

# Influencia de la Composición de las Arcillas en la Estimación de las Temperaturas de Cocción Cerámicas Arqueológicas en Base a la Mineralogía

/ M<sup>a</sup> CRUZ ZULUAGA (1,\*), LUIS ANGEL ORTEGA (1), AINHOA ALONSO OLAZABAL (1)

(1)Departamento de Mineralogía y Petrología. Fac. de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. B° Sarriena s/n, Leioa. 48940, Vizcaya (España)

## INTRODUCCIÓN.

Los estudios arqueométricos de las cerámicas proporcionan importante información sobre la procedencia de las materias primas y las características tecnológicas de producción de las mismas. Dentro de los procesos de elaboración, la cocción es un paso esencial ya que durante este proceso se producen transformaciones del material arcilloso tanto a nivel químico como estructural. La formación de asociaciones minerales concretas está relacionada, entre otros factores, con la temperatura de cocción alcanzada. Estas asociaciones con frecuencia se utilizan para determinar la técnica de fabricación de cerámicas arqueológicas.

Trabajos previos han establecido la secuencia de transformación de fases que se producen durante la cocción de arcillas (Peters & Iberg, 1978; Duminuco et al., 1998; Riccardi et al., 1999; Cultrone et al., 2001; Jordán et al., 2001; Papa Christodoulou et al., 2006; Maritan et al., 2006; Nodari et al., 2007; Trindade et al., 2009; Tschegg et al., 2009). Sin embargo, se debe tener cuidado al extrapolar estos resultados a otras composiciones de materias primas u otros métodos de elaboración de la cerámica. En el estudio de cerámicas arqueológicas de escasa distribución geográfica, sólo el conocimiento de las transformaciones mineralógicas que se producen durante la cocción de arcillas regionales permite determinar el tipo de materia prima utilizada y el intervalo de temperaturas de cocción alcanzadas.

En este trabajo se realiza una evaluación de las condiciones de cocción de cerámicas a través de una serie de estudios experimentales realizados sobre arcillas de diferente composición cocidas en condiciones oxidantes y reductoras.

## MATERIALES Y METODOS.

El estudio petrográfico de las cerámicas arqueológicas indica que en el País Vasco la materia prima utilizada en la fabricación de cerámicas arqueológicas antiguas corresponde a sedimentos arcillosos de llanura de inundación de los ríos. Para la realización de este estudio experimental, se han seleccionado dos materiales arcillosos, uno corresponde a sedimentos cuaternarios de arcillas ricas en illita (denominada como Q) y otra arcilla rica en caolinita procedente de rellenos de canal de la Formación Utrillas del Cretácico inferior (denominada como U).

Se han preparado discos de 35 mm de diámetro y 6 mm de espesor que tras dejar secar a temperatura ambiente se cocieron a temperaturas entre 700 y 1100 ° C, tanto en atmósfera oxidante como reductora. Las condiciones reductoras se simularon con el flujo de N<sub>2</sub>. La mineralogía de las arcillas naturales y las transformaciones mineralógicas después de la cocción se ha determinado por difracción de rayos X en el Servicio de Rayos X de Investigación de la Universidad del País Vasco (SGIker, UPV/EHU). La mineralogía de arcillas se ha determinado en la fracción arcilla (<2µm) en agregados orientados: sin tratamiento, saturados con etilenglicol y calentados a 550 ° C. Para la observación más precisa de la transformaciones mineralógicas, se han estudiado láminas delgadas pulidas por microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados utilizando un JEOL JSM-6400 con una unidad de análisis Oxford Pentafet EDX (Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales Servicio de Investigación de la Universidad del País Vasco; SGIker, UPV / EHU).

## RESULTADOS Y DISCUSION.

### Difracción de rayos X.

La mineralogía de las dos muestras utilizadas está compuesta por cuarzo y filosilicatos, con pequeñas cantidades de feldespato. En la muestra U el tipo de feldespato corresponde a feldespato potásico, mientras que en la muestra Q aparece plagioclasa (Tabla 1).

	Roca total				Fracción arcilla		
Mineralogía	Phyl	Qtz	Kfs	Pl	Ill	Chl	Kln
Muestra U	46	49	6	-	20	-	80
Muestra Q	37	57	-	6	89	7	5

Tabla 1. Porcentajes relativos de la mineralogía de roca total y de la mineralogía de arcillas de las muestras estudiadas. Qtz: cuarzo, Phyl: filosilicatos, Kfs: K-feldespatos, Pl: plagioclasa, Ill: illita, Kln: caolinita, Chl: clorita.

Los minerales de arcilla identificados en la muestra U son caolinita (Kln) y illita (Ill), y en la muestra Q illita, y en menor cantidad clorita (Chl) y caolinita (Kln).

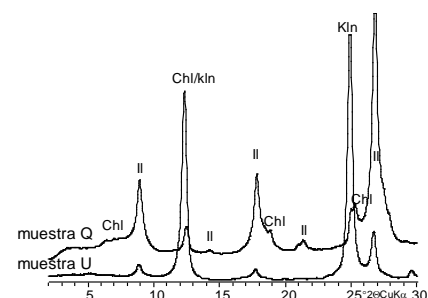


Fig. 1. Difractogramas de la fracción arcilla de las muestra U y Q.

Al cocer los Barros (Q y U), la caolinita y la clorita desaparecen a partir de 700 ° C, tanto en condiciones oxidantes como en reductoras. En condiciones oxidantes, independientemente de la composición de partida de los materiales, la illita se descompone gradualmente entre 850 ° y 1000 ° C. Nuestros resultados están en acuerdo con varios autores (Cultrone et

palabras clave: Illita, DRX, MEB, temperatura de cocción.

key words: Illite, XRD, SEM, firing temperature

al., 2001; Papa Christodoulou et al., 2006; Nodari et al., 2007). Sin embargo, otros autores proponen temperaturas más bajas para el comienzo de esta reacción (Maritan et al., 2006; Trindade et al., 2009). En condiciones reductoras, la desaparición de illita ocurre en un intervalo de temperaturas ligeramente inferior, de entre 850 y 950 ° C. Por lo tanto, el comportamiento de illita no parece estar condicionada por la composición de las materias primas (muestras U o Q) ni por las condiciones de cocción.

Sin embargo, la formación de nuevas fases está condicionada por la composición del barro cerámico. En la muestra Q, tanto en atmósfera oxidante como en reductora, y como consecuencia de la descomposición de la clorita e illita a temperaturas superiores a 750 ° C se produce la formación de hercinita y óxidos de titanio que a baja temperatura que son del tipo brookita/anatasa y que se transformarán a rutilo a elevadas temperaturas. Además, en condiciones oxidantes, a 1100 ° C aparece hematites. La temperatura mínima de formación aquí determinada es más elevada que la propuesta por Maritan et al. (2006). En atmósfera reductora, por encima de 980 ° C los óxidos de hierro que se han encontrado corresponden a magnetita/maghemita.

En la muestra U (rica en caolinita), la aparición de mullita no se observa hasta los 1050 ° C en condiciones oxidantes (Fig. 2). A diferencia de lo expuesto por otros autores, en ningún caso se ha observado la coexistencia illita-mullita.

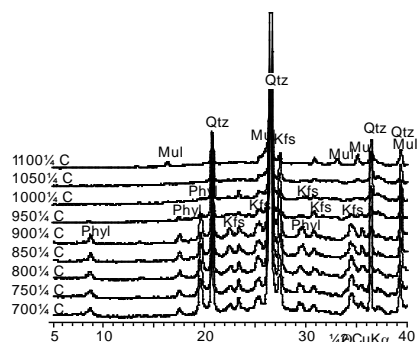


fig. 2. Difractogramas de la muestra U a diferente temperatura y atmósfera oxidante. Phyl: filossilicato, Qtz: cuarzo; Kfs: feldespato potásico; Mul: mullita.

En atmósfera reductora, la desaparición temprana de la illita permite la formación de mullita a 980 ° C. Por lo tanto, las condiciones de cocción determinan la temperatura de

formación de mullita (Fig. 3).

Sin embargo, la presencia de mullita no se observa en ningún difractograma de la muestra Q (rica en illita), por tanto la composición de la materia prima condiciona la formación de esta fase de alta temperatura.

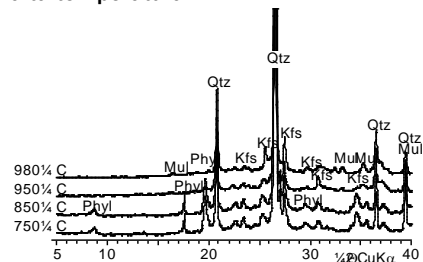


fig. 3. Difractogramas de la muestra U a diferente temperatura cocidas en atmósfera reductora. Phyl: filossilicato, Qtz: cuarzo; Kfs: feldespato potásico; Mul: mullita.

#### Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido.

La descomposición térmica de la arcilla conlleva cambios texturales y la neoformación de nuevas fases. Las imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados (BSE) muestran una matriz vítrea aluminosilicatada producto de la destrucción de los minerales de la arcilla durante la cocción así como gran cantidad de poros redondeados (Fig. 4).

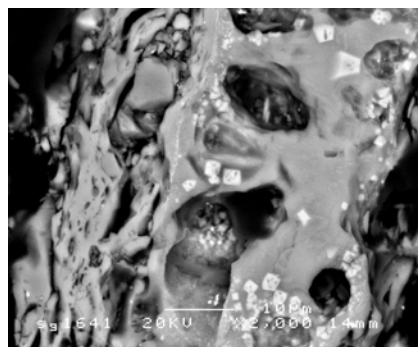


fig. 4. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra U una vez cocida a 980 ° C en condiciones reductoras donde se aprecian pequeño cristales de mullita en una matriz vítrea aluminica.

Dentro de la matriz vítrea se pueden observar granos de cuarzo y feldespato. También se distinguen pequeños cristales (<10 μm) que aparecen brillantes que corresponden a minerales neoformados. En la muestra Q estos minerales corresponden a diferentes tipos de óxidos: óxidos de Ti, óxidos de Fe, hercinita y ocasionalmente ilmenita. Por su parte, en la muestra U, y a altas temperaturas de cocción se pueden apreciar la presencia de cristales de mullita (Fig. 4).

#### AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a la Dra. Maite Insausti por asistencia técnica durante las cocciones en atmósfera reductora de las muestras. También desean expresar su gratitud al Dr. Gabriel López por su ayuda con la Microscopía Electrónica de Barrido.

#### REFERENCIAS.

- Cultrone, G., Rodríguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J. (2001): Carbonate and silica phase reactions during cerámica firing. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 621-634.
- Duminuco, P., Messiga, B., Riccardi, M.P. (1998): Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions. *Thermoch. Acta*, **321**, 185-190.
- Jordán, M.M., Martín-Martín, J.D., Sanfeliu, T., Gómez-Gras, D., de la Fuente, C. (2009): Mineralogy and firing transformations of Permo-Triassic clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.*, **44**, 173-177.
- Jordán, M.M., Montero, M.A., Meseguer, S., Sanfeliu, T. (2008): Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.*, **42**, 266-271.
- Maritan, L., Nodari, L., Mazzoli, C., Milano, A., Russo, U. (2006): Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich organic matter. *Appl. Clay Sci.*, **31**, 1-15.
- Nodari, L., Marcuz, E., Maritan, L., Mazzoli, C., Russo, U. (2007): Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **27**, 4665-4673.
- Papachristodoulou, C., Oikonomou, A., Ioannides, K., Gravani, K. (2006): A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistic and mineralogical analysis. *Anal. Chim. Acta*, **573-574**, 347-353.
- Peters, Y. & Iberg, R. (1978): Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Ceram. Bull.*, **57**, 503-509.
- Riccardi, M.P., Messiga, B., Duminuco, P. (1999): An approach to the dynamics of clay firing. *Appl. Clay Sci.*, **15**, 393-409.
- Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J., Rocha, F. (2009): Mineralogical transformation of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay Sci.*, **42**, 345-355.
- Tschegg, C., Ntaflou, T., Hein, I. (2009): Thermally triggered two-stage reaction of carbonate and clay during ceramic firing - A case study on Bronze Age Cypriot ceramics. *Appl. Clay Sci.*, **43**, 69-78.
- Worden, R.H., Champness, P.E., Droop, G.T.R. (1987): Transmission electron microscopy of pyrometamorphic breakdown of phengite and chlorite. *Miner. Mag.*, **51**, 107-121.