

Influencia de la Naturaleza de los Desgrasantes en la Estimación de las Temperaturas de Cocción en Cerámicas Arqueológicas

/ M^a CRUZ ZULUAGA (*), LUIS ORTEGA, AINHOA ALONSO-OLAZABAL

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

INTRODUCCIÓN

El estudio petrográfico de las cerámicas arqueológicas del Neolítico a la Edad de Hierro de los yacimientos del norte peninsular muestra la existencia de una notable variación tecnológica. Las diferencias fundamentales de esta variación consisten en los materiales utilizados a modo de desgrasante en las cerámicas. Unas veces la naturaleza de los desgrasantes corresponde a fragmentos de rocas y minerales propios de los barros y otras veces son añadidos de forma intencionada para modificar las propiedades físicas y tecnológicas de la materia prima.

A fin de obtener información sobre las posibles temperaturas de cocción que han podido sufrir las cerámicas arqueológicas, diferentes tipos de barros se han sometido a varias temperaturas de cocción. Trabajos previos han permitido establecer la secuencia de transformación mineral producida durante la cocción de arcillas (Peters e Iberg, 1978; Duminuco et al., 1998; Riccardi et al., 1999; Cultrone et al., 2001; Papachristodoulou et al., 2006; Maritan et al., 2006; Nodari et al., 2007; Trindade et al., 2009; Jordán et al., 2009; Tschegg et al., 2009; Zuluaga et al., 2010). 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 este trabajo se han considerado diferentes barros de un entorno próximo al yacimiento arqueológico del Neolítico de Los Cascajos (Navarra). A estos barros se les han añadido desgrasantes de diferente naturaleza y en diferentes proporciones y han sido cocidos a diferentes temperaturas. La selección de los barros está determinada por los grupos de cerámicas arqueológicas, a

fin de poder aplicar los resultados de este estudio a estas cerámicas.

MATERIALES Y METODOS

Se han seleccionado cuatro barros diferentes: ARC1, ARC2, ARC3 y ARC4 recogidos en el entorno próximo al yacimiento, de composición química y mineralógica variada (Tablas 1 y 2). En las muestras ARC1 y ARC4 se ha añadido calcita como desgrasante en proporción del 20% y 10% en peso, respectivamente. A la muestra ARC2 se le han añadido fragmentos de ofitas en una proporción de un 10% en peso y en la muestra ARC3 se ha utilizado paja como desgrasante. Tras dejar secar las muestras a temperatura ambiente se cocieron a temperaturas entre 700° y 1100 °C en condiciones oxidantes.

Mediante difracción de rayos X se ha determinado la mineralogía de los barros y de las muestras cocidas. Asimismo, se ha determinado la mineralogía de arcillas en la fracción <2µm mediante agregado orientado en los barros. Los porcentajes relativos de la mineralogía se han determinado en base al método de Schultz (1964). La composición química de los barros se ha obtenido mediante ICP-MS.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los barros ARC1 y ARC2 son muy

	ARC1	ARC2	ARC3	ARC4
SiO ₂	46,1	36,3	54,2	42,7
Al ₂ O ₃	20,0	13,6	11,4	6,9
TiO ₂	0,69	0,46	0,9	0,39
Fe ₂ O ₃	6,32	3,57	7,17	2,02
MgO	2,49	1,83	3,13	1,19
MnO	0,03	0,02	0,03	0,02
CaO	6,03	17,95	4,01	21,6
K ₂ O	3,39	1,91	5,89	1,14
Na ₂ O	0,74	0,33	0,47	0,3
P ₂ O ₅	0,31	0,24	0,11	0,22
LOI	14,2	23,4	12	23,1
total	99,9	99,6	99,2	99,5

Tabla 1. Composición química de los barros estudiados.

similares en lo que a la mineralogía de roca total se refiere y las diferencias en el contenido de las fases son el resultado de la mayor proporción en calcita de la muestra ARC2. La muestra ARC3 es la más arcillosa y es la única que no presenta calcita, aunque contiene yeso. El barro ARC4 es el más arenoso y con los contenidos más altos en calcita. Así mismo se han detectado trazas de epidota en la muestra ARC2.

Respecto a la mineralogía de arcillas, el mineral más abundante en todas las muestras es la illita. Las muestras ARC1 y ARC2 contienen los mismo minerales de la arcilla y en contenidos muy similares y son las que además de illita y clorita presentan esmectita. Los contenidos clorita más altos aparecen en ARC1 y los más bajos en ARC3. El barro más illítico es la muestra ARC3.

Muestra	Roca total							Mineralogía de arcillas (fracción < 2µm)		
	Phy	Qtz	Kfs	Pl	Ca	Gyp	Ep	Sm	Ill	Chl
ARC1	51	15	1	3	11	0		1	57	34
ARC2	32	7	<1	2	27	0	<1	2	55	24
ARC3	66	15	0	3	0	3		0	86	14
ARC4	19	36	2	1	43	0		0	73	27

Tabla 2. Porcentajes relativos de la mineralogía de roca total y de la mineralogía de arcillas de las muestras estudiadas. Phy: filosilicatos, Qtz: cuarzo, Kfs: K-feldespatos, Pl: plagioclasa, Ca: calcita, Gyp: yeso, Ep: epidota, Sm: esmectita Ill: illita, Chl: clorita.

palabras clave: Desgrasantes añadidos, Temperaturas de cocción, Gehlenita, Wollastonita, Maghemita.

key words: Added tempers, Firing temperatures, Gehlenite, Wollastonite, Maghemite.

* corresponding author: mcruz.zuluaga@ehu.es

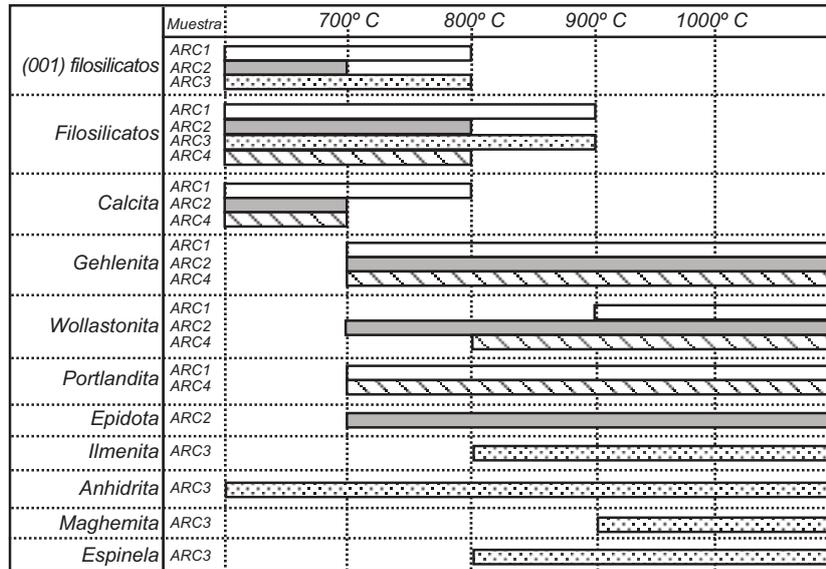


fig 1. Transformaciones mineralógicas más relevantes a diferentes temperaturas.

Durante la cocción, la esmectita presente en ARC1 y ARC2 desaparece a temperaturas inferiores a 700° C, mientras que la illita y la clorita se destruyen en un intervalo de temperaturas de 700–900° C. Esta amplitud térmica es función de la cantidad de ambos filossilicatos presente en las muestras (Fig. 1). Estos resultados están de acuerdo con los determinados por varios autores (Maritan et al., 2006; Trindade et al., 2009). Sin embargo, otros autores proponen temperaturas más altas para el comienzo de esta reacción (Cultrone et al., 2001; Papachristodoulou et al., 2006; Nodari et al., 2007). Por lo tanto, el comportamiento de la illita parece estar condicionado por la composición de los barros y posiblemente también por el tipo de desgrasante añadido.

La utilización de la descomposición de la illita como indicador de la temperatura de cocción solo permite establecer la temperatura mínima (700° C), ya que la desaparición de esta fase está condicionada fundamentalmente por la cantidad de illita presente en el barro primario y por la mineralogía que presenta.

Por otro lado, el tipo de desgrasante añadido y su proporción van a condicionar la formación de nuevos minerales durante las reacciones en estado sólido que se producen durante la cocción. En la muestra ARC3 como consecuencia de la descomposición de la clorita e illita a temperaturas superiores a 800° C se produce la formación de espinela y óxidos de hierro que a altas temperaturas son del tipo

maghemita. La presencia de maghemita en muestras cocidas en condiciones oxidantes se debe a la existencia de un microambiente reductor en el interior de la pasta de la cerámica debido al quemado de la materia orgánica añadida como desgrasante.

En las muestras desgrasadas con calcita la descomposición temprana de esta fase (a temperaturas superiores a 700°C) conlleva la neoformación de gehlenita y portlandita (fig. 1). La formación de gehlenita en cerámicas y trabajos experimentales con calcita ha sido observada por otros autores (Trindate et al., 2009, Maritan et al., 2006) donde las temperaturas de cocción determinadas son equivalentes. Asimismo, la descomposición de calcita da lugar a la neoformación de wollastonita. Las temperaturas de formación de esta fase están condicionadas por la abundancia de calcita de las muestras. Por otro lado, la formación más temprana de wollastonita y posiblemente también por el tipo de desgrasante añadido en la muestra ARC2 respecto a las otras muestras con calcita puede explicar la ausencia de portlandita en esta muestra.

Por tanto la determinación de la temperatura de cocción de las cerámicas arqueológicas a partir de ciertas transformaciones mineralógicas debe realizarse con precaución.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto IT315-10 del Gobierno Vasco.

Tanto la difracción de rayos X como los análisis químicos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco (SGIker, UPV/EHU).

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.
- 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.
- Schultz, L.G., (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper.* 391-C.
- 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., Ntaflos, 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.
- Zuluaga, M.C., Ortega, L.A., Alonso-Olazabal, A. (2010): Influencia de la Composición de las Arcillas en la Estimación de las Temperaturas de Cocción Cerámicas Arqueológicas en base a la Mineralogía. *Macla* **13**, 229-230.