

Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía

16



XLI Reunión científica de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM) y XXVII Reunión científica de la Sociedad Española de Arcillas (SEA)

Seminario de Caracterización y Diagnóstico del Patrimonio Cultural



Sevilla, 15 de enero de 2025

Editores: **M^a Pilar Ortiz Calderón**
Adolfo Miras Ruiz



Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía

Volumen 16

“Caracterización y Diagnóstico del Patrimonio Cultural”

Seminario celebrado en Sevilla,
15 de enero de 2025

Editores: M^a Pilar Ortiz Calderón y Adolfo Miras Ruiz



Foto de portada

Paño de representación de Sevilla en la Plaza de España. Se muestra la **Feria de Abril** en la década de los años veinte. Aparece la faceta más ganadera de la celebración, con una serie de personajes vestidos a la manera tradicional, rodeados del ganado y con la catedral y la Giralda de fondo.



Seminarios de la Sociedad Española
de mineralogía

© Sociedad Española de Mineralogía
Museo Geominero del Instituto Geológico
y Minero de España
Ríos Rosas, 23
28003 Madrid

Editores
M^a Pilar Ortiz Calderón y Adolfo Miras Ruiz

ISSN
2659-9872

2025

Foreword / Prólogo

La **Mineralogía Aplicada al estudio del Patrimonio Histórico** se inicia en España con trabajos como los del **Prof. Emilio Galán** en edificios emblemáticos como la Alhambra de Granada, la Catedral de Málaga, el Ayuntamiento y la Torre del Oro de Sevilla o la Catedral de Cádiz, en los que los objetivos eran la caracterización de rocas y morteros, el estudio de sus patologías y los agentes de alteración, la evaluación de tratamientos de restauración y su eficacia, o la puesta a punto de técnicas no destructivas como la termografía o la propagación de ultrasonidos. Desde entonces este campo de la mineralogía se ha extendido a muchas otras materialidades propias de las obras de arte, como son los vidrios, metales, pintura mural y de caballete, la policromía sobre madera, la cerámica, los huesos, ..., abarcando piezas desde la prehistoria hasta el arte contemporáneo.

El conocimiento exhaustivo de estratos pictóricos, vidrios, metales, cerámicas, ... permite conocer la obra del artista y ahondar en la tecnología de la época así como en el estudio de las rutas comerciales o en el desarrollo local de la artesanía, por otra parte, las modificaciones que han sufrido esos materiales en función del ambiente en el que ha ocurrido su vida, en grandes ciudades, ambientes costeros, en montaña, enterrados o sumergidos, define las formas de alteración que dependen de su composición química y mineralógica, su textura y estructura, y de las labores de corte, pulido, tallado y finalizado de obra.

Los efectos ambientales como la contaminación atmosférica, la lluvia, la temperatura, el viento, ... dañan patrimonio tan diverso, como cuevas y abrigos rupestres, conjuntos arqueológicos, monumentos, museos, jardines históricos, archivos, bibliotecas, templos, ..., lo que ha llevado a los expertos de mineralogía aplicada al diagnóstico a investigar la evolución para conservar y salvaguardar el patrimonio cultural material e inmaterial de una forma efectiva.

Por ello, en este curso organizado por la Sociedad Española de Mineralogía y la Sociedad Española de Arcillas, diversos autores reflexionan sobre la caracterización de diversos materiales desde pigmentos, vidrios, aleaciones, rocas o cerámicas, desvelándonos como se han usado a lo largo de la historia, las técnicas que se están empleando para su caracterización con o sin toma de muestra y los procesos de alteración que pueden sufrir.

Desde el Comité Organizador queremos agradecer el esfuerzo y dedicación para difundir el conocimiento en Mineralogía Aplicada al Patrimonio Cultural a los ponentes y autores de este libro, sin olvidarnos de maestros como el Prof. Emilio Galán, pionero en España en esta rama de la Mineralogía.

Pilar Ortiz

Catedrática de Cristalografía y Mineralogía

Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

Comité Organizador de la XLI Reunión Científica de la SEM y XXVII Reunión Científica de la SEA

05

Arqueología subacuática. Casos de estudio

Manuel Bethencourt Núñez y Nicolás C. Ciarlo

12

Termografía de Infrarrojos en el estudio del Patrimonio Cultural

Miguel Gómez Heras

17

Técnicas instrumentales aplicadas al estudio de azulejos del siglo XVI. Ejemplos en España y Portugal

João Manuel Mimoso

27

Los pigmentos en la Historia: de la vida cotidiana a los grandes maestros

Josefina Pérez-Arantegui

33

Caracterización de vidrios prerromanos: yacimiento vacceo de Pintia

Ángel Carmelo Prieto, Suset Barroso-Solares, Elvira Rodríguez-Gutiérrez, Carlos Sanz-Mínguez y Javier Pinto

44

Degradación de materiales pétreos

Màrius Vendrell Sanz

Arqueología subacuática: casos de estudio

Manuel Bethencourt Núñez (1), Nicolás C. Ciarlo (2)

(1) Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Laboratorio de Estudios y Conservación del Patrimonio Histórico. Ed. CASEM, Campus de Puerto Real, 11510, Puerto Real (España)

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires. 25 de Mayo 221, 3^{er} piso (C1002ABE), Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Argentina)

Abstract

This article summarizes a selection of the works of characterization, diagnosis and safeguarding of underwater cultural heritage (UCH) of metallic nature in which the University of Cadiz, through the Laboratory of Studies and Conservation of Historical Heritage (LEC-PH), has participated. This activity has been divided into three lines of action: the characterization of metallic materials belonging to the UCH, the proposal of stabilization measures against corrosion processes, and the implementation of in situ conservation actions following UNESCO's guidelines. The cases presented resulted from the collaboration between the University of Cadiz and other research centers and companies, with the university leading the work in some cases and participating in it in others. These cases are among those that will be presented at the seminar on the Characterization and Diagnosis of Cultural Heritage in SEM-SEA 2025.

Resumen

En este artículo se resume una selección de los trabajos de caracterización, diagnóstico y salvaguarda del patrimonio cultural sumergido (PCS) de naturaleza metálica en los que la Universidad de Cádiz, a través del Laboratorio de Estudios y Conservación del Patrimonio Histórico (LEC-PH), ha participado. Esta actividad se ha dividido en tres líneas de actuación: la caracterización de materiales metálicos pertenecientes al PCS, la propuesta de medidas para su estabilización frente a los procesos de corrosión, y la implementación de acciones de conservación *in situ* siguiendo las recomendaciones de la UNESCO. Los casos presentados son el resultado de la colaboración de la Universidad de Cádiz con otros centros de investigación y empresas, en algunos casos liderando el trabajo y en otros participando en los mismos. Estos forman parte de algunos de los ejemplos que se presentarán en el seminario Caracterización y Diagnóstico del Patrimonio Cultural del SEM-SEA 2025.

Palabras clave: patrimonio cultural sumergido, caracterización, diagnóstico, salvaguarda, metales.

1. Introducción

El litoral de la provincia de Cádiz, con más de 280 km de extensión y bañado por dos mares, cuenta en sus fondos con un patrimonio cultural sumergido (PCS) de excepcional valor. Pecios, puertos, fondeaderos, etc., son testimonios materiales de las relaciones históricas mantenidas con y por el mar por las sociedades establecidas en el entorno del Estrecho de Gibraltar a lo largo de milenios.

La comprensión y conservación de este PCS es crucial, por tratarse de un bien material que aporta respuestas de nuestro pasado y posee un destacado valor desde el punto de vista histórico, estético y antropológico. Por otra parte, el PCS debe desempeñar un papel clave en el desarrollo sostenible como motor económico, tal y como ha sido reconocido por la Unión Europea (UE), la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) o el Consejo Internacional de Monumentos y Sitios (ICOMOS). En este sentido, entre los objetivos estratégicos de los programas económicos, el turismo, el ocio y otras actividades culturales han sido identificados como una de las grandes prioridades y oportunidades para España y Europa.

En este escenario, el Grupo del Plan Andaluz de I+D+I “Corrosión y Protección- TEP-231” de la Universidad de Cádiz (UCA), inició en el año 2004 una línea de investigación en arqueometalurgia, con el objetivo de estudiar materiales arqueológicos subacuáticos de origen metálico y proponer tratamientos de conservación y análisis de los mismos. Con el transcurso de los años y gracias a la experiencia acumulada, esta línea se transformó en el Laboratorio

de Estudios y Conservación del Patrimonio Histórico de la UCA, cuya misión es ofrecer a los investigadores y profesionales pertenecientes a esta universidad y a otras instituciones de investigación y empresas, una serie de servicios que comprenden desde la realización de estudios y análisis del patrimonio hasta la ejecución de proyectos de conservación y restauración del material cultural, histórico y arqueológico. De este modo, ha contribuido a consolidar el área de especialización de “El Valor Cultural del Mar” del Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR).

En este documento se resume una selección de los trabajos realizados y publicados a lo largo de estos años, y, si se dio el caso, relacionarlos con las “Normas relativas a las actividades dirigidas al patrimonio cultural subacuático”, recogidas en el Anexo de la Convención sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático de la UNESCO, firmada en París el 2 de noviembre de 2001 y ratificada por España en 2005. Estos trabajos se encuentran debidamente citados para su posterior consulta por aquellos lectores que puedan estar interesados.

2. La conservación *in situ* como principio básico

El Anexo de la referida convención de la UNESCO (2001) inicia su andadura en la **Norma 1**, indicando que “La conservación *in situ* será considerada la opción prioritaria para proteger el patrimonio cultural subacuático”. Y en el caso de que sea necesario intervenir, la **Norma 3** expresa que “las actividades dirigidas al patrimonio cultural subacuático no deberán perjudicar más de lo necesario para los objetivos del proyecto”. Sobre esta idea se incide en la **Norma 4** que indica que “las actividades dirigidas al patrimonio cultural subacuático deberán servirse de técnicas y métodos de exploración no destructivos, que deberán preferirse a la recuperación de objetos”.

Esta nueva estrategia de protección del PCS obliga necesariamente a entender cómo afectan los distintos agentes, físicos, químicos y biológicos, a la preservación de los restos en el medio acuático (sobre todo, marino) y, en su caso, proponer medidas que ralenticen el deterioro de los mismos. En la **Norma 15** de este mismo anexo se indica que la evaluación preliminar de la importancia de un determinado patrimonio cultural subacuático, del entorno que lo rodea y de su vulnerabilidad “incluirá además estudios previos de los datos históricos y arqueológicos disponibles, las características arqueológicas y ambientales del sitio y las consecuencias de cualquier posible intrusión en la estabilidad a largo plazo del patrimonio cultural subacuático objeto de las actividades”.

Siguiendo estos preceptos, investigadores de la UCA (Bethencourt et al., 2018) estudiaron la artillería de dos pecios vinculados a la Batalla de Trafalgar (1805), en el marco del proyecto ARQUEOMONITOR (2010) aplicando un enfoque holístico e interdisciplinar basado en el desarrollo de estas cuatro de las treinta y seis normas de la referida Convención. Por un lado, se desarrolló una técnica de prospección no destructiva para obtener información de los cañones y anclas dispersos en el fondo marino sin alterar su estado (**Norma 4**). Se trataba de un sistema combinado de desconcreción, documentación y control de la corrosión como alternativa para una documentación «suficiente» *in situ* y con una mínima alteración del objeto (**Norma 3**). Este sistema se basa en los trabajos descritos por MacLeod (1995, 2002) y Gregory (1995), y patentado en Bethencourt et al. (2005), tal como se aprecia en la **Figura 1**.

Tras el acceso a las zonas de interés documental, eliminando de forma selectiva la concreción, se procedía al registro del sector expuestos de la pieza. Para reposicionar el hierro en la zona de pasividad en el diagrama de Pourbaix empleamos un recubrimiento que aísla el metal del medio agresivo. Este mecanismo, denominado efecto barrera, se basa en la protección del objeto mediante el aislamiento eléctrico que se produce al interponer una película sólida y continua entre el metal y el medio corrosivo, en este caso una resina epoxi de dos componentes.

Los trabajos realizados proporcionaron información sobre las marcas de fábrica, que a su vez brindaron indicios sobre ambos pecios, el *Fougueux* y el *Bucentaure*, dos navíos de línea de la Marina de Guerra francesa. Asimismo, mediante el procedimiento aplicado fue posible caracterizar el estado de conservación de las piezas sin poner en peligro su futura preservación en el medio marino. Además, las mediciones de las principales variables físicas, químicas y biológicas que interaccionan con las piezas permitieron correlacionar el estado de conservación en cada sitio con las condiciones del medio marino (**Norma 15**). Así, mediante la técnica propuesta fue posible obtener información sobre las capas de concreción en cañones de hierro (de las que hablaremos con más detalle en el siguiente apartado) localizados en ambos yacimientos, y relacionar algunas diferencias en su estado de conservación con la situación que ocupaban en el lecho marino (sustrato arenoso-rocoso, grado de enterramiento, etc).

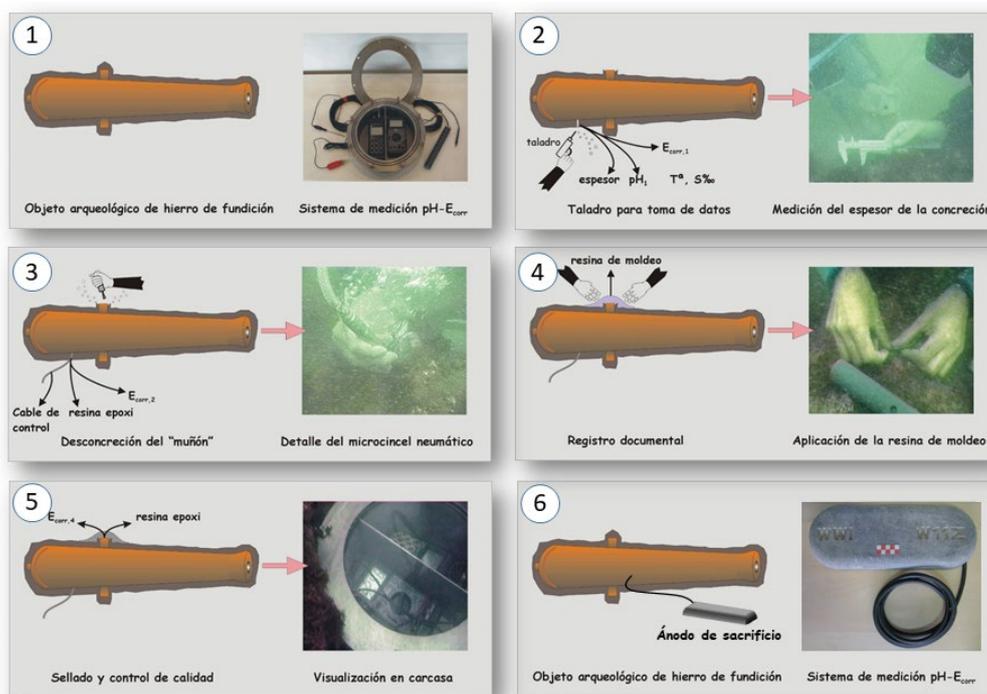


Fig. 1. Etapa 1 a 5: pasos seguidos en la desconcreción parcial controlada y posterior protección de zonas de interés documental en un cañón. Etapa 6: protección mediante ánodo de sacrificio (adaptado de Bethencourt et al., 2005).

A pesar de la proximidad espacial de los dos yacimientos, que son de la misma época, existen diferencias en el estado de conservación de los restos asociados. Se ha observado que las concreciones biológicas asociadas a los 18 cañones estudiados en el *Fougueux* son diferentes a las de los 16 examinados en el *Bucentaure*. Frente a la capa de concreción calcárea de los cañones del *Fougueux*, uniforme y delgada (de unos 5 mm de espesor medio), los cañones del *Bucentaure* presentan una capa de concreción más gruesa, de hasta 30 mm de espesor. Además, se midió el pH en el interior de las concreciones y el potencial de corrosión (E_{corr}) asociado a cada uno de los cañones estudiados. Con estos datos se pudieron establecer las ecuaciones de velocidades de corrosión para cada yacimiento siguiendo la propuesta de MacLeod (1995):

$$\text{Log}(V_{corr}) = M \cdot E_{corr} + C \quad (\text{Ecuación 1})$$

Así, en el pecio del *Fougueux*, pudo determinarse que los grandes objetos de hierro se están corroyendo a un ritmo más elevado (entre 0,180 y 0,246 mmpy) debido a la elevada removilización y transporte de sedimentos inducidos por el oleaje, causando daños por efecto mecánico directo sobre el material metálico y por la eliminación de la capa de productos de corrosión desarrollada sobre los artefactos. Por otro lado, la artillería del *Bucentaure*, cubierta por gruesas capas de concreción biológica, está bien conservada, con índices de corrosión más bajos (de 0,073 a 0,126 mmpy). Por último, se evaluó la eficacia de la protección catódica como medida temporal de conservación *in situ* (**Norma 1**) en un cañón del *Bucentaure*. Finalmente, el empleo de un ánodo de sacrificio (**Figura 1.6**) durante 9 meses redujo la velocidad media de corrosión de uno de los cañones de 0,103 a 0,064 mmpy, y el porcentaje de velocidad de corrosión en un 37,9%.

3. Cuando hay que extraer

La Convención de la UNESCO reconoce que la opción prioritaria (conservación *in situ*) no es siempre la preferible y, en ciertas circunstancias la propia **Norma 1** indica que la extracción de los objetos “podrá autorizarse cuando constituyan una contribución significativa a la protección, el conocimiento o el realce de este patrimonio”. Así, en 2005 la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía autorizó la extracción de dos piezas de artillería del *Bucentaure* para su estudio, conservación y posterior musealización. Para plantear el tratamiento más óptimo se llevó a cabo una experiencia previa con una bala de cañón descontextualizada (Gil et al., 2003).

Estas piezas de fundición, bala y cañones, estaban recubiertas por gruesas concreciones de naturaleza calcárea proveniente de material esquelético de organismos marinos, que interacciona con especies metálicas en difusión Fe^{2+} y Fe^{3+} procedentes del metal subyacente, que producen modificaciones químicas en su composición. El resultado es una envoltura mineral compacta adaptada a la superficie del objeto. En el interior de la concreción, el objeto sufre un proceso de corrosión que transforma el hierro en compuestos químicos distribuidos en fases uniformes desde el núcleo metálico remanente hasta la zona exterior grafitizada, compuesta por H_2O , $\text{FeO}(\text{OH})$, SiO_2 , Fe_3C , cloruros de hierro y grafito. En función del tiempo de inmersión y de las condiciones físico-químicas del entorno, en el núcleo del metal estarán presentes ferrita y perlita no corroídas o parcialmente corroídas, en secciones contiguas a la zona grafitizada. En ambientes con un exceso de iones cloro libres, estos se incorporan en la primera monocapa de algunos productos de corrosión.

Debido a las condiciones anteriores, si el objeto arqueológico se seca parcialmente al aire, los componentes del cloruro de hierro se descomponen para formar Fe_2O_3 , FeCl_3 , HCl y $\text{FeO}(\text{OH})$, que proporcionan unas condiciones ideales para la corrosión. El proceso de degradación total está determinado en gran medida por dichos iones Cl^- que están presentes en la zona grafitizada en concentraciones de entre el 6-12 % en peso. La alta concentración de Cl^- presente en estos objetos procedentes del medio marino, es directamente responsable de su deterioro mediante un proceso local de acidificación conocido como corrosión activa, y el fin de todo tratamiento de conservación de hierro arqueológico debe ser su eliminación. En este trabajo se eligió la electrólisis, aplicando intensidades bajas de corriente que minimizasen la evolución de hidrógeno en el cátodo y aumentasen la velocidad de extracción de los Cl^- , al incrementar el área disponible para su difusión.

Un examen de diferentes técnicas de limpieza de cloruros, ha mostrado que el paso limitante en la liberación de los mismos, es su difusión desde los productos de corrosión. El aumento de la velocidad de difusión de los Cl^- en los productos de corrosión se consigue transformando los compuestos de hierro en otros más densos mediante su reducción. Dicha reducción se puede llevar a cabo por varios medios, siendo la electrólisis uno de los más eficaces. Adicionalmente, el empleo de intensidades de corriente bajas permite conseguir la consolidación de la zona grafitizada debido a la reducción de los oxihidróxidos de hierro que la componen, principalmente akaganeita $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})(\text{Cl}_x)$, que se transforma inicialmente en goethita α $\text{FeO}(\text{OH})$ y posteriormente en magnetita Fe_3O_4 o $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Este compuesto, más denso, favorece la difusión de los iones cloruros desde el interior de la pieza y consolida la parte metálica externa evitando posteriores oxidaciones.

A diferencia de otros estudios, los productos de corrosión del hierro fueron analizados desde un punto de vista estructural y mineralógico, lo que permitió utilizar el análisis de los patrones de difracción de rayos X para comprobar la eficacia del tratamiento electrolítico en la extracción de cloruros. El análisis de estos patrones se llevó a cabo mediante el método Rietveld, superando el inconveniente que tiene el uso de tales perfiles en el análisis primario de los productos de corrosión de hierro, debido al solapamiento de picos de difracción que presentan los diferentes óxidos y oxihidróxidos. La composición interna del objeto correspondía a α -Fe, cementita y cuarzo, compuestos minerales de los principales elementos presentes (Fe, Si, C) que tienen su origen en el proceso de fundición. Esta composición permaneció inalterada tras el tratamiento. El análisis de Rietveld de los patrones XRD de la superficie corroída antes del tratamiento, permitió la identificación de akaganeita, por deconvolución del pico de mayor intensidad, con una estequiometría $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})(\text{Cl}_{0,19})$. La presencia de este compuesto se confirmó mediante SEM y análisis elemental del espectro EDX correspondiente. Tras el tratamiento de electrólisis, las fases minerales presentes en la superficie que contenían hierro fueron goethita α $\text{FeO}(\text{OH})$ y magnetita Fe_3O_4 o $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, que no presentan Cl^- (Figura 2).

De este hecho, se dedujo que la electrólisis produjo la extracción de los cloruros de la pieza, dato que confirmó el espectro EDX, induciendo la inestabilidad estructural de akaganeita y su desaparición. Por tanto, el análisis de Rietveld de los espectros XRD, se muestra como una herramienta muy útil que permite monitorizar el tratamiento electrolítico, controlando la presencia de akaganeita en la muestra. Una vez comprobada la eficiencia del tratamiento en la bala, se procedió al tratamiento de los dos cañones extraídos del *Bucentaure*. Este mismo método fue empleado para la estabilización a mayor escala de 17 cañones en 2009, procedentes de la Batería del Caballero Zuazo, San Fernando (Cádiz) (Sánchez Pedreño et al., 2022).

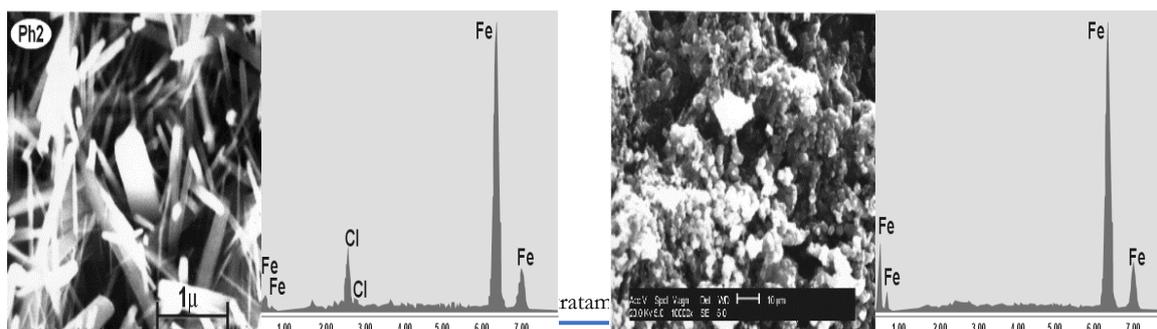


Fig. 2. Imágenes SEM y espectros EDX de: Izquierda: la muestra sin tratar, mostrando estructuras de akaganeita y presencia de Cl. Derecha: la muestra tratada, mostrando estructuras de goethita y ausencia de Cl (adaptado de Gil et al., 2003).

4. La información contenida

Una de las líneas de trabajo del LEC-PH es el análisis de los restos de procedencia subacuática, principalmente de pecios, con el objetivo de profundizar el conocimiento sobre la tecnología náutica y metalúrgica. Desde una perspectiva integral, documental, arqueológica y arqueométrica, se han estudiado evidencias arqueológicas de numerosos sitios de época antigua y moderna. En particular, destacan los trabajos realizados sobre elementos vinculados al casco, equipamiento, artillería y cargamentos de diferentes embarcaciones de madera. En su mayoría, los estudios han sido realizados sobre restos de naturaleza metálica: materiales ferrosos y no ferrosos, y entre estos últimos, principalmente de cobre y sus aleaciones (bronces y latones).

Dentro de este contexto, la aplicación de técnicas instrumentales analíticas para la caracterización físico-química de objetos metálicos de procedencia arqueológica permite obtener nuevos datos para discutir aspectos vinculados a los materiales y procesos utilizados para su fabricación. La selección de los medios empleados se realiza en función de los interrogantes de investigación, siendo habitual la combinación de más de una técnica. La interpretación de los datos obtenidos, según el caso, se lleva a cabo utilizando bases de datos de referencia, herramientas estadísticas, información histórica y paralelos arqueológicos. En este sentido, estudios a nivel comparado (al interior de cada sitio y entre diferentes pecios) permiten superar los límites propios del objeto y discutir aspectos más generales acerca de los conocimientos y prácticas de la época, e incluso procesos a mayor escala, como el cambio tecnológico.

Entre los casos de estudio, mencionamos como ejemplo la caracterización de un conjunto de cañones de bronce y subproductos de fundición transportados como chatarra a bordo de un barco mercante neerlandés que se hundió en el puerto de Cádiz hacia el tercer cuarto del siglo XVII (Ciarlo et al., 2023). Los cañones fueron identificados a través de su diseño, decoración y marcas, rasgos que se asocian a un renombrado taller de fundidores de campanas y cañones que estableció Matthias Benningk en Lübeck, norte de Alemania, que tuvo una importante trayectoria a lo largo del siglo XVII (Figura 3). Por comparación con piezas de museos asociadas a esta familia, es probable que los cañones estudiados hayan sido fundidos hacia el segundo o tercer cuarto de aquella centuria. Entre los restos recuperados, uno exhibe una variante del escudo de armas de Hamburgo, lo que sugiere que la pieza fue hecha por encargo para esta ciudad. Cabe destacar que los productos defectuosos y subproductos de fundición solían reciclarse (refundirse), al igual que sucedía con los cañones deteriorados por el uso, de allí que semejantes materiales no suelen preservarse en contextos arqueológicos. El caso bajo estudio, por ende, constituye una fuente de singular interés para conocer los pormenores del proceso de fundición de cañones.

El análisis de las piezas fue realizado a nivel macroscópico, microestructural y de composición química. Una inspección visual permitió, en el caso de los fragmentos de cañones, reconocer el diseño, decoración y marcas de fábrica de las piezas, así como diferentes evidencias vinculadas a la fallida producción. Esta última se analizó de forma más exhaustiva por medio de metalografía, utilizando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En relación con lo anterior, los elementos mayoritarios y minoritarios de la aleación se determinaron por medio de EDX. Los datos recabados, evaluados a la luz de tratados de metalurgia y fundición de la época, permitieron discutir aspectos sobre la calidad y manufactura de los cañones y las dificultades técnicas asociadas a este laborioso y costoso arte. En particular, se analizaron los defectos asociados a errores cometidos en las diferentes etapas de la producción: preparación del patrón y molde del cañón; encendido del horno y fundición de la materia prima; y proceso de colada y enfriamiento. Así, con base en una aproximación interdisciplinaria, se aportó nueva evidencia sobre los conocimientos y práctica cotidiana de una familia de fundidores renacentistas del norte de Europa.

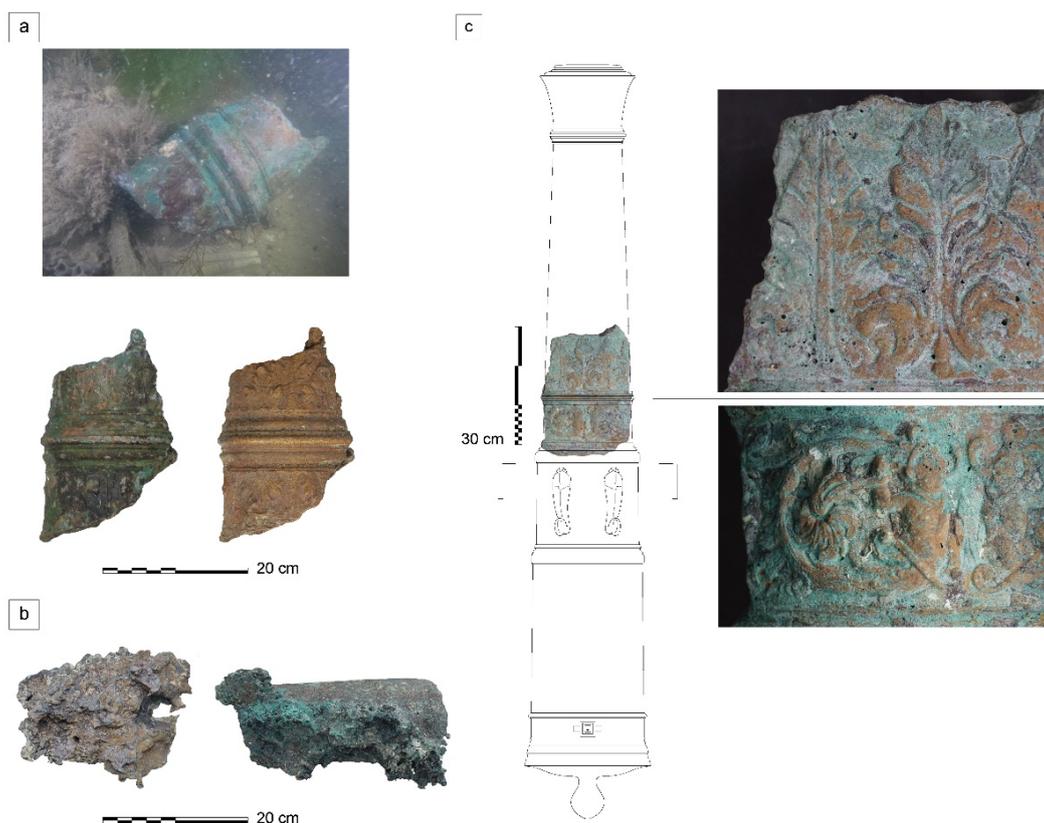


Fig. 3. Restos de cañones de bronce recuperados del pecio Delta I: a) imágenes de un fragmento in situ y una vez extraído, previo y posterior a su conservación; b. subproductos de fundición, amorfos y adheridos a partes del cuerpo de las piezas; y c) trozo de cañón, decorado con hojas de acanto y motivos figurativos (extraído de Ciarlo et al., 2023: fig. 1).

5. Palabras de cierre

El patrimonio cultural sumergido debe ser protegido y estudiado, a través de estrategias y acciones en línea con los principios de la Convención de la UNESCO (2001) y dando preferencia a la preservación *in situ*. Una forma de contribuir con lo anterior, además de las medidas de salvaguarda necesarias, es a través de su diagnóstico y caracterización. La información derivada de la investigación de los restos de pecios y otros sitios arqueológicos que se encuentran en contextos sumergidos ha contribuido no solamente a comprender nuestro pasado y arrojar luz sobre aspectos poco conocidos, además, resulta fundamental para definir y aplicar mecanismos adecuados de puesta en valor dentro de las comunidades. En la actualidad, existen numerosos recursos que permiten potenciar esta línea de trabajo. Dentro del LEC-PH de la UCA, se ha promovido un espacio que nuclea a especialistas de la arqueología y otros campos del conocimiento, en colaboración con centros de gestión e investigación del patrimonio. Allí, con base en una perspectiva interdisciplinar e intersectorial, desde su creación se han desarrollado y aplicado diferentes herramientas para el estudio y protección de diferentes sitios, con énfasis en los metales asociados a restos de naufragios.

Referencias

- ARQUEOMONITOR (2010): Estudio de las condiciones físicas, químicas y biológicas en el deterioro y salvaguarda del patrimonio cultural subacuático, Ministerio de Economía y Competitividad, Proyecto CTM2010-16363.
- Bethencourt, M., Fernández-Montblanc, T., Izquierdo, A., González-Duarte, M.M., Muñoz-Mas, C. (2018): Study of the influence of physical, chemical and biological conditions that influence the deterioration and protection of Underwater Cultural Heritage. *Science of the Total Environment*, 613–614, 98–114. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.007>

- Bethencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M. (2005): Sistema combinado para el registro y la conservación arqueológica subacuática in situ. Patente: 2-221-525, España. Registro: 24/05/2002. Publicada: 08/09/2005.
- Ciarlo, N.C., Martí Solano, J., Bethencourt, M., Fernández Tudela, E., Toboso Suárez, E.J., González Gallero, R. y Zuccolotto Villalobos, A. (2023): New remarks on the mid-17th-century gun founding in Northern Europe: archaeometric analysis of scrap bronze ordnance recovered from a Dutch merchant vessel lost off Cadiz, Spain. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 15, 136. <https://doi.org/10.1007/s12520-023-01835-z>
- Gil, M.L.A., Santos, A., Bethencourt, M., García, T., Fernández-Bastero, S., Velo, A., Gago-Dupor, L. (2003): Use of X-ray and other techniques to analyse the phase transformation induced in archaeological cast iron after its stabilisation by the electrolytic method. *Analytica Chimica Acta*, 494, 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.08.012>
- Gregory, D. (1995): Experiments into the deterioration characteristics of materials on the Duart Point wreck site: an interim report. *Int. J. Naut. Archaeol.* 24 (1), 61–65. <https://doi.org/10.1111/j.1095-9270.1995.tb00712.x>
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization – UNESCO (2001): Convención sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático. París. <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001246/124687s.pdf#page=59>, acceso 20 de septiembre de 2024.
- MacLeod, I.D. (1995): In situ corrosion studies on the Duart Point wreck. *Int. J. Naut. Archaeol.* 24, 53–59. <https://doi.org/10.1111/j.1095-9270.1995.tb00711.x>
- MacLeod, I.D. (2002): In situ corrosion measurements and management of shipwreck sites. In: Ruppé, C.V., Barstad, J.F. (Eds.), *International Handbook of Underwater Archaeology*. Kluwer Academic/Plenum, New York, pp. 697–714. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0535-8_41
- Sánchez Pedreño, I., Salas I., García Amado, J.F., García Trigo, S., Bethencourt, M. (2022): Tratamiento de conservación a gran escala de piezas de artillería pesada de hierro fundido y procedencia subacuática. *Procedimientos metodológicos. Ge-conservación*, 21, 16–28. <https://doi.org/10.37558/gec.v21i1.970>

La termografía de infrarrojos en el estudio del Patrimonio Cultural

Miguel Gómez-Heras (1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

Abstract

This paper analyzes the use of infrared thermography in the study of cultural heritage, particularly in assessing the deterioration of stone and related materials. Infrared thermography is a non-invasive technique that measures the surface temperature of objects through the infrared radiation they emit, allowing the detection of temperature differences that reflect variations in the structure or composition of materials. There are three thermography methods: passive, sequential, and active, each with specific applications. In addition to identifying moisture issues and structural damage in historic buildings, infrared thermography enables detailed studies on deterioration through the analysis of image series.

Key-words: Temperature, decay, building materials, image processing

Resumen

Esta comunicación analiza el uso de la termografía de infrarrojos en el estudio del patrimonio cultural, especialmente en la evaluación del deterioro de materiales pétreos. La termografía infrarroja es una técnica no invasiva que mide la temperatura superficial de los objetos mediante la radiación infrarroja que emiten, permitiendo detectar diferencias de temperatura que reflejan variaciones en la estructura o composición de los materiales. Existen tres métodos de termografía: pasiva, secuencial y activa, cada uno con aplicaciones específicas. Además de para identificar problemas de humedad y daños estructurales en edificios históricos, la termografía de infrarrojos permite realizar estudios detallados sobre el deterioro a partir del análisis de series de imágenes.

Palabras clave: Temperatura, deterioro, materiales de construcción, análisis de imagen

1. El papel de la temperatura en el deterioro de los materiales pétreos

La temperatura es una propiedad fundamental para comprender los procesos de deterioro en los materiales pétreos (roca, ladrillo, mortero, etc.). Sin embargo, los estudios de deterioro se limitan a establecer una temperatura ambiental como condición de contorno en determinada zona o experimento sin tener en cuenta las grandes diferencias que pueden existir entre la temperatura en determinado material y la temperatura ambiente, así como la anisotropía que puede existir en la temperatura de determinado elemento arquitectónico.

Cuando se considera sólo la temperatura ambiente y el calentamiento de los materiales por transporte directo de masa (es decir, por convección) se elimina la influencia de las propiedades físicas relacionadas con la absorción de una radiación electromagnética, como por ejemplo el albedo. El efecto de otras propiedades, como la conductividad térmica y la capacidad calorífica, se atenúa, dando lugar a que se anulen las diferencias entre los materiales y las diferentes zonas de un material calentado por la radiación solar (McGreevy et al, 2000).

Por tanto, la medida de la temperatura superficial de manera simultánea en un área nos permite comprender mejor el “paisaje térmico” de un determinado edificio, en el que se pueden encontrar grandes diferencias de temperatura superficial en un pequeño espacio (Figura 1). La termografía de infrarrojos permite realizar este tipo de medidas y se ha convertido en una herramienta crucial en los estudios de meteorización, del patrimonio proporcionando una manera no invasiva y no destructiva de observar las variaciones de temperatura en las superficies de los materiales. En la actualidad, las cámaras de infrarrojos permiten obtener imágenes térmicas que pueden registrar hasta más de 780 mil puntos de temperatura en una sola imagen.

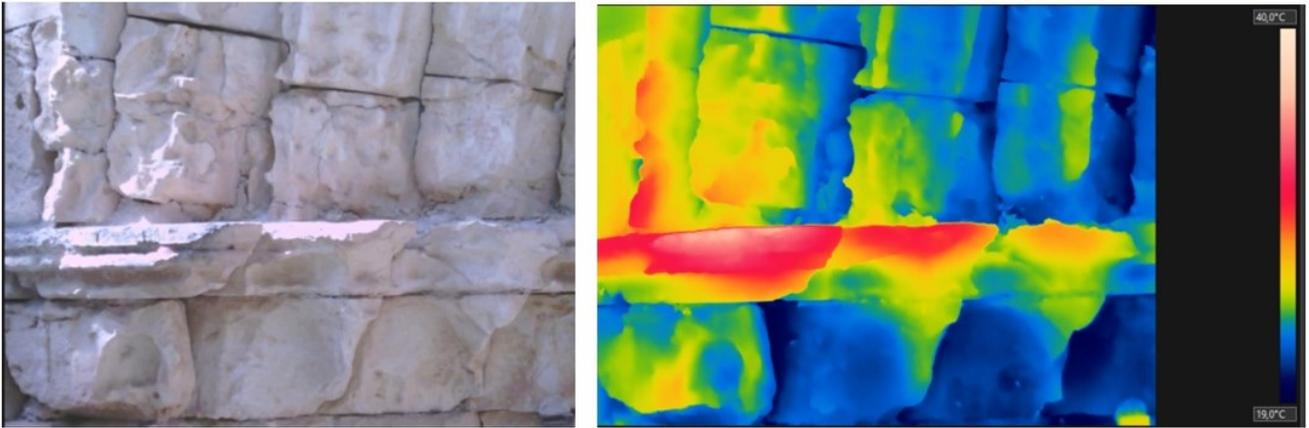


Fig. 1. Par de imágenes, visible y el equivalente en infrarrojo, de capiteles de la portada sur de las ruinas del Monasterio de Santa María de Bonaval (Guadalajara). En la imagen de infrarrojos se observan diferencias de temperatura superficial de hasta 20°C.

2. La termografía de infrarrojos

La termografía infrarroja (IRT) es una técnica no destructiva y no invasiva basada en imágenes que están relacionada con la temperatura superficial de los objetos calculada a partir de la radiación infrarroja que emiten.

Un cámara de infrarrojos recoge la cantidad de radiación infrarroja en un determinado rango dependiendo del tipo de equipo (SWIR: 0.9 – 2.5 mm; MWIR: 2 – 5 mm o LWIR: 8 – 14 mm). Un “cuerpo negro” es un cuerpo ideal que no trasmite ni refleja y que absorbe toda la energía incidente para emitirla con una distribución de longitudes de onda determinada por la ley de Planck.

Los materiales que se inspeccionan con una cámara de infrarrojos van a corresponder con cuerpos negros sino como “cuerpos grises”, cuya distribución espectral es similar en forma a la definida por la ley de Planck, o “cuerpos no grises”, en los que la distribución espectral de la energía emitida tiene picos determinados (Figura 2).

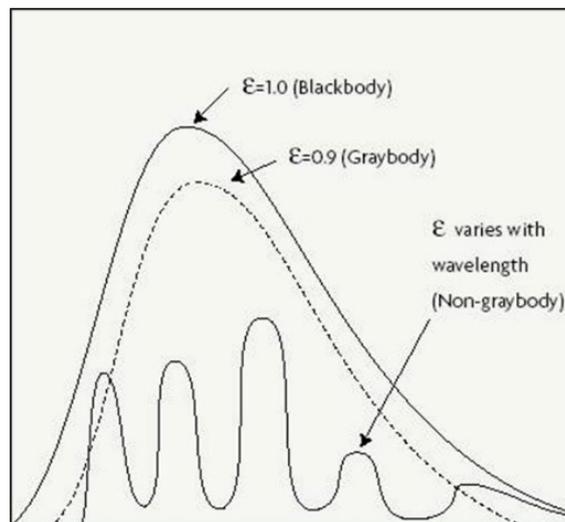


Fig.2. Distribución de energía emitida por un cuerpo negro, gris y no gris. La ratio entre la energía recibida y la energía emitida se llama “emisividad” (ϵ).

Por tanto, hay que tener en cuenta que la imagen resultante de una inspección realizada con una cámara de infrarrojos es una imagen de temperaturas calculadas a partir de la radiación infrarroja recibida suponiendo una distribución espectral de la energía que siguiese la ley de Planck. Así, para realizar determinaciones de temperaturas reales, se deben de aplicar determinadas correcciones para convertir las temperaturas superficiales aparentes en temperaturas reales:

- Emisividad (e): Relación entre la cantidad de radiación recibida y la radiación emitida. En el caso de un cuerpo negro la emisividad es igual a uno. En un cuerpo gris la emisividad es un valor constante a lo largo de todo el espectro y en un cuerpo no gris la emisividad varía con la longitud de onda.
- Temperatura aparente reflejada: Un cuerpo se va a ver afectado por la radiación recibida de las fuentes de calor externas. La temperatura aparente reflejada es la temperatura aparente de objetos cuya energía radiante es reflejada por el material inspeccionado hacia la cámara infrarroja.
- Corrección atmosférica: Dado que el vapor de agua absorbe la radiación infrarroja, se debe de tener en cuenta la temperatura y humedad relativas, así como la distancia a la que se han tomado las imágenes, para calcular el efecto opacador de la humedad ambiental.

3. Métodos de análisis de la termografía de infrarrojos para el diagnóstico del deterioro en el Patrimonio Cultural

Además de para la medición de temperaturas superficiales reales, la termografía de infrarrojos se puede utilizar para el diagnóstico del deterioro a partir de la detección de anomalías en la distribución de temperaturas aparentes superficiales en imágenes individuales o con el análisis de series de imágenes, con ejemplos de diferencias por materiales o daños estructurales.

Para ellos se puede realizar el análisis de la termografía con tres metodologías:

- Termografía pasiva: captura imágenes estáticas de la distribución de temperaturas aparentes superficiales en un momento concreto.
- Termografía secuencial: analiza la variación linear en cada píxel de series de imágenes tomadas a lo largo del tiempo sin que sea necesaria una estimulación térmica inducida.
- Termografía activa: se realiza una estimulación térmica y se toma una serie de imágenes durante el calentamiento y enfriamiento de las zonas de medida. La estimulación térmica exagera las diferencias de respuesta térmica.

En la inspección de edificios se utiliza normalmente la termografía pasiva como una técnica para un análisis cualitativo de zonas con un comportamiento irregular en relación con un patrón “normal” (Avdelidis y Moropoulou, 2003). Esta técnica es particularmente útil para la detección de humedad y la localización de daños estructurales. Los materiales húmedos se observan con una anomalía negativa (una temperatura aparente superficial más baja) que los materiales secos (Figura 3a y b). Las zonas de un material que no presentan continuidad térmica con las adyacentes (como el caso de los desplazados en granito en la Figura 3c y d), presentan menor inercia térmica y, por tanto, una anomalía positiva si el material está siendo calentado por la radiación solar.

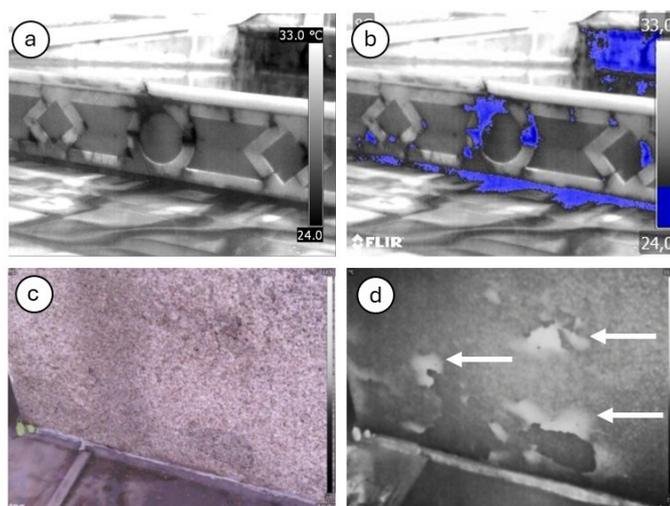


Fig.3. Las zonas húmedas de uno de los frontales de la Fuente de la Cascada del Real Sitio de la Granja de San Ildefonso aparecen con una temperatura aparente superficial más baja en la figura 3a (más oscuras, según la paleta de colores aplicada de escala de grises). En la figura 3b se ha coloreado de azul las zonas por debajo de la isoterma de 26°C para mostrarlo con mayor claridad. La figura 3c y d son un par de imágenes, visible (c) y el equivalente en infrarrojo (d) en los que se observa las zonas con desplazados en un sillar de granito en la Puerta de Alcalá de Madrid. Las zonas desplazadas, marcadas por flechas, se detectan por la mayor temperatura aparente superficial (colores más claros, según la paleta de colores aplicada de escala de grises)

Con las imágenes obtenidas mediante termografía secuencial o termografía activa, es posible realizar análisis multi-imagen para evaluar la evolución de distintas zonas de un objeto durante la adquisición de las imágenes. Estas técnicas de análisis de imagen incluyen la operación simple con imágenes (como la sustracción de imágenes mostrada en la Figura 4) o el filtrado mediante transformada de Fourier y el análisis de Componentes Principales en Termografía (PCT). Las técnicas de termografía activa se han desarrollado principalmente en campos muy distintos al estudio del patrimonio cultural y, generalmente, se necesita adaptar sus metodologías para su aplicación en este campo.

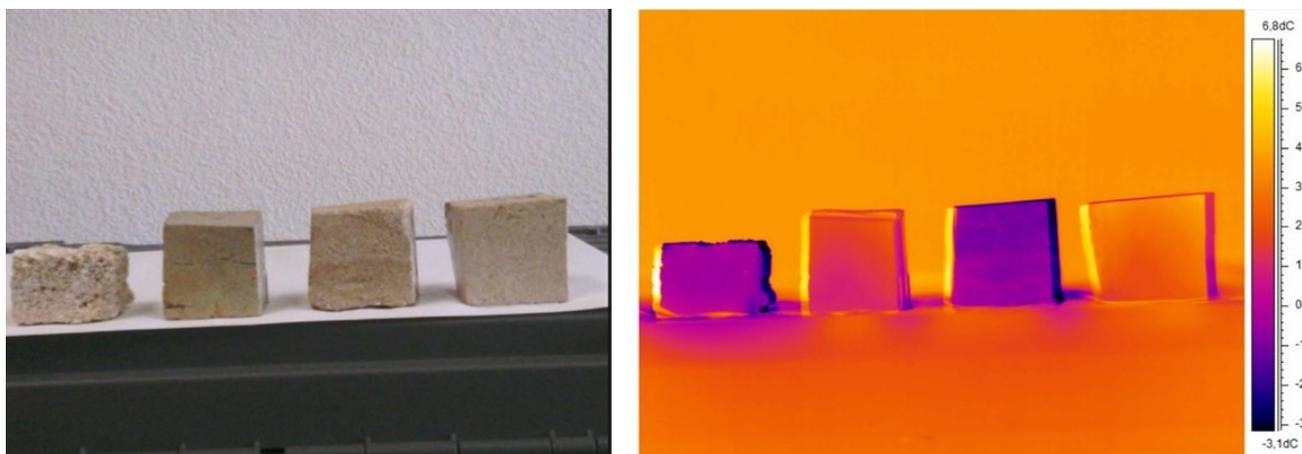


Fig.4. Imagen obtenida por sustracción de dos imágenes tomadas antes y después del secado no forzado de cubos de 4 litotipos diferentes de calizas porosas tunecinas saturados en agua. La escala muestra la diferencia de temperatura entre una imagen tomada 8 horas después del comienzo del secado y el momento inicial. Las dos litologías más porosas muestran una mayor diferencia negativa de temperatura como consecuencia de una tasa de evaporación más rápida.

Las técnicas de tratamiento de series de imágenes termográficas (especialmente el análisis de Componentes Principales) se han utilizado para detectar problemas de humedad en edificios históricos. (p.ej. Lerma et al., 2011) y para ver la contribución de diferentes factores en la dinámica de evaporación de muestras en laboratorio (p.ej. Gómez-Heras et al., 2014).

El análisis de componentes principales de imágenes de infrarrojos (PCT) nos sirve para reducir la dimensionalidad de una serie de imágenes de infrarrojos mediante algebra lineal. Cada componente principal es una imagen que corresponde a un porcentaje de la variación total del proceso que representa esa componente. Esto permite categorizar diferentes procesos según la contribución a la variación total de cada componente (Figura 5).

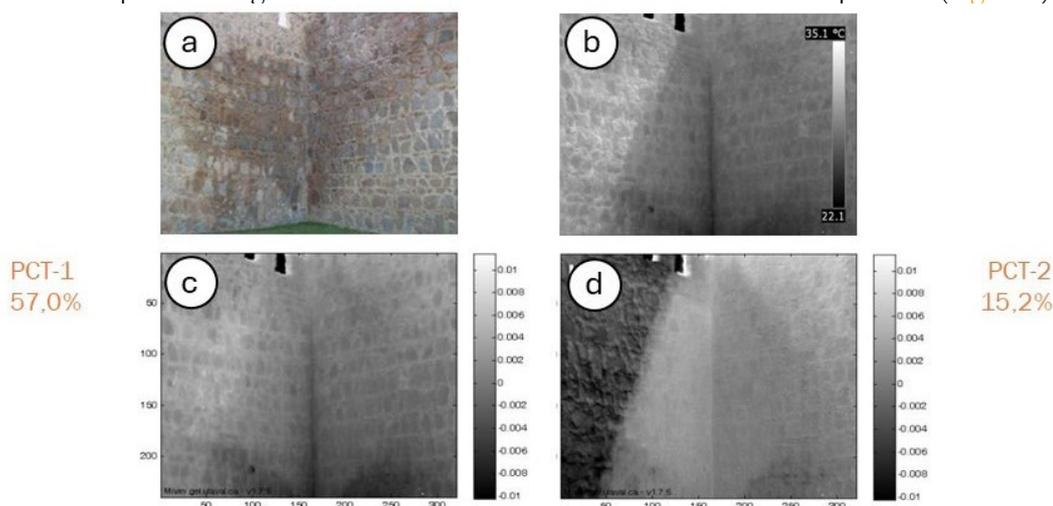


Fig.5. La figura 5 a y b corresponden a un par de imágenes, visible (a) y una de las imágenes en infrarrojo (b) de una serie tomadas a lo largo del tiempo a intervalos iguales en una sección del lienzo oeste de las murallas de Ávila. El análisis de componentes principales de termografía de la serie de imágenes permite obtener las imágenes c y d que son los dos componentes principales con más peso en la variación de la serie de imágenes. Este análisis permite aislar la anomalía negativa generada en la parte baja del muro debida a la humedad y el mayor peso del componente PCT-1 nos indica que es cualitativamente más importante que la variación de temperatura generada por la diferencia de calentamiento entre la zona de sol y de sombra.

4. Conclusión

Se debe de entender que una imagen de infrarrojos no es una necesariamente una medida cuantitativa de la temperatura superficial de los objetos fotografiados. La interpretación de las imágenes obtenidas mediante termografía requiere de la aplicación de unas correcciones que no son necesariamente las mismas en toda la imagen. Las imágenes de infrarrojos, una vez procesadas, son una herramienta muy útil para la localización y la evaluación de la incidencia de diferentes procesos de deterioro. El análisis de series de imágenes permite mejorar la evaluación de estos procesos.

Referencias

- Avdelidis, N.P., Moropoulou, A. (2003) Emissivity considerations in building thermography. *Energy and Buildings*, 35, 663–667.
- Gómez Heras, M., McAllister, D., Gomez Flechoso, M.D., Fort González, R., García Morales, S. (2014) Ejemplos de análisis cuantitativo de imágenes de infrarrojos obtenidas por termografía activa para la detección de patologías de humedades. In: REHABEND 2014, Universidad de Cantabria, Santander, España, 461–468.
- Lerma, J.L., Cabrelles, M., Portalés, C. (2011) Multitemporal thermal analysis to detect moisture on a building façade. *Construction and Building Materials*, 25, 2190–2197.
- McGreevy, J.P., Warke, P.A., Smith, B.J. (2000). Controls on stone temperatures and the benefits of interdisciplinary exchange. *Journal of the American Institute for Conservation*, 39(2), 259-274.

Instrumental techniques applied to the study of 16th century majolica tiles with examples from Spain and Portugal

Técnicas instrumentales aplicadas al estudio de azulejos del siglo XVI. Ejemplos en España y Portugal

João Manuel Mimoso (jmimoso@lnec.pt)

Department of Materials, LNEC, Av. Brasil 101, Lisbon, Portugal.

Abstract

The production of majolica tiles (azulejos) in Portugal is well documented from the second quarter of the 17th century through a succession of types of clearly local design and manufacture. However, the same cannot be said of the relatively few 16th century panels and patterned tiles that were attributed to the workshops of Lisbon, whose provenance and chronology were often doubtful. This situation was the starting point of an ongoing research project aiming to shed light on the origin of majolica azulejo production in Lisbon and to identify local productions, separating them from imports from abroad. The research team includes art historians, geologists, chemists and engineers and the method calls for the support of instrumental analyses of glazes and biscuits using, mainly, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

The presentation will exemplify the results obtained with the instrumental techniques bearing on 16th century majolica tiles from the workshops of Talavera, Seville and Lisbon and the interlacing of the scientific campaign with the input of art historians which was the key for success.

Key-words: *azulejos; renaissance majolica tiles; Flemish potters in Iberia; glaze analyses; SEM-EDX*

Resumen

La producción de azulejos de mayólica en Portugal está bien documentada desde el segundo cuarto del siglo XVII a través de una sucesión de tipologías con origen claramente portuguesa. Sin embargo, no puede decirse lo mismo de los relativamente escasos paneles narrativos y azulejos de patrón del siglo XVI atribuidos a los talleres de Lisboa, cuya procedencia y cronología son a menudo dudosas. Esta situación fue el punto de partida de un proyecto de investigación en curso cuyo objetivo es aclarar el origen de la producción de azulejos de mayólica en Lisboa e identificar las producciones locales, separándolas de las importaciones. El equipo de investigación incluye historiadores del arte, geólogos, químicos e ingenieros y el método requiere el apoyo de análisis instrumentales de vidriados y bizcochos utilizando, principalmente, la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía de rayos X dispersiva de energía.

La presentación ejemplificará los resultados obtenidos con las técnicas instrumentales sobre azulejos de mayólica del siglo XVI de los talleres de Talavera, Sevilla y Lisboa y el entrelazamiento de la campaña científica con la aportación de los historiadores del arte, que fue la clave del éxito.

Palabras clave: *azulejos; mayólica renacentista; alfareros flamencos en Iberia; análisis de vidriados; SEM-EDX*

Foreword: The text is a short introduction to the methodology developed in Portugal by a team of researchers to study the production of majolica tiles in 16th century Lisbon. The oral presentation (in Spanish) will dwell mostly, not on the methodology itself, but rather on its results.

Prólogo: El texto es una breve introducción a la metodología desarrollada en Portugal por un equipo de investigadores para estudiar la producción de azulejos de mayólica en la Lisboa del siglo XVI. La ponencia (en español) se detendrá, sobre todo, no en la metodología en sí sino en sus resultados.

1. Introduction

Research on Portuguese azulejos in the field of Art History has, for the better part of a century, relied on documental sources, when available, and subjective appraisals based on stylistical considerations and personal experience. Those approaches allowed great steps into the establishment of the chronological succession of styles and authorships which Reynaldo dos Santos synthesized in his book of 1957 (Santos, R. 1957) There is, however, a period before the Portuguese productions became stylistically unique in the early 17th century, that presents specific difficulties to the researcher. Renaissance figurative panels and pattern tiles followed widespread models that do not allow a clear separation of Portuguese-made azulejos from Spanish and even, in some cases, Flemish productions. Amidst the well-known panels and pattern linings of the Bacalhôa Palace and Gardens near Lisbon (Pleguezuelo, A. et al., 2021) can be found striking examples of the situation.

Decisions on provenance were classically made from a subjective assessment, but let us consider the example of **Figure 1**, an interesting azulejo fragment found in an archaeological excavation at Terraços do Carmo in Lisbon. The study of 16th century ornamental designs is a domain of research in itself and this pattern, very similar to contemporary Flemish designs (Caignie, F. et al., 2012; Archer, M. and Wilson, T., 2010) may be of importance as one of the earliest manufactured in Portugal... if it is indeed of local manufacture. Was it made in Portugal, or imported? If so, from where? Antwerp, Talavera? And when? Can the reader try and reply to those questions? Are the replies subjective guesses, or is there some objectivity in the assessment? What objective proof may be offered?



Fig. 1. *A fragment found during an excavation at Terraços do Carmo in Lisbon (source of all images, unless otherwise indicated: LNEC)*

In this field opinions are traditionally based on what is seen and we only see what our eyes are able to see. Considering the electromagnetic spectrum (**Figure 2**) the range perceived by the human eye is small indeed when compared to the full electromagnetic range. 16th century tiles made in Lisbon are not distinguishable with any degree of assurance from most tiles of the period made elsewhere, when perceived with our eyes... but what if we could see in other ranges of the spectrum? Would they then be different? Modern instruments can enhance and expand perception by detecting and filtering radiation in many ranges that are not attainable by human vision, and then transform that detection into information that we can understand and allow us to perceive much beyond the range of our limited vision.

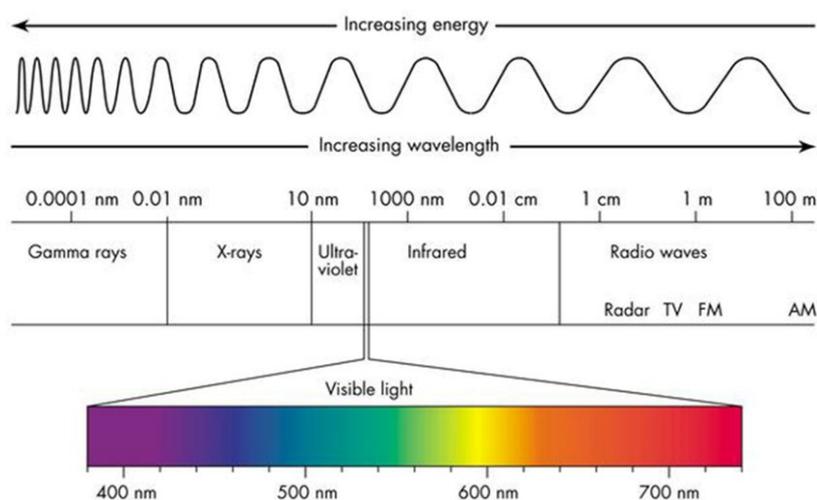


Fig. 2. The electromagnetic spectrum- visible light corresponds to the very narrow domain between infrared and ultraviolet radiation. (Source: Wikimedia Commons, Ziortza Agirrezabala - Own work, CC BY-SA 4.0)

2. The Scanning Electron Microscope (SEM)

The most readily available, flexible and all-round useful instrument in the study of azulejos is the Scanning Electron Microscope (SEM- [Figure 3](#)). Using it is like Alice going through the mirror: you enter a new world where things may still be recognizable but certainly look different. And one immediately gets two powers from the images: perception is increased to the tune of a 20,000 magnification or more; and, if the user is knowledgeable on the materials with which he is dealing, he will be able to have a notion of the elemental chemical composition of the samples being observed.



Fig. 3. A scanning-electron microscope manufactured by Tescan in the Czech Republic, similar to the unit used at LNEC (source: Tescan)

I do not want to go into atomic physics, and so I shall only say that an electron beam, as thin as 1.3 nm across, scans the object pixel by pixel and line by line and then composes an electronic image of what it “sees”. [Figure 4](#) compares sectional images of a glaze seen in a plain microscope with that of an electron microscope, representing both sides of the mirror through which we go when we turn the beam on. This image is made of electrons that go into the object and return without losing any energy- they are called back-scattered (BS) electrons. Few electrons are backscattered by light atoms, while heavier atoms backscatter more electrons according to their atomic weight. If you imagine that to each electron will correspond a quantum of white light against a black background, when the electronic beam “finds” light atoms such as aluminium, silicon or calcium, only a few electrons will be backscattered; when the beam “finds” a concentration of large and heavy atoms, such as lead, many will be backscattered, forming an image with an intensity in the white-black range proportional in terms of white intensity to the atomic weight of the atoms they encountered on that particular pixel. In the image of [Figure 5](#), the difference in terms of intensity in the white/black range between the glaze and the biscuit is evident and stems from the fact that all faience glazes up

to the 20th century are tin-opacified lead glasses. Their main elemental components introduced by the recipe are sodium (Na), silicon (Si), potassium (K), tin (Sn) and lead (Pb) while the presence of elements such as magnesium (Mg) or aluminium (Al) derive from associated impurities. Of the recipe elements, lead (a strong fusing agent to lower the fusing point of silica) and tin are elements of high atomic weight and the higher the content in lead, the lighter the colour of the SEM-BS image. Tin crystallizes as the glaze cools down and can often be seen as small white specks spread through the section.

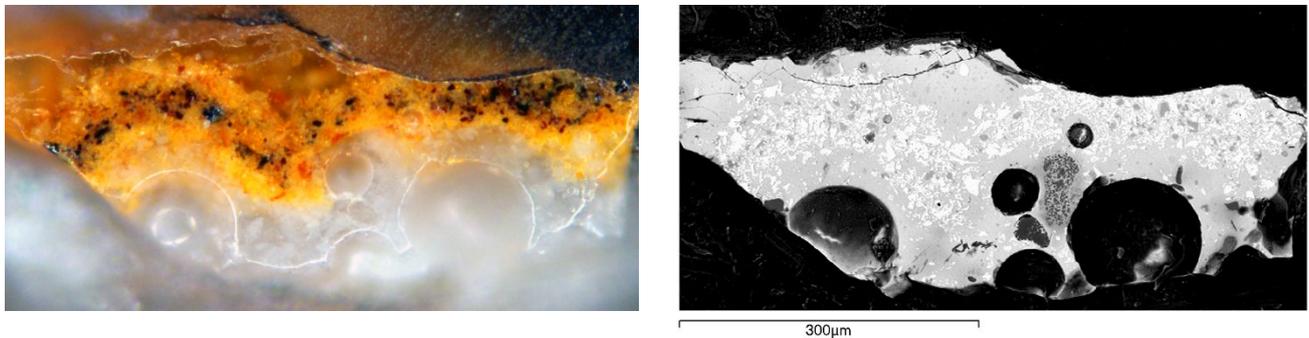


Fig. 4. A small scale about 0.6mm long sampled from a 16th century Flemish tile. The sample was stabilized in epoxy resin, lapped and polished to obtain a flat cross-section. Left side: image taken through an optical microscope; Right side: SEM-BS image

Figure 5 identifies common inclusions and other features in the glaze that are often unclear or even invisible under a plain optical microscope.

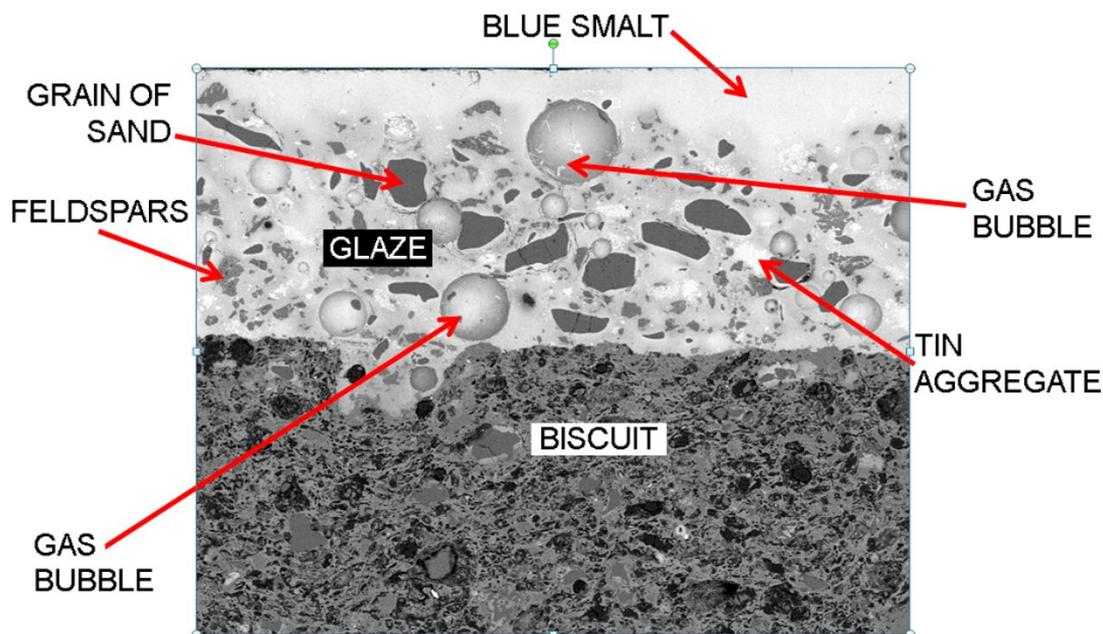


Fig. 5. Section of a 17th century Portuguese azulejo seen under the SEM at backscattered electrons mode

Practically all SEMs have an energy–dispersive spectrometer (EDX) coupled to them. Electrons from the SEM beam often collide with electrons of the atoms of elements in the sample, causing transitions from high-energy to lower-energy levels and an emission of photons. The EDX is able to detect those photons whose wavelengths are within a region of the X-rays range, measure the energy associated to them and count the detections per each class of energy. This is an extension of our vision into the X-ray range and it is all-important because the atoms of different elements emit photons with specific energies and the contents of the sample in those elements may therefore be quantified with an acceptable accuracy by the number of characteristic photons that are detected. Figure 6 depicts artificially colorized elemental mappings of an area of an azulejo glaze: elements are identified from the energies of the characteristic photons emitted and a counting of those photons is related with the content of the element in any pixel of the image. Figure 7 combines the four images in Figure 6, allowing a visualization of the nature of the glaze inclusions through their elemental composition.

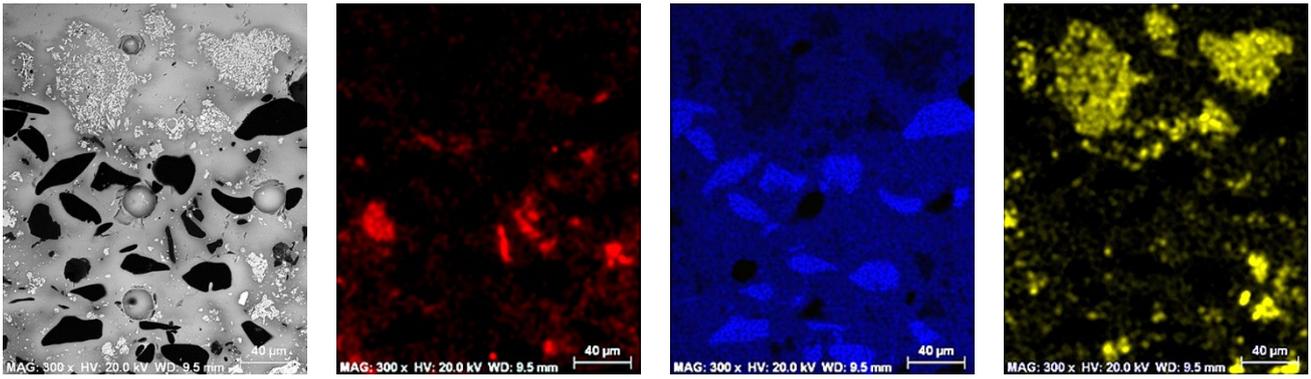


Fig. 6. Sectional area ca 0.3 mm across in a glaze. Left to right: SEM-BS image; red map of the contents in aluminium (pin-pointing feldspars); blue map of the contents in silicon (pin-pointing grains of sand); yellow map of the contents in tin (pin-pointing aggregations of crystals of the opacifier tin oxide)

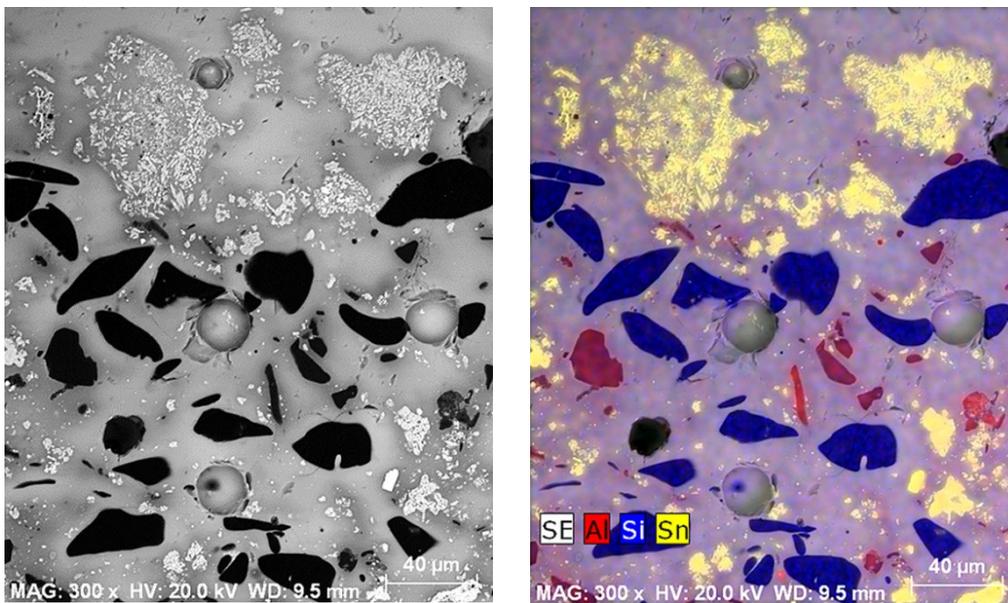


Fig. 7. Superposition of the coloured maps in Figure 6 to form a partial analytical map of the sample

The ability to measure the energy associated to photons and through it identify the elements whose atoms emitted them and count the number of such emissions, allows also a semi-quantitative analysis. **Figure 8** shows an area in a glaze section and the spectrum resulting from the analysis. The spectrum is a sort of fingerprint of the composition and its peaks above a background of noise can be related to elements that emit photons with that energy. The spectrum is raw information, but from the areas of relevant peaks the equipment can offer a best-estimate of the composition. The selection of elements is not fully automatic: the operator must have an accurate idea of what elements are present and the equipment offers a quantification of only those elements selected which shows that human interaction is necessary and knowledge both of the instrumental process and of the material being analysed are essential. There are several possible sources of error in the numerical process of quantification, stemming from the operator and from the software that interprets the spectrum. However, the spectrum itself is free of such errors and may be used for comparisons, much as pictures of fingerprints or facial features may be compared to identify a person.

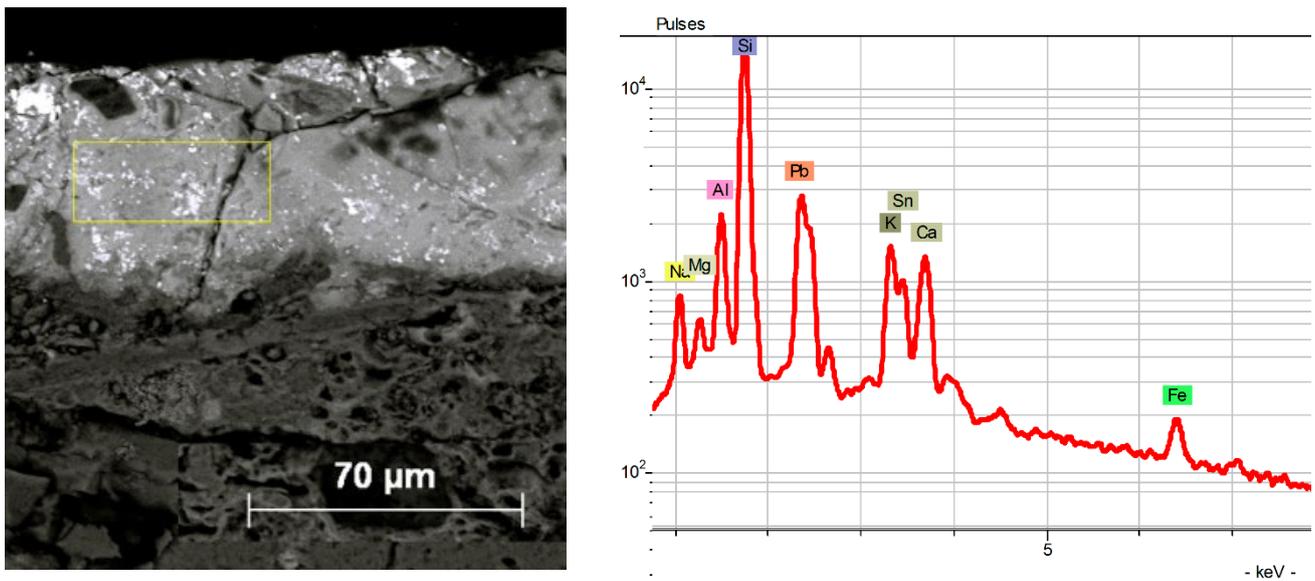


Fig. 8. Selected area of the glaze of a 17th century Portuguese tile (left side) and part of the analytical spectrum. The area of each peak is related with the contents in the element indicated. The peaks in this spectrum are, from left to right: sodium (Na), magnesium (Mg), aluminium (Al), silicon (Si), lead (Pb), potassium (K), tin (Sn), calcium (Ca) and iron (Fe)

3. Comparing two different productions with SEM

Figure 9 depicts images of part of a Portuguese panel (called *de Nossa Senhora da Vida*) from the collections of *Museu Nacional do Azulejo* (MNAz) in Lisbon, dated from the 1570s or early 1580s, attributed, from the signature, to the Lisbon workshop of João de Góis (Pais, A. et al., 2019) and on the right side four tiles also from the collection of MNAz, of a pattern used at *Convento Santa Clara* in Seville, dated ca. 1575 (Sancho, A. 1948).

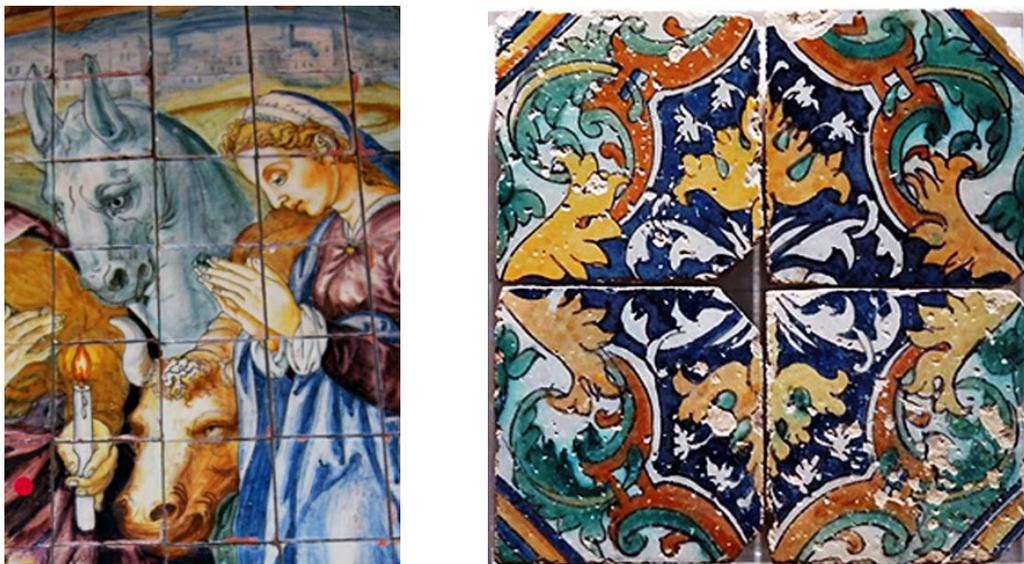


Fig. 9. Azulejos to be compared. Left side: Lisbon, Portugal late 1570s-early 1580s; Right side: Seville, Spain ca. 1575 (source: MNAz, Lisbon)

Figure 10 compares images at the same scale of the glazes, while Figure 11 compares the relevant parts of both spectra representing the composition of the glazes. The interfaces in the lower row of Figure 10 and the spectra depict substantial differences.

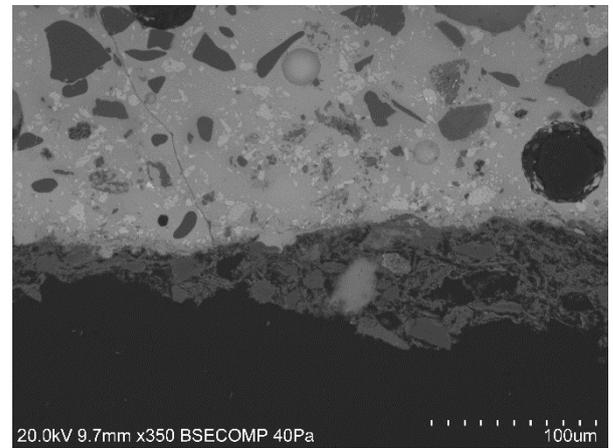
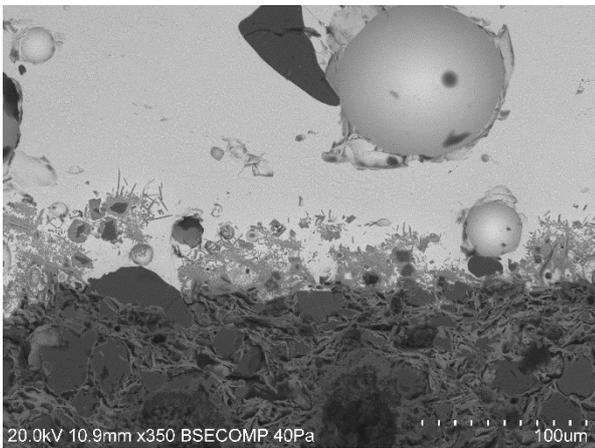
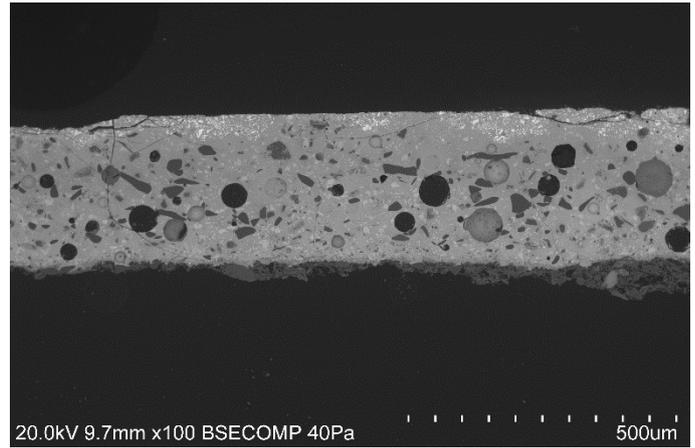
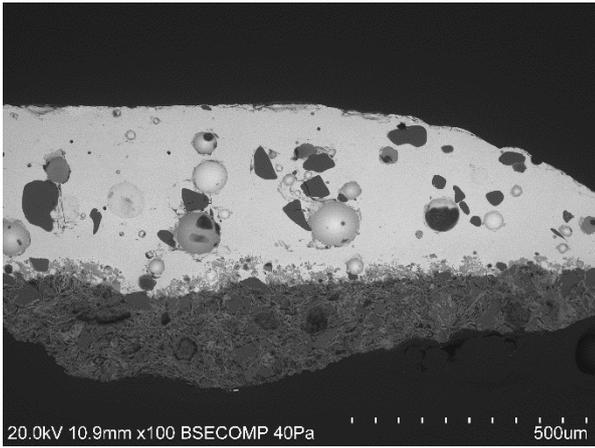


Fig. 10. Comparison of the glazes of the azulejo panels in Figure 9. Left side: Lisbon, Portugal late 1570s-early 1580s; Right side: Seville, Spain ca. 1575. The top images depict the glazes at a magnification of 100x; the lower images depict the glaze-biscuit interfaces at 350x. There are differences in the morphology of the glaze inclusions (top two images) but they are not sufficient to assert a distinction; however, the differences in the interfaces (lower images) are related with both the composition of the glazes and the firing cycle, pointing to a definite distinction between the two panels

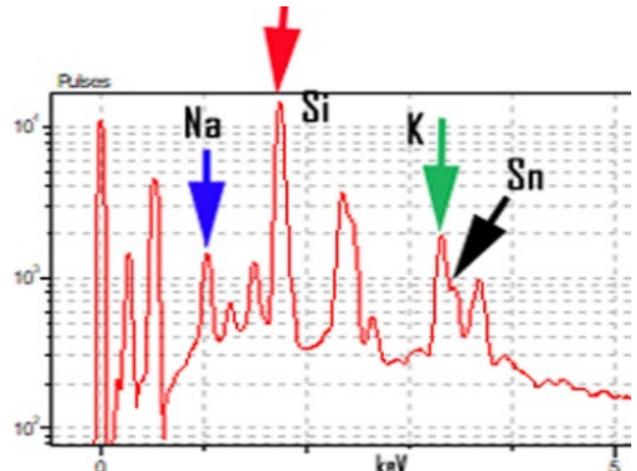
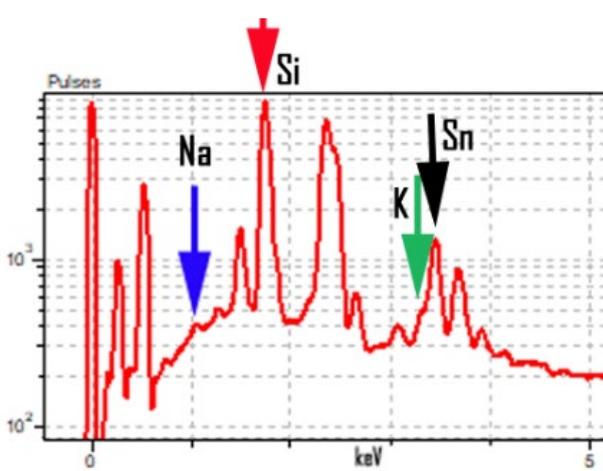


Fig. 11. Comparison of the analytical spectra of the glazes of the azulejo panels in Figure 9. Left side: Lisbon, Portugal late 1570s-early 1580s; Right side: Seville, Spain ca. 1575. The arrows mark the most substantial differences: blue arrows- contents in sodium; red arrows: lead; green arrows: potassium; black arrows: tin

4. Assessing the provenance of a tile fragment

Let us now return to the quiz about the fragment in Figure 1. Figures 12 and 13 compare images of the glaze sections and spectra of the fragment with the panel *Nossa Senhora da Vida*, showing that, both the morphology, and the composition suggest a similar provenance: if the panel is from the workshop of João de Góis and datable to the late 1570s, then the fragment may well have the same provenance - either the workshop of João de Góis, or another of the same technological circle. In that case its chronology should also be from the period when that technology was used in Lisbon, seemingly from the mid-1560s to the mid-1580s.

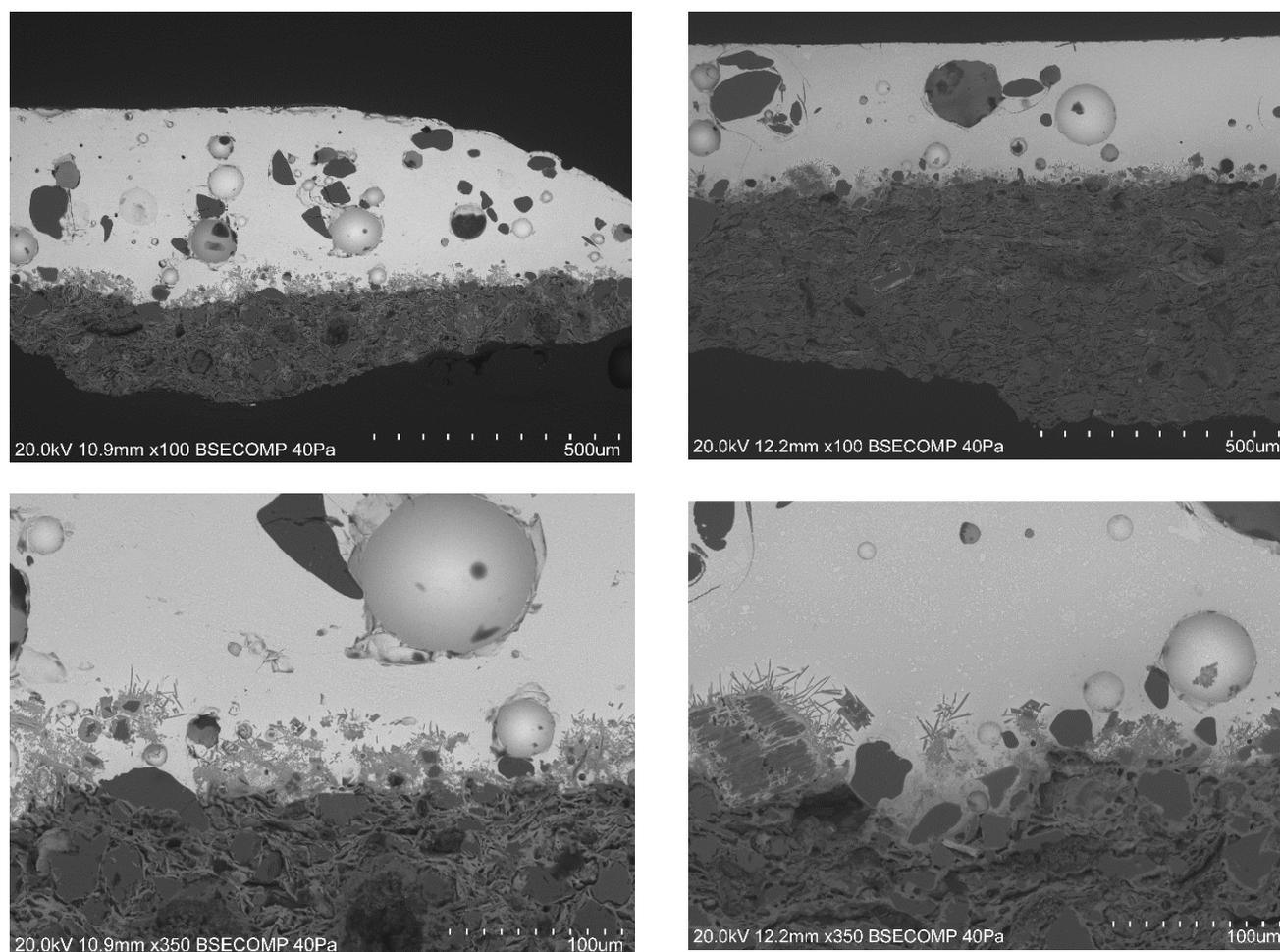


Fig. 12. Comparison of the glazes of the *Nossa Senhora da Vida* panel in Figure 9 (left side) with the unknown fragment of Figure 1 (right side). The top images depict the glazes at a magnification of 100x; the lower images depict the glaze-biscuit interfaces at 350x. The morphologies of the glazes are similar and the crystallizations in the interfaces are equally well-developed

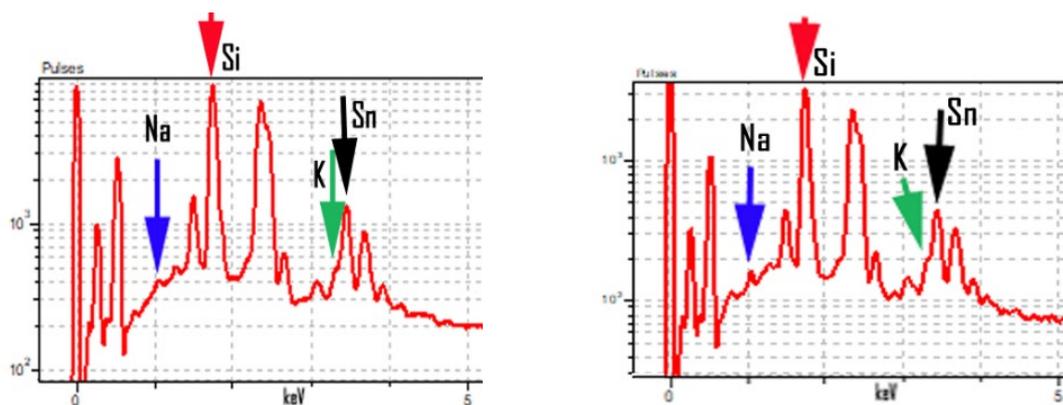


Fig. 13. Comparison of the analytical spectra of the glazes of the Nossa Senhora da Vida azulejo panel (left side) with the fragment in Figure 1 (right side). Comparison with Figure 11 shows that those contents that were discordant are now very similar: blue arrows- sodium; red arrows: lead; green arrows: potassium; black arrows: tin

Obviously, analytical results obtained from tiles of two different panels are never exactly the same and the relevance of the differences has to be assessed to sustain a decision. Very often the process leading to a conclusion on provenance is more elaborated than suggested above, involving the separate application to glazes and biscuits of a mathematical tool called *Principal Component Analysis* (PCA) whose explanation is beyond the aims of this text, but in all cases, it may well be asked: “How sure are you of a conclusion on provenance?”. Notwithstanding the apparent objectivity of results, all scientific work has a degree of uncertainty associated, which should always be unequivocally conveyed - that is the reason why we say that our approach “suggests a similar provenance” but can never assure that the provenance is actually the same, even after exhaustive research. Those interested in the application of the full methodology to the fragment in Figure 1 may read the 15-page results and conclusions of the multidisciplinary study in a paper (Mimoso, J.M. et al., 2019) available on the internet.

5. The role of the art historian

I explained our method in broad lines and the roles of the scientists involved in the studies derive from the needs to determine the analytical requirements, select the technologies to be used, obtain data and interpret the results. Because the biscuits are made of clay, the role of the geologists is obvious; so is the role of the materials engineers in dealing with the characteristics of glazes, the role of the chemists in dealing e.g. with the interactions between the glazes and the biscuits and the role of the instrumentalists in determining the best analytical technologies for each purpose, making sure that they are properly applied. I also implied the role of archaeologists by depicting in Figure 1 a shard dug in Lisbon and exemplifying some of the information that may be extracted from it (see also Mimoso, J.M. et al., 2019). But the art historians were never mentioned... Yet, they are a *sine qua non* part of the research team, capital at the beginning of a project because it falls to them to select the tiles and panels whose provenance and chronology can be ascertained beyond a reasonable doubt. Samples from those tiles are used to build up a database of “anchors” against which samples of the tiles to be studied will later be compared. Art historians are the source of questions based on which the team produces hypotheses which the instrumental research must verify or reject. Finally, art historians are those who give meaning to results because, once these are available, they will interpret them to integrate with what is already known in a coherent and logical construction.

Nothing in our method is new in the sense that it has never been done before. The innovation lies in the fruitful cooperation of so many fields and, capital among them, art history imbricated with scientific domains through which we achieved results that are finally offering a clear vision of the early production of majolica tiles in Portugal, determining what was made in the country (and, often, when it was made) and what was imported (and from where). And in this respect, it is important to note that we worked with two distinguished art historians: Dr Alexandre Pais, until recently Director of MNAz, with whom we developed the method and achieved the first successes, and Prof. Alfonso Pleguezuelo of the University of Seville, with whom we are disentangling the previously inextricable linings of *Palácio e Quinta da Bacalhôa* (Pleguezuelo, A. et al., 2021) a study calling for knowledge on the productions of Antwerp, Talavera, Seville and Lisbon.

This paper pertains to the 16th century, when productions from several countries including Portugal were stylistically similar and therefore difficult to separate resourcing only to the tools of an art historian. Still, it heralds a time when cooperation between art historians and scientists in the fields of analytical chemistry, geology and materials engineering may potentially reply or help in the replying to questions that could only until now be approached through subjective argumentation. And the potential of this and other more sophisticated instrumental methodologies is not exhausted in the renaissance productions. On dealing with azulejos from the 17th, 18th and 19th centuries, it may help to group panels according to their workshop provenance, it may help resolve doubts pertaining to dispersed tiles or panels that may, or may not, have once been part of the same lining, and it may indicate e.g. which 19th century façade tiles were manufactured by what factory, which is a relevant subject in the Portuguese context given the number of 19th century edifications with tiled façades throughout the country.

Acknowledgements

The fragment illustrated in [Figure 1](#) was exhumed from the grounds of the ancient *Convento do Carmo* in Lisbon during campaigns in 2013-15 led by António Marques of the *Centro de Arqueologia de Lisboa*.

The author thanks *Museu Nacional do Azulejo* in Lisbon for authorization to use images and instrumental results of azulejos in its collections.

Paper written at *Laboratório Nacional de Engenharia Civil* in under LNEC Research Project 0202/1101/19014.

References

- Archer, M., Wilson, T. (2010) *Antwerp majolica tiles at Firlie Place* in *Keramos*, Vol. 210, fig. 17.
- Caignie, F., Dumortier, C., Paulke, M. (2012) Carreaux en majolique anversoise dans le château de Pierre-Ernest de Mansfeld à Luxembourg in *Archaeologia Mosellana* nr. 8, p. 253, fig.15a.
- Mimoso, J.M., Pais, A., Marques, A., Esteves, M.L., Pereira, S.R.M., Antunes, M.A., Cardoso, A.M., Candeias, A. (2019) 16th century azulejos excavated in Lisbon: a tile with arabesque designs found at Terraços do Carmo in *Studies in Heritage Glazed Ceramics*, No. 2, LNEC, Lisbon, Portugal, pp. 35-49.
- Pleguezuelo, A., Mimoso, J.M., Silva, A. Sousa, A.C. (2021) The Palácio e Quinta da Bacalhôa and its majolica tiles in *Studies in Heritage Glazed Ceramics*, No. 3, LNEC, Lisbon, Portugal, pp. 1-74.
- Pais, A., Mimoso, J.M., Filipe, V., Esteves, M.L., Pinto de Matos, M.A. (2019) The 16th century Nativity azulejo panel called “de Nossa Senhora da Vida” in *Studies in Heritage Glazed Ceramics*, No. 1, LNEC, Lisbon, Portugal, pp. 67-76.
- Sancho, A. (1948) *La Ceramica Andaluza- Azulejos Sevillanos del Siglo XVI*, Laboratório Arte, Universidad de Sevilla, Spain, Plates 18-19.
- Santos, R. (1957) *O Azulejo em Portugal*, Editorial Sul, Lisbon, Portugal. 170-II pp.

Los pigmentos en la Historia: de la vida cotidiana a los grandes maestros

Josefina Pérez Arantegui

Instituto Universitario de investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA), Universidad de Zaragoza. 50009, Zaragoza (España)

Abstract

Pigments, many of them of natural origin, have been present throughout the history of humanity, playing an important role in the society expressions. From prehistoric times, through the classical world and later periods and from one side of the world to the other, carbonates, silicates, oxides or sulphides of different elements are, among others, compounds that, due to their colour and properties, have been used as pigments both in paintings and for funerary, cosmetic or therapeutic uses. Among these materials, some such as ochres, carbonates and sulphides of lead and cinnabar, due to their frequency of use, and others such as Egyptian blue and aerinite, precisely because of their specificities, can be highlighted.

Key-words: pigment, archaeology, painting, ochre, lead.

Resumen

Los pigmentos, muchos ellos de origen natural, han estado presentes a lo largo de la historia de la humanidad, jugando un papel importante en la expresión de las sociedades. Desde la prehistoria, pasando por el mundo clásico y periodos posteriores y de un lado a otro del mundo, carbonatos, silicatos, óxidos o sulfuros de distintos elementos son, entre otros, compuestos que por su color y sus propiedades se han empleado como pigmentos tanto en obras pictóricas como para usos funerarios, cosméticos o terapéuticos. Entre estos materiales, se pueden destacar algunos como ocre, carbonatos y sulfuros de plomo y cinabrio, por su frecuencia de uso, y otros como el azul egipcio y la aerinita, precisamente por sus especificidades.

Palabras clave: pigmento, arqueología, pintura, ocre, plomo.

1. Expresando a través del color: los pigmentos

Desde el comienzo de la humanidad, la expresión de diferentes conceptos (estéticos, religiosos, funcionales, ...) a través del color ha estado presente en el desarrollo de todas las sociedades. Estas representaciones fueron posibles gracias al descubrimiento y al uso de numerosos pigmentos, ya fueran naturales (minerales y tierras) o preparados mediante procesos químicos (Figura 1). Las evidencias arqueológicas retrotraen a miles de años para mostrar el uso de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, incluidos hematites, goethita, maghemita o siderita, y otros minerales como caolinita, huntita, creta blanca y otros, incluso antes de la aparición del arte rupestre (Wolf et al., 2018). Además, está demostrado que estos materiales no se utilizaron solo con fines artísticos, ya que muchos de ellos tienen también otras propiedades conservantes, antisépticas, abrasivas, repelentes, protectoras o incluso medicinales. Incluso, en la actualidad, las investigaciones que relacionan la capacidad para producir distintos tipos de artes visuales con el uso de pigmentos están provocando un debate sobre si esta habilidad es exclusiva de la humanidad moderna o existen precedentes en la evolución humana (Zilhão et al., 2010).

La paleta de la prehistoria está compuesta principalmente por pigmentos inorgánicos y, por tanto, de carácter mineral, sobre todo rojos y negros y, en menor medida, amarillos y blancos (Domingo Sanz y Chieli, 2021). Entre los materiales de color rojo destacan los óxidos e hidróxidos de hierro, de ellos la hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es el más frecuente en el arte rupestre paleolítico y postpaleolítico en todo el mundo y es el responsable del color de los ocre rojos. Por ser depósitos naturales, los ocre contienen minerales e impurezas que modifican su color, pudiendo variar desde el marrón al rojo, pasando por amarillo y violeta. De hecho, la diferencia entre los ocre rojos y los amarillos está en la

proporción que presentan la cantidad de hematitas y de goethita (α -FeOOH). Por otro lado, los pigmentos negros inorgánicos se basan en óxidos e hidróxidos de manganeso que, según su composición química, la valencia del manganeso y su estructura cristalina, pueden encontrarse en forma de más de veinte variedades mineralógicas diferentes. Como pigmentos amarillos, además de los ocre ya citados, esporádicamente se encuentra otro mineral, la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Entre los blancos, se pueden descubrir minerales de naturaleza muy distinta, como yeso, calcita, huntita, talco, caolinita, illita o apatito, entre otros.



Fig.1. Bisonte de la Cueva de Altamira (Cantabria), datado en el Paleolítico superior (Museo de Altamira)

Estos pigmentos, ya fuese en su forma original o modificados, se han mantenido en la producción de obras de arte a lo largo de la historia (VV. AA., 1986-2007). Además de decorar también cerámicas o terracotas, pasaron de colorear las grutas naturales a las paredes de templos o viviendas, adornándolas con hermosas pinturas murales (Bianchin et al., 2007; Scott, 2016; Murat, 2021; Salvadori y Sbrolli, 2021). Como uno de los pigmentos rojos mejor considerados y usados en pintura mural, aunque ya aparecía coloreando pequeñas piezas de hace miles de años, destaca el cinabrio (HgS), en su forma mineral, o también sintetizado y conocido como bermellón (Nöller, 2015; Gliozzo, 2021). Además de los pigmentos rojos, amarillos, negros y blancos ya citados, estas decoraciones murales amplían la paleta de color introduciendo verdes y azules. Las tierras verdes, formadas por minerales como la glauconita y la celadonita (ambos del grupo de los filosilicatos), los compuestos de cobre como la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) y la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) o el lapislázuli (conteniendo lazurita, $(\text{Na,Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SiO}_4,\text{S},\text{Cl})_2$) son algunos de los más característicos. De otros pigmentos azules como el azul egipcio o la aerinita se hablará más adelante. Cuando la técnica pictórica se realizaba *a secco*, se encuentran además compuestos de plomo, como el blanco de plomo o albayalde ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) y el plomo rojo o minio ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) (Gliozzo e Ionescu, 2022), y de arsénico, como el rejalgá (As₄S₄) y el oropimente (As₂S₃) (Gliozzo y Burgio, 2022). El uso de estos materiales fue evolucionando a lo largo del tiempo, como lo demuestran obras como *De architectura* escrita por Vitruvio en el siglo I a. e. c., como el *Libro dell'arte* de Cennino Cennini (2012), escrito alrededor de 1390 en Italia y que marca la transición entre la tradición del siglo XIV y el Renacimiento, o como los tratados recogidos en 1849 por Mary Philadelphia Merrifield (1999) sobre la pintura entre los siglos XII y XVIII. Ya en la Antigüedad, la pintura pasó de estar en los muros a decorar también soportes móviles, en papiro o tabla y, más adelante, en pergamino, lienzo y otros. Sin embargo, estos pigmentos se siguieron empleando hasta que la paleta se amplió con la contribución de la síntesis química y la revolución industrial.

2. Belleza y salud: pigmentos en pequeños contenedores arqueológicos

A pesar de que no es fácil decidir si unos restos arqueológicos de este tipo corresponden a productos con fines cosméticos, farmacológicos o incluso funerarios, lo cierto es que la presencia de residuos coloreados en recipientes, generalmente de pequeño tamaño, hallados en una excavación es muy interesante para conocer e interpretar la vida

cotidiana de esa sociedad. De esta forma, se puede constatar que los pigmentos no solo decoraban las paredes o los objetos, sino que también estaban presentes en la rutina de los hogares en cualquier época histórica.

Desde la Antigüedad, ya se conocían algunos de los componentes usados para preparar estos productos cosméticos o medicinales por estar recogidos en papiros (Manniche, 1999) o en documentos greco-romanos, como las obras de Dioscórides, Ovidio, Plinio (1998) o Teofrasto. Aunque en la literatura se pueden encontrar descripciones detalladas de estos compuestos (Lucas y Harris, 1962; Olson, 2009; Scott, 2016), ha sido a partir del análisis y la caracterización de residuos arqueológicos cuando más se ha avanzado en el conocimiento de estos materiales y de la tecnología de su fabricación y se ha comprobado que los pigmentos y sus propiedades jugaban un papel importante.

Diversos pigmentos se han usado en cosmética a lo largo de la historia. Por ejemplo, los ocre se aplicaban para colorear rostro, manos o cuerpo en tonos rojos, naranjas o amarillos hace ya miles de años (Roebroeks et al., 2012; Hodgskiss y Wadley, 2017). Dos compuestos muy distintos parecen haberse usado en el antiguo Egipto para embellecer los ojos: malaquita (verde) y galena (PbS, negra) (Lucas y Harris, 1962). En materiales mesopotámicos del cementerio de Ur se identificaron azurita, malaquita, hematites y pirolusita (Bimson, 1980). Sin tener en cuenta su posible toxicidad, se usaron compuestos de mercurio (cinabrio) o de plomo (galena y cerusita, blanca (PbCO₃)) como cosméticos. Para producir polvos blancos o para aclarar el color de otros, también se utilizaron arcillas, calcita o yeso. A continuación, se describen algunos de los pigmentos más comunes en la cosmética antigua.

2.1. Los ocre en cosméticos

La más temprana utilización de ocre con fines artísticos parece remontar al menos hasta hace 100.000 u 85.000 años en el sur de África (Henshilwood et al., 2009), pero casi tan antiguo es también su uso con fines rituales o simbólicos (Zilhão et al., 2010; Roebroeks et al., 2012; Hodgskiss y Wadley, 2017). A pesar de su abundancia natural y de su temprano uso, los ocre no suelen estar descritos entre los estudios de productos cosméticos, no obstante, se han identificado en diversos residuos arqueológicos (Pérez-Arantegui, 2021). Como ya se ha comentado, los dos componentes mayoritarios son la hematites en los rojos y la goethita en los amarillos. Se han identificado en objetos de inicios de la edad del Bronce en China (1980-1450 a. e. c.), en materiales púnicos de los siglos IV al I a. e. c., en residuos de época romana en forma de polvos rosados o rojos (por ejemplo, en el interior de ungüentarios o sobre conchas, [Figura 2](#)), o incluso en pequeños recipientes cerámicos de Teotihuacán (México) datados en el 200-350 e. c., o en Japón en tumbas de los siglos III al VI e. c.

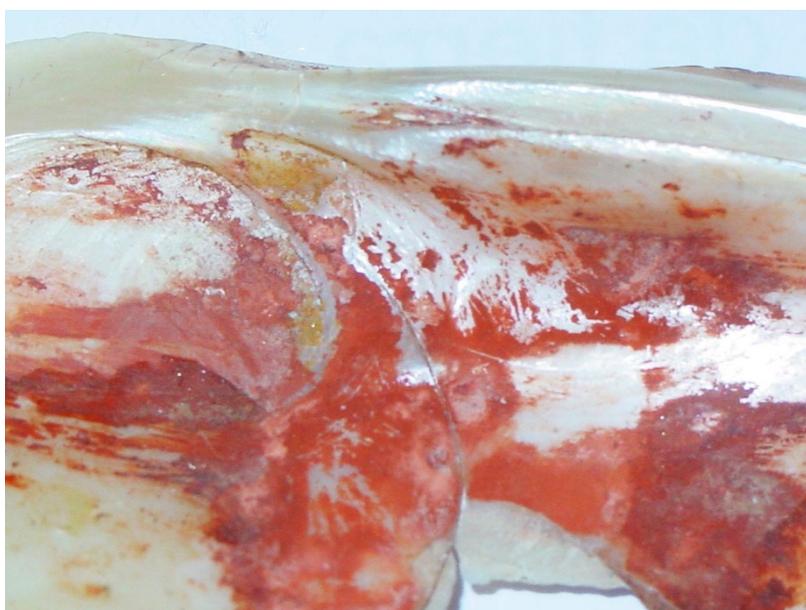


Fig. 2. Fragmento de concha con ocre, hallado en las excavaciones de Caesaraugusta (Zaragoza) y datado en el 100 e.c.

2.2. Rojos de cinabrio y bermellón

Aunque ya se ha citado el uso de compuestos de mercurio como pigmento rojo, el brillante color del cinabrio en polvo atrajo también la atención de la cosmética a pesar de su toxicidad (Pérez-Arantegui, 2021). El HgS se ha

identificado en residuos de posibles maquillajes púnicos, romanos, de la América pre-hispánica o en Japón. En textos clásicos se habla de él para colorear los labios de las mujeres romanas, aunque no es habitual encontrarlo en contextos arqueológicos domésticos. Sin embargo, sí parece que se utilizó a menudo en ritos funerarios.

2.3. Pigmentos basados en plomo: del negro al blanco

Los compuestos de plomo son mucho más habituales entre los residuos arqueológicos que pueden relacionarse con la cosmética. Como ya se ha citado, la galena negra se empleó en el antiguo Egipto para maquillar los ojos desde el 5000-3000 a. e. c., o con fines terapéuticos, pero también se utilizaba en Mesopotamia, en el Mediterráneo clásico e, incluso posteriormente, en el mundo islámico (Lucas y Harris, 1962; Hardy et al., 2006), ya fuera en su forma natural o sintetizada. Un ejemplo del uso de la galena se identificó entre los restos de una caja de kohl del final de la edad del Bronce que se excavó en Tepebağ Höyük (moderna Adana, Cilicia, Turquía), datada entre los siglos XV y XIII a. e. c. (Şahin, 2020).

Otra familia de compuestos de plomo también empleada, esta vez de color blanco, es la de los carbonatos. Se ha identificado cerusita, en hallazgos ya datados en torno al 2500 a. e. c. (Bimson, 1980), pero también hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), fosgenita ($\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$) y laurionita (PbOHCl) como productos sintetizados. Uno de los estudios más completos de caracterización de este tipo de materiales es la investigación que se llevó a cabo en los contenidos de pequeños recipientes del departamento egipcio (2000-1200 a. e. c.) del Museo del Louvre (París), analizando en detalle estos compuestos (Walter et al., 1999; Martinetto et al., 2001). Estos blancos se han utilizado también en Mesopotamia y en la época clásica.

2.4. Colorear en azul

A pesar del uso de la azurita o el lapislázuli a lo largo de la historia como materiales naturales de color azul, los posibles productos para colorear en estos tonos no son abundantes en la naturaleza, de ahí que la humanidad ha intentado sustituirlos o complementarlos con otros sintetizados o de menor coste. De ellos, se quiere destacar dos compuestos azules: el azul egipcio y la aerinita.

2.4.1. La producción del azul en Egipto

El azul egipcio es un tipo de pigmento sintético, creado en Egipto durante el Imperio Antiguo (2613-2494 a. e. c.) (Forbes, 1965, 224-225) y que perduró durante toda la Antigüedad grecolatina. En época romana, se llamó *caeruleum* (es decir, azul o azulete), aunque también se le conoce como “azul Pompeyano”, “azul Vestoriano” y “azul de Puzzoles”. Su color está basado en un silicato doble de cobre y calcio, la cuprorivaíta: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Sin embargo, es un material más complejo que se preparaba calentando a 950-1000°C una mezcla de cuarzo (normalmente a partir de arena), cal, un compuesto de cobre y un fundente alcalino. Estos componentes en forma de polvo muy fino se mezclaban con agua hasta formar una pasta y se modelaban en forma de bolitas, que se secaban y luego se cocían en un horno, lo que forma una masa vítrea o frita (en gran parte amorfa y no cristalizada) (Hatton, 2008; Pérez-Arantegui y Larrea, 2015; Mínguez Morales y Pérez Arantegui, 2020). Aunque se conocen diferentes empleos de este producto, se utilizó especialmente como pigmento en pintura mural y en maquillaje.

2.4.2. La aerinita, un posible sustituto azul

A pesar de las propiedades conocidas del lapislázuli y de la azurita, dado el valor del primero y la posible inestabilidad de la segunda, muchos de los frescos románicos de la zona de los Pirineos (en Aragón, Cataluña o Andorra) se colorearon empleando un mineral azul mucho menos conocido: la aerinita (Figura 3), que procedía de menas locales (Pérez-Arantegui et al., 2013). Es un mineral azul claro, tiene cristales prismáticos semitransparentes, birrefringentes, y es resistente a los productos químicos, al calor y a la luz, aunque cambia a un tono verde-azulado cuando se calienta por encima de los 150 °C (Palet Casas y de Andrés Llopis, 1992). Su nombre viene del griego “aerinos” (cielo o azul cielo) y se reconoce como un mineral distinto solo desde finales del siglo XX. La estructura de la aerinita, un mineral azul de silicato fibroso asociado a la alteración de rocas ofíticas en los Pirineos meridionales, con fórmula $(\text{Ca}_{5,1}\text{Na}_{0,5})(\text{Fe}^{3+}\text{AlFe}^{2+}_{1,7}\text{Mg}_{0,3})(\text{Al}_{5,1}\text{Mg}_{0,7})[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{12}\text{H}][(\text{CO}_3)_{1,2}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$, se determinó por Rius et al. (2004).



Fig.3. *Escena del ábside de San Juan Bautista (Ruesta, Huesca), actualmente en el Museo Diocesano de Jaca (Huesca)*

Referencias

- Bianchin, S., Casellato, U., Favaro, M., Vigato, P.A. (2007): Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr Amra, Amman – Jordan. *J. Cult. Herit.*, 8, 289–293.
- Bimson, M. (1980): Cosmetic Pigments from the ‘Royal Cemetery’ at Ur. *Iraq*, 42, 75–77.
- Cennini, C. (2012): “Il libro dell’arte”, 7ª edn. Frezzato, F. ed., Neri Pozza, Vicenza, Italia.
- Domingo Sanz, I., Chieli, A. (2021): Characterising the pigments and paints of prehistoric artists. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 13, 196.
- Forbes, R.J. (1965): Paints, pigments, inks and varnishes. En: “Studies in ancient technology”, vol. III, Brill, Leiden, Países Bajos, 210–264.
- Gliozzo, E. (2021): Pigments – mercury-based red (cinnabar-vermilion) and white (calomel) and their degradation products. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 13, 210.
- Gliozzo, E., Burgio, L. (2022): Pigments – arsenic-based yellows and reds. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 14, 4.
- Gliozzo, E., Ionescu, C. (2022): Pigments – lead-based whites, reds, yellows and oranges and their alteration phases. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 14, 17.
- Hardy, A.D., Walton, R.I., Vaishnav, R., Myers, K.A., Power, M.R., Pirrie, D. (2006): Egyptian eye cosmetics (kohls): past and present. En: Bradley, D., Creagh, D. (eds.), “Physical techniques in the study of art, archaeology and cultural heritage”, 1, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, 173–203.
- Hatton, G.D. (2008): Production of Egyptian blue and green frits. En: Titen M.S., Shortland, A.J. (eds.), “Production technology of faience and related early vitreous materials”, Monograph 72, University School of Archaeology, Oxford, Reino Unido, 147–185.
- Henshilwood, C.S., d’Errico, F., Watts, I. (2009): Engraved ochres from Middle Stone Age levels at Blombos Cave, South Africa. *J. Hum. Evol.*, 57, 27–47.
- Hodgskiss, T., Wadley, L. (2017): How people used ochre at Rose Cottage Cave, South Africa: sixty thousand years of evidence from the middle stone age. *PLoS ONE*, 12:e0176317.
- Lucas, A., Harris, J.R. (1962): “Ancient Egyptian materials and industries”, 4ª edn., Edward Arnold, London, Reino Unido, 80–97.

- Manniche, L. (1999): “Sacred luxuries: fragrance, aromatherapy and cosmetics in ancient Egypt”, Opus Publishing Ltd., London, Reino Unido.
- Martinetto, P., Anne, M., Dooryhée, E., Drakopoulos, M., Dubus, M., Salomon, J., Simionovici, A., Walter, P. (2001): Synchrotron X-ray micro-beam studies of ancient Egyptian make-up. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 181, 744–748.
- Merrifield, M.P. (1999): “Original treatises dating from the 12th to 18th centuries on the arts of painting”, 3^a edn., Dover Publications, New York, EE.UU.
- Mínguez Morales, J.A., Pérez Arantegui, J. (2020): Cosmética y pigmentos de época romanorrepública en el valle medio del Ebro: caracterización de muestras de La Cabañeta (El Burgo de Ebro, Zaragoza). En: “Actas del III Congreso de Arqueología y Patrimonio Aragonés (CAPA)”, Zaragoza, España, 259–266.
- Murat, Z. (2021): Wall paintings through the ages. The medieval period (Italy, 12th-15th century). *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 13, 191.
- Nöller, R. (2015): Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions. *Stud. Conserv.*, 60, 79–87.
- Olson, K. (2009): Cosmetics in Roman Antiquity: substance, remedy, poison. *Classical World*, 102, 291–310.
- Palet Casas, A., de Andres Llopis, J. (1992): The identification of aerinite as a blue pigment in the Romanesque frescoes of the Pyrenean region. *Stud. Conserv.*, 37, 132–136.
- Pérez-Arantegui, J. (2021): Not only wall paintings – pigments for cosmetics. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 13, 189.
- Pérez-Arantegui, J., Larrea, A. (2015): Electron backscattering diffraction as a complementary analytical approach to the microstructural characterization of ancient materials by electron microscopy. *TrAC- Trends Anal. Chem.*, 72, 193–201.
- Pérez-Arantegui, J., Pardos, C., Abad, J.L., García, J.R. (2013): Microcharacterization of a natural blue pigment used in wall paintings during the Romanesque period in Northern Spain. *Microsc. Microanal.*, 19, 1645–1652.
- Plinio (1998): *Historia Naturalis*, Books XIII and XV. En: “Historia Natural de Cayo Plinio Segundo”, vol. II, Visor Libros, Madrid, España.
- Rius, J., Elkaim, E., Torrelles, X. (2004): Structure determination of the blue mineral pigment aerinite from synchrotron powder diffraction data: the solution of an old riddle. *Eur. J. Mineral.*, 16, 127–134.
- Roebroeks, W., Sier, M.J., Kellberg Nielsen, T., De Loecker, D., Parés, J.M., Arps, C.E.S., Múcher, H. (2012): Use of red ochre by early Neanderthals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 1889–1894.
- Şahin, F. (2020): A ‘kohl box’ from the Cilician plain in the frame of the analytical and archaeological evidence. *Mediterr. Archaeol. Archaeom.*, 20, 173–187.
- Salvadori, M., Sbrolli, C. (2021): Wall paintings through the ages. The Roman period: Republic and early Empire. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 13, 187.
- Scott, D.A. (2016): A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics. *Stud. Conserv.*, 61, 185–202.
- VV. AA. (1986-2007): “Artists’ pigments. A handbook of their history and characteristics”, 4 vols., Archetype, London.
- Walter, P., Martinetto, P., Tsoucaris, G., Bréniaux, R., Lefebvre, M.A., Richard, G., Talabot, J., Dooryhée, E. (1999): Making make-up in Ancient Egypt. *Nature*, 397, 483–484.
- Wolf, S., Dapschuskas, R., Velliky, E., Floss, H., Kande, A.W., Conard, N.J. (2018): The use of ochre and painting during the Upper Palaeolithic of the Swabian Jura in the context of the development of ochre use in Africa and Europe. *Open Archaeol.*, 4, 185–205.
- Zilhão, J., Angelucci, D., Badal-García, E., d’Errico, F., Daniel, F., Dayet, L., Douka, K., Higham, T.F.G., Martínez-Sánchez, M.J., Montes-Bernárdez, R., Murcia-Mascarós, S., Pérez-Sirvent, C., Roldán-García, C., Vanhaeren, M., Villaverde, V., Wood, R., Zapata, J. (2010): Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neanderthals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107(3), 1023–1028.

Caracterización de vidrios prerromanos: yacimiento vacceo de Pintia

Ángel Carmelo Prieto (1,2), Suset Barroso-Solares (1,2,3), Elvira Rodríguez-Gutiérrez (1,2), Carlos Sanz-Mínguez (1,2) y Javier Pinto(1,2,3)

(1) Grupo de Investigación “Estudio, Preservación y Recuperación del Patrimonio Arqueológico, Histórico y Medioambiental” (AHMat), Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011-Valladolid (España)

(2) Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg, Facultad de Filosofía y Letras. Universidad de Valladolid, Valladolid (España)

(3) BioEcoUVA Instituto de Investigación en Bioeconomía, Universidad de Valladolid (España)

Abstract

This work addresses the archaeometric study of a collection of over one thousand pre-Roman glass beads from the archaeological site of Pintia (Padilla de Duero-Peñañiel, Valladolid, Spain). Alongside the morphological and contextual analysis of the entire collection, 150 representative samples, including several unique and singular polychrome specimens, have been studied in detail. The techniques employed include electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence, PIXE/PIGE, and X-ray tomography, among others. The combined use of these techniques provides valuable data on the manufacturing processes of the polychrome beads, indicating their production in secondary workshops from primary glass materials with estimated origins ranging from Egypt to Syria-Palestine.

Key-words Late Iron Age, glass beads, pre-roman glass, vacceans, archaeometry.

Resumen

En este trabajo se aborda el estudio arqueométrico de una colección de más de mil cuentas de vidrio prerromanas procedente del yacimiento arqueológico de Pintia (Padilla de Duero-Peñañiel, Valladolid, España). Junto al análisis morfológico y contextual de la colección, se han estudiado en detalle unas 150 muestras representativas del conjunto, incluyendo varios ejemplares policromados únicos y singulares, mediante microscopía electrónica, espectroscopia Raman, fluorescencia de rayos X, PIXE/PIGE y tomografía de rayos X, entre otros. El uso combinado de estas técnicas proporciona datos valiosos sobre los procesos de fabricación de las cuentas policromadas, evidenciando su producción en talleres secundarios a partir de vidrios primarios de origen disperso estimado entre Egipto y Siria-Palestina.

Palabras clave: Hierro II, cuentas de collar, vidrio prerromano, vacceos, arqueometría.

1. Introducción

El Patrimonio arqueológico constituye uno de los principales activos de un territorio que bien gestionado se convierte en motor de nuevos modelos de desarrollo y generador de riqueza localizable. La obligatoriedad de mantener este legado patrimonial implica establecer metodologías de conservación preventiva, sostenibles y de calidad, basadas en protocolos de actuación que, en la mayoría de los casos, requieren de una caracterización físico - química del bien cultural, con determinación de su composición molecular, fases mineralógicas constituyentes y estado de conservación. Conocer plenamente una obra, su contexto, composición, grado de conservación, posibles usos, fábrica y procedencia, requiere de metodología y técnicas instrumentales de análisis de materiales avanzados, preferentemente no invasivas y eficientes a escalas espaciales micrométricas. Como ejemplo de la utilidad de estas técnicas científicas al servicio de la arqueología, se recogen algunos hitos relevantes alcanzados por el grupo AHMat – CEVFW, sobre vidrios procedentes del yacimiento arqueológico vacceo de Pintia, en Padilla de Duero-Peñañiel (Valladolid).

La investigación se ha centrado en la caracterización de unas 150 muestras, de un conjunto total de más de 1150 piezas vítreas, entre las cuales existen obras singulares de un alto valor artístico, localizadas principalmente en la necrópolis de Las Ruedas del yacimiento vacceo de Pintia (Padilla de Duero - Peñafiel, Valladolid). El objetivo concreto del estudio se centra en la caracterización morfológica, determinación química elemental semicuantitativa y estudio dinámico vibracional Raman, en un intento combinado por determinar características tecnológicas comunes de su manufactura y posibles correlaciones con áreas de procedencia.

A pesar de que la fabricación de cuentas de vidrio fue incluida por la UNESCO, en 2020 entre el listado de bienes del Patrimonio Cultural Inmaterial de la Humanidad, incorporando, -en 2023-, la técnica del vidrio soplado, presumiblemente ya utilizada en Siria en el siglo I a.C., la mayor parte de los estudios analíticos efectuados sobre objetos arqueológicos de pasta de vidrio, sobre todo los relativos a las cuentas de collar, consideran estos materiales como elementos secundarios y de escaso valor arqueológico. Esto es debido, a veces a su reducido tamaño, otras por aparecer en contextos inconexos con otros hitos relevantes del yacimiento y las más, por relacionarse con tipologías que no permiten establecer correlaciones cronológicas con su manufactura y área de procedencia. A ello, además suele contribuir la escasa calidad del material debido a las bajas temperaturas de fusión utilizadas en su elaboración y/o a su avanzado estado de degradación. No es el caso que nos ocupa.

Disponer de un buen número de objetos de vítreos -más de mil-, en un yacimiento concreto, con una cronología perfectamente contextualizada, acota los anteriores condicionantes y, en gran medida, posibilita conocer mejor las piezas, su funcionalidad, las materias primas que se utilizaron y la tecnología empleada en su manufactura, así como los procesos de alteración sufridos. Para alcanzar objetivos como la determinación de patrones tecnológicos, proceso de fabricación y áreas de producción, es preciso abordar el estudio desde una perspectiva arqueométrica, de manera que las técnicas instrumentales de caracterización estructural de materiales permitan conocer con precisión morfológica superficial con alta resolución espacial, composición química elemental de las fases componentes y estructura interna de estos objetos arqueológicos. En este sentido se han seleccionado técnicas de análisis instrumental como microscopía electrónica con EDX, tomografía de rayos X, fluorescencia de rayos X (FRX), PIXE/PIGE y espectroscopia Raman, cuya eficiencia está suficientemente contrastada en la determinación de estas propiedades en cuentas de vidrio, así como su carácter inocuo para el objeto arqueológico.

2. Yacimiento arqueológico de Pintia

El yacimiento arqueológico de Pintia se sitúa en el límite oriental de la región vaccea, en plena Ribera del Duero, entre los municipios de Padilla de Duero y Pesquera de Duero (Valladolid), a ambos lados del río Duero (Figura. 1). Se trata de un gran complejo arqueológico cuya delimitación como Zona Arqueológica alcanza 125 ha de superficie. De sus áreas funcionales destaca la ciudad de Las Quintanas, con más de 20 ha de extensión y un notable sistema defensivo. Este “*oppidum*” estaba ubicado en una zona pantanosa que contribuía a su defensa. Por el norte, se defendió de forma natural por el desnivel de 15 m existente en la margen izquierda del río Duero, y al sur mediante un sistema defensivo de poliorcética mediterránea -tipo Siracusa-, con una rampa de tierra, un muro de casi siete metros de ancho, una berma, tres fosos consecutivos y un campo minado.



Fig.1. Recreación del yacimiento arqueológico de Pintia, en Padilla de Duero/Peñafiel (Valladolid). (Iván Cuervo Berango – CEVFW/UVa).

El arroyo de Pajares separa el poblado y la necrópolis. Una vez cruzado, en dirección suroeste, se ubicó el crematorio de Los Cenizales y la necrópolis de Las Ruedas, que ocupa unas 6 ha de extensión, con un uso prolongado de seiscientos años. Finalmente, frente a la ciudad, vadeando el río Duero, en el pago de Carralaceña, se instaló un barrio alfarero artesanal, con zona de vivienda, talleres y necrópolis propia (Sanz Mínguez, 1997; 2021; 2024).

3. Vidrios prerromanos en Pintia

El vidrio es uno de los materiales más antiguos obtenidos por el hombre jugando un papel trascendental entre los pueblos antiguos, otorgando a sus poseedores un alto prestigio. Desde el descubrimiento y control de su técnica de fabricación, los vidrios han acompañado a la humanidad en diversos formatos, destacando por su frecuencia y dispersión los abalorios y objetos de adorno. Estos desempeñaron un papel crucial en el diseño de vestimentas junto a otros enseres como torques, fibulas o anillos, que a su vez sirven de amuletos protectores. Su estudio permite reconstruir cómo eran estas poblaciones del pasado: sus relaciones y contactos -rutas comerciales-, manera de pensar o de creer, gustos, estética, o la forma de entender su mundo. Existen diversas hipótesis acerca de cómo se obtuvieron los primeros materiales vidriados, si bien todas ellas apuntan hacia un hallazgo de carácter accidental y fortuito. Aunque se han encontrado objetos vidriados procedentes de épocas muy remotas, la hipótesis más probable, es que el vidrio naciera como un subproducto en el seno de las escorias procedentes de los primitivos procesos metalúrgicos usados en el beneficio del cobre.

La producción de vidrio artesanal y sostenida se inicia en Mesopotamia (Siria-Palestina) durante la segunda mitad del III milenio a. C., eclosionando definitivamente en el siglo XVI a. C. en Egipto, desde donde se difunde al mundo Micénico y Griego y posteriormente al resto del Mediterráneo. En la península ibérica las cuentas de vidrio más antiguas encontradas datarían de la Edad del Bronce (1800 a. C.) procedentes de Egipto. Finalmente, la producción y uso del vidrio se generalizó durante la segunda Edad del Hierro (ss. V-I a. C.), generalizándose su producción en época romana, con importantes mejoras en las técnicas de fabricación. La composición química de aquellas cuentas de vidrio estaba constituida por tres óxidos como componentes principales: SiO_2 , Na_2O y CaO , (vitrificantes, fundentes y estabilizantes) acompañados por otros óxidos minoritarios, incorporados casi siempre como impurezas de las materias primas empleadas. La fusión completa se alcanza a más de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar a un material homogéneo fácilmente diferenciable del “azul egipcio” (800°C) y de la “fayenza” (900°C), que realmente son materiales cerámicos de cuarzo sinterizado en una matriz vítrea. La estructura del vidrio es la de un material cerámico, rígido, no cristalino, a mitad de camino entre un líquido y un sólido, dado que a pesar de estar constituido por motivos

“SiO₄” su esqueleto solo presenta orden estructural a corto alcance, producido por una ordenación casual, con una función de autocorrelación -densidad electrónica-, oscilatoria que se anula para largas distancias.

Todas las aplicaciones en ciencia, arte y tecnología del vidrio y esmaltes consisten en una modificación controlada de esta red tridimensional de tetraedros SiO₄ mediante la sustitución de los átomos Si⁴⁺, con enlace covalente, por átomos no enlazados de modo covalente. Por tanto, al disminuir el número de enlaces Si-O se reduce la conectividad de la red tridimensional y consecuentemente, la temperatura de fusión y la viscosidad a una temperatura dada, disminuye. Otras propiedades relacionadas con el número y densidad de enlaces covalentes presentes en la red tridimensional, como la expansión térmica, la difusión de iones, etc., también varían y se modifican.

La mayor parte de las más de 1150 piezas de vidrio halladas en Pintia, han sido localizadas en la necrópolis de Las Ruedas, siendo unas pocas tumbas -13 de las más de 320 actualmente excavadas - las que albergan cuentas de collar. Ello es indicativo de la consideración de bienes de alto prestigio, solo al alcance de una pequeña minoría de las gentes vacceas (Sanz Mínguez et al., 2024).



Fig. 2. Cuentas de collar y piezas de vidrio con tipologías diversas, procedentes del yacimiento de Pintia.

Por lo que respecta a la tipología de las muestras y utilizando como criterio de primer orden el morfológico frente al decorativo, se diferencian hasta 15 tipos de abalorios (Fig. 2). La mayoría de los modelos recuperados en la Zona Arqueológica de Pintia son cuentas toroidales simples y anulares, algunos de ellos decorados con ojos o con gallones, siendo estos últimos más numerosos. Dentro de esta familia existe un ejemplar anular doble. La segunda tipología dominante es la esferoidal, caracterizada por un desarrollo casi esférico, que al igual que las precedentes, presentan formatos sin decoración, oculadas y gallonadas. El repertorio recoge varios ejemplares con perfiles en forma de tonelete y con un carácter muy minoritario aparecen cuentas bitroncocónicas (4721 y 4975), triangulares (5187) y cuadradas (5192). Por último, se han registrado dos cuentas cilíndricas, con desarrollo vertical, una de ellas con orlas de estriás sinuosas sobre un fondo azul (4858); la otra presenta dos caras humanas, hallada en la tumba 144, una de las piezas más señeras del conjunto estudiado y que abordaremos como un caso singular.

Respecto a colores y decoraciones del conjunto de piezas, la mayoría de las cuentas son monocromas -1142-, frente a 14 policromas, y entre las cuentas monocromas dominan las de color azul frente a las de otras tonalidades, resaltando cinco ejemplares de tonos azules “estriado nacarado”, en las que el fondo azul se intercala con ondulaciones iridiscentes de tonalidades verdosas, que bien son producto intencionado de fábrica o desalcalinización o alteraciones con pérdidas decorativas superficiales. Entre las cuentas decoradas, las oculadas suponen una minoría frente a las gallonadas, 11 vs 172, siendo mayoría las cuentas que presentan 8 gallones.

En la dirección <https://skfb.ly/oPx7z> se recogen modelos fotogramétricos 3D de algunas piezas representativas, donde se aprecian sus características más relevantes.

4. Técnicas de caracterización

Los estudios de microscopía electrónica se han realizado en la Unidad de Microscopía del LTI de la Universidad de Valladolid, mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental de FEI, Quanta 200FEG, con un sistema de microanálisis de rayos-X integrado Génesis XM2i de EDAX, que permite la observación y análisis de muestras vítreas a presiones ambientales, sin necesidad de metalización superficial.

La tomografía de rayos X de las cuentas de vidrio se realizó utilizando un GE Phoenix V/Tome/XS 240 en el laboratorio de Microscopía y Microtomografía Computarizada de las instalaciones del CENIEH con la colaboración del personal del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana.

La composición elemental de las cuentas de vidrio se estudió, por un lado, utilizando el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía M4 Tornado (Bruker Nano GmbH) del Grupo de Investigación IBeA (Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa) de la UPV/EHU. Las mediciones de PIXE y PIGE (emisión de rayos X y rayos gamma inducidas por protones) se llevaron a cabo en las instalaciones de NewAGLAE (C2RMF, Museo del Louvre, París, Francia) a través del programa de acceso transnacional IPERION HS, de la Unión Europea. El análisis de componentes principales (PCA) con tratamiento estadístico de multivariantes, permite clasificar los vidrios -con ayuda bibliográfica- según su composición química.

El análisis dinámico vibracional Raman de las cuentas de vidrio, se efectuó en un espectrómetro UV Raman Horiba-Jobin Yvon LABRAM HR 800 de alta resolución, con láser de estado sólido (532,8 nm), en modo microscópico de retrodispersión con magnificaciones 100x, alcanzando resoluciones laterales inferiores a 1 μm .

5. Discusión de resultados

La ausencia de fuentes escritas y arqueológicas deja sin respuesta a muchas preguntas que esta colección de cuentas de vidrio suscita: ¿De dónde proceden? ¿Cómo se fabricaron las más complejas? ¿Qué paleta pictórica se empleó para darles color? ¿Cómo llegaron hasta Pintia? Como anticipamos, el estudio arqueométrico pretende dar respuesta a estos interrogantes.

Para dilucidar el origen de los vidrios primarios utilizados en la fabricación de estos abalorios existen dos métodos bien establecidos. El primero parte del análisis de la composición química de vidrios prerromanos, fundamentalmente de los óxidos fundentes empleados en su fabricación (Gratuze, 2013), siendo posible diferenciar entre vidrios fabricados con cenizas de especies vegetales (ricos en Mg-K) y otros con natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). El segundo método determina la procedencia del vidrio primario por el origen de las arenas utilizadas como materia prima, a través de su contenido en elementos traza (Rolland, 2021). En ambos casos es preciso conocer la composición original del vidrio, empleando técnicas mínimamente invasivas (LA-ICP-MS), lo que dificulta su aplicación a las muestras de Pintia. A su vez, debemos considerar que el uso de técnicas no destructivas, al estar limitada su resolución espacial a la superficie externa, las mediciones a veces se ven afectadas severamente por la existencia de alteraciones superficiales -desalcalinización-, que implica la pérdida de fundentes (Na_2O y K_2O) en las capas externas, resultado de ataques hidrolíticos por la humedad ambiental a la que han sido sometidas durante siglos.

En un estudio inicial de 15 piezas representativas (Pinto et al., 2021), los contenidos en óxidos minoritarios y mayoritarios proporcionados por EDX, indican que son vidrios de silicatos sódico-cálcicos, como cabría esperar por su cronología. También se constata que los fundentes empleados para su fabricación son, tanto natrón como cenizas de especies vegetales, lo que sugiere al menos dos procedencias para los vidrios primarios empleados en la elaboración de esos abalorios. En esa época los principales centros de producción de vidrios primarios se encontraban en Egipto y Siria-Palestina, distribuyéndose por toda la cuenca mediterránea, alcanzando incluso el norte de Europa. Sin embargo, la elaboración de las cuentas no se realizaba exclusivamente en esas dos regiones, sino que existían talleres secundarios en otros territorios, que también las elaboraban a partir de bloques de vidrio importados, complicando la determinación del origen concreto de las cuentas de vidrios.

El proceso de desalcalinización superficial se observa a partir de los datos de EDX de un abalorio con estratificaciones por descamación superficial (Fig. 3a), donde es patente la pérdida de importantes cantidades de Na en las capas más externas y alteradas. Análogamente, la cartografía química elemental obtenida por FRX (Fig. 3b), muestra este déficit de Na vs Si, en zonas alteradas. El posicionamiento en el diagrama ternario " Na_2O - MgO + K_2O - CaO ", que muestra la clasificación de grupos químicos del vidrio en función del agente fundente (Gratuze, 2013), mientras que las concentraciones obtenidas por FRX (Fig. 3c) no encajan en ningún grupo, las obtenidas mediante PIXE/PIGE

(Fig. 3d), se concentran mayoritariamente en las Edades del Bronce y del Hierro. Por consiguiente, las concentraciones obtenidas por FRX debido a la incertidumbre del contenido en Na y las discrepancias cuantitativas ofrecidas entre los análisis de EDX, FRX y PIXE/PIGE, -hasta un factor x3 en el %PbO-, obliga a utilizar estándares que brinden información cuantitativa precisa.

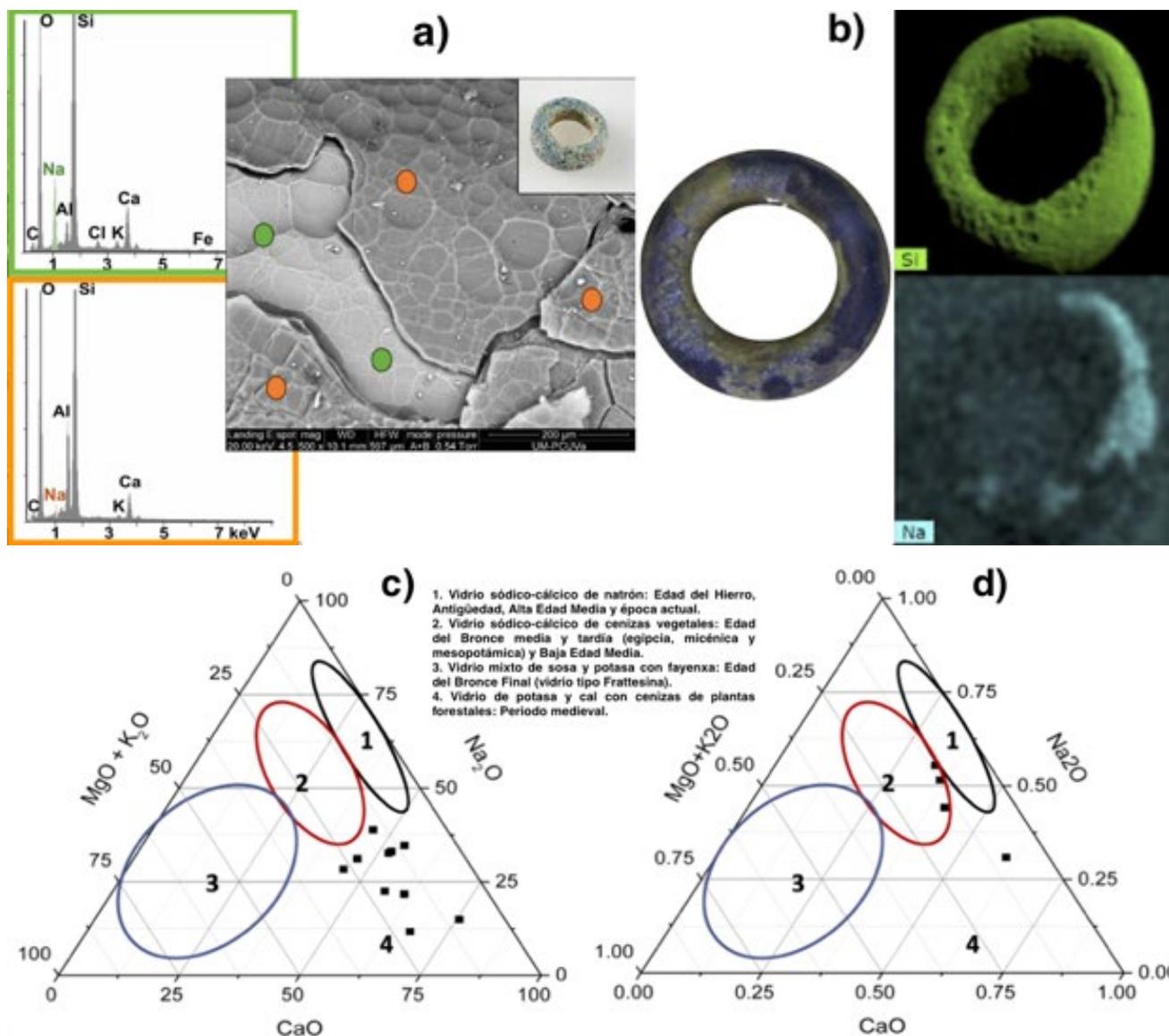


Fig.3. a) Micrografía ESEM y espectros EDX mostrando diferencias de contenido elemental de Na en la estratificación producida por desalcalinización. b) Cartografía de Si vs Na mediante FRX mostrando distribución ubicua de Si frente a la presencia de Na solo en zonas bien preservadas. c y d) Posicionamiento de muestras en función del agente fundente en el diagrama ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$ a partir de datos de FRX y PIXE/PIGE, respectivamente (Los grupos 1, 2 y 3 son característicos de la producción de vidrio de la Edad del Bronce y de la Edad del Hierro).

Para determinar el origen de las arenas empleadas en la fábrica del vidrio primario se utilizan los datos del análisis PIXE/PIGE, que ofrecen una valiosa información frente a los aportados por FRX, cuyos límites de detección merman su aplicabilidad en la metodología de Rolland. El estudio se efectuó sobre una selección de 150 abalorios, en general en buen estado de conservación y representativos de las distintas tipologías, colores y cronologías, recogiendo los resultados en la Fig. 4.

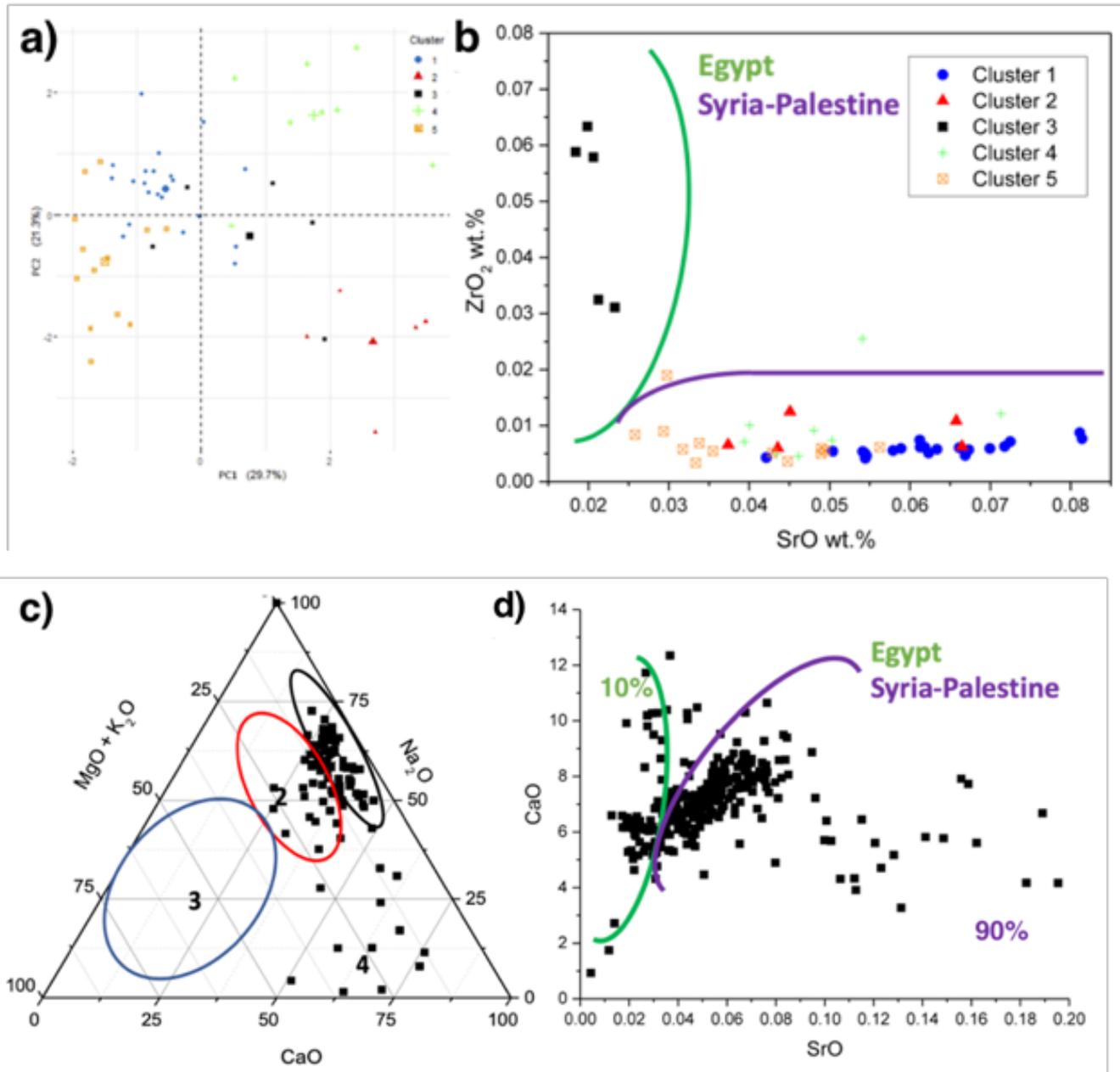


Fig.4. a) Tratamiento estadístico multivariable de los datos de concentración química elemental, aplicando técnicas de análisis de componentes principales, se identifican 5 grupos diferente. b) Análisis de componentes principales -ZrO₂ vs SrO (Rolland, 2021)- con elementos traza, representándose en código de colores los 5 grupos diferenciados mediante PCA. c) Posicionamiento de muestras en función del agente fundente en el diagrama ternario -Na₂O-MgO+K₂O- (Gratuze, 2013). d) Diferenciación de abalorios en función contenido CaO vs SrO (Rolland, 2021).

El tratamiento estadístico multivariable de componentes principales permite identificar hasta 5 grupos diferentes (Fig. 4a). Incluyendo en la clasificación los elementos traza (Fig. 4b), se pueden diferenciar los cinco grupos precedentes, entre vidrios de Egipto y de Siria-Palestina, según sus concentraciones relativas de ZrO₂-SrO. Estos resultados permitirán diferenciar los orígenes de las cuentas, incluso cuando no estén disponibles las concentraciones de elementos traza (nótese que el tratamiento PCA se llevó a cabo únicamente con elementos mayoritarios). Con relación a los fundentes (Fig. 4c), se confirma el empleo de al menos dos “recetas” distintas para la fabricación de estos vidrios, natrón o cenizas de especies vegetales. Respecto a la clasificación propuesta por J. Rolland (Fig. 4d), se pone de manifiesto que a Pintia llegaron cuentas de vidrio cuyo origen se remonta tanto a las arenas de Egipto como a las de Siria-Palestina, siendo estas últimas las más frecuentes.

El diferente poder de penetración de la radiación X frente a la γ , permite a través de las concentraciones de Na obtenidas por radiación PIXE/PIGE, evaluar el estado de preservación de las muestras. El 75% de las muestras de

Pintia presentan un estado aceptable, siendo un 10% los abalorios excepcionalmente bien conservados. Un importante número de piezas sufrieron un deterioro rápido y puntual, al ser utilizadas como parte del ajuar viático en la pira funeraria de sus propietarios. Ello ofrece una oportunidad excepcional para correlacionar los espectros Raman de los abalorios con las temperaturas a la que el vidrio es fabricado o transformado en el proceso de incineración. Estos estudios son posibles gracias al fuerte carácter mesodésmico de los iones tetraédricos (SiO_4)⁻⁴, por el cual los vidrios presentan grados de polimerización al compartir sus oxígenos apicales generando entramados de los tipos: (Si_2O_7)⁻⁶, (Si_3O_9)⁻⁶, (Si_4O_{12})⁻⁸, (Si_6O_{18})⁻¹² y ($\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$)⁻¹². Estos radicales presentan una dinámica vibracional en dispersión Raman muy bien definida que, en primera aproximación, podemos considerar como una contribución de deformaciones de tensión $\nu(\text{Si-O})$, de flexión $\delta(\text{Si-O})$, y libraciones (rotaciones impedidas) colectivas de la red Si-O-Si. Un modelo dinámico simplificado, centrado en el rango espectral de 200-1300 cm^{-1} , puede utilizarse como guía aproximada para la diferenciación térmica de los procesos de fabricación del vidrio (Colomban et al. 2006). Para ello, se utiliza el índice de polimerización $-I_p$, definido como la relación de intensidades integradas de las bandas Raman de deformación angular $\delta(\text{Si-O})$, centradas entorno a 500 cm^{-1} y de las bandas de tensión $\nu(\text{Si-O})$, situadas a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, ($I_p = A_{500}/A_{1000}$). La relación empírica entre el índice de polimerización, la composición de las cuentas de vidrio y las temperaturas de procesamiento está bien documentada (Colomban, 2003; Colomban Ph., Paulsen O., 2005). Un estudio previo de 15 cuentas de vidrio bien preservadas (Pinto et al., 2021) arroja un rango de temperaturas de fabricación entre 1000 y 1200 °C, en consonancia con las temperaturas y tecnología de los hornos de esa época. Las cuentas deformadas por la cremación indican una alteración térmica centrada en torno a los 600 °C (Pinto et al., 2021). Esta temperatura se correspondería con la alcanzada en la cremación del cadáver y encaja perfectamente con las estimaciones realizadas a partir de los restos óseos localizados en las urnas cinerarias.

Determinadas las temperaturas, interesa profundizar en la tecnología de fabricación, sobre todo de aquellos abalorios complejos, como los policromos oculados, que por su carácter singular suscitan curiosidad sobre su elaboración.

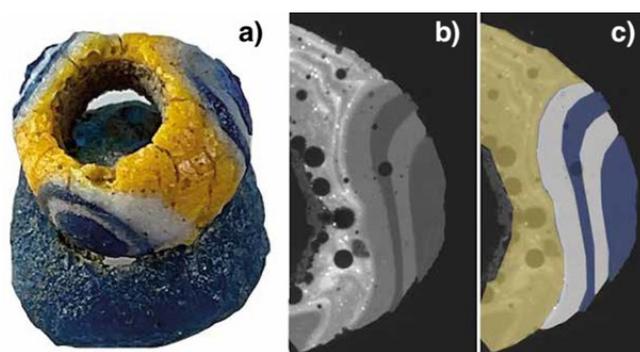


Fig.5. a) Abalorio 4662, cuenta doble oculada con el cuerpo amarillo y los “ojos” en blanco y azul. b) Sección transversal de la reconstrucción tomográfica computacional de rayos X. c) Imagen compuesta de capas cromáticas en falso color.

La tomografía computarizada de rayos X permite reconstruir detalles del interior, mediante modelos tridimensionales de las fases componentes con diferente densidad. El abalorio 4662 -compuesto por dos cuentas, una de ellas con tonalidades amarillas, blancas y azules en círculos concéntricos a modo de “ojos”- (Fig. 5a), cuya replica experimental demuestra que los “ojos” son fruto de aplicar sucesivas capas de vidrio de distintos colores. Por tanto, secciones transversales del abalorio deben presentar una estructura de varias capas cromáticas de vidrios, que es precisamente lo obtenido mediante tomografía computarizada de rayos X, como se observa en las Fig. 5b y 5c.

Atención especial merece conocer la paleta cromática utilizada para la coloración de esta colección de abalorios. La fluorescencia de rayos X, extrae información sobre los elementos químicos que están presentes y permite efectuar cartografía química con imágenes de distribución de elementos característicos. La Fig. 6a, muestra como el silicio (Si), es ubicuo en tres cuentas -azul 5297, amarilla 5301 y verde 5302- mientras que los elementos cromóforos utilizados son Co+Mn; Ca+Sb y Cu, respectivamente.

La espectroscopia Raman permite profundizar en los compuestos y/o minerales utilizados como pigmentos. En la Fig. 6b se muestran los registros Raman de una cuenta similar al abalorio 4662. Todos los espectros presentan las bandas de deformación y estiramiento (Si-O) a 500 y 1000 cm^{-1} , respectivamente, características de los vidrios silicatados sódico-cálcicos. Además, las zonas amarillas presentan un pico intenso y bien definido centrado en 140 cm^{-1} , atribuible a la vibración $\nu(\text{Pb-O})$ de Litargirio, fase tetragonal del monóxido de Pb II. Las áreas blancas,

muestran un pico intenso a unos 670-675 cm^{-1} , atribuible al modo interno del antimoniato de calcio $-\text{CaSb}_2\text{O}_6-$, utilizado en la Edad del Hierro como opacificante para aumentar la dureza del material y como cromóforo blanco. (Pinto et al. 2021).

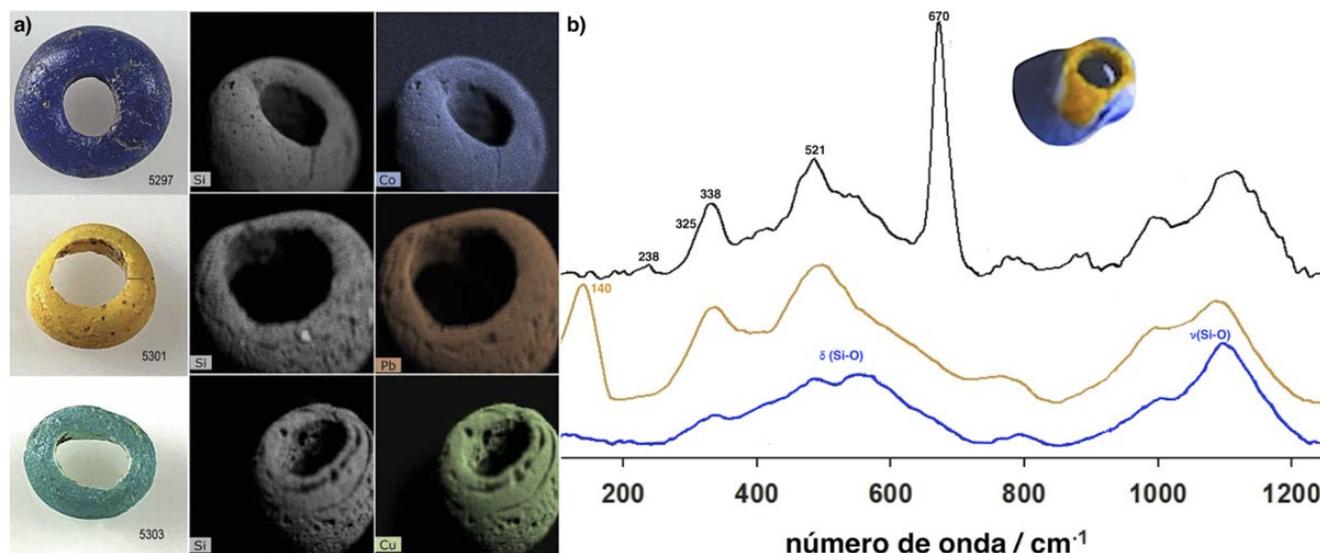


Fig. 6. a) Mapas de distribución de elementos en tres cuentas de vidrio -azul, amarilla y verde-, obtenidos mediante fluorescencia de rayos X. b) Espectros Raman característicos de tres fases vítreas de color de un abalorio oculado.

Los espectros Raman de las áreas azules del abalorio, no proporcionan evidencias claras sobre los pigmentos empleados. El estudio general muestra que capas de vidrio negras se obtienen a partir de fases ferrosas (hematites), y para las naranjas utilizan óxidos de plomo y antimonio, dando lugar al antimoniato de plomo (amarillo de Nápoles). La utilización de difracción de rayos-X en modo micro no invasivo complementaría notablemente la caracterización.

6. Un caso singular: Abalorio bifacial policromado

La artesanía del vidrio prerromano alcanzó su máximo apogeo con el desarrollo de complejas cuentas de vidrio policromadas, siendo los colgantes de vidrio fenicios el ejemplo más exquisito y elaborado. La singularidad y complejidad de tales hallazgos podrían revelar información clave para la comprensión de la producción y comercio de piezas de vidrio en esa época. Sin embargo, estos hallazgos prácticamente nunca han sido estudiados desde una perspectiva arqueométrica. El abalorio bifacial de vidrio policromado (pieza 5422), en excelente estado de conservación y con un contexto arqueológico bien definido -tumba 144 de Las Ruedas (siglos II-I a. C.),- permite efectuar el primer estudio completo y detallado de un colgante de vidrio fenicio (Barroso-Solares, et al., 2024). Mediante ESEM+EDX se manifiestan pequeñas alteraciones superficiales, que indican procesos de carbonatación. Los análisis micro químicos de FRX conjugados con la espectroscopia Raman de los vidrios coloreados, revelan una composición compatible con el uso de natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), como agente fundente, característico del vidrio fenicio.

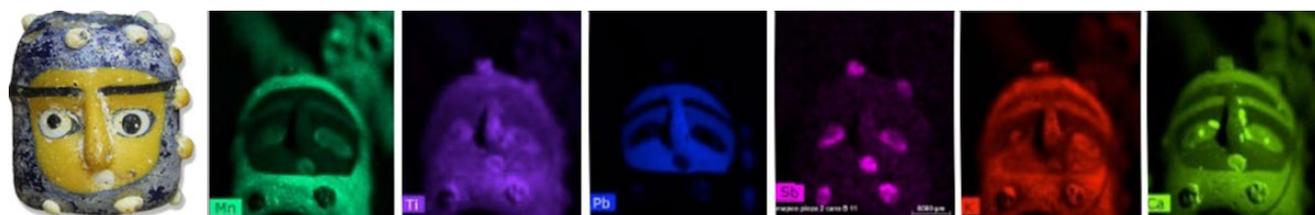


Fig. 7. Abalorio bifacial policromado (s. II-I a.C.) y cartografía química con distribución de Mn, Ti, Pb, Sb, K y Ca por Fluorescencia de rayos X.

Los cromóforos y pigmentos empleados (Fig. 7), son: Mn, Cu y Co para el azul, Fe-S para el negro, CaSb_2O_7 y $\text{CaSb}_2\text{O}_7 + \text{TiO}_2$ para dos fases de vidrios blancos, óxido triple piroclórico ($\text{Pb}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-x/2}$) y óxidos de plomo para el vidrio amarillo, evidenciando uno de los primeros usos de este óxido triple como pigmento amarillo.

Finalmente, la identificación mediante espectroscopia Raman de CaSb_2O_7 y de la fase β de CaSiO_3 , así como las características de los espectros Raman de la matriz vítrea azul, a través de su índice de polimerización $-I_p-$, indican un proceso de elaboración con temperaturas que no superan los 1100 C.

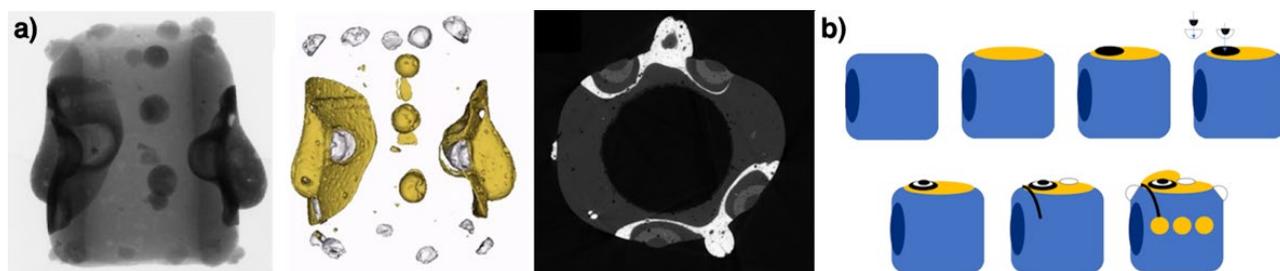


Fig.8. a) Radiografía del abalorio 5422, con imagen parcial de densidades diferenciales y sección transversal de una reconstrucción tomográfica del colgante. b) Esquema simplificado del proceso de elaboración del abalorio bifacial.

El procedimiento de fabricación del colgante se ha estimado con ayuda de la tomografía computarizada de rayos X (Fig. 8a). Un esquema simple del proceso se recoge en la Fig. 8b. Se parte de un vidrio primario azul, procedente de Siria-Palestina, que se colocó en torno a un núcleo de arcilla que da su forma cilíndrica. Sobre esa capa de vidrio azul, aún fundido, se colocaron dos gotas de vidrio amarillo fundido, una a cada lado, modelándolas sobre la superficie del vidrio azul para dar forma a cada una de las caras. Posteriormente, se incorporan los detalles de los rasgos faciales.

Las cejas se crearon a partir de una tira de sección circular de vidrio negro fundido, que rodea el perímetro del cilindro. Tradicionalmente se consideraba que, una vez modelada la cavidad ocular con una varilla, se depositan capas sucesivas de vidrios de distintos colores para dar forma a los ojos, en un procedimiento análogo al de los abalorios oculados. No obstante, el análisis tomográfico no avala este procedimiento, si no que evidencia del uso de piezas prefabricadas para los ojos, avalado por los espectros Raman de las escleras de ambas caras, diferentes. Estos indicios apuntan a la creación del colgante en un taller secundario.

7. Conclusiones

La colección de cuentas de vidrio recuperada en Pintia ofrece una oportunidad única para profundizar en el conocimiento sobre el vidrio antiguo, rutas comerciales y las relaciones económico-políticas entre los vacceos y otras culturas. El uso combinado de las técnicas no invasivas de análisis propuestas proporciona detalles precisos sobre la producción, procedencia y conservación de cuentas de vidrio prerromanas. La tomografía de rayos X ha revelado los detalles internos de un colgante de vidrio policromado, evidenciando su ruta de producción. La combinación a nivel microscópico de fluorescencia de rayos X y espectroscopia Raman reveló la amplia gama de pigmentos empleados en las diversas fases del vidrio. En particular, se ha evidenciado uno de los usos más antiguos de pigmentos amarillos de Nápoles modificados. La comparación de los datos de composición proporcionados por fluorescencia de rayos X y PIXE/PIGE evidencia la posibilidad de cuantificación y determinación de áreas de procedencia a partir de componentes principales sin usar estándares. Los resultados de PIXE/PIGE sugirieron la procedencia de los vidrios primarios de Siria-Palestina, a la vez que el estudio de un abalorio singular sugirió la fabricación de abalorios con núcleo de vidrio primario en un taller secundario.

Agradecimientos

Trabajo financiado por la Junta de Castilla y León y el programa UE-FEDER (CLU-2019-04 y VA210P20), MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y el programa UE NextGenerationEU/PRTR (PLEC2021-007705), y MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER “Una manera de hacer Europa” (PID2022- 142495NB-I00). Se agradece el apoyo financiero de “Access to Research Infrastructures activity in the Horizon 2020 Programme of the EU” (IPERION HS Grant Agreement n.871034). Asimismo, los autores agradecen la colaboración en el estudio analítico del CENIEH (Burgos) y del grupo de investigación IBeA de la UPV/EHU (Bilbao), y al grupo TEMPOS Vega Sicilia (Valladolid, España) por el patrocinio del Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg.

Referencias

- Barroso-Solares, S., Estalayo, E., Aramendia, J., Rodriguez-Gutierrez, E., Sanz-Minguez, C., Prieto, A.C., Madariaga, J. M. and Pinto, J. (2024): A multi-technique approach to unveil the composition and fabrication of a pre-Roman glass masterpiece: a double-faced human-head shape polychrome glass pendant (2nd-1st c. BC). *Archaeological and Anthropological Sciences*, DOI: 10.1007/s12520-024-02062-w.
- Colomban, Ph. (2003): Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, 180–187.
- Colomban P., Paulsen O. (2005): Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy. *J Amer Ceram Soc* 88 (2), 390-395.
- Gratuze B. (2013): Provenance Analysis of Glass Artefacts in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, I, 201-234.
- Pinto, J., Prieto, A. C., Coria-Noguera, J. C., Sanz-Minguez, C. y Souto, J. (2021): Investigating glass beads and the funerary rituals of ancient Vaccaei culture (S. IV-I BC) by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 52, 170-185. <https://doi.org/10.1002/jrs.6049>.
- Rolland, J. (2021): *La verre de l'Europe celtique in Approches archéométriques, technologiques et sociales d'un artisanat du prestige au second âge du fer*. Leiden: Sidestone Press.
- Sanz Minguez, C. (1997): *Los vacceos: cultura y ritos funerarios de un pueblo prerromano del valle medio del Duero. La necrópolis de Las Ruedas, Padilla de Duero (Valladolid)*. Arqueología en Castilla y León, Memorias 6. Salamanca: Junta de Castilla y León.
- Sanz Minguez, C. (2021): “Vacceos como vacceos: el fin del paradigma arqueológico de la Celtiberización en la cuenca media del Duero. Cuarenta años de investigaciones en Pintia (1979-2019)”, en “Actualidad de la investigación arqueológica en España III” (2020-2021). Madrid: Ministerio de Cultura y Deporte, 319-340.
- Sanz Minguez, C. (2024): “Pintia, la ciudad vaccea del Duratón (Padilla de Duero/Peñañiel, Pesquera de Duero, Torre de Peñañiel y Curiel de Duero)”. En S. Martínez Caballero y R. Martín Vela (coords.), *Celtíberos y vacceos. Origen y desarrollo de la ciudad en la Protohistoria en el alto y medio Duero, Anejos de Segovia Histórica*, 6. Segovia: Museo de Segovia, 225-252.
- Sanz Minguez, C., Pinto, J. (eds.) (2024): *Pintia. Joyas de vidrio para la eternidad. Vaccea, La otra mirada*, 14. Catálogo de la exposición. Valladolid: CEVFW-UVa

Degradación de materiales pétreos

Màrius Vendrell

Patrimoni 2.0 consultors

Abstract

Stone materials used in the construction and decoration of buildings, gardens and historic sites are subject to erosive processes like natural rock outcrops, with the added benefit of the particular circumstances that may occur in buildings where they are in contact with other materials. This text summarizes the mechanisms of alteration of these materials. The physical and chemical processes and mechanisms, natural or induced by man, that affect the stability of heritage materials are presented, including a brief summary of the effects of biological activity, both erosive and constructive.

Key-words: stone, cultural heritage, degradation, weathering

Resumen

Los materiales pétreos empleados en la construcción y decoración de edificios, jardines y sitios históricos están sometidos a procesos erosivos como los afloramientos rocosos naturales, con el añadido de las circunstancias particulares que pueden ocurrir en los edificios, donde están en contacto con otros materiales. En este texto se resumen los mecanismos de alteración de estos materiales. Se presentan los procesos y mecanismos físicos y químicos, naturales o inducidos por el hombre, que afectan a la estabilidad de los materiales patrimoniales, incluyendo un breve resumen de los efectos de la actividad biológica, tanto erosiva como constructiva.

Palabras clave: piedra, patrimonio, degradación, alteración.

1. Introducción

Las piedras empleadas en la construcción de edificios, monumentales o no, como cualquier otro material, están sometidas a procesos de alteración de los componentes que las forman, igual como ocurre en la naturaleza, donde las rocas se ven afectadas por la erosión. Aun así, en obra tienen lugar otros procesos, además de los naturales: interacción con otros materiales de construcción, uso, humedades añadidas, etc. Que el resultado de estos procesos sea más o menos rápido y apreciable a la escala histórica de tiempo determina la durabilidad de una piedra una vez puesta en obra. En una primera aproximación es posible considerar la degradación de los materiales de construcción diferenciando los procesos que ocurren a la escala macroscópica de aquellos que tienen lugar a escala microscópica, frecuentemente mucho más devastadores que los primeros.

2. Procesos macroscópicos

Por efectos macroscópicos podemos considerar los que afectan a un conjunto de elementos, con poca a nula dependencia de la naturaleza de estos. Ejemplos de ello serían los efectos mecánicos de rozamiento, impactos, tensiones estructurales, etc., que ocasionan desgaste, fisuras, roturas... En general se trata de eventos ocasionales o rutinarios, perfectamente delimitados en el tiempo y el espacio.

Los efectos producidos a causa de movimientos estructurales del edificio, una explosión, impactos debidos a manipulación errónea de cualquier máquina, el desgaste de la circulación de personal, incendios, terremotos, etc. alteran los materiales afectados ocasionando daños fácilmente relacionables con la causa que los produce.

En este apartado deberían considerarse los daños causados por exceso de carga sobre el elemento, de modo que si esta supera los límites resistentes del material en las condiciones de recepción del esfuerzo (compresión uniaxial,

torsión, flexo-torsión...), este se fisurará y, eventualmente, romperá por las discontinuidades que representan las fisuras. En este texto no se tratarán específicamente este tipo de daños porque quedan fuera del alcance propuesto.

3. Procesos microscópicos

Se entiende por procesos microscópicos aquellos que afectan a los granos que forman los materiales pétreos o a la cohesión entre estos (sean una roca, cerámica o mortero). Son procesos que ocurren a la escala micrométrica o incluso inferior, alteran la composición de los granos formadores o la estabilidad de cada uno de ellos en relación con sus vecinos inmediatos. Sus efectos, aun actuando a una escala tan pequeña, pueden ser importantes y en ocasiones producen daños significativos que limitan drásticamente la durabilidad de los materiales.

Los daños producidos a esta escala dependen de diversos factores:

- a) intrínsecos al propio material, como la composición mineralógica del mismo, pero sobre todo es importante la textura (tamaño y orientación de los granos que lo forman, espacios entre ellos – porosidad -, etc.)
- b) extrínsecos al material, como su colocación en obra, los materiales inmediatamente cercanos, geometría – posición respecto la vertical -, ejecución de obra, acabado superficial, etc.
- c) ambientales: clima, microclima, orientación geográfica, etc.

De ahí se deduce que un mismo material se comportará de manera diversa según su colocación en obra, condiciones ambientales, etc. a la vez que en igualdad de condiciones, es probable que dos materiales distintos reaccionen de modo específico según sus características. Ello impide establecer generalizaciones de aplicación universal y cada caso requiere un análisis específico, aunque la degradación es relativamente predecible y es posible establecer, a priori, incluso antes de su colocación en obra, unos criterios de durabilidad según el material de que se trate y las condiciones de colocación.

4. Mecanismos de degradación

Aquí se presentan, de modo muy sucinto, los principales procesos físicos, químicos y biológicos que intervienen en la degradación de los materiales pétreos. No se pretende una guía exhaustiva de interpretación de la alteración de los materiales, sino explicar brevemente los mecanismos, a través de los cuales actúan diversos procesos que generan daños en los materiales pétreos de construcción. Aunque se presentan clasificados de cierto modo, se quiere hacer hincapié en la complejidad de los mecanismos y en las interacciones y sinergias que se establecen entre ellos. No es posible imaginar la actuación de un único proceso, sino que suelen combinarse entre ellos y los efectos de uno pueden facilitar la acción de otros, estableciendo las mencionadas sinergias que convierten la degradación de un material en un proceso complejo que requiere un análisis específico.

4.1. Ataque químico

La acción química sobre los materiales de construcción está prácticamente limitada a la acción del agua, cuya molécula polar resulta activa frente a gran parte de los minerales formadores de las rocas y otros materiales pétreos como la cerámica, los morteros y el hormigón. Otros reactivos, a parte del agua, son accidentales y no se consideran en este texto. Sin embargo, el agua es capaz de disolver algunos compuestos, reaccionar con otros mediante los gases o fases disueltas o por sí misma. Dichos mecanismos se describen brevemente a continuación.

La disolución afecta sólo a minerales que tengan un producto de solubilidad significativo, que en términos prácticos queda casi limitado al yeso, que forma parte de algunas piedras, así como de algunos acabados superficiales. El yeso se disuelve 2,23 g/l a 20°C, de modo que en condiciones exteriores de escurrimiento de agua de lluvia o rocío puede perder sección por disolución y por tanto, su durabilidad es limitada, aunque existen casos de uso de yeso en acabados exteriores de elevada durabilidad (Mallorca o Albarracín, por ejemplo) a causa del tipo de tratamiento superficial o de los componentes minoritarios asociados al yeso. La disolución propiamente dicha de la mayoría de los principales minerales formadores de materiales pétreos es prácticamente despreciable.

La acción más importante del agua es la hidrólisis; este es un mecanismo vinculado a la polaridad de la molécula de agua, que desestabiliza el equilibrio (ya de por sí inestable) de los átomos de la superficie de diversos minerales (principalmente silicatos), dando lugar a la transformación de los mismos y la formación de otros minerales, principalmente arcillas. La cinética del proceso a la escala histórica del tiempo, es lenta, aunque puede verse acelerada

por una geometría constructiva que facilite la retención y acumulación de agua y por la presencia de iones de gran tamaño disueltos en el agua (SO_4^{2-} , NO_x , etc.), con lo que fácilmente puede entrar en sinergia con otros procesos y alcanzar velocidades de degradación significativas.

4.2. Procesos físicos

Se quiere dar a entender por este tipo de procesos aquellos vinculados exclusivamente a mecanismos físicos, sin que tenga lugar alteración alguna de la composición química del conjunto o de alguno de los componentes del mismo. Por lo tanto, se limitarán a unos pocos procesos que se describen a continuación.

- Gelifracción: es un proceso bien conocido, sobre todo en climas con inviernos fríos, causado por la dilatación del agua al congelarse. La lluvia o el rocío dan lugar a la entrada de agua en las fisuras y los poros de la piedra y al helarse crea tensiones que ocasionan la rotura del elemento afectado. La presión ejercida es enorme y el proceso produce importantes pérdidas de sección, dependiendo de la textura del material. Por ejemplo, rocas con poros de gran tamaño, como el travertino, apenas se ven afectadas por gelifracción porque el agua no llega a llenar totalmente cada poro y aunque las paredes de los mismos estén mojadas, hay espacio para la dilatación sin que se produzcan tensiones entre los componentes; sin embargo, en piedras con poros de pequeño tamaño, estos se llenan totalmente de agua, que al dilatar fractura la pieza afectada.

- Dilatación térmica: la mayoría de los materiales dilatan al aumentar la temperatura y contraen cuando esta disminuye. Este fenómeno se compensa en la construcción mediante la formación de juntas de dilatación que absorban el incremento de longitud causado en momentos de fuerte calor, así como la presencia de juntas de mortero que absorben la dilatación de los sillares sin afectación evidente. La ausencia o mal diseño de la construcción puede generar la rotura en los materiales a causa de las tensiones creadas con la dilatación.

En realidad, las rocas dilatan porque lo hacen los granos de los minerales formadores de las mismas, los cuales, a su vez, suelen tener un comportamiento térmico anisótropo y no dilatan lo mismo en todas las direcciones. En algunos casos, como la calcita, la anisotropía es tan acusada que, al aumentar la temperatura, en una dirección dilata, mientras que en otra contrae. En mármoles de tamaño de cristal grande este fenómeno facilita el desprendimiento de los granos superficiales y la consecuente pérdida de sección, es el proceso que en Italia se conoce expresivamente como *marmocotto*.

- Dilatación hídrica: se trata de un proceso asociado a la presencia de arcillas en roca. Si la piedra las contiene, al mojarse su zona superficial, estas adsorben agua y expanden, creando tensiones respecto de la zona interior seca, que pueden dar lugar a la formación de un sistema de fisuras paralelas a la superficie o a la disgregación de los granos que forman la piedra. La intensidad de este proceso depende del tipo de arcilla y de su cristalinidad. Las fisuras generadas facilitan el desprendimiento de escamas paralelas a la superficie exterior, sea cual sea la forma de esta, fenómeno frecuente en algunas rocas sedimentarias, normalmente blandas debido a su contenido en arcillas.

- Oxidación de hierros empotrados: no es un proceso intrínsecamente asociado a la propia piedra, sino a elementos metálicos (especialmente de hierro) alojados para el anclaje de otros materiales. Es bien conocida la expansión del hierro al oxidarse debido al incremento de volumen que implica la reacción. La capacidad expansiva de un hierro depende mucho de su proceso de fabricación, así la forja tiene un buen comportamiento al exterior, mientras que los perfiles laminados en caliente (hierro pudelado) expanden extraordinariamente y rompen la piedra en la que están empotrados. Existe una amplia variedad de tipos de hierro que soportan distintamente condiciones ambientales, entre ellos la gama de aceros inoxidable, cuya resistencia a ambientes agresivos es muy superior a los aceros convencionales.

- Deformación bajo presión: imaginemos un elemento de piedra de aplacado de ciertas dimensiones y relativamente delgado. Bajo la tensión creada por su propio peso es posible su deformación sin llegar a la rotura. Este es un proceso que ocurre a escala microscópica debido al deslizamiento de unos granos respecto de los vecinos a través de los contactos entre bordes de grano (que en realidad son superficies de inestabilidad a escala atómica). Bajo estas condiciones, la lámina de piedra puede tener cierto comportamiento deformable, ocasionalmente con la aparición de microfisuras (muchas veces invisibles a simple vista) que facilitan la deformación.

4.3. Actividad biológica

La superficie de las piedras es susceptible de ser colonizada por microorganismos de distintos grupos, especialmente bacterias, hongos, algas unicelulares y líquenes. Que estos puedan adaptarse mejor o peor a la superficie de una piedra depende de las condiciones ambientales regionales (clima), las microambientales (la zona donde está el elemento, orientación geográfica, relación con el edificio –zona de sombra o insolación –, posición respecto la vertical, etc.), así como de la bioreceptividad de la propia piedra. Esta, a su vez, está fuertemente condicionada por del sistema poroso (capacidad de absorción y retención de agua), por la composición de la piedra (mayor o menor contenido en arcillas capaces de adsorber agua), de la rugosidad superficial (acabado del elemento), etc.

De modo genérico, es posible afirmar que una piedra porosa, especialmente con poros pequeños capaces de retener agua, será más bioreceptiva que una sin apenas poros o con poros de gran tamaño. A su vez, la rugosidad superficial incrementa la capacidad de retención de agua y, a la vez, la de instalación de colonias de organismos, que necesitan el agua (aun en pequeñísimas cantidades para vivir). Por idéntica razón, una posición cercana a la horizontal estará mucho más colonizada que una vertical, y una zona soleada, menos que una de sombra, al menos en climas áridos o semiáridos. Muy frecuentemente, las orientaciones norte y sur en un mismo edificio presentan aspectos bien diferenciados debido a la presencia selectiva de distintos ecosistemas de microorganismos.

Hay que considerar que algunos microorganismos precisan muy poca cantidad de agua para su desarrollo. Piedras en climas desérticos son colonizadas por bacterias adaptadas a este ambiente, dando lugar al llamado barniz del desierto. Además, algunos hongos pueden desarrollar estrategias de supervivencia consistentes en adoptar una morfología resistente a condiciones poco favorables a la espera que estas cambien lo suficiente como para el desarrollo metabólico de la totalidad del organismo. Hongos negros del grupo *Dematiaceae* forman colonias que penetran algunas micras en la superficie de la piedra excavando sus propios nichos ecológicos, donde se ubican sin actividad metabólica perceptible; es, sin duda, una estrategia de supervivencia.

La presencia de colonias de microorganismos afecta algo más que la simple estética que implica el cambio de color. La estrategia de supervivencia de muchos de estos consiste en perforar la piedra hasta, en ocasiones, algunos milímetros de profundidad, alterando la porosidad de la zona más superficial y facilitando un nivel de agresividad mayor del que presentaría la superficie sin colonizar. Esta penetración facilita el mantenimiento de los organismos adheridos a la piedra, así como la búsqueda de mejores condiciones, algo alejadas de la insolación superficial.

En zonas de elevada pluviosidad es posible que la hidrólisis de los componentes de la piedra produzca una cantidad suficiente de arcillas para la instalación de musgos, cuyo desarrollo precisa de un micro-suelo vegetal, aunque sea a escala milimétrica sobre superficies planas, fisuras o recovecos que facilitan la acumulación de arcillas producidas por la hidrólisis de los componentes de la piedra o aportadas por el aire (gran parte del particulado atmosférico son arcillas). Si la acumulación es suficientemente grande, es posible observar el desarrollo de plantas superiores, con hojas y raíces, cuyo crecimiento ocasiona problemas importantes debido a la presión que ejercen en la zona de crecimiento.

Los microorganismos que colonizan las rocas formando un biofilm (continuo o no) pueden erosionar la piedra, como se ha mencionado antes. Pero asociada a su capacidad erosiva, tienen la de forman minerales, dando lugar al crecimiento de cristales que, en ocasiones, pueden llegar a formar una costra de espesor significativo. Prácticamente minerales de todos los grupos (carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfatos, óxidos, etc.) se han citado como productos de la actividad metabólica de microorganismos.

4.4. Cristalización de sales

Las sales que se disuelven en agua pueden circular en solución siguiendo los desplazamientos de esta y donde evapora, cristalizan. Cuando esto ocurre en interior del sistema poroso, según el tamaño de los poros, se ejerce una presión sobre sus paredes (presión de cristalización) que puede acarrear la disgregación de los granos de la piedra. El origen de las sales puede ser diverso y complejo, desde mal funcionamiento del sistema de evacuación de aguas residuales, que suele dar lugar a nitratos alcalinos, hasta el escurrimiento de agua de lluvia que lixivia algunos materiales (por ejemplo, cemento) para ocasionar el desarrollo de sulfatos alcalinos, por no citar explícitamente la sal marina. El problema suele ser complejo y requiere un análisis de la naturaleza de las sales, de la cinética del agua en el interior de los materiales de construcción y de los posibles orígenes de esta, sean del subsuelo, de los propios materiales de construcción o del spray marino en casos muy cercanos a la costa.

Por su parte, el grado de afectación de una piedra depende, en gran manera, de la configuración de su sistema poroso. Poros muy grandes no suelen dar otros problemas que los meramente estéticos, mientras que piedras con menos poros, pero más pequeños, pueden disgregarse debido a que la presión ejercida sobre las paredes de los poros puede ser importante. Además, obviamente, la propia naturaleza de la piedra ejerce, a su vez, cierto control sobre su comportamiento ante este tipo de problema.

5. A modo de corolario

Los materiales pétreos de construcción (naturales –rocas- o artificiales) están sometidos a procesos erosivos, como ocurre en los afloramientos de la Naturaleza, eventualmente acelerados por las condiciones particulares a las que se pueden ver sometidos. Si esta erosión es perceptible a la escala histórica del tiempo (el siglo como unidad temporal), la denominamos degradación, alteración o cualquiera de los posibles sinónimos del término. En este texto se ha tratado de resumir los mecanismos que dan lugar a los procesos de alteración, así como la cinética de los mismos, que en definitiva redundan en una pérdida más o menos rápida del patrimonio histórico.

Y aunque el concepto de “patrimonio histórico” es relativamente reciente, no va mucho más allá del siglo XIX, la voluntad de preservar, conservar, alargar la vida útil y estética de los edificios (patrimoniales o no) es ancestral y a lo largo de la historia el hombre ha aplicado técnicas de protección y mantenimiento de los edificios, algunos porque eran su casa, otros porque tenían una especial representación o valoración social. Y con la excepción de algunas construcciones especialmente relevantes, a lo largo de la historia se ha construido con el material local, con las rocas cercanas, fueran estas buenas, malas o regulares. Y por esto, la tradición vernácula de cada zona ha desarrollado en cada momento estrategias de protección y embellecimiento de los edificios, muchas de las cuales se han perdido, abandonado o simplemente, olvidado en nombre de una estética no siempre basada en el rigor histórico.

En los últimos decenios se ha argumentado la aceleración de la degradación de los materiales pétreos ocurrida en los últimos 150 años relacionada con la polución urbana e industrial como consecuencia de la revolución industrial iniciada a finales del siglo XVIII, según la región que se considere. El análisis de la interacción roca-atmosfera en diversos ambientes no parece dar un soporte sólido a esta afirmación que, por menos, podría ser cuestionable. ¿Y si resulta que se han abandonado las acciones de protección de la edificación histórica y ahí radica la innegable aceleración de la degradación patrimonial? Quizás, colectivamente, no estemos haciendo las cosas lo suficientemente bien...

Bibliografía

- Ashurst, J., & Ashurst, N. (1988). *Practical Building Conservation: Stone Masonry*. English Heritage.
- Blazquez, F.; Calvet, F. and Vendrell-Saz, M. (1995), Lichenic alteration and mineralization in calcareous monument of NE Spain, *Geomicrobiology Journal*, Vol. 13, pp. 223-247.
- Doehne, E., & Price, C. A. (2010). *Stone Conservation: An Updated Overview*. Getty Conservation Institute.
- Fitzner, B., & Heinrichs, K. (2002). "Damage diagnosis on stone monuments—weathering forms, damage categories and damage indices." *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, 8(5), 507-532.
- Krumbein, W. E.; Urzì, C.; Vendrell-Saz, M. (1997), From the quarry to the Museum Atmospheric saecular organic pollution influencing the cultural heritage, *European Cultural Heritage News Letters (ECHNLR)*, Vol. 10 , pp 62-66
- Price, C. A. (1996). *Stone Conservation: An Overview of Current Research*. Getty Conservation Institute.
- Rodríguez-Navarro, C. & Doehne, E. (1999). "Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern." *Earth Surface Processes and Landforms*, 24(3), 191-209.
- Siegsmund, S., & Sneathlge, R. (Eds.) (2014). "Stone in Architecture: Properties, Durability." *Earth Sciences Series*. Springer.
- Smith, B. J., & Gomez-Heras, M. (2006). *Weathering and Durability of Stones in Built Environments*. Geological Society of London.
- Török A., Licha T., Simon K., Siegsmund, S. (2011), Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation, *Environ Earth Sci* 63:675–693
- Turkington, A. V., & Paradise, T. R. (2005). "Sandstone weathering: A century of research and innovation." *Geomorphology*, 67(1-2), 229-253.
- Urzì C., Garcia-Valles M., Vendrell M. and Pernice A. (1999). Biomineralization processes on rock and monument surfaces observed in field and laboratory conditions. *Geomicrobiology J* 16:39–54.
- Winkler, E. M. (1994). *Stone in Architecture: Properties, Durability*. Springer.



Sociedad Española de Mineralogía

Museo Geominero del Instituto Geológico y
Minero de España
Ríos Rosas, 23
28003 Madrid

Patrocinadores

