

Arqueometría de materiales cerámicos y conglomerados de la Iglesia del Carmen de Zahara de los Atunes (Cádiz)

Alducin, J. M.¹; Vázquez-Martínez, A. I.¹; Alejandro, F. J.¹; Aparicio, P.²; Flores-Alés, V.¹

¹ Dpto. Construcciones Arquitectónicas II. Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla. España

² Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Apto. 553, 41071 Sevilla. España.

Palabras clave: Salinidad, cerámica, eflorescencia, argamasa.

Introducción

La iglesia de Nuestra Señora del Carmen de Zahara de los Atunes (Cádiz), es una construcción datada en el siglo XVI, en la zona conocida como "La Chanca", estando ubicada junto a la costa, en un terreno de elevada salinidad por la proximidad a la mar. Como característica constructiva indicar que la bóveda de la nave está ejecutada con ladrillo trabado con argamasa en lugar de mortero. Para el estudio arqueométrico de los materiales se seleccionaron muestras de cerámica, argamasa y mortero que se tomaron mediante medios mecánicos en diferentes arcos del interior del edificio. Asimismo, se tomaron eflorescencias formadas tanto sobre las fábricas de ladrillo como sobre los sillares de piedra en el arranque de los arcos.

Descripción de las muestras

Se han estudiado un total de 7 ladrillos, 3 morteros y 3 argamasas, con la designación, localización, y

función constructiva que figura en la tabla 1.

Metodología analítica

Análisis químico y físico

Las muestras cerámicas y argamasas se analizaron mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Philips PW1480, previamente molidas y fundidas en perladora, determinándose su contenido en elementos mayoritarios (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅), y trazas (As, Ba, Co, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr).

En los morteros y en las argamasas se determinó el contenido en carbonatos mediante el calcímetro Bernard (NLT 116/72), el de sulfatos mediante gravimetría de acuerdo con la norma UNE 146500 y la valoración de cloruros según UNE 83-827-94. La caracterización compositiva se realizó mediante una combinación de los métodos de Jedrzejewska y Cliver. La caracterización física se ha limitado a la determinación de la porosidad abierta de los

Tabla 1. Descripción, designación y localización de las muestras.

LOCALIZACIÓN	DESIGNACIÓN	DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL
Arco Derecho 1	A1DL7	Ladrillo
	A1DM1	Mortero
	A1DME	Mortero
	A1DA3	Argamasa
Arco Derecho 3	A3DL1	Ladrillo
	A3DL2	Ladrillo
	A3DA1	Argamasa
Arco Derecho 4	A4DL6	Ladrillo
	A4IL3	Ladrillo
Arco Izquierdo 4	A4IL5	Ladrillo
	A4IA2	Argamasa
	A4IM2	Mortero
	A4IM3	Mortero

morteros.

Análisis mineralógico

El análisis mineralógico de muestras cerámicas se lleva a cabo por difracción de rayos X (DRX), por método de polvo. Para ello se ha utilizado un difractómetro Philips modelo PW1130/90 dotado con rendija automática, radiación K_{α}^{Cu} filtro de Ni, y unas condiciones de trabajo de 40 kV y 20 mA. La muestra ha sido reducida a polvo empleando un mortero de ágata y pasándolo posteriormente por un tamiz de 50 μm . Se ha realizado una semicuantificación de las diferentes fases minerales presentes en las argamasas, morteros y muestras cerámicas en función de altura/anchura de los picos en el difractograma y de los poderes reflectantes. A partir de la composición mineralógica se puede llevar a cabo un análisis de la eficacia del proceso cerámico, así como un estimación de las temperaturas de cocción, lo que sirve como información para valor el comportamiento en servicio de la piezas y su evolución a lo largo del tiempo.

Análisis textural

Un grupo de muestras, que incluía cerámicas, conglomerados y eflorescencias, se seleccionó para estudiar su textura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado ha sido un Philips XL-30, las muestras se prepararon por metalización mediante sputtering con oro, obteniéndose ésta, en función de la muestra, por electrones secundarios o electrones retrodispersados. Se utilizó como técnica complementaria el microanálisis por energías dispersivas (EDX), que permite la evaluación química de áreas y puntos concretos del orden de micras de superficie.

Caracterización de materiales

Cerámica

Los minerales mayoritarios más comunes son los procedentes de las materias primas: cuarzo, calcita, y feldespatos. La calcita no descompuesta durante el proceso de cocción recibe el nombre de primaria, pudiendo tener también carácter secundario, cuando se ha formado debido a la carbonatación del hidróxido de calcio existente en la pieza, por acción del dióxido de carbono ambiental.

Si se analiza la evolución mineralógica de la arcillas con la temperatura, debe tenerse en cuenta un primer periodo que no es propiamente de cocción, hasta alcanzar los 100°C, en este tiempo se va produciendo el secado de la arcilla por eliminación del agua presente en el interior debido a la absorción, a la capilaridad, etc. Durante este calentamiento se pueden producir dilataciones.

Hasta los 600°C se produce una serie de alteraciones tales como la desaparición de la materia orgánica por combustión. En el caso de que la atmósfera del horno en el que se esté realizando la cocción sea reductora, la combustión de la materia orgánica puede no ser completa. En este margen de temperatura se produce también la eliminación del agua zeolítica. Cabe resaltar que una vez alcanzadas estas temperaturas comienza la descomposición de los minerales de la arcilla. Entre los 570° y 575°C se produce la inversión del cuarzo (SiO_2), que como se indicó anteriormente no es mineral de la arcilla; pero es un componente que está presente en la pastas empleadas como materia prima. Además, en el caso de la industria cerámica, desarrolla una misión como desgrasante con el fin de mejorar la trabajabilidad de las pastas. Esta acción también puede ser desempeñada por feldespatos (KSi_3AlO_8 y $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$) o plagioclasas transformadas a alta temperatura.

Los minerales propios de las arcillas tienen un comportamiento diverso. La caolinita a los 550°C da lugar a una fase pseudoamorfa pero a partir de los 800°-900°C comienza a cristalizar. Una vez alcanzados los 700°C se produce la descomposición de la esmectita y de los minerales interestratificados, pasando a formar compuestos amorfos. La cristobalita y la mullita desaparecen a partir de los 1000°C. También comienzan a aparecer nuevas fases cristalinas tales como hematites (óxidos de hierro).

Entre los 700° y los 800°C se inicia la descomposición de la calcita (CaCO_3), que al igual que el cuarzo suele estar presente en gran número de arcillas. Comienza a aparecer, de forma incipiente, la gehlenita, silicato de calcio y aluminio, debido a la reacción de la alúmina y la sílice con la calcita o con el óxido de calcio descompuesto.

A partir de los 800°C, y hasta llegar a los 900°C, comienzan a aparecer los minerales de alta temperatura, tales como gehlenita, ya señalada, kilchoanita (silicato de calcio), piroxenos como el diopsido (silicato de magnesio),... Se puede producir también una pérdida de cristalinidad de los feldespatos. Cuando se alcanzan temperaturas cercanas a los 900°C pueden iniciarse procesos de vitrificación.

En un último período, hasta llegar a los 1100°C, se alteran los minerales sintéticos de alta temperatura. Unos como la gehlenita pueden descomponerse, mientras que otros como el diopsido aumentan su contenido. También se incrementan los óxidos de hierro en forma de hematites. Debido a la transformación de los silicatos de aluminio se produce la formación de mullita. Una vez

Tabla 2. Resumen de los resultados del análisis mineralógico de la muestras cerámicas con estimación de la presencia de las diferentes fases. (++++ :Muy abundante; +++: Abundante; ++:Medio; +:Detectado)

	<i>cuarzo</i>	<i>calcita</i>	<i>diopsido</i>	<i>gehlenita</i>	<i>plagiocasa</i>	<i>kilchoanita</i>	<i>halita</i>
A3DL1	++++	++++	+++	++	++	++	+++
A3DL2	+++	++++	++	+++	+	++	++
A4IL3	++++	++++	++	+++	+	++	+++
A4IL5	+++	++++	++	+++	+	++	+
A4DL6	++++	++++	+	++	+	++	++
A1DL7	++++	++++	++	++	+	+	+++

alcanzados los 1100°C se considera que la vitrificación es completa. Los procesos de cocción de arcillas no suelen sobrepasar estas temperaturas. Los productos cerámicos que alcanzan temperaturas más elevadas en su fabricación son los refractarios, la porcelana y el gres. Por último reseñar que la fusión de las arcillas se produce alrededor de los 1600°C, siempre teniendo en cuenta que el punto de fusión es función del tipo de arcilla y su composición.

El estudio de la evolución, aparición, desaparición y cuantificación de los distintos minerales permite establecer las temperaturas alcanzadas durante la cocción y estimar el comportamiento de las piezas.

El análisis de las muestras cerámicas ha arrojado los resultados que se presentan en la Tabla 2; en ella se expone la estimación de la presencia relativa de fases minerales

Las muestras procedentes de ladrillos, muy similares entre sí, sometidas a análisis mineralógico han sido seis, tres tomadas de cada una de las arcadas, derecha e izquierda. Se puede comprobar en la tabla de resultados que las características de todas las piezas son muy similares, observándose unas escasas diferencias en las estimaciones de los contenidos.

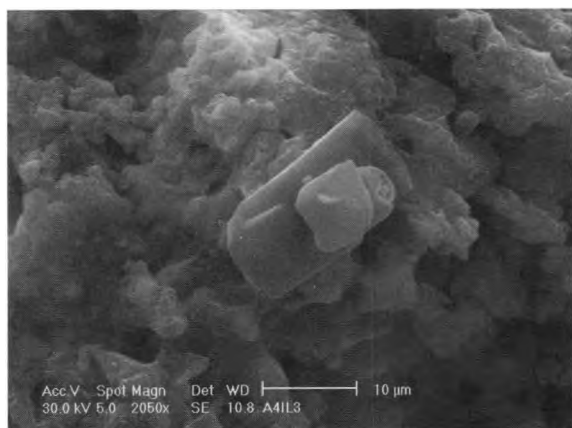


Figura 1. Fotomicrografía de la matriz arcillosa en la que se han identificado cristales prismáticos de silicato de calcio, presumiblemente resultado de las transformaciones térmicas producidas durante la cocción.

La presencia abundante o muy abundante del cuarzo es propia de las materias primas, cumpliendo una misión básica como desgrasante de las pastas. Del mismo modo, la detección de calcita en cantidades importantes ratifica la naturaleza caliza de los barros empleados en su fabricación, asimismo el hecho de que la fabrica lleve tiempo descubierta, unido al elevado grado de humedad ha favorecido el proceso de recarbonatación. La calcita tiene con toda seguridad carácter secundario puesto que la temperatura estimada por el resto de minerales asegura la descomposición de la calcita primaria.

La presencia en contenidos significativos de los silicatos de alta temperatura, gehlenita, diopsido y kilchoanita, pone de manifiesto que las temperaturas alcanzadas durante la cocción se encuentran entre los 850°C y 900°C, lo que ratifica la eficiencia del proceso tecnológico de fabricación y la buena calidad de los ladrillos (Figura 1). El simple aspecto y el tacto de las muestras aventuraban una buena calidad de los materiales, esta previsión se ve totalmente refrendada con el análisis mineralógico.

Por otra parte señalar la presencia en todas las muestras de halita (cloruro de sodio), el cual lógicamente no procede de los materiales cerámicos sino que ha sido arrastrado por el agua filtrada por capilaridad, y con la evaporación del esta a través de la superficie vista parcialmente ha cristalizado originando las eflorescencias, las subeflorescencias y criptoflorescencias en el interior de la red porosa. La estimación en cantidades variables se debe a que dependiendo de las características físicas de las piezas la cristalización se puede ver más o menos favorecida, y dependiendo también del punto concreto donde se ha tomado la muestra la presencia de sales no es homogénea. Estas se han podido visualizar en el análisis al microscopio como una película continuada, así como aflorando en poros.

Se ha contrastado el correlato químico y mineralógico de tal modo que las formaciones cristalinas detectadas resultan plenamente

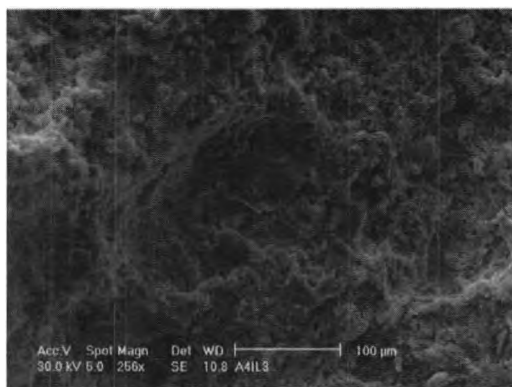


Figura 2. Fotomicrografía de la matriz arcillosa, con una estructura porosa, en la que se puede ver la estructura inserta de halita con una cristalización diferenciada

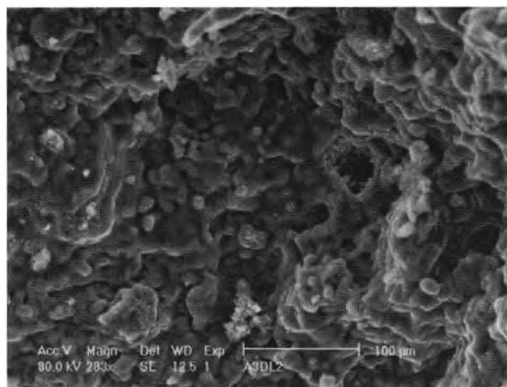


Figura 3. Fotomicrografía de la capa salina que recubre la cerámica en la que se puede observar la textura gelatinosa que presenta la cristalización del CINa.

coherentes con los resultados del análisis químico.

Como resultado de la microscopía electrónica SEM, se indican los siguientes hallazgos. La muestra A3DL2, correspondiente a un ladrillo del tercer arco de la derecha, se ha montado para analizar la imagen de una de las caras que presentan un película blanquecina propia de las eflorescencias. Esta presenta inicialmente un aspecto típico de una superficie eflorescida, como se puede comprobar, con una película con las características de este tipo de cristalizaciones; inclusive se puede comprobar la presencia en superficie de granos de desgrasante que aparecen recubiertos de la capa salina. Además, un completo análisis de la muestra manifiesta en algunas zonas un textura generalizada de carácter gelatinoso, con formas suaves (Figura 2 y 3).

Inicialmente podía preverse que las formaciones cristalinas tuviesen la estructura cúbica propia de los cristales de cloruro de sodio, sin embargo el aspecto manifestado tampoco es extraño; el proceso de formación de los cristales puede ser diverso y se ve influenciado por condiciones exógenas. En este caso hay que considerar que es un proceso recurrente de disoluciones y cristalizaciones alternativas a lo largo de un largo periodo de tiempo, por ello las formaciones cristalinas pueden ser de tipología variada, así lo que se ha detectado es una estructura de microcristales, con un tamaño lo suficientemente pequeño para haber dado lugar a la película

descrita.

2. Eflorescencias

Inicialmente la presencia de cristalizaciones superficiales en la fábrica es perfectamente lógica, e incluso lo contrario habría resultado extraño, el uso que la construcción ha tenido a los largo de los siglos y su localización junto al mar aseguran un sustrato salino en el suelo que unido a la succión capilar posibilita la regeneración de las eflorescencias.

Con respecto a la prevención de estas se puede plantear un hipótesis fundamentada en una posible solución constructiva que previendo el problema hubiese tratado de evitar en la medida de lo posible el problema desde un primer momento. La estructura de todos los arcos es similar, arrancan con unas hiladas de sillares de piedra ostionera coronadas con otras de piedra arenisca para a partir de ahí comenzar la fabrica latericia. La piedra ostionera, muy porosa, ha podido tener como misión una mayor ventilación de los elementos en contacto con el suelo, para así minimizar la ascensión del agua. El material más compacto, la arenisca, jugaría un papel de barrera, situado por encima de la ostionera, y habiéndose evitado la subida del agua, la que alcanzase esa cota se encontraría con una roca mucho mas compacta y que dificultaría el ascenso, sus buenas características mecánicas favorecerían a su vez el problema mecánico que implican las cristalizaciones. El hecho de que los materiales

Tabla 3. Resumen de los resultados del análisis mineralógico de las eflorescencias con estimación de la presencia de las diferentes fases.

	<i>Halita</i> <i>NaCl</i>	<i>Epsomita</i> <i>MgSO4</i>	<i>Cuarzo</i> <i>SiO2</i>	<i>Calcita</i> <i>CaCO3</i>
EFLO1	99%	trazas		
EFLO2	99%	trazas		
EFLO3	99%	-	trazas	trazas

Tabla 4. Minerales presentes en morteros y argamasas. + + + + muy abundante. + + + abundante. + + medio. + indicios. -- no detectado

Muestras	Cuarzo SiO ₂	Calcita CaCO ₃	Halita NaCl	Yeso	Tobermoritas C-S-H
A3DA1	+++	+++	++	+	--
A4IA2	+++	++++	++	+	--
A1DA3	+++	++++	++	+	--
A1DM1	++++	++++	+	+	--
A4IM2	++++	+++	+	+	--
A4IM3	+	++	+	+++	--
A1DME	++++	+++	++	+	--

pétreos en un determinado momento se cubrieran rompería este sistema y habría generado un proceso agresivo mucho más intenso.

La caracterización de las eflorescencias ha tenido una finalidad importante. Su composición claramente debía ser cloruro de sodio, sin embargo llama la atención que las cristalizaciones sean en su práctica totalidad de estructura acicular. Estas formaciones son propias de las sales de sulfatos, por lo que se suscitaba una duda acerca del carácter concreto de las sales. Se tomaron tres muestras, dos de ellas de estructura acicular formadas sobre la fabrica de ladrillo (eflo 1 y eflo2) y una tercera de textura pulvurulenta formada sobre la roca arenisca (eflo 3).

El análisis mineralógico manifestó unos resultados que se exponen en la Tabla 3 y que explican las dudas indicadas.

Los minerales detectados han sido: halita, epsomita, cuarzo y calcita. Las tres muestras han presentado una composición mayoritaria de cloruro de sodio como era de prever; ahora bien las dos muestras filiformes contienen un sulfato, el cual ha podido contribuir a la estructura de los cristales,

independientemente de su bajo contenido. Esta composición se ha visto ratificada por la microscopía electrónica (Figura 4). La muestra eflo. 3 presenta como minerales traza cuarzo y calcita, se ha indicado que los cristales eran totalmente distintos a las otras dos muestras y que se ha tomado de la superficie de la roca, por ello las dos trazas deben proceder de un mínimo arrastre del sustrato en el momento del muestreo.

Morteros y argamasas

El ataque con ácido clorhídrico (1:1) en caliente, según el método de Jedrzejewska combinado con el método de Cliver, permite la estimación del contenido de carbonato cálcico y de arena presente en un mortero de cal. Estos dos parámetros obtenidos tienen validez para aproximar la dosificación original del mortero siempre que la arena empleada en su confección sea mayoritariamente de naturaleza silíceo-silicatada. Si se analiza además el contenido de sulfato (expresado como SO₃), es posible valorar la presencia de yeso en el mortero, bien como conglomerante o como producto de la alteración del mismo. También este parámetro puede ser orientativo a la hora de identificar la presencia de cemento en los morteros.

Dada la cercanía al mar, y la utilización de la Iglesia durante un periodo amplio de tiempo como fábrica y almacén de salazones, existe una evidente posibilidad de transporte e incorporación de sales marinas a los materiales de construcción de la Iglesia, por este motivo se han determinado el contenido de cloruros las distintas muestras de argamasas y morteros. No se debe olvidar que la presencia de sulfatos también es indicativa de la presencia de sales marinas, ya que estos están contenidos también en ellas.

En cuanto al análisis mineralógico, la identificación y semicuantificación de los minerales presentes en las argamasas y morteros se realizó mediante DRX. Los resultados obtenidos se

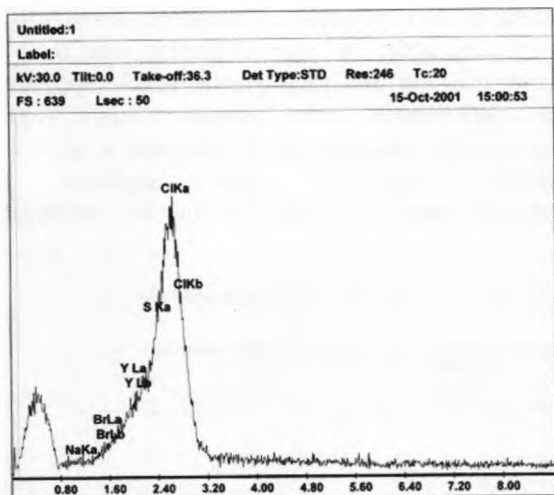


Figura 4. Diagrama EDX de muestra de eflorescencia.

Tabla 5 Resultados de los análisis de las argamasas

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
	TiO ₂	P ₂ O ₅	As	Ba	Co	Cr	Cu	Nb	Ni
	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr			
AIDA3	21.86	0.98	1.01	0.92	2.05	30.00	6.72	0.18	
	0.07	0.09	15	239	1	20	25	1	17
	278	467	34	1	19	45			

muestran en la tabla 4.

Para las argamasas (A1, A2 y A3) se puede observar como los minerales más abundantes son el cuarzo y la calcita, mientras que el contenido de halita es medio, y el yeso se presenta como indicio. Estos resultados concuerdan con los del análisis químico, y especifican que los cloruros de encuentran en forma de NaCl, que es la sal mayoritaria en el agua de mar, y que el SO₃ analizado se encuentra como sulfato de calcio, pudiendo ser tanto de origen marino como compuesto presente en la tierra que se empleó para confeccionar las argamasas. A modo de ejemplo se presenta el análisis completo de una de las argamasas (Tabla 5).

En los resultados obtenidos en la microscopía electrónica SEM, hay que llamar la atención sobre los contenidos en sodio y potasio, habida cuenta de la importante presencia de eflorescencias y por ser estos elementos propios de las arcillas, son salvo excepciones muy bajos, moviéndose entre el 2.5-3% para el sodio y en torno al 1% para el potasio. En un caso concreto, como es la muestra AIDL6 el contenido es del 6.25% lo que debe tener su origen en la influencia de las sales de cloruro de sodio procedentes del agua ascendente de suelo.

Conclusiones

Como conclusiones básicas se pueden indicar las siguientes:

1. Los materiales cerámicos manifiestan una calidad excepcional, contrastada con los análisis mineralógico y químico. Las eflorescencias no han supuesto un daño mecánico manifiesto, lo que se ha debido fundamentalmente a la eficiencia del proceso cerámico que ha garantizado el desarrollo óptimo de propiedades.
2. Las eflorescencias son sales de cloruro de sodio, el mayor daño que han producido, al margen del deterioro estético, ha sido sobre los morteros de nueva incorporación; al ser estos más rígidos y frágiles han roto con mayor facilidad. Las argamasas tienen un carácter plástico, aún más en las condiciones de humedad en la que se encuentran, por ello han soportado perfectamente los empujes resultados

de las cristalizaciones. Esta circunstancia unida a la conservación de restos del revestimiento en la bóveda ha favorecido una mejor conservación de los materiales en esta zona, la cual además ha sufrido un picado menos intenso.

3. Cualquier solución de carácter constructivo que se pueda adoptar en una futura intervención debería pasar por evitar, en la medida de lo posible, la circulación de agua por capilaridad, favoreciendo la ventilación de los muros, especialmente de los arranques de los arcos. Si plantease alguna medida para la eliminación de sales por extracción habría que valorar la eficacia de las soluciones técnicas existentes en la actualidad.
4. El estado general de los materiales en las zonas de las arcadas es ciertamente muy malo, debido básicamente al deterioro inducido por el picado de los revestimientos. Es importante tener en cuenta que esta situación reviste un riesgo manifiesto para la seguridad de las personas, por lo que debe acometerse a la mayor brevedad una solución que evite cualquier problema de envergadura.
5. Con respecto a los morteros cabe indicar que los análisis realizados manifiestan una calidad suficiente dentro de los rangos establecidos teóricamente, ahora bien la acción de las sales ha producido una evolución diversas tal como se ha indicado con anterioridad en función de la tipología.

Bibliografía

- AENOR, UNE 83827 EX . Morteros. Métodos de ensayo. Morteros frescos y endurecidos. Determinación del contenido de cloruros solubles, 1994
- AENOR, UNE 146500. Determinación del contenido de compuestos de azufre en los áridos por métodos gravimétricos e instrumentales, 1998.
- ALEJANDRE SÁNCHEZ, F.J. Historia, caracterización y restauración de morteros. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Sevilla-IUCC, Sevilla, p.146, 2003.
- FLORES-ALÉS, V. Estudio, caracterización y restauración de materiales cerámicos. S.P. Universidad de Sevilla-IUCC, p.129, Sevilla, 1999.
- JEDRZEJEWSKA, H. Investigation of ancient mortars. Archaeological Chemistry, p. 147-166, 1967.
- NLT 116. Determinación del contenido en carbonatos en los suelos mediante el calcímetro Bernard, 1972.