

Consecuencias de la incorporación de carbonato cálcico en el material cerámico¹

Javier Fanlo Loras
Doctorando en la Universidad de Zaragoza
Fernando Pérez Lambán
Becario FPU en la Universidad de Zaragoza

javierfanlo@gmail.com
fperezlamban@gmail.com

RESUMEN

En esta comunicación se presentan los resultados de un trabajo experimental sobre las consecuencias de la incorporación de carbonato cálcico en la cerámica. El proceso de cocción puede provocar su transformación en cal viva (CaO) dando lugar a serias afecciones a la funcionalidad e incluso a la integridad de la pieza cerámica. La presencia de este material tanto en algunas vetas arcilla como entre las inclusiones de algunas cerámicas prehistóricas justifican el estudio para su mejor comprensión. Para ello se ha trabajado sobre las siguientes variables: tipo de carbonato cálcico, granulometría del mismo y cocción. Posteriormente se ha medido el grado de afección por la descomposición derivada de su transformación en cal viva.

Palabras clave:

Cerámica prehistórica, carbonato cálcico, arqueología experimental.

ABSTRACT

We present the outcomes from an experimental work on the consequence of the inclusion of calcium carbonate in prehistoric pottery. Firing can produce its transformation in calcium oxide (CaO). This has serious effects on the functionality en even in the integrity of the pottery. The study of this process is justified by the presence of this material in natural clay veins and its artificial inclusion in prehistoric pottery. Experimentation has been carried out working mainly on the following variables: calcium carbonate type, inclusions size and firing temperature. Several affection levels had been described.

Keywords:

Prehistoric pottery, calcium carbonate, Experimental Archaeology.

RESUM

En aquesta comunicació es presenten els resultats d'un treball experimental sobre les conseqüències de la incorporació de carbonat càlcic en la ceràmica. El procés de cocció pot provocar la seva transformació en calç viva (CaO) donant lloc a serioses afeccions a la funcionalitat i fins i tot a la integritat de la peça ceràmica. La presència d'aquest material tant en algunes vetes argila com entre les inclusiones d'algunes ceràmiques prehistòriques justifiquen l'estudi per a la seva millor comprensió. Per a això s'ha treballat sobre les següents variables: tipus de carbonat càlcic, granulometria del mateix i cocció. Posteriorment s'ha mesurat el grau d'afecció per la descomposició derivada de la seva transformació en calç viva..

Paraules Clau:

Ceràmica prehistòrica, carbonat càlcic, arqueologia experimental.

Rebut: 1 septembre 2010; Acceptat: 1 desembre 2010

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La inclusión de carbonato cálcico entre el desgrasante de la cerámica prehistórica es una cuestión problemática por varios motivos. Las ventajas que ofrece determinan su utilización intencional. Sin embargo sus graves peligros para la funcionalidad y la integridad de la pieza llevan en otras ocasiones a su evitación igualmente intencional. Es más, la disponibilidad de este material en el entorno o incluso entre la propia arcilla condiciona las tareas alfareras de aprovisionamiento y de preparación de la pasta cerámica.

Las principales ventajas de la utilización del carbonato cálcico como desgrasante son (simplificado a partir de Olaetxea, 2000: 73):

- 1- Facilidad de obtención de un desgrasante homogéneo por machacado dada la facilidad de romper la calcita siguiendo los planos de cristalización.
- 2- Expansión térmica similar a la de la arcilla, por lo que no produce roturas durante el horneado.
- 3- Es un material de buena conductividad térmica, con lo que resulta un buen desgrasante para cerámicas de cocina.
- 4- El producto cerámico resultante es de gran dureza.

No obstante, los problemas que pueden derivarse de su uso deben ser tenidos en cuenta. El carbonato cálcico al ser calentado hasta determinado punto reacciona dando lugar a cal viva (CaO) y dióxido de carbono (CO₂). Posteriormente esta cal viva en contacto con la humedad ambiental reacciona violentamente formando hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), cuyos cristales son mayores que los de la cal viva. Tanto la liberación del gas CO₂ como el incremento de volumen de la transformación en hidróxido de calcio someten a tensión a la pasta cerámica y le restan cohesión, pudiendo llegar a su completa disgregación.

Las cerámicas del poblado de la Primera Edad del Hierro del Cabezo de la Cruz (La Muela, Zaragoza), de las que en parte surge este estudio, no presentan carbonato cálcico (Burillo Mozota, F. y Fanlo Loras, J. 1979; Fanlo Loras, J. 2008; Picazo Millán, J. V. et al. 2009). Sin embargo todo el entorno, caracterizado por formaciones evaporíticas miocenas, es rico en este material y la arcilla tanto de las vetas como de las sedimentaciones fluviales lo contiene en distintas proporciones y granulometría. Por otra parte la cerámica prehistórica recuperada en prospección (Pérez et al., en prensa; Bea et al., en prensa) en diferentes puntos del valle del Huerva suele contar con carbonato cálcico entre sus inclusiones.

Estas presencias y ausencias, su probable carácter intencional y sus implicaciones para la tecnología prehistórica sugirieron este estudio, que pasa necesariamente por una mejor comprensión de los procesos implicados y por tanto exige una labor previa experimental. En esta comunicación se presenta la metodología empleada en esta experimentación y sus primeros resultados e interpretaciones. El problema ha sido abordado desde la perspectiva empírica del alfarero, que es la que aquí se presenta, teniendo en cuenta que también debe ser analizado bajo el foco de la petrología y las reacciones físico-químicas implicadas, trabajo del que se encarga la Dra. Pilar Lapuente de la Universidad de Zaragoza pero que lleva diferentes ritmos y aún no están listos para presentación.

DESCRIPCIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN

Son muchas las experiencias con carbonato cálcico, no sólo por su importancia en la investigación prehistórica, sino también por sus repercusiones en la industria cerámica actual (García, 2005). Estos estudios llegan a diferentes conclusiones en torno a la temperatura a

partir de la cual comienza la transformación del carbonato cálcico en cal viva. Olaetxea (2000: 74) cita 9 trabajos que ofrecen temperaturas entre los 600°C y los 894,4°C.

Esta amplitud de rango en la temperatura se debe a que no es ésta la única variable que interviene en el proceso. También debe tenerse en cuenta:

1. Granulometría de las inclusiones
2. Tipo de carbonato cálcico
3. Tiempo de transformación
4. Temperatura máxima
5. Periodo de mantenimiento
6. Atmósfera de cocción
7. Proporción de las inclusiones

Todas estas variables fueron controladas. La

granulometría, el tipo de carbonato, el tiempo de transformación y la temperatura máxima alcanzada durante la cocción fueron manipuladas y observadas para ver el comportamiento de los carbonatos, mientras que las tres últimas variables se mantuvieron como constantes para simplificar la experimentación.

La cocción se realizó en horno de gas con subida progresiva de la temperatura de 150°C cada hora y con 15 minutos de mantenimiento. Se realizaron seis cocciones a distintas temperaturas con una diferencia entre ellas de 50°C, partiendo de 750°C y llegando a 1000°C. Las temperaturas se controlaron con un pirómetro digital (Ingeniería 2000) y un cono pirométrico Seger. La atmósfera fue en todos los casos oxidante.

Carbonato cálcico		Granulometría		Temperatura	
Y3	Calcita microcristalina	1	0,25 mm	B: 750°C	E: 900°C
Y4	Calcita cristalina romboédrica	2	0,50 mm	C: 800°C	F: 950°C
Y5	Dolomita cristalina romboédrica	3	1,5 mm	D: 850°C	G: 1000°C

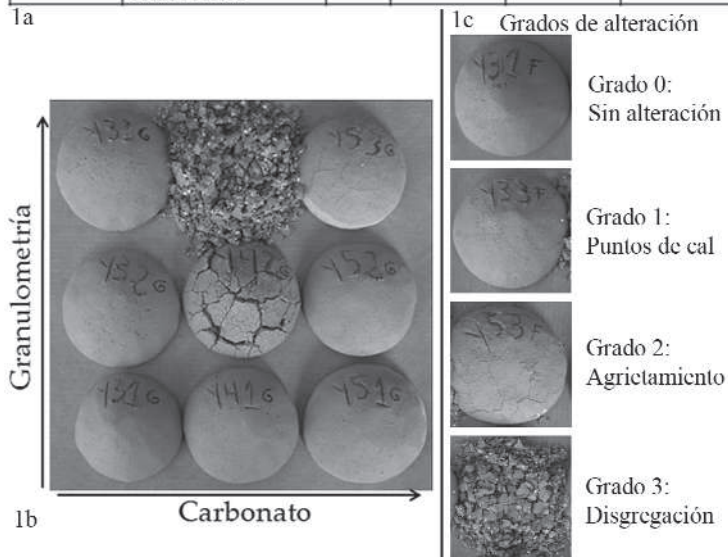


Figura 1.- La formación de las muestras. 1a- Tipo de carbonato, granulometría y temperatura máxima de cocción. 1b- Las 9 muestras de la cocción a 1000°C. 1c- Grados de alteración observados.

Se utilizaron tres tipos de carbonatos cálcicos: calcita microcristalina (muestra Y3), calcita cristalina romboédrica (muestra Y4) y dolomita cristalina romboédrica (muestra Y5). Cada uno de estos tres carbonatos fue utilizado con tres granulometrías diferentes: 0,25 mm (malla 120), 0,50 mm (malla 60) y 1,5 mm (tamiz). Esto da un total de nueve muestras que fueron incorporadas a la arcilla en la siguiente proporción: 10 gr de carbonato cada 100 gr de arcilla y 25 ml de agua. Estas muestras fueron probadas en las seis cocciones mencionadas, dando lugar a un total de 54 muestras analizadas.

Cada una de las muestras así preparadas recibió un nombre compuesto por Y más el número de muestra de carbonato, más el número de granulometría y una letra que designa la temperatura de cocción (Fig. 1a y 1b). Así se formaron 6 conjuntos (uno por cada temperatura) compuestos por 9 muestras (Y31, Y32, Y33, Y41, Y42, Y43, Y51, Y52, Y53), lo que hace un total de 54 muestras. (Figura 1)

RESULTADOS OBTENIDOS

La experimentación mostró que las cuatro variables (tiempo de transformación, temperatura, tipo de carbonato cálcico y proporción) están relacionadas con la afección de la transformación del carbonato cálcico en cal viva sobre las cerámicas.

El grado de afección fue clasificado en cuatro categorías según las alteraciones observadas tras cuatro semanas, para dar tiempo a la rehidratación de la cal viva (Fig. 1c). El grado 0 es aquel en el que no se observa alteración aparente. En el grado 1 aparecen puntos de cal, que si bien pueden resultar antiestéticos no comprometen la funcionalidad de la pieza. El agrietamiento que se observa en el grado 2 sí que puede llegar a inhabilitar la pieza para su función original, especialmente si pensada para la contención de líquidos. Por último, si la altera-

ción es tal que la pieza pierde su propia integridad se considera un grado 3 de alteración.

El tiempo de transformación fue observado en dos momentos: a las cuatro semanas de la cocción y a los 12 meses de la misma. En general la respuesta de las muestras fue la misma, aunque en algunas a las cuatro semanas el proceso de transformación no era completo, siendo mucho más clara la correlación entre las variables y el grado de afección transcurrido un año. En términos generales una mayor temperatura y una mayor proporción provocan una mayor afección. Pero en diverso grado según el tipo de carbonato, siendo la calcita cristalina romboédrica el carbonato cálcico más sensible y la calcita microcristalina el menos afectado.

El tipo de carbonato que ofreció una respuesta más típica fue la calcita cristalina romboédrica (Y4). En la Figura 2 se observa que la calcita con granulometría de 0,25 mm (muestra Y41) evita la alteración de la cerámica a cualquier temperatura. Esto es así para todos los tipos de carbonato cálcico probados. Una granulometría de 0,5 mm (muestra Y42) implica alteraciones a los 850°C que suponen un agrietamiento de la cerámica y por tanto una pérdida de capacidad funcional, mientras que a 950°C el agrietamiento es tal que la cerámica pierde cohesión y su integridad queda seriamente comprometida. Con una granulometría de 1,5 mm (muestra Y43) este proceso es mucho más rápido; a 800°C ya aparecen los primeros puntos de cal aunque sin riesgo estructural, sólo estético, mientras que a 850°C ya se alcanza un grado tal de transformación del carbonato cálcico que la pieza cerámica queda totalmente disgregada. (Figura 2)

La calcita microcristalina (Y3) ofreció una respuesta menos intensa pero igualmente correlacionada con las variables (Fig. 3). Como ya se ha comentado la menor de las granulometrías no supuso afección. En este caso la granulometría

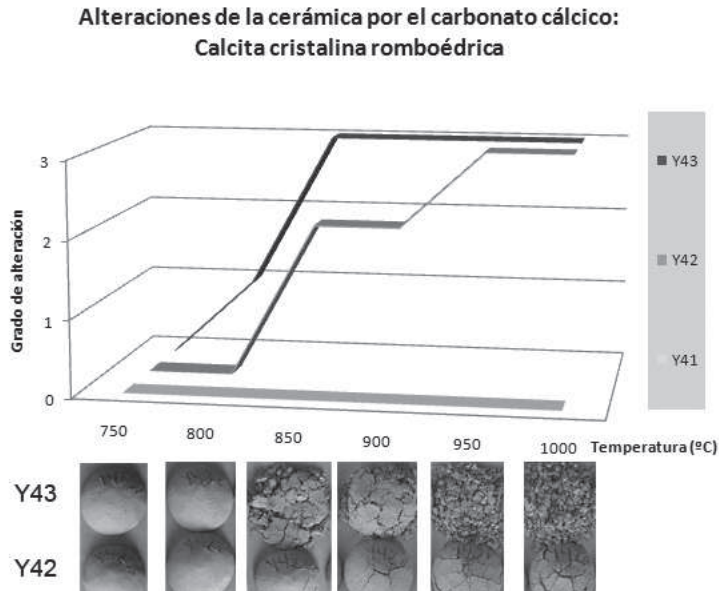


Figura 2.- Gráfica con la respuesta de la calcita cristalina romboédrica (Y4) a los 12 meses.

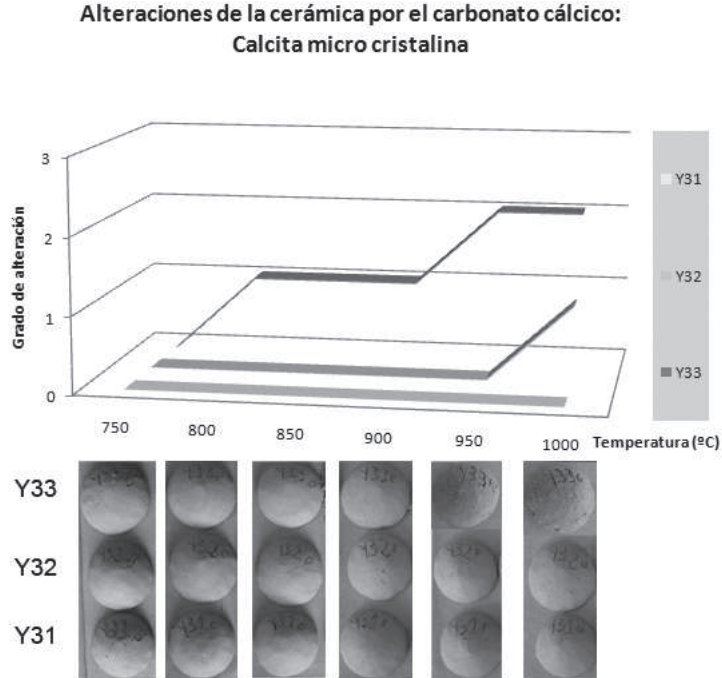


Figura 3.- Gráfica con la respuesta de la calcita microcristalina (Y3) a los 12 meses.

metría de 0,5 mm (muestra Y32) no dio lugar a alteraciones hasta una temperatura de 1000°C, momento en el que aparecieron los primeros puntos de cal sin riesgo estructural. Estos mismos puntos aparecieron cuando se empleó una granulometría de 1,5 (muestra Y33) a partir de los 800°C y a los 950°C alcanzaron el grado de alteración de agrietamiento progresivo. Inicialmente en la observación primera se observó una anomalía a los 1000°C, pues el grado de alteración en lugar de mantenerse o incrementarse se redujo. Sin embargo tras el periodo de 12 meses se completó la transformación obteniendo la gráfica normal que se presenta (Fig. 3). Futuras repeticiones del experimento deberán mostrar si se trató de una excepción casual ocasionada por alguna causa no controlada durante la experimentación o hay una razón fisicoquímica subyacente que tendrá que ser explicada por análisis fisicoquímicos.

(Figura 3)

Por último en los resultados de la dolomita romboédrica (Y5) tras el periodo de cuatro semanas se apreció la respuesta más anormal (Fig. 4). La granulometría mayor, de 1,5 mm (muestra Y53) respondió como cabía esperar muy pronto, a los 850°C cuando apareció el agrietamiento progresivo. Sin embargo los sucesivos incrementos de temperatura no produjeron un mayor grado de alteración, de forma que no se alcanzó la disgregación total de la pieza. Por su parte la granulometría de 0,5 mm mostró un comportamiento aparentemente errático, con aparición de puntos de cal a 850°C y 950°C pero no a 900°C o 1000°C. Sin embargo, como ya se ha apuntado en el caso anterior, estas divergencias del patrón normal desaparecieron en la segunda observación (12 meses), momento en el que se había comple-

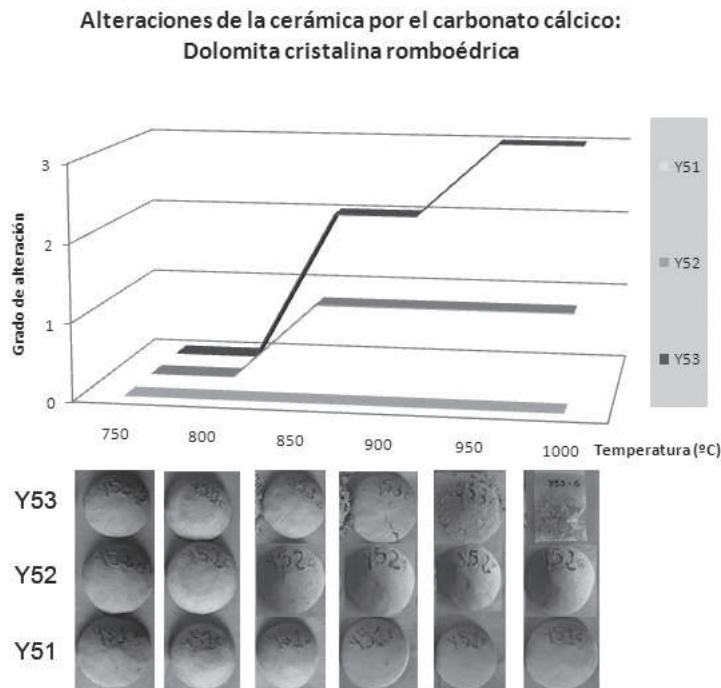


Figura 4.- Gráfica con la respuesta de la dolomita cristalina romboédrica (Y5) a los 12 meses.

tado la transformación. En la segunda observación, la Y52 mostró puntos de cal a partir de 850°C, mientras que Y53 se agrietó a esa temperatura y se disgregó a partir de los 950°C. Como en el caso anterior, queda por explicar por qué determinadas muestras necesitaron un mayor tiempo para completar su transformación.

(Figura 4)

CONCLUSIONES E INTERPRETACIÓN

El punto de vista empírico del alfarero es el punto de vista del individuo que adquiere un gran conocimiento de la materia y los procesos descritos no por la analítica sino por la experiencia, como sin duda hicieron los artesanos prehistóricos. A la vista de las experiencias aquí descritas este individuo extraería las siguientes conclusiones:

- 1- El carbonato cálcico más problemático (de aquellos probados) es la calcita cristalina romboédrica, mientras el más fiable es la calcita microcristalina.
- 2- La incorporación de carbonato cálcico con un grosor inferior o igual a 0,25 mm no provoca alteraciones en la cerámica.
- 3- El aumento de la granulometría implica un aumento del riesgo de alteración.
- 4- El aumento de la temperatura implica un aumento del riesgo de alteración. Un importante punto de inflexión de este riesgo se sitúa en torno a los 800-850°C.
- 5- Hasta los 800°C no se ve comprometida la integridad de la pieza, aunque pueden aparecer antiestéticos cambios de color en las inclusiones.
- 6- A partir de los 850°C el riesgo de alteración severa es patente, pudiéndose producir agrietamientos que anulen el carácter funcional de la pieza o llegar a disgregarla completamente.

Por tanto el sistema de cocción empleado por el alfarero será determinante en el empleo o no de

carbonato cálcico, pues condiciona la temperatura alcanzada y su control. La cocción en hoguera abiertamente –sistema dominante en la prehistoria- difícilmente supera los 800°C y en cualquier caso el pico máximo de temperatura es muy breve, por lo que el ceramista no tendrá experiencias negativas con el carbonato cálcico y podrá usar vetas de arcilla que lo contengan o incorporarlo como desgrasante. Sin embargo la cocción en horno que permita ascender a temperaturas de 850°C o superiores comprometerá la integridad del producto cerámico, proporcionando experiencias muy negativas al alfarero que deberá experimentar para controlar bien la temperatura si quiere incorporar el carbonato cálcico o usar arcillas que lo contengan.

En cuanto al caso concreto de las cerámicas prehistóricas del valle del Huerva, entorno en el que como se ha dicho abunda el carbonato cálcico, cabe hacer las siguientes reflexiones. Si se incorpora carbonato cálcico a la cerámica puede pensarse que es un hecho accidental por su ubicuidad y que no genera experiencias negativas porque las cocciones en hoguera no dan lugar a la transformación de la cal viva. Pero también podría ser una elección completamente intencional relacionada con las ventajas expuestas del carbonato cálcico. Si además el carbonato cálcico aparece con granulometrías inferiores al 0,25 mm es porque quizás existía un conocimiento técnico experimental suficiente que condicionara el machacado del desgrasante hasta umbrales seguros. Por otra parte las cerámicas del Cabezo de la Cruz carentes de carbonato cálcico evidencian una elección intencional de arcillas en un ambiente donde este material está tan generalizado. Hay que plantearse entonces si el grupo que las produjo había tenido experiencias negativas relacionadas con el carbonato cálcico que originase un conocimiento o tradición cultural de evitación de este material. Esto implicaría que han dispuesto de sistemas de cocción que superen los

850°C o han hecho partícipe a la cerámica de procesos técnicos que superen esta temperatura. En este sentido cabe recordar que se trata de grupos metalúrgicos y que por tanto someten al menos a un elemento cerámico, el crisol, a temperaturas superiores a los 1000°C.

Esperamos que estas experiencias arrojen alguna luz sobre el problema del carbonato cálcico en la cerámica, pero somos conscientes de que tan sólo es el inicio de un proyecto de investigación en el que será necesario la repetición de la experimentación, su ampliación a otros tipos de carbonato cálcico, la construcción de piezas reales y su seguimiento durante su vida útil y la adición de los resultados de la perspectiva analítica petrológica y fisico-química.

BIBLIOGRAFÍA

BEA, M.; DOMINGO, R.; PÉREZ LAMBÁN, F.; REKLAITYTE, I. y URIBE, P. (en prensa): Prospecciones arqueológicas en el término municipal de La Muela (Zaragoza), *Salduie*, 10.

BURILLO MOZOTA, F. y FANLO LORAS, J. (1979): El yacimiento del Cabezo de la Cruz (La Muela, Zaragoza), *Caesar Augusta*, 47-48, 39-95.

FANLO LORAS, J. (2008) Trabajo de investigación para la Obtención del Diploma de Estudios Avanzados: Estudio experimental tecnológico de las cerámicas a mano del Cabezo de la Cruz, La Muela, Zaragoza. Zaragoza: Departamento de Ciencias de la Antigüedad, Universidad de Zaragoza.

GARCÍA TEN, F. J. (2005) *Descomposición durante la cocción del carbonato cálcico contenido en el soporte crudo de los azulejos*. Castellón: Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I de Castelló. Tesis Doctoral Inédita.

OLAETXEA, C. (2000): La tecnología cerámica en la protohistoria vasca, en *Munibe*, Suplemento nº 12.

PÉREZ LAMBÁN, F., FANLO LORAS, J. y PICAZO MILLÁN, J.V. (en prensa): “El poblamiento antiguo en el valle del río Huerva. Resultados de las campañas de prospección de 2007-2009”, *Salduie*, 9.

PICAZO MILLÁN, J. V., PÉREZ LAMBÁN, F. y FATÁS FERNÁNDEZ, L. (2009): *Las cerámicas modeladas a mano*, en PICAZO MILLÁN, J. V. y RODANÉS VICENTE, J. M. (eds.), *Los poblados del Bronce Final y Primera Edad del Hierro : Cabezo de la Cruz, La Muela, Zaragoza*, (pp. 344-382). Zaragoza: Gobierno de Aragón, Departamento de Educación, Cultura y Deporte.

NOTES

¹ Este trabajo se enmarca dentro del proyecto de investigación I+D+i HAR2008-04118/HIST, Titulado “Segeda y Celtiberia Septentrional: investigación científica, desarrollo rural sostenible y nuevas tecnologías”, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.