., Bera, S., Sengupta, R. and Patra, K. K. 2008. Assessment of alpha activity of building materials commonly used in west Bengal, India. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99 (2), 316-321.
- Gisbert, J., Mateos, I. and Franco, A. B. 2006. Caracterización de patologías de la piedra en monumentos históricos de la comarca de la Loma (Ubeda-Baeza). Informe inédito. Grupo Arborante - Instituto Geológico y Minero, Zaragoza, 116 pp.
- Goldberg, P., Romanosky, R. and Chen, Z. Y. 2000. CO₂ mineral sequestration studies in US. In: Durie, R. A. (ed.), *Proceedings of International Fifth Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Cairns, Australia, 1, 133-141.
- Gomez-Moreno, M. 1892. *Guía de Granada*. Indalecio Ventura, Granada, 530 pp.
- Gómez-Pugnaire, M. T. 1981. Evolución del metamorfismo alpino en el Complejo Nevado-Filábride de la Sierra de Baza, Cordilleras Béticas, España. *Tecniterrae (Madrid)*, 41, 130.
- Gómez-Pugnaire, M. T., Braga, J. C., Martin, J. M., Sassi, F. P. and Del Moro, A. 2000. Regional implications of a Palaeozoic age for the Nevado-Filabride cover of the Betic Cordillera, Spain. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 80 (1), 45-52.
- Gómez-Pugnaire, M. T., Chacon, J., Mitrofanov, F. and Timofeev, B. V. 1982. First report on Pre-Cambrian rocks in the graphite-bearing series of the Nevado-Filabride Complex (Betic Cordilleras, Spain). *Neues Jahrbuch Fur Geologie Und Palaontologie. Monatshefte*, 3, 176-180.
- Gómez-Pugnaire, M. T., Fontbote, J. M. and Sassi, F. P. 1981. On the occurrence of a metaconglomerate in the Sierra de Baza (Nevado-Filabride Complex, Betic Cordilleras, Spain). *Neues Jahrbuch Fur Geologie Und Palaontologie. Monatshefte*, 7, 405-418.
- Gómez-Pugnaire, M. T., Galindo-Zaldívar, J., Rubatto, D., González-Lodeiro, F., López Sánchez-Vizcaíno, V. and Jabaloy, A. 2004. A reinterpretation of the Nevado-Filábride and Alpujárride complexes (Betic Cordillera): field, petrography and U-Pb ages from orthogneisses (western Sierra Nevada, Spain). *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 84, 303-322.
- González-Casado, J. M., Casquet, C., Martínez-Martínez, J. M. and García-Dueñas, V. 1995. Retrograde evolution of quartz segregations from the Dos Picos shear zone in the Nevado-Filabride Complex (Betic Chains, Spain); Evidence from fluid inclusions and quartz c-axis fabrics. *Geologische Rundschau*, 84, 175-186.
- González-Jiménez, J. M., Gervilla, F. and Garrido, C. J. 2006. Óxidos, sulfuros y aleaciones de Fe-Ni en las serpentinitas de la Dorsal Medioatlántica (Leg 209, Sondeo 1274a). *Macla*, 6, 257-260.
- González-Lodeiro, F., Martínez-Martínez, J. M., Puga, E., Martín-Algarra, A., Azañón, J. M., Balanyá, J. C., Díaz de Federico, A., Estévez, A., Galindo-Zaldívar, J., García-Dueñas, V., Jabaloy, A., Nieto, J. M. and Soto, J. I. 2004. Estructura. In: Vera, J. A. (ed.), *Geología de España*. Sociedad Geológica de España (S.G.E.)-Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), Madrid, 427-429.

- Grossi, M. C., Esbert, R. M., Alonso, F. J., Valdeón, L., Ordaz, J. and Díaz-Pache, F. 2000. Colour changes and reactivity to SO₂ of some cladding stones at the "Gran Teatre del Liceu" (Barcelona; Spain). In: Fassina, V. (ed.), *Proceedings of Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice, 323-328.
- Guardia-Olmedo, J., Gómez-Moreno, J. M., López-Guzmán, R. and Prieto-Moreno, J. 1986. *Arte y deterioro en los monumentos granadinos: Catedral, Chancillería y Palacio de Carlos V*. Universidad de Granada-Junta de Andalucía, Granada, 140 pp.
- Guillot, S. and Hattori, K. 2013. Serpentinites: essential roles in geodynamics, arc volcanism, sustainable development and the origin of life. *Elements*, 9, 95-98.
- Gussoni, M. (ed.) 2015. *Stone Sector 2015: Annual Report and Prospects for the International Stone Trade*. Internazionale Marmi e Macchine Carrara (IMMC), Marina di Carrara (Italia), 142 pp.
- Gutiérrez-Deza, M. I. 2006. Revisión de dos pavimentos de opus sectile de Itálica. *Rómula*, 5, 149-166.
- Guyader, J. and Denis, A. 1986. Propagation des ondes les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schiste ardoisiers. *Bulletin of Engineering Geology*, 33, 49-55.
- Haneef, S. J., Johnson, J. B., Jones, M., Thompson, G. E., Wood, G. C. and Azzaz, S. A. 1993. A laboratory simulation of degradation of Leinster granite by dry and wet deposition processes. *Corrosion Science*, 34, 511-524.
- Hansen, L. D., Dipple, G., Gordon, T. M. and Dellet, D. A. 2005. Carbonated serpentinite (listwanite) at Atlin, British Columbia: A geological analogue to carbon dioxide sequestration. *The Canadian Mineralogist*, 43 (1), 225-239.
- Harrell, J. A., 2003. *Survey of ornamental stones in mosques and other islamic buildings of the Pre-Ottoman Period In Cairo, Egypt*, Department of Environmental Science. Universidad of Toledo (Ohio), USA., 11/23/11, http://www.eeescience.utoledo.edu/faculty/harrell/Egypt/Mosques/Survey_Intro.htm.
- Harrell, J. A., 2009. *Stones in ancient Egypt*, Department of Environmental Science. Univ. of Toledo, USA, 11/4/2011, <http://www.eeescience.utoledo.edu/egypt/>
- Harrell, J. A., Broekmans, M. A. T. M. and Godfrey-Smith, D. I. 2007. The origin, destruction and restoration of colour in Egyptian travertine. *Archaeometry*, 49 (3), 421-436.
- Harrison, A. L., G.M., D., Power, I. M. and Mayer, K. U. 2015. Influence of surface passivation and water content on mineral reactions in unsaturated porous media: Implications for brucite carbonation and CO₂ sequestration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148 (1), 477-495.
- Hawkins, A. B. and McConnell, B. J. 1992. Sensitivity of sandstone strength and deformability to changes in moisture content. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 25 (2), 115-130.
- de Henau, P. 1981. Approche d'une terminologie descriptive de l'état de surface des matériaux pierreux. *Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique*, XVIII, 170-182.
- Holm, N. G. and Charlou, J. L. 2001. Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 191, 1-8.
- Houzar, S. and Leichmann, J. 2003. Application of cathodoluminescence to the study of metamorphic textures in marbles from the eastern part of the Bohemian Massif. *Bulletin of Geosciences*, 78, 241-250.
- I.G.M.E., 2010. *Panorama Minero*, Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), 20/06/2014, <http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/2010/N%C3%8DQUEL10.pdf>
- I.G.M.E., 2011. *Captura y almacenamiento de CO₂ en estructuras geológicas*, Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), 28/12/2011, http://www.igme.es/internet/divulgacion_didactica/Secuestro/06-Otros.htm
- Ismael, I. and Hassan, M. 2008. Characterization of some egyptian serpentinites used as ornamental stones. *Chinese Journal of Geochemistry*, 27 (2), 140-149.
- ISO 11341. 2004. *Paints and varnishes. Artificial weathering and exposure to artificial radiation. Exposure to filtered xenon-arc radiation*. A.E.N.O.R., Madrid, 25 pp.
- ISPRA, 2014. *Le collezioni litomineralogiche*, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, 17/06/2014, <http://www.isprambiente.gov.it/it/museo/collezioni/collezioni-litomineralogiche>

- ISRM. 2007. The complete ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring: 1974–2006. In: Ulusay, R. and Hudson, J. A. (eds.), *Suggested methods prepared by the commission on testing methods*. International Society for Rock Mechanics. ISRM Turkish National Group, Ankara, Turkey, 628.
- IVE-AIDICO. 2011. *Guía de la piedra natural*. Instituto Valenciano de la Edificación (IVE) - Instituto Tecnológico de la Construcción (AIDICO), Valencia, 161 pp.
- Jabaloy, A. 1993. *La estructura de la región occidental de la Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas): mapas y cortes geológicos*. Universidad de Granada. 200 pp.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. and Alpers, C. N. 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40 (1), 303-350.
- Jolyon, R., 2011. *Mindat: The serpentine group: serpentine group mineral information and data*, 28/12/2011, <http://www.mindat.org/min-11135.html>
- Kampschuur, W. and García-Monzón, G. 1975. *Mapa geológico de España Escala 1:50000. Hoja 1014: Vera. Mapas y Memoria*. Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), Madrid, pp.
- Kampschuur, W., Vissers, R. and García-Monzón, G. 1975. *Mapa geológico de España Escala 1:50000. Hoja 1013: Macael. Mapas y Memoria*. Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), Madrid, pp.
- Katsetos, D., 2011. *Lapis lacedaemonius - Krokeatis lithos*, Krokeai Society, USA & Canada., 04/01/2012, http://www.krokeai.com/Krokeatis_Lithos_Lacedaemonius.htm
- Kelemen, P. B. and Hirth, G. 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 345, 81-89.
- Kelemen, P. B. and Matter, J. 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105 (45), 17295-17300.
- Kelemen, P. B., Matter, J., Streit, E. E., Rudge, J. F., Curry, W. B. and Blusztajn, J. 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 545-576.
- Kelley, D. S., Früh-Green, G. L., Karson, J. A. and Ludwig, K. 2007. The Lost City hydrothermal field revisited. *Oceanography*, 20 (4), 90-99.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J. M., Schrenk, M. O., Olson, E., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A. S., Brazelton, W. J., Roe, K., Elend, M. J., Delacour, A., Bernasconi, S. M., Lilley, M. D., Baross, J. A., Summons, R. E. and Sylva, S. P. 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. *Science*, 307, 1428-1434.
- Klein, F. and Bach, W. 2009. Fe–Ni–Co–O–S phase relations in peridotite–seawater interactions. *Journal of Petrology*, 50 (1), 37-59.
- Klein, F. and Garrido, C. J. 2011. Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinitized peridotite. *Lithos*, 126 (3-4), 147-160.
- Künzel, H. M. 1995. *Simultaneous heat and moisture transport in building components: one- and two-dimensional calculations using simple parameters*. IRB Verlag, Stuttgart, 102 pp.
- Kyser, T. K., O'Hanley, D. S. and Wicks, F. J. 1999. The origin of fluids associated with serpentinization; evidence from stable-isotope compositions. *Canadian Mineralogist*, 3, 223-237.
- Lackner, K. S. 2003. A Guide to CO₂ Sequestration. *Science*, 300 (5626), 1677-1678.
- Lackner, K. S., Wendt, C. H., Butt, D. P., Joyce, E. L. and Sharp, D. H. 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* (20), 1153-1170.
- Lafuste, M. L. J. and Pavillon, M. J. 1976. Mise en évidence d'Eifélien daté au sein des terrains métamorphiques des zones internes des Cordillères bétiques. Intérêt de ce nouveau repère stratigraphique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. Série II*, 1015-1018.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall Inc, New Jersey, 600 pp.
- Lapiente, M. P., Turi, B. and Blanc, P. 2000. Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization. *Applied Geochemistry*, 15, 1469-1493.

- Lapiente, P. and Álvarez, A. 2014. Métodos para la identificación de los mármoles. In: García-Entero, V. (ed.), *El marmor en Hispania: explotación, uso y difusión en época romana*. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid, 73-90.
- Lasaga, A. C. 1998. *Kinetic theory in the Earth Science*. Princeton University Press, New Jersey, 811 pp.
- Lelong, F., Tardy, Y., Grandin, G., Trescases, J. J. and Boulange, B. 1976. Pedogenesis, chemical weathering and processes of formation of some supergene ore deposits. In: Wolf, K. H. (ed.), *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits. Principles and general studies. Vol 3: Supergene and surficial ore deposits; texture and fabrics*. Elsevier, Amsterdam, 93-133.
- Lepkowski, M., 2011. *Travel in paradise*, Mad Scientist Publishing LLC, 3/01/2012, <http://www.travelsinparadise.com/>
- Lima, M. and Alves, C. 2014. Natural gamma radioactivity in granites with different weathering degrees: A case study in Braga (NW Portugal). In: Rogerio-Candelera, M. A. (ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*. Taylor & Francis Group, London, 59-63.
- Llaguno, E. and Ceán, J. A. 2011. *Noticias de los arquitectos y arquitectura de España desde su restauración (Fac-simil 1829)*. Editorial MAXTOR, Valladolid, 444 pp.
- Lollino, G., Manconi, A., Guzzetti, F., Culshaw, M., Bobrowsky, P. and Luino, F. (eds.)2015. *Engineering geology for society and territory. Volume 5: urban geology, sustainable planning and landscape exploitation*. Springer International Publishing AG, 5, Switzerland, 1400 pp.
- Lopez-Arce, P., Doehne, E., Martin, W. and Pinchin, S. 2008. Sales de sulfato magnésico y materiales de edificios históricos: simulación experimental de laminaciones en calizas mediante ciclos de humedad relativa y cristalización de sales. *Materiales de Construcción*, 58 (289-290), 125-142.
- López-Guzmán, R. 1992. El arquitecto Juan de Minjares en Granada. *Laboratorio de Arte*, 5, 99-109.
- López-Jimeno, C. 1995. *Manual de rocas ornamentales: prospeccion, explotacion, elaboracion, colocacion*. Entorno Gráfico, Madrid, 728 pp.
- López-Monteagudo, G. 2010. Mosaico. In: León, P. (ed.), *Arte Romano de la Bética: Mosaico, Pinturas. Manufacturas*. Fundación Focus-Abengoa, Sevilla, 16-189.
- López-Rodríguez, M. 2001. *Catedral de Granada*. Aldeasa, 30 pp.
- Lorand, J. P. 1989. Mineralogy and chemistry of Cu–Fe–Ni sulfides in orogenic-type spinel peridotite bodies from Ariege (northeastern Pyrenees, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103, 335-345.
- Luque, A. 2010. *Andalucian Marbles: Durability criteria applied in its use as ornamental stone*. Ph.D. Universidad de Granada. 219 pp.
- Luque, A., Cultrone, G., Sebastián-Pardo, E. and Cazalla, O. 2008. Effectiveness of stone treatments in enhancing the durability of bioclastic calcarenite (Granada, Spain). *Materiales de Construcción*, 58 (292), 115-128.
- Luque, A., Leiss, B., Álvarez-Lloret, P., Cultrone, G., Siegesmund, S., Sebastián-Pardo, E. and Cardell, C. 2011. Potential thermal expansion of calcitic and dolomitic marbles from Andalusia (Spain). *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1227-1237.
- Luque, A., Martínez de Yuso, M. V., Cultrone, G. and Sebastián-Pardo, E. 2013. Analysis of the surface of different marbles by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to evaluate decay by SO₂ attack. *Environmental Earth Sciences*, 68, 833-845.
- Luque, A., Sebastian, E., Cultrone, G. and Ruiz-Agudo, E. 2008. Análisis mediante XPS para la determinación de yeso neoforado por contaminación mediante SO₂. In: *Proceedings of 9th International Congress on Heritage and Building Conservation*, Seville, 75-80.
- Macias-Solé, J. M., Menchon-Bes, J. J., Muñoz-Melgar, A. and Teixell-Navarro, I. 2010. La acrópolis de Tarraco y la implantación urbana del culto imperial en la capital de la Hispania Citerior. *Bollettino di Archeologia on line*, Volume speciale A8 (4), 50-66.
- Malesani, P., Pecchioni, E., Cantisani, E. and Fratini, F. 2003. Geolithology and provenance of materials of some historical buildings and monuments in the centre of Florence (Italy). *Episodes*, 26 (3), 250-255.
- Marchei, M. C., Sironi, A. and Gnoli, R. 1989. Repertorio. In: Borghini, G. (ed.), *Marmi antichi*. Leonardo de Luca, Roma, 1, 131-302.

- Marinetto-Sánchez, P. 1999. El capitel almohade: importancia y consecuencias. *Miscelánea de estudios árabes y hebraicos. Sección Árabe-Islam*, 48, 177-229.
- Marino, L., Corti, M., Coli, M., Tanini, C. and Nenci, C. 2004. The "Verde di Prato" stones of cathedral and baptistry of Florence (abstract). In: Abbate, E., Abbate, E., IUGS and European Commission (eds.), *Proceedings of General Proceedings: 32nd International Geological Congress. Florence, Italy, August 20-28, 2004.*, Florence, 16.03.
- Marker, B. 2015. Procedures and criteria for the definition of Global Heritage Stone Resources. In: Pereira, D., Marker, B., Kramar, S., Cooper, B. and Schouenborg, B. (eds.), *Global Heritage Stone: Towards International Recognition of Building and Ornamental Stones*. Geological Society, London, Special Publications, 407, 1-4.
- Markkanen, M. 1995. *Radiation dose assessments for material with elevated natural radioactivity*. Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety, Helsinki, Finland, 32 pp.
- Marsh, E. E. and Anderson, E. D. 2011. Ni-Co laterites. A deposit model. U.S. Geological Survey open file report 2011-1259. U.S. Geological Survey, Virginia, 9 pp.
- Martín-Algarra, A. c., Alonso-Chaves, F. M., Andreo, B., Azañón, J. M., Balanyá, J. C., Booth-Rea, G., Crespo-Blanc, A., Delgado, F., Díaz de Federico, A., Estévez, A., Galindo-Zaldívar, J., García-Casco, A., García-Dueñas, V., Garrido, C. J., Gervilla, F., González-Lodeiro, F., Jabaloy, A., López-Garrido, A. C., Martín-Algarra, A., Martín-Martín, M., Nieto, J. M., O'Dogherty, L., Orozco, M., Puga, E., Rodríguez-Cañero, R., Ruiz-Cruz, M. D., Sánchez-Gómez, A., Sánchez-Navas, A., Sanz de Galdeano, C., Soto, J. I., Torres-Roldán, R. L. and Vera, J. A. 2004. Zonas Internas Béticas. In: Vera, J. A. (ed.), *Geología de España*. Sociedad Geológica de España (S.G.E.)-Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), Madrid, 395-444.
- Martínez-Martínez, J. 2008. *Influencia de la alteración sobre las propiedades mecánicas de calizas, dolomías y mármoles: evaluación mediante estimadores no destructivos (ultrasonidos)*. Ph.D. Universidad de Alicante. 295 pp.
- Martínez-Martínez, J. M. 1986. *Evolución Tectono-metamórfica del Complejo Nevado-Filábride en el sector entre Sierra Nevada y Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas)*. Ph.D. Universidad de Granada. 194 pp.
- Martínez-Martínez, J. M. and Azañón, J. M. 1997. Mode of extensional tectonics in the southeastern Betics (SE Spain): Implications for the tectonic evolution of the peri-Alborán orogenic system. *Tectonics*, 16, 205-225.
- Martínez-Martínez, J. M., Soto, J. I. and Balanyá, J. C. 2002. Orthogonal folding of extensional detachments: Structure and origin of the Sierra Nevada elongated dome (Betics, SE Spain), *Tectonics*, 21 (3), 1012.
- Martínez-Martínez, J. M., Torres-Ruiz, J., Pesquera, A. and Gil-Crespo, P. P. 2010. Geological relationships and U-Pb zircon and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ tourmaline geochronology of gneisses and tourmalinites from the Nevado-Filabride complex (western Sierra Nevada, Spain): Tectonic implications. *Lithos*, 119 (3-4), 238-250.
- Martín-Perez, A. and Fernández-Sánchez, I. 2010. *San Lorenzo de El Escorial. Guía histórico descriptiva del monasterio*. Maxtor Editorial, Valladolid, 256 pp.
- Martín-Ramos, J. D. 2004. *Using X Powder©, A Software Package for Powder X-Ray Diffraction Analysis D.L.GR-1001/04, Spain, 1-105 2004.03*. J. Daniel Martín, Granada www.xpowder.com
- Matter, A. and Ramseyer, K. 1985. Cathodoluminescence microscopy as a tool for provenance studies of sandstones. In: Zuffa, G. G. (ed.), *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Reading Provenance from Arenites*, Cetraro, Cosenza, Italy, 148, 191-211.
- Matter, J. and Kelemen, P. B. 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience*, 2 (12), 837-841.
- Meierding, T. C. 1993. Marble tombstone weathering and air pollution in North America. *Annals of the Association of America Geographers*, 83, 568-588.
- Meierding, T. C. 2000. Philadelphia's effect on precipitation acidity from marble gravestone dissolution rates. *The Pennsylvania Geographer*, 38, 42-56.

- Meierding, T. C. 2005. Weathering of serpentine stone buildings in the Philadelphia region: a geographic approach related to acidic deposition. In: Turkington, A. V. (ed.), *Stone decay in the architectural environment*. Geological Society of America, 399, 17-25.
- Melendreras, J. L. 1987. El Tabernáculo del altar mayor de la Catedral de Jaén. *Boletín del Instituto de Estudios Giennenses*, 33 (131), 9-13.
- Melfos, V. 2008. Green Thessalian stone: the byzantine quarries and the use of a unique architectural material from the Larisa area, Greece. Petrographic and geochemical characterization. *Oxford Journal of Archaeology*, 27, 387-405.
- Mellini, M. 1982. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism. *American Mineralogist* (67), 587-598.
- Moody, J. B. 1976. Serpentinization: a review. *Lithos*, 9 (2), 125-138.
- Morse, J. W. and Arvidson, R. S. 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Reviews*, 58, 51-84.
- Müntener, O. 2010. Serpentine and serpentinization: a link between planet formation and life. *Geology*, 38, 959-960.
- Muñoz, M., Gómez-Pugnaire, M. T. and Fernández-Soler, J. M. 1988. Los clinopiroxenos de las metabasitas hipoabisales del Complejo Nevado-Filabride (Cordillera Bética) como indicadores de la afinidad magmática y del ambiente paleotectónico. In: *Proceedings of II Congreso Geológico de España*, Granada, 3, 425-433.
- Mustonen, R., Pennanen, M., Annamäki, M. and Oksanen, E. 1999. Enhanced radioactivity of building materials. Final report of the contract No 96-ET-003 for the European Commission. Radiation and Nuclear Safety Authority – STUK, Luxembourg, 96 pp.
- Navarro, R. 2011. *Las serpentinitas de Sierra Nevada y su uso como roca ornamental*. Master Thesis. Universidad de Granada. 152 pp.
- Navarro, R., Cruz, A., Arriaga, L. and Baltuille, J. M. 2013. White Macael marble: a key element in the architectonic heritage of Andalusia for over 25 centuries. *Geophysical Research Abstracts*, 15 (EGU2013-4252).
- Navarro, R., Cruz, A., Arriaga, L. and Baltuille, J. M. 2015. Caracterización de los principales tipos de mármol extraídos en la comarca de Macael (Almería, sureste de España) y su importancia a lo largo de la historia. *Boletín Geológico y Minero (in press)*.
- Navarro, R., Pereira, D., Gimeno, A. and del Barrio, S. 2013. Caracterización mineralógica y físico-mecánica de las serpentinitas de la comarca de Macael (Almería, S de España) para su uso como roca ornamental. *Geogaceta*, 54, 47-50.
- Navarro, R., Pereira, D., Gimeno, A. and del Barrio, S. 2014. Characterization of the natural variability of Macael serpentinite (Verde Macael) (Almería, south of Spain) for their appropriate use in the building industry. In: Lollino, G., Manconi, A., Guzzetti, F., Culshaw, M., Bobrowsky, P. and Luino, F. (eds.), *Engineering geology for society and territory. Volume 5: urban geology, sustainable planning and landscape exploitation*. Springer International Publishing AG, Switzerland, 5, 209-211.
- Navarro, R., Pereira, D., Rodríguez-Navarro, C. and Sebastián-Pardo, E. 2013. Sierra Nevada serpentinites. An important element in the architectonic heritage of Granada (Spain). *Geophysical Research Abstracts*, 15 (EGU2013-851-1).
- Navarro, R., Pereira, D., Rodríguez-Navarro, C. and Sebastián-Pardo, E. 2015. The Sierra Nevada serpentinites: the serpentinites most used in Spanish heritage buildings In: Pereira, D., Marker, B., Kramar, S., Cooper, B. and Schouenborg, B. (eds.), *Global Heritage Stone: Towards International Recognition of Building and Ornamental Stones*. Geological Society, London, Special Publications, 407, 101-108.
- Navarro, R., Pereira, M. D., Gimeno, A. and Del Barrio, S. 2013. Verde Macael: a serpentinite wrongly referred to as a marble. *Geosciences*, 3 (1), 102-113.
- Navarro, R., Rodríguez-Navarro, C. and Sebastián-Pardo, E. 2012. Las serpentinitas de Sierra Nevada. Uso y estado de conservación en el patrimonio de Granada (España). *11th International Conference on Rehabilitation of Architectural and Built Heritage*, Cascaís (Portugal), 781-791 pp.
- Navarro, R., Sánchez-Valverde, J. and Baltuille, J. M. 2014. The natural stone in the historic buildings of the city of Granada (southern Spain). Features as a possible candidate for the designation of “Global

Heritage Stone Province". In: Lollino, G., Manconi, A., Guzzetti, F., Culshaw, M., Bobrowsky, P. and Luino, F. (eds.), *Engineering geology for society and territory. Volume 5: urban geology, sustainable planning and landscape exploitation*. Springer International Publishing AG, Switzerland, 5, 229-232.

Navarro-Domínguez, R. 2014. Las canteras históricas de serpentinitas de Sierra Nevada (Granada, sur de España). Características geológico-mineras e importancia en el patrimonio nacional. In: García-Pulido, L. J., Contreras Cortés, F., Arboledas Martínez, L., Alarcón García, E., Moreno Onorato, A., Adroher Auroux, A. M. and Martín Civantos, J. M. (eds.), *Proceedings of VIII Congreso internacional sobre minería y metalurgia históricas en el sudoeste europeo*, Granada (España), Preactas, 65-69.

Nduagu, E., Bergerson, J. and Zevenhoven, R. 2012. Life cycle assessment of CO₂ sequestration in magnesium silicate rock – A comparative study. *Energy Conversion and Management*, 55 (3), 116-126.

Nduagu, E., Björklöf, T., Fagerlund, J., Wärnå, J., Geerlings, H. and Zevenhoven, R. 2012. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralisation – Part 1: Application to Finnish serpentinite. *Minerals Engineering*, 30, 75-86.

Nieto, J. M., Puga, E., Díaz de Federico, A., Sánchez-Rodríguez, D., Gebauer, E., Jagoutz, E. and Monie, P. 1997. Petrological, geochemical and geochronological constraints on the geodynamic evolution from the Hercynian to Alpine orogeny in the Mulhacén Complex (Betic Cordilleras, Spain). *Quaderni di Geodinamica Alpina e Quaternaria*, 4, 85-86.

Nijhuis, H. J. 1964. *Plurifacial Alpine metamorphism in the south-eastern Sierra de los Filabres, South of Lubrín, SE Spain*. Universidad de Amsterdam. 151 pp.

Nordstrom, D. K. and Alpers, C. N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G. S. and Logsdon, M. J. (eds.), *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: processes, techniques and health issues*. Society of Economic Geologists, Inc., 6A, 133-160.

Nordstrom, D. K. and Southam, G. 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield, J. F. and Nealson, K. H. (eds.), *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. Mineralogical Society of America, 35, 448.

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Rush, G. E., Gerdemann, S. J. and Nilsen, D. N. 2005. Final report: aqueous mineral carbonation. Mineral availability, pretreatment, reaction parametrics and process studies. DOE/ARC-TR-04-002. Office of process development. Albany research center. Office of fossil energy. U.S. Department of Energy, Albany, Oregon, 21 pp plus appendices.

O'Hanley, D. S. 1996. *Serpentinites: records of tectonic and petrological history*. Oxford University Press, New York, 277 pp.

Olaru, M., Aflori, M., Simionescu, B., Doroftei, F. and Stratulat, L. 2010. Effect of SO₂ dry deposition on porous dolomitic limestones. *Materials*, 3 (1), 216-223.

Ordaz, J. and Esbert, R. M. 1985. Porosity and capillarity in some sandstone and dolomite monumental stone. *5Th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 93-102 pp.

Ozcelik, Y., Careddu, N. and Yilmazkaya, E. 2012. The effects of freeze-thaw cycles on the gloss values of polished stone surfaces. *Cold Regions Science and Technology*, 82, 49-55.

Ozsoy, E. A., Yilmaz, G. and Arman, H. 2010. Physical, mechanical and mineralogical properties of ophiolitic rocks at the Yakakayi dam site, Eskisehir, Turkey. *Scientific Research and Essays*, 5 (17), 2579-2587.

Padrón-Navarta, J. A. 2010. *A coupled petrological and petrophysical study of high pressure dehydration reaction in subduction settings*. Ph.D. Universidad de Granada. 289 pp.

Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Garrido, C. J. and Gómez-Pugnaire, M. T. 2011. Metamorphic record of high-pressure dehydration of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite in a subduction setting (Cerro del Almirez, Nevado-Filábride Complex, southern Spain). *Journal of Petrology*, 52 (10), 2047-2078.

Padrón-Navarta, J. A., Tommasi, A., Garrido, C. J. and López Sánchez-Vizcaíno, V. 2012. Plastic deformation and development of antigorite crystal preferred orientation in high-pressure serpentinites. *Earth and Planetary Science Letters*, 349-350, 75-86.

Pajares-Ayuela, P. 2002. *Cosmatesque ornament: flat polychrome geometric patterns in architecture*. Thames & Hudson, 320 pp.

- Pasquier, L. C., Mercier, G., Blais, J. F., Cecchi, E. and Kentish, S. 2014. Reaction mechanism for the aqueous-phase mineral carbonation of heat-activated serpentinite at low temperatures and pressures in flue gas conditions. *Environmental Science Technology*, 48 (9), 5163-5170.
- Patronato de la Alhambra y Generalife, 2011. *El Palacio de Carlos V. Alhambra de Granada*, 3/1/2012, <http://www.alhambra-patronato.es/index.php?id=141>
- Patronato de la Alhambra y Generalife, 2015. *Historia breve*, 17/07/2015, <http://www.alhambra-patronato.es/index.php/Historia-Breve/34/0/>
- Pawley, A. R. and Holloway, J. R. 1993. Water sources for subduction zone volcanism: New experimental constraints. *Science*, 260, 664-667.
- Penn Fund, 2009. *The Penn Fund: Penn Landmarks*, University of Pennsylvania, 28/11/2011, www.alumni.upenn.edu/pennfund/img/ch.jpg
- Pereira, A., Pereira, D., Neves, L., Peinado, M. and Armenteros, I. 2013. Radiological data on building stones from Spanish region: Castilla y León. *Natural Hazards Earth System Science*, 13, 3493-3501.
- Pereira, D. 2012. A report on serpentinites in the context of heritage stone resources. *Episodes*, 35 (4), 478-480.
- Pereira, D. and Cooper, B. J. 2014. A Global Heritage Stone Province in Association with the UNESCO World Heritage City of Salamanca, Spain. In: Lollino, G., Manconi, A., Guzzetti, F., Culshaw, M., Bobrowsky, P. and Luino, F. (eds.), *Engineering geology for society and territory. Volume 5: urban geology, sustainable planning and landscape exploitation*. Springer International Publishing AG, Switzerland, 5, 205-208.
- Pereira, D., Kramar, S. and Cooper, B. J. (eds.)2015. *Global Heritage Stone Resource: an update*. Episodes, 38 (2), 72 pp.
- Pereira, D., Marker, B., Kramar, S., Cooper, B. and Schouenborg, B. (eds.)2015. *Global Heritage Stone: towards international recognition of building and ornamental stones*. Geological Society, Special Publications, 407, London, 275 pp.
- Pereira, D., Marker, B., Kramar, S., Cooper, B. J. and Schouenborg, B. 2015. Introduction. In: Pereira, D., Marker, B., Kramar, S., Cooper, B. and Schouenborg, B. (eds.), *Global Heritage Stone: Towards International Recognition of Building and Ornamental Stones*. Geological Society, London, Special Publications, 407, 1-4.
- Pereira, D., Navarro, R. and Baltuille, J. M. 2014. "Piedra Franca": the same name for many different natural stones. *Geophysical Research Abstracts*, 16 (EGU2013-31).
- Pereira, D., Neves, L., Pereira, A., Peinado, M., Blanco, J. A. and Tejado, J. J. 2012. A radiological study of some ornamental stones: the bluish granites from Extremadura (Spain). *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 12, 395-401.
- Pereira, M. D., Blanco, J. A., Yenes, M. and Peinado, M. 2005. Las serpentinitas y su correcta utilización en construcción. *Roc Máquina*, 9, 24-27.
- Pereira, M. D. and Peinado, M. 2012. Serpentinite. *Geology Today*, 28 (4), 152-156.
- Pereira, M. D., Peinado, M. and Blanco, J. A. 2013. Misuse of natural stone for construction and the consequences in buildings. Case of study of serpentinites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25 (10), 1563-1567.
- Pereira, M. D., Peinado, M., Blanco, J. A. and Yenes, M. 2008. Geochemical characterization of serpentinites at Cabo Ortegal, northwestern Spain. *The Canadian Mineralogist*, 46, 317-327.
- Pereira, M. D., Peinado, M., Blanco, J. A., Yenes, M., Fallick, A. and Upton, B. 2004. Serpentinite: a potential natural stone in Spain. In: Prikryl, R. (ed.), *Dimension stone*. Balkema. Taylor and Francis Group, London, 85-87.
- Pereira, M. D., Peinado, M., Yenes, M., Monterrubio, S., Nespereira, J. and Blanco, J. A. 2010. Serpentinites from Cabo Ortegal (Galicia, Spain): a search for correct use as ornamental stones. In: Prikryl, R. and Török, A. (eds.), *Natural stone resources for historical monuments*. Geological Society of London, London, United Kingdom, 81-85.
- Pereira, M. D., Shaw, D. M. and Acosta, A. 2003. Mobile trace elements and fluid-dominated processes in the Ronda peridotite, southern Spain. *The Canadian Mineralogist*, 41, 617-625.

- Pereira, M. D., Yenes, M., Blanco, J. A. and Peinado, M. 2007. Characterization of serpentinites to define their appropriate use as dimension stone. In: Prikryl, R. and Smith, B. J. (eds.), *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society of London, 271, 55-62.
- Pereira-Gómez, D., Neves, L., Pereira, A. and González-Neila, C. 2011. Natural radioactivity in ornamental stones: an approach to its study using stones from Iberia. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 70, 543-547.
- PINACAL, 2006. *Asociación de Productores de Piedra Natural de Castilla y León*, 19/08/2015, http://www.pinacal.es/datos_tecnicos/variedades.asp
- Power, I. M., Harrison, A. L. and Dipple, G. M. 2013. Carbon mineralization: from natural analogues to engineered systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 77, 305-360.
- Power, I. M., Wilson, S. A. and Dipple, G. M. 2013. Serpentinite carbonation for CO₂ sequestration. *Elements*, 9, 115-121.
- Prichard, H. M. 1979. A petrographic study of the process of serpentinization in ophiolites and the ocean crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68, 231-241.
- Prieto, B., Sanmartín, P., Silva, B. and Martínez-Verdú, F. 2010. Measuring the color of granite rocks: A proposed procedure. *Color: research and application*, 35 (5), 368-375.
- Primavori, P. 2006. Technologies for stone extraction and processing. In: Promorana, S. R. L. (ed.), *Directory Marmomacchine*. Associazione Italiana Marmomacchine, Milano (Italy),
- Puga, E. 1971. *Investigaciones geológicas en Sierra Nevada*. Universidad de Granada. 269 pp.
- Puga, E. 1990. The Betic Ophiolitic Association (Southeastern Spain). *Ofioliti*, 15, 97-117.
- Puga, E. and Díaz de Federico, A. 1976. Prealpine metamorphism in the Sierra Nevada Complex. *Cuadernos Geológicos de la Universidad de Granada*, 6, 161-171.
- Puga, E. and Díaz de Federico, A. 1978. Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el Complejo de Sierra Nevada (Cordilleras Béticas). Implicaciones geodinámicas. In: *Proceedings of Reunion Geod. Cordillera Betica y Mar de Alboran*, Granada, 79-117.
- Puga, E., Díaz de Federico, A., Bargossi, G. M. and Morten, L. 1989. The Nevado-Filábride metaophiolitic association in the Cóbdar region (Betic Cordillera, SE Spain): preservation of pillow structures and development of coronitic eclogites. *Geodinámica Acta*, 3 (1), 17-36.
- Puga, E., Díaz de Federico, A. and Demant, A. 1995. The eclogitized pillows of the Betic Ophiolitic Association: relics of the Tethys ocean floor incorporated to the Alpine Chain after subduction. *Terra Nova*, 7, 32-43.
- Puga, E., Díaz de Federico, A. and Fontbote, J. M. 1974. Sobre la individualización y sistematización de las unidades profundas de la Zona Bética. *Estudios Geológicos*, 30, 543-548.
- Puga, E., Díaz de Federico, A. and Nieto, J. M. 2002. Tectonostratigraphic subdivision and petrological characterisation of the deepest complexes of the Betic zone: a review. *Geodinámica Acta*, 15 (1), 23-43.
- Puga, E., Díaz de Federico, A., Nieto, J. M. and Díaz-Puga, M. A. 2007. Petrología, evolución geodinámica y georrecursos del Espacio Natural de Sierra Nevada. *Estudios Geológicos*, 63 (2), 19-40.
- Puga, E., Fanning, M., Díaz de Federico, A., Nieto, J. M., Beccaluva, L., Bianchini, G. and Díaz-Puga, M. A. 2011. Petrology, geochemistry and U-Pb geochronology of the Betic Ophiolites: Inferences for Pangaea break-up and birth of the westernmost Tethys Ocean. *Lithos*, 124, 255-272.
- Puga, E., Fanning, M., Nieto, J. M. and Díaz de Federico, A. 2003. Datación U-Pb con SHRIMP de circones de las eclogitas ofiolíticas del Complejo del Mulhacén (Cordillera Bética). *Geogaceta*, 33 (139-142),
- Puga, E., Nieto, J. M., Díaz de Federico, A., Bodinier, J. L. and Morten, L. 1999. Petrology and metamorphic evolution of ultramafic rocks and dolerite dykes of the Betic Ophiolitic Association (Mulhacén Complex, SE Spain): evidence of Eo-Alpine subduction following an ocean-floor metasomatic process. *Lithos*, 49 (1-2), 107-140.
- Puga, E., Portugal, M., Díaz de Federico, A., Bargossi, G. M. and Morten, L. 1989. The evolution of the magmatism in the external zones of the Betic Cordilleras during the Mesozoic. *Geodinámica Acta*, 3, 253-266.

- Puga, E., Ruiz-Cruz, M. D. and Díaz de Federico, A. 1999. Magnetite-silicate inclusions in olivine of ophiolitic meta-gabbros from the Mulhacén Complex (Betic Cordillera, SE Spain). *Canadian Mineralogist*, 37 (5), 1191-1209.
- Pullen, H. W. 1894. *Handbook of ancient Roman marbles: or, A history and description of all ancient columns and surface marbles still existing in Rome, with a list of the buildings in which they are found*. J. Murray, London, 205 pp.
- Quevedo, J. 1849. *Historia del Real Monasterio de San Lorenzo: llamado comunmente del Escorial, desde su origen y fundacion hasta fin del año de 1848, y descripcion de las bellezas artisticas y literarias que contiene*. Estab. de Mellado, Madrid, 300 pp.
- Ritsema, C. J. and Groenenberg, J. E. 1993. Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil. *Soil Science Society of America Journal*, 57 (4), 968-968.
- Ritter, H. L. and Drake, L. C. 1945. Pore-size distribution in porous materials. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. *Ind. Eng. Chem.* 17, 782 – 786. *Industrial & Engineering Chemistry*, 17, 782-786.
- Roc-Maquina. 2010. *La piedra natural de España. Directorio*. Reed Business Information, Bilbao (España), 398 pp.
- Rodríguez-Navarro, C. 2003. Análisis porosimétrico de rocas ornamentales. In: Villegas Sánchez, R. and Sebastián-Pardo, E. M. (eds.), *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos*. Junta de Andalucía - Editorial Comares, Granada, 134-153.
- Rodríguez-Navarro, C. and Doehne, E. 1999. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24 (3), 191-209.
- Romana, M. and Vásárhelyi, B. 2007. A Discussion on the decrease of unconfined compressive strength between saturated and dry rock samples In: Kieffer, H. H., Jakosky, B. M., Snyder, C. W. and Matthews, M. S. (eds.), *Proceedings of 11th ISRM Congress*, Lisbon, Portugal, On Cd.
- Rosenthal, E. 1988. *El palacio de Carlos V en Granada*. Alianza Editorial, Madrid, 331 pp.
- Rosenthal, E. 1990. *La Catedral de Granada: un estudio sobre el Renacimiento español*. Universidad de Granada, 328 pp.
- Ruiz-Rodríguez, A. A., Gómez-Moreno Calera, J. M. and Álamo Fuentes, I. M. 1984. Francisco del Castillo autor de la fachada de la Chancillería de Granada. *Cuadernos del Arte*, 16, 159-172.
- Russell, M. J. 2007. The alkaline solution to the emergence of life: energy, entropy and early evolution. *Acta Biotheoretica*, 55 (133-179),
- Russell, M. J., Hall, A. J. and Martin, W. 2010. Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8 (5), 355-371.
- Ruvalcaba, J. L., Melgar, E. and Calligaro, T. 2008. Manufacturing analysis and non-destructive characterisation of green stone objects from the Tenochtitlan Templo Mayor Museum, Mexico. In: Turbanti-Memmi, I. (ed.), *Proceedings of 37th International Symposium of Archaeometry*, Siena, 299-304.
- Sáez-Pérez, M. P. and Rodríguez-Gordillo, J. 2008. The influence of solar radiation on the deterioration of the marble columns in the courtyard of the lions in the Alhambra. *Studies in Conservation*, 53, 145-157.
- Sáez-Pérez, M. P. and Rodríguez-Gordillo, J. 2009. Structural and compositional anisotropy in Macael marble (Spain) by ultrasonic, XRD and optical microscopy methods. *Construction and Building Materials*, 23 (6), 2121-2126.
- Sancho Ávila, J. M., Riesco-Martín, J., Jiménez-Alonso, C., Sánchez de Cos-Escuin, M. C., Montero-Cadalso, J. and López-Bartolomé, M. 2012. *Atlas de radiación solar en España utilizando datos del SAF de Clima de EUMETSAT*. AEMET-MAAMA, Madrid, 162 pp.
- Sancho, J. L. 2002. *Real Monasterio de San Lorenzo de El Escorial*. Patrimonio Nacional, Madrid, 205 pp.
- Sancho, J. L. 2004. *El Palacio Real de Madrid*. Patrimonio Nacional, Madrid, 256 pp.
- Sanmartín, P. 2012. Cuantificación del color en el estudio de la formación de biofilms en rocas graníticas del Patrimonio histórico artístico. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. 253 pp.

- Sanmartín, P., Silva, B. and Prieto, B. 2011. Effect of surface finish on roughness, color and gloss of ornamental granites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23 (8), 1239-1248.
- Schaller, K., Uhlir, C. F. and Unterwurzacher, M., 2007. *Cultural Heritage Computing - Thesaurus*, CHC – Research Group for Archaeometry & Cultural Heritage Computing - Universidad de Salzburgo., 23/11/2011, <http://chc.sbg.ac.at/sri/thesaurus/>
- Schiavon, N. 2000. Granitic building stone decay in an urban environment: a case of authigenic kaolinite formation by heterogeneous sulfur dioxide attack. In: Fassina, V. (ed.), *Proceedings of Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice (Italy), 411-421.
- Schiavon, N., Chiavari, G., Schiavon, G. and Fabbri, D. 1995. Nature and decay effects of urban soiling on granitic building stones. *Science of the Total Environment*, 167, 87-101.
- Schön, J. H. 2011. *Physical properties of rocks. A Workbook*. Elsevier, Amsterdam, 481 pp.
- Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T. and McCollom, T. 2006. Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology*, 6, 364-376.
- Sharp, J. 1999. Cosmati Pavements at Westminster Abbey. *Nexus Network Journal*, 1, 99-104.
- Shen, B., Stephansson, O., Einstien, H. and Ghahreman, B. 1995. Coalescence of fractures under shear stresses in experiments. *Journal of Geophysical Research*, 100 (B4), 5975-5990.
- Siegesmund, S. 1996. The significance of rock fabrics for the geological interpretation of geophysical anisotropies. *Geotektonische Forschungen*, 85, 1-123.
- Siegesmund, S. and Dürrast, H. 2011. Physical and mechanical properties of rocks. In: Siegesmund, S. and Snethlage, R. (eds.), *Stone in architecture: properties, durability (4th edition)*. Springer-Verlag Berlin, Berlin, 97-225.
- Siivola, J. and Schmid, R. 2007. List of mineral abbreviations. In: Fettes, D. and Desmons, J. (eds.), *Metamorphic rocks: a classification and glossary of terms*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 93-110.
- Simao, J., Ruiz-Agudo, E. and Rodríguez-Navarro, C. 2006. Effects of particulate matter from gasoline and diesel vehicle exhaust emissions on silicate stones sulfation. *Atmospheric Environment*, 40, 6905-6917.
- Simonot, L. and Elias, M. 2003. Color change due to surface state modification. *Color Research and Application*, 28 (1), 45-49.
- Singer, P. C. and Stumm, W. 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Sleep, N. H., Bird, D. K. and Pope, E. C. 2011. Serpentinite and the dawn of life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 366 (1580), 2857-2869.
- Sleep, N. H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R. G. and Bird, D. K. 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101, 12818-18823.
- Smith, K. J. 1997. Colour-order systems, colour spaces, colour difference and colour scales. In: McDonald, R. (ed.), *Colour Physics for Industry*. Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, England, 121-208.
- Soto, J. I. 1991. Strain Analysis method using the maximum frequency of unimodal deformed orientation distributions: applications to gneissic rocks. *Journal of Structural Geology*, 13, 329-335.
- Steiger, M. and Charola, E. 2011. Weathering and deterioration. In: Siegesmund, S. and Snethlage, R. (eds.), *Stone in architecture: properties, durability (4th edition)*. Springer-Verlag Berlin, Berlin, 227-316.
- Steiger, M., Linnow, K., Juling, H., Gülker, G., Jarad, A. E., Von Ossietzky, C., Brüggerhoff, S. and Kirchner, D. 2008. Hydration of MgSO₄*H₂O and generation of stress in porous materials. *Crystal Growth & Design*, 8 (1), 336-343
- Stern, R. J. 2002. Subduction zones. *Reviews of Geophysics*, 40 (4), 1012.
- Stone Contact, 2015. *All kinds of green marble natural stone*, 26/03/2015, <http://www.stonecontact.com/stone/green-marble>
- Tárraga-Baldó, M. L. 2009. Mármoles y rocas ornamentales en la decoración del Palacio Real de Madrid. *Archivo Español de Arte*, LXXXII (328), 367-392.

- Tatham, R. H. 1982. Vp/Vs and lithology. *Geophysycs*, 47 (3), 336-344.
- Teir, S. 2008. *Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags*. Ph.D. University of Technology of Helsinki. 111 pp.
- Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C. J. and Zevenhoven, R. 2007. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing*, 83 (1-2, 4), 36-46.
- Thomachot, C. and Jeannette, D. 2002. Evolution of the petrophysical properties of two types of Alsatian sandstone subjected to simulated freeze-thaw conditions. In: Siegesmund, S., Weiss, T. S. and Vollbrecht, A. (eds.), *Natural stones, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. Geological Society of London, London, United Kingdom, 205, 19-32.
- Thomas, C., Lombillo, I., Setién, J., Polanco, J. A. and Villegas, L. 2008. Absorción por capilaridad y consolidación de materiales pétreos del patrimonio histórico construido impermeabilizados y reforzados con productos hidrofugantes y consolidantes comerciales. In: Yuste, J. and Villegas, L. (eds.), *Tecnología de la rehabilitación y la gestión del patrimonio construido (REHABEND)*. AIDICO- Instituto Tecnológico de la Construcción - GTED - Grupo de Tecnología del a Edificación Univ. de Cantabria, Valencia, 106-115.
- Toft, P. B., Arkani-Hamed, J. and Haggerty, S. E. 1990. The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility: a petrophysical model. 65, 137-157.
- Tormo, E. 1947. *En las Descalzas Reales de Madrid. Estudios históricos, iconográficos y artísticos*. Blass, S.A., Madrid, pp.
- Tormo, E. 1979. *Las iglesias del antiguo Madrid: reedición de los dos fascículos publicados en 1927*. Instituto de España, Madrid, 248 pp.
- Török, A. 2002. Oolitic limestone in polluted atmospheric environment in Budapest weathering phenomena and alterations in physical properties. In: Siegesmund, S., Weiss, T. S. and Vollbrecht, A. (eds.), *Natural stones, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. Geological Society of London, London, United Kingdom, 205, 363-379.
- Török, A. 2008. Black crusts on travertine: factors controlling development and stability. *Environmental Geology*, 56, 583-594.
- Török, A., Licha, T., Simon, K. and Siegesmund, S. 2011. Urban and rural limestone weathering: the contribution of dust to black crust formation. *Environmental Earth Sciences*, 63, 675-693.
- Trommsdorff, V., López-Sánchez-Vizcaino, V., Gómez-Pugnaire, M. T. and Müntener, O. 1998. High pressure breakdown of antigorite to spinifex--textured olivine and ortopyroxene. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132, 139-148.
- Tzortzis, M., Tsertos, H., Christofides, S. and Christodoulides, G. 2006. Gamma radiation measurements and dose rates in commercially used natural tiling rocks (granites). *Journal of Environmental Radioactivity*, 70 (3), 223-235.
- Uddin, S., Rao, S. R., Mirnezami, M. and Finch, J. A. 2010. Processing an ultramafic ore using fiber disintegration by acid attack. *International Journal of Mineral Processing*, 102-103, 38-44.
- Uehara, S. 1998. TEM and XRD study of antigorite superstructures. *Canadian Mineralogist* (36), 1595-1605.
- Ulmer, P. and Trommsdorff, V. 1995. Serpentine stability to mantle depth and subduction related magmatism. *Science*, 268, 858-861.
- UNE-EN 771-6. 2012. *Especificaciones para piezas de albañilería. Parte 6: piedra natural*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 32 pp.
- UNE-EN 772-1. 2011. *Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a compresión*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 16 pp.
- UNE-EN 1341. 2013. *Baldosas de piedra natural para uso como pavimento exterior. Requisitos y métodos de ensayo*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 36 pp.
- UNE-EN 1469. 2005. *Piedra natural. Placas para revestimientos murales. Requisitos*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 38 pp.

- UNE-EN 1925. 1999. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 14 pp.
- UNE-EN 1926. 2007. *Métodos de ensayo para la piedra natural. Determinación de la resistencia a la compresión uniaxial*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 22 pp.
- UNE-EN 1936. 2007. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 13 pp.
- UNE-EN 12057. 2015. *Productos de piedra natural. Plaquetas. Requisitos*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 58 pp.
- UNE-EN 12058. 2015. *Productos de piedra natural. Baldosas para pavimentos y escaleras. Requisitos*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 48 pp.
- UNE-EN 12372. 2007. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la flexión bajo carga concentrada*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), 20 pp.
- UNE-EN 12670. 2003. *Piedra natural. Terminología*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 54 pp.
- UNE-EN 13364. 2002. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la carga de rotura para anclajes*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 20 pp.
- UNE-EN 13755. 2008. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 12 pp.
- UNE-EN 13919. 2003. *Métodos de ensayo para la piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por la acción de SO₂ en presencia de humedad*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 12 pp.
- UNE-EN 14158. 2004. *Métodos de ensayo para la piedra natural. Determinación de la energía de rotura*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 12 pp.
- UNE-EN 14205. 2004. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la dureza Knoop*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 13 pp.
- UNE-EN 14579. 2005. *Métodos de ensayo para piedra natural: Determinación de la velocidad de propagación del sonido*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 16 pp.
- UNE-EN 22202-1. 2011. *Productos de piedra natural. Construcción de pavimentos con piedra natural. Parte 1: Baldosas para pavimentación de suelos y escaleras*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 64 pp.
- UNE-EN 22203. 2011. *Productos de piedra natural. Construcción de aplacados de fachadas con piedra natural*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, 53 pp.
- Urosevic, M., Sebastián-Pardo, E. M., Ruiz-Agudo, E. and Cardell, C. 2011. Physical properties of carbonate rocks used as a modern and historic construction material in Eastern Andalusia, Spain. *Materiales de Construcción*, 61 (301), 93-114.
- Vásárhelyi, B. and Ván, P. 2006. Influence of water content on the strength of rock. *Engineering Geology*, 84, 70-74.
- Vera, J. A. e. 2004. Cordillera Bética y Baleares. In: Vera, J. A. (ed.), *Geología de España*. Sociedad Geológica de España (S.G.E.)-Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.), Madrid, 345-464.
- Verdes, J. 1819. *Breve resumen de las reales exequias que por acuerdo de L.M.N. y M.L. Ciudad de La Coruña, se han celebrado en los días 12 y 13 de febrero de 1819 en la Real Iglesia Colegiata de Santa María del Campo*. Imprenta de Arza y Rodriguez, Coruña, pp.
- Vergès-Belmin, V. (ed.) 2008. *Illustrated glossary on stone deterioration patterns*. ICOMOS-ISCS, XV, Paris, 86 pp.
- Völz, H. G. 2001. *Industrial color testing: fundamentals and techniques. 2nd Edition*. Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 373 pp.
- Von Drasche, R. 1879. Bosquejo geológico de la zona superior de Sierra Nevada. *Boletín de la Comisión del Mapa Geológico de España*, 6, 353-388.

- Whittaker, E. J. W. and Wicks, F. J. 1970. Chemical differences among the serpentinite "polymorfs". *American Mineralogist*, 55, 1025-1047.
- Wicks, F. J. 1979. Mineralogy, chemistry and crystallography of chrysotile asbestos. In: Ledoux, R. L. (ed.), *Mineralogical Techniques of Asbestos Determination*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, 4, 35-78.
- Wicks, F. J. 1984. Deformation histories as recorded by serpentinites. *Canadian Mineralogist*, 22, 185-209.
- Wicks, F. J. and Whittaker, E. J. W. 1975. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *Canadian Mineralogist*, 13, 227-243.
- Wicks, F. J. and Whittaker, E. J. W. 1977. Serpentine textures and serpentization. *Canadian Mineralogist*, 15, 459-488.
- Winkler, E. M. 1975. *Stone: properties, durability in man's environment*. Springer-Verlag, Wien-New York, 230 pp.
- Winkler, E. M. 1994. *Stone in architecture: properties, durability*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 313 pp.
- Winkler, E. M. 1996. Properties of marble as building veneer. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 33 (2), 215-218.
- Winkler, E. M. and Wilhelm, E. J. 1970. Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere. *Bulletin of the Geological Society of America*, 81, 567-572.
- Xinwei, L., Lingqing, W. and Xiaodan, J. 2006. Radiometric analysis of chinese commercial granites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267 (3), 669-673.