

**Morteros arqueológicos de Santa María la Real de Zarautz
(País Vasco): evidencia de diferentes procedencias de la cal**

LUIS ÁNGEL ORTEGA, MARI CRUZ ZULUAGA, MAITE INSAUSTI, AINHOA ALONSO, ALEX IBAÑEZ

Morteros arqueológicos de Santa María la Real de Zarautz (País Vasco): evidencia de diferentes procedencias de la cal

Archeological lime mortars from Santa María la Real (Zarautz, Guipúzcoa): Evidence for several source areas of binder

PALABRAS CLAVES: morteros carbonatados, análisis químico, enterramiento, procedencia, método de separación.

KEY WORDS: lime mortar, chemical analyses, burial, source areas, separation methods.

GAKO-HITZAK: karezko morteroak, analisi kimikoak, lurperatzea, jatorria, banatze metodoa

Luis Ángel ORTEGA⁽¹⁾, Mari Cruz ZULUAGA⁽¹⁾, Maite INSAUSTI⁽²⁾, Ainhoa ALONSO⁽¹⁾, Alex IBAÑEZ⁽³⁾

RESUMEN

Se ha realizado el análisis químico y mineralógico de morteros de cal de diferentes épocas históricas de la Parroquia de Santa María la Real de Zarautz (Guipúzcoa) con objeto de caracterizar la naturaleza de los materiales de los que proceden. Este estudio ha permitido discriminar materias primas utilizadas en la elaboración de los morteros de diferentes procedencia. Por otro lado y con objeto de obtener lo que fuera cal y que se transformó en calcita y poder separarlo de los carbonatos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica del conglomerante así como de eliminar las partículas de carbón se ha desarrollado un método innovador de separación mecánica. El análisis químico de la cal carbonatada del mortero ha permitido distinguir diferentes procedencias de las calizas utilizadas para la elaboración de la cal así como relacionar estas áreas de aprovisionamiento con las diferentes épocas históricas a las que corresponden los morteros. Además se han observado modificaciones químicas en la signatura primaria de los morteros debido al enterramiento que han estado sometido. En este sentido y contrariamente a lo cabía esperar los morteros mas modernos presentan mayor grado de modificación que los más antiguos.

ABSTRACT

In order to characterize nature and provenance of lime mortars chemical and mineralogical analysis was performed in mortars of different historical epochs from Santa Maria la Real Parish (Zarautz, Guipuzcoa). This study has allowed to distinguish raw materials from different source areas used for mortars manufacture. In addition, to obtain pure binder free of carbonate aggregates and charcoal particles an innovative method of mechanical separation was developed. The chemical analysis of the binder allowed to distinguish different raw materials sources area for lime manufacture and relating mortars of different historical periods. Additionally, burial modifications in the primeval chemical features of the mortar have been observed. Finally, contrary to expected, modern mortars display greater chemical modifications than ancient mortars.

LABURPENA

Zarautzeko Santa María la Real elizan (Gipuzkoa) erabilitako karezko morteroen natura eta jatorria ezagutzeko, garai desberdineko morteroen analisi kimiko eta mineralogikoa egin da. Ikerketa honen bidez morteroak egiteko lehengaien jatorri desberdinak bereiztu dira. Bestalde, orain kaltzita eran dagoen karea konglomeratzailan dauden karbonato organiko eta ez-organikoetatik eta ikatz zatiketarik banantzeko, banatze sistema mekaniko berritzaile bat garatu da. Morteroetako kaltzitan bihurtuta dagoen karearen analisi kimikoak erabili ziren kareharrien jatorri desberdinak bereiztu dira., hornitze alde hauek garai historiko desberdineko morteroekin erlazionatu dira. Gainera, lurperatzearen ondorioz morteroen jatorrizko aztarna kimikoa aldatuta zegoela ikusi da. Bukatzeko, mortero gazteagoak zaharragoak baino aldaketa kimiko gehiago erakusten dute.

INTRODUCCIÓN

Contexto arqueológico

En 1997, bajo la dirección de Alex Ibañez Etxeberria, se inicia a instancias de la Parroquia y el ayuntamiento de la villa, un proyecto de investigación arqueológica en la Parroquia de Santa María la Real (Zarautz, Gipuzkoa) por el Departamento de Arqueología Histórica de la Sociedad de Ciencias

Aranzadi. Los resultados obtenidos en la excavación del interior de la Iglesia han permitido identificar sucesivos períodos de ocupación desde época protohistórica (Ibañez 2003, Ibañez y Moraza 2006, Ibañez y Sarasola 2009). Sobre los restos recuperados de una estructura de habitación de la Edad

⁽¹⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad País Vasco- Euskal Herriko Unibertsitatea, Apdo. 644, 48080 Bilbao

⁽²⁾ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad País Vasco- Euskal Herriko Unibertsitatea, Apdo. 644, 48080 Bilbao

⁽³⁾ Departamento de Arqueología Histórica, Sociedad de Ciencias Aranzadi, Elkano Bidea, 31, 20014 Donostia-San Sebastián.

del Hierro, se sitúa posteriormente un asentamiento romano estable de larga duración (entre el siglo I a.C. y el siglo V d.C.), dentro del cual, la limitada área de excavación, ha dejado al descubierto diversas unidades de habitación. A partir de finales del siglo IX o inicios del siglo X, se produce una nueva reocupación del espacio por nuevos grupos humanos, que habiéndonos dejado testigo de su desarrollo a través de la planta de cuatro templos religiosos, y de sus necrópolis asociadas, nos confirman la fundación y desarrollo ininterrumpido de la actual comunidad de Zarautz durante todo el periodo alto y bajo medieval hasta el templo actual.

Planteamiento del problema

La caracterización mineralógica y química de los morteros, a menudo, tienen como objetivos finales la restauración y el tratamiento, el análisis de la tecnología de elaboración y la datación (Casadio *et al.*, 2005, Meir *et al.*, 2005; Nawrocka *et al.*, 2005). En algunos casos se han identificado diferentes tipos de materias primas utilizados en la elaboración de los morteros y se ha llegado a deducir la procedencia de los mismos. También se han observado la utilización de diferentes tipos de morteros en función de la época histórica y del contextos culturales en los que sean utilizado (Callebaut, 2000).

Tradicionalmente, los morteros arqueológicos se componen de una mezcla cal y arena u otra variedad de aditivos inorgánicos. Sin embargo frecuentemente también se han encontrado morteros con aditivos calcáreos o dolomíticos.

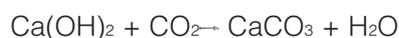
La cal utilizado en los morteros como aglomerante se obtiene a partir de la calcinación de calizas. Durante este proceso el carbonato cálcico se disocia en óxido de cal y dióxido de carbono y este proceso viene expresado en base a la siguiente reacción:



A continuación esta cal se mezcla con agua formándose hidróxido de calcio y dando lugar a lo que se conoce como cal apagada:



Esta cal apagada en contacto con el aire reacciona con el dióxido de carbono de la atmósfera formándose de nuevo carbonato cálcico o lo que es lo mismo transformándose en calcita. La siguiente reacción explica el proceso:



En definitiva en los morteros carbonatados podemos tener carbonatos de diferente naturaleza, por un lado la calcita procedente de la recarbonatación de la cal y por otro carbonatos que pueden formar parte del material utilizado como conglomerante. La detección de estos últimos carbonatos es de gran relevancia a la hora interpretar los datos químicos y extraer conclusiones sobre la naturaleza, origen y procedencia de los morteros. Dado que la presencia de estos conglomerantes carbonatados pueden contribuir en el análisis químico es necesario seleccionar un método de separación apropiado de manera que puedan separar la calcita del aglomerante de los carbonatos procedentes del conglomerante. En primer lugar, el estudio petrográfico de los morteros es fundamental para constatar la presencia o ausencia de desgrasantes carbonatados así como la naturaleza de los mismos.

En este sentido, para la separación del aglomerante del conglomerante de los morteros diversos autores han propuestos diferentes metodologías. El método de separación más extendido en la bibliografía es la disolución de los morteros mediante ataque ácido (Doebly y Spitzer, 1996; Bartos *et al.*, 2000; Casadio *et al.*, 2005 y referencias incluidas). Sin embargo, estos métodos presenta una desventajas y es la que concentración de los ácidos utilizados también puede disolver parte del carbonato incluido en el desgrasante de los morteros.

Otros autores proponen una alternativa al ataque químico para los morteros con conglomerantes carbonatados que consiste en una separación mecánica que implica una disgregación manual (Cimitan *et al.*, 1991; Casadio *et al.*, 2005, Nawrocka *et al.*, 2005). En particular se ha utilizado este tipo de métodos en aquellos morteros en los que a partir del análisis petrográfico se han observado conglomerantes carbonatados.

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar los morteros procedentes del yacimientos de Santa María la Real, analizar las características químicas de los mismo y correlacionar las posibles diferencias con los cambios culturales ocurridos en mismo yacimiento. Por otro lado, otro de los objetivos es diseñar un método de separación ágil y efectivo para poder separar la calcita del aglomerante en morteros con desgrasantes carbonatados. El método propuesto consiste en un proceso de separación más sencillo con menos pasos y con menores requerimientos que los propuestos por otros (Casadio *et al.*, 2005, entre otros). Esta simplificación se debe a que para el objetivo principal de este trabajo no es necesario recuperar el

total de la fracción aglomerante pero sin embargo si se requiere que la fracción separada este libre de aglomerantes y se lo más pura posible.

La metodología aplicada es similar a la que en geología se emplea para relacionar la composición de los materiales, que se obtiene en base a datos mineralógico y químicos, con la procedencia de los mismos. En este sentido se realizó el análisis mineralógico y químico de 19 muestras de morteros carbonatados procedentes de estructuras arquitectónicas halladas en el subsuelo de la parroquia de Santa María la Real (Zarautz). La muestras seleccionadas corresponden a morteros diferentes periodos de ocupación que engloban morteros de época Romana (siglos I al IV), Medieval (siglos IX al XIV) y época moderna (siglos XV al XVII) (Ibáñez y Sarasola, 2006). Por tanto el objetivo fundamental de este trabajo es la contribución al conocimiento de los morteros históricos pero sin ánimo de incidir en la restauración ni en la conservación.

MÉTODOS

La selección y recogida de las muestras se realizó tanto por su interés arqueológico como por el intervalo en la variación temporal de los mismos.

La metodología desarrollada en el marco de este trabajo ha sido el análisis petrográfico de lámina delgada, el estudio por difracción de rayos x y el análisis químico.

Análisis petrográfico

En el estudio petrográfico se han analizado 17 láminas delgadas mediante un microscopio "LEITZ WETZLAR standard WL" y un "OLIMPUS BH-2" equipado este último con equipo microfotográfico "OLIMPUS C-35AD-4. Las muestras seleccionadas 6 corresponden a morteros de época Romana (siglos I-IV), 8 de época Medieval (siglos IX-XIV) y 2 son de época Moderna (siglos XV-XVII).

El análisis de lámina delgada llevado a cabo sobre los morteros procedentes de Santa María de Zarautz, indica todas las muestras presentan características petrográficas muy similares. Las similitudes mencionadas para el resto de las muestras se refieren a la naturaleza del material utilizado como conglomerante o desgrasante que mezclaron con la cal a la hora de elaborar el mortero. En todos los casos se utilizo arena de playa posiblemente procedente de la propia playa de la localidad.

No obstante, hay pequeñas diferencias a destacar y que se refieren a la cantidad de arena presente, dando lugar a tramas cerradas, con fuerte contacto entre los granos (Fotos 1A y 1B) o tramas abiertas, donde los granos están dispersos y embebidos en la pasta que fuera de cal (Fotos 1C, 1D, 1E y 1F). Por tanto a la hora de elaborar los morteros no existía metodología estandarizada ya que relación aglomerante/conglomerante es altamente variable. La naturaleza de los granos es muy variada donde predominan granos de cuarzo redondeados (Fotos 1A y 1B) y fragmentos de organismos calcáreos (fundamentalmente ostrá-codos, Fotos 1C y 1D).

Con frecuencia se observan "globulos" de carbonato (cal recarbonatada) mucho más puro, reconocibles incluso a escala mesoscópica ("de visu") (Fotos 2A y 2B), lo cual sugiere que las mezclas de los morteros no era totalmente homogéneas. Estos glóbulos son a veces bastante homogéneos y limpios, mientras que en otras ocasiones presentan inclusiones de pequeñas partículas de carbón (Fotos 2E y 2F).

Petrográficamente, los morteros presentan diferente grado de fracturación y de alteración. A veces aparecen los morteros bastante fracturados, mostrando recrecimiento en los bordes de las fracturas. Estas fracturas pueden afectar a los glóbulos de cal, aunque con menor frecuencia (Fotos 2C y 2D).

Por tanto, a nivel petrográfico no se puede diferenciar entre morteros de diferentes épocas: romana, medieval y moderna. Donde las arenas que se han añadido en todos los casos corresponden a arena de playa caracteriza por ser ricas en esqueletos de organismos calcáreos, y procedente, con gran probabilidad, de la misma playa de Zarautz. Así mismo, cabe mencionar la total ausencia de fragmentos de carbonatos inorgánicos detrítico tipo micrita o caliza esparíticas.

La presencia de esta gran cantidad de esqueletos de organismos marinos de naturaleza calcárea ha cuestionado el plan previo de actuación por lo que se ha tenido que replantear la estrategia de preparación de muestras para el resto de los estudios arqueométricos.

Separación mecánica del aglomerante

Dado que todos los morteros fueron elaborados con arena de playa rica en fragmento orgánicos de naturaleza carbonatada se ha desarrollado un nuevo método de separación. Este

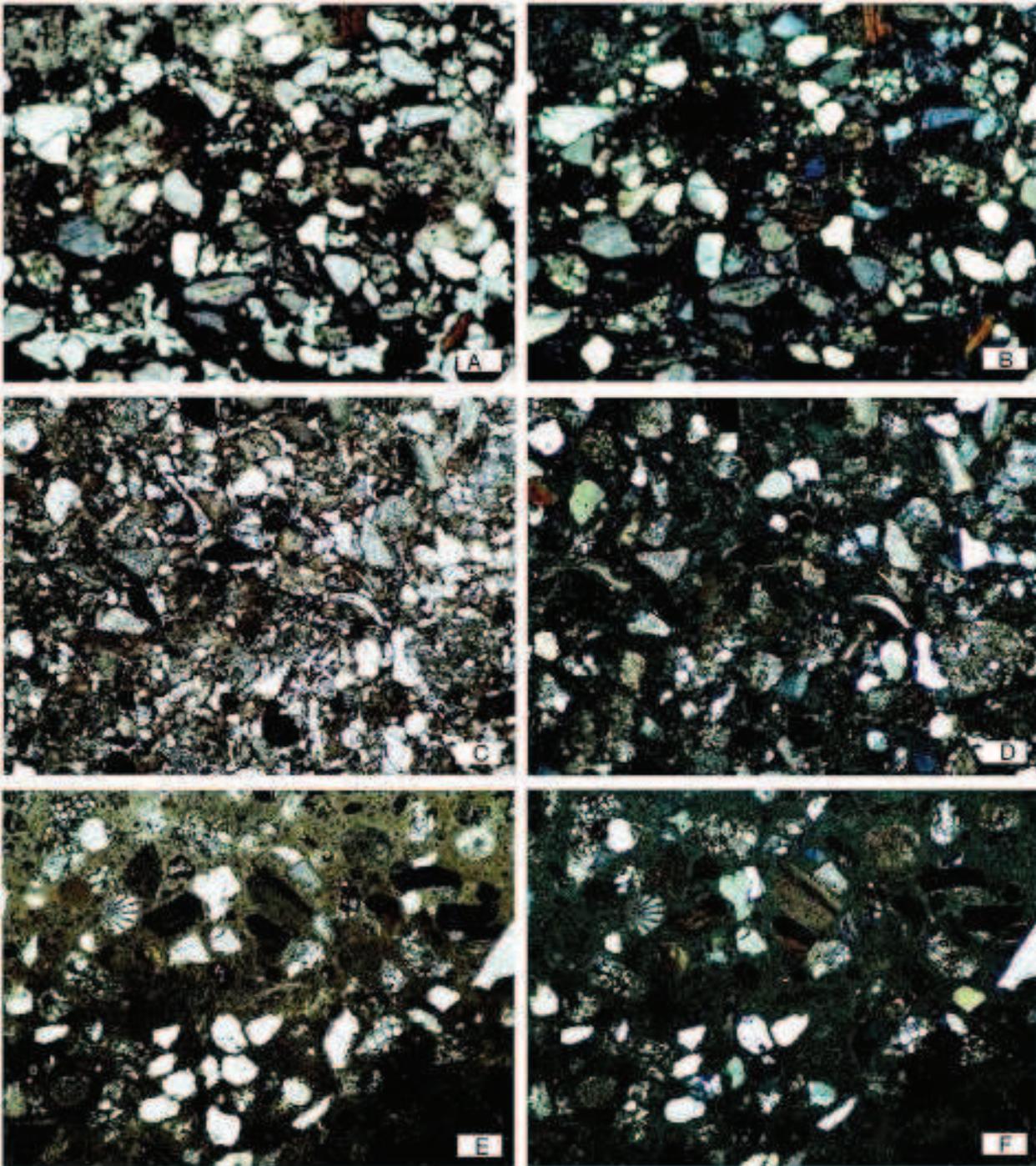


Foto 1: Microfotografías de morteros procedentes de Santa María la Real (Zarautz). Textura generales de diferentes morteros. A y B: muestra SNR-869. Obsérvese granos de cuarzo y carbonatos muy redondeados sobre una matriz de cal dando lugar a una trama cerrada con frecuentes contactos entre los granos. C y D: muestra SNR-120. Los granos de la arena conforman una trama algo más abierta (menores contactos entre granos). Se observan granos de cuarzo y fragmentos de carbonatos biogénicos (briozoos y ostrácodos fundamentalmente). E y F: muestra SNR-579. mortero con trama abierta (granos embebidos en la matriz de cal sin contacto entre sí). Son frecuentes los granos de cuarzo y fragmentos de carbonatos biogénicos. Todas las microfotografías x 4 aumentos. Izquierda nicoles paralelos, derecha nicoles cruzados.

método permite separar la fracción carbonatada del aglomerante de los fragmentos carbonatados orgánicos (básicamente compuesto por conchas) del conglomerante. Además permite

eliminar las partículas de carbón procedente tanto de la calcinación de la caliza durante la elaboración de cal como de cenizas de madera quemada mezcladas en la arena de playa. La sepa-

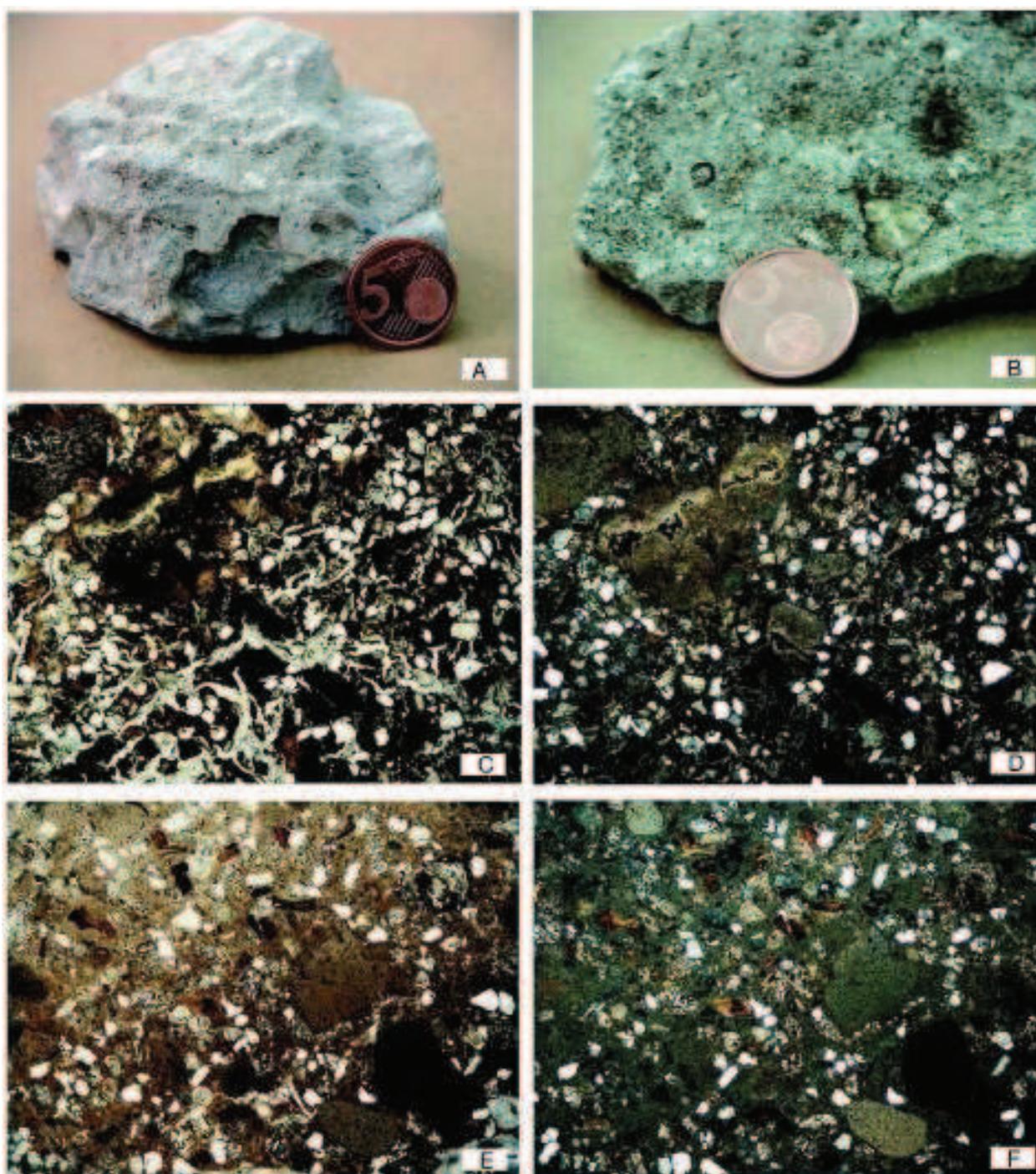


Foto 2: Microfotografías de morteros procedentes de Santa María la Real (Zarautz). A y B: Muestras de mano donde se observan glóbulos blancos de cal recarbonatada. C y D: muestra SNR-110. Obsérvese las fracturas en el mortero así como en los glóbulos. Los bordes aparecen tapizados de recrecimiento cristalino. E y F: muestra SNR-192. Obsérvese la presencia de glóbulos con inclusiones de pequeñas partículas de carbón. Todas las microfotografías x 2 aumentos (ancho de foto 7.5 mm). Izquierda nicoles paralelos, derecha nicoles cruzados.

ración del carbonato procedente de la cal de resto de los carbonatos es fundamental para el análisis químico. Así mismo, aunque las partículas de carbón no tiene interferencia en la com-

posición química de los morteros, su existencia es inconveniente para otro tipo de propósitos como puede ser para la datación de los morteros por radiocarbono.

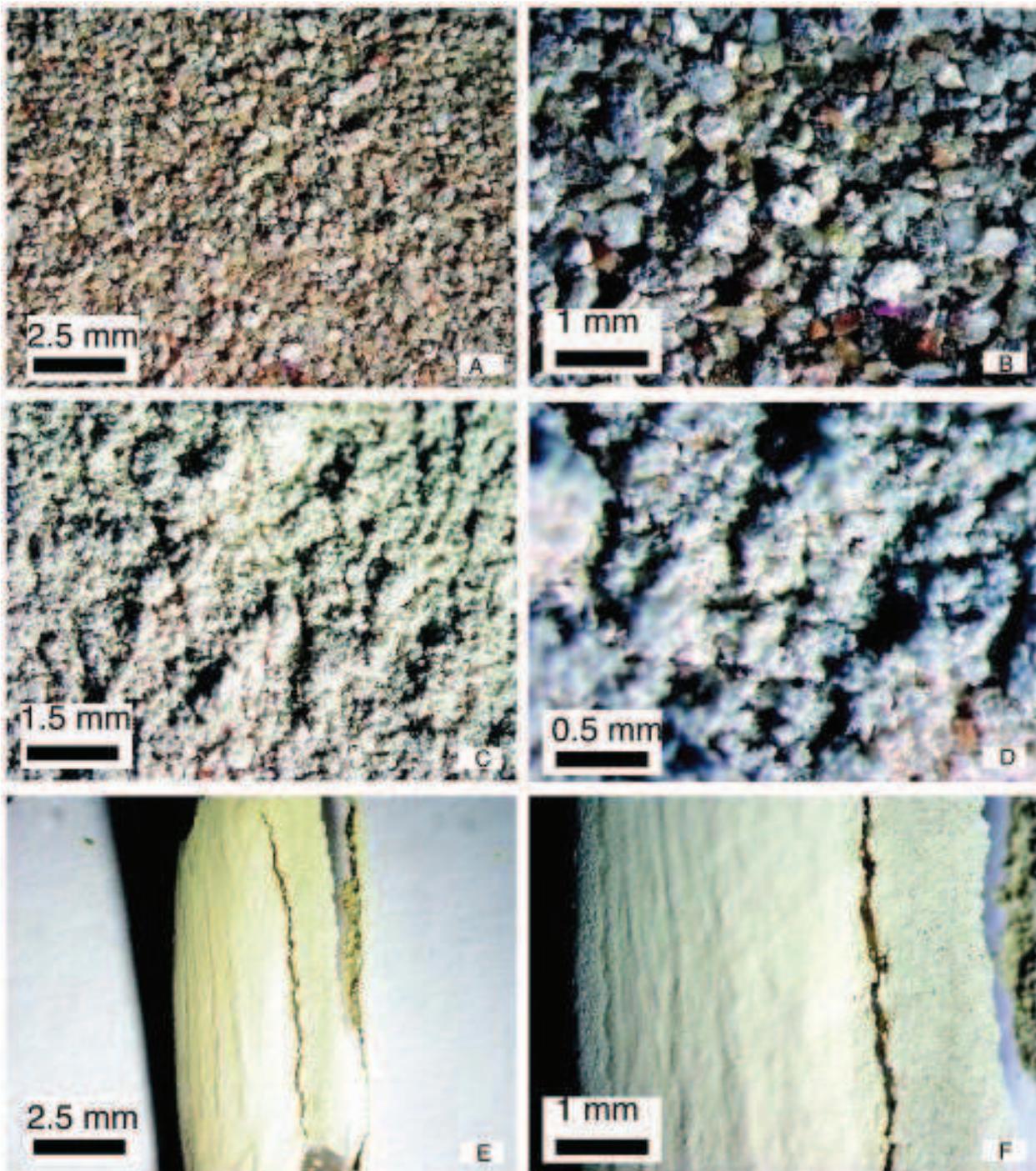


Foto 3: Microfotografías de morteros procedentes de Santa María la Real (Zarautz). A y B: resto de arena tras la separación mecánica. Muestra SNR-190. C y D: Concentrado de carbonato generado por la carbonatación de la cal, resultante tras la separación mecánica de la fracción anterior. Muestra SNR-108. E y F: Concentrado final tras el proceso de decantación. Muestra SNR-579.

El método desarrollado consiste en una separación mecánica de la calcita producto de la carbonatación de la cal del resto de los componentes del mortero, indistintamente sean orgáni-

co o inorgánicos. Este método consta de los siguientes pasos: primero y dependiendo del grado de consolidación de los morteros se realiza una disgregación manual de los mismos simi-

lar al propuesto por Casadio et al, (2005). No obstante, y para evitar mezclar carbonatos de diferente naturaleza, en ningún caso es aconsejable una molienda ni siquiera una molienda manual con mortero de ágata. A continuación y teniendo en cuenta las propiedades de tracción y rotación de las partículas debido a su naturaleza, tamaño y redondez mediante un sistema de vibración sencillo utilizando un papel rugoso tipo papel de filtro se eliminan la mayor parte de los desgasantes (Fotos 3A y 3B). Después el concentrado obtenido, rico en carbonato del aglomerante (Fotos 3C y 3D), es decantado en agua para seguidamente extraer la fracción fina (que corresponde a un tamaño de partícula aproximado de 2-20 μm). Finalmente esta fracción se concentra mediante centrifugación y se lleva a sequedad (Fotos 3E y 3F). Los resultados del método fueron altamente satisfactorios y permiten separar gran cantidad de muestras en un periodo de tiempo relativamente corto.

Además, en muestras donde se reconocen glóbulos de calcita, estos fueron separados manualmente y se han considerado de forma independiente en el estudio químico. En algunas muestras, como por ejemplo en la muestra SNR-686, estos glóbulos se han considerado por un lado tal y como se recogieron (WG) y por otro aplicando en ellos la separación mecánica utilizada en el mortero en su total (SG).

Método de difracción de rayos X

Para verificar la eficacia del método de separación desarrollado y comprobar la pureza de la fracción carbonatada obtenida se ha realizado un estudio de esta fracción por difracción de rayos X. Para ello se ha utilizado un difractor Philips PW1710 del Servicio General Rayos X (SGIker): Unidad de Rocas y Minerales, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). La radiación utilizada es $\text{Cu-K}\alpha$ 1 y las condiciones instrumentales de trabajo corresponden a un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 20 mA.

La preparación de las muestras para este análisis han consistido en una molienda de la muestra, utilizando un mortero de ágata, hasta un tamaño inferior 0.053 mm. La determinación de la mineralogía se ha hecho mediante el método de polvo desorientado.

En todos los casos se ha confirmado que la separación mecánica desarrollada y aplicada es efectiva y que la fracción obtenida se compone casi exclusivamente por calcita, sin embargo excep-

cionalmente en algunas muestras se han observado trazas de cuarzo y moscovita (Fig. 1).

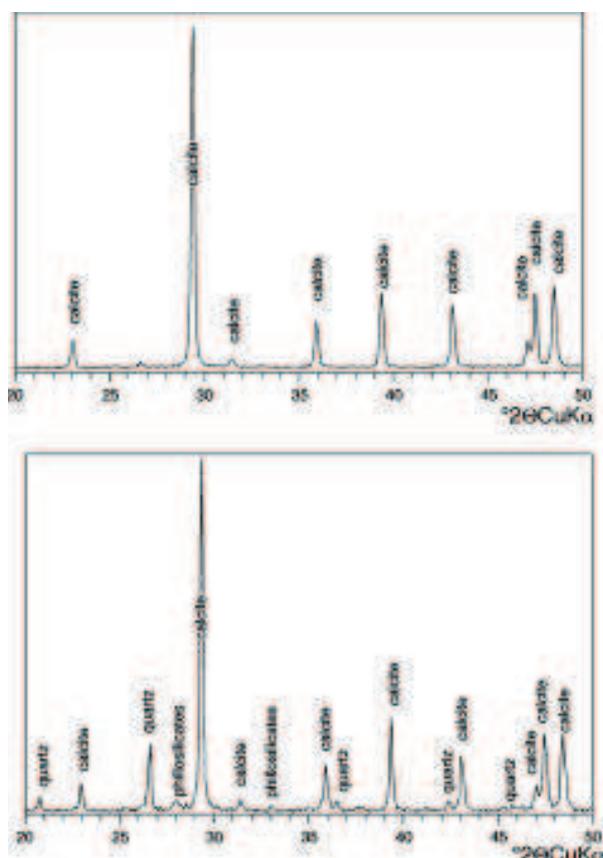


Fig 1. diagrama de difracción de rayos X para el aglomerante formado por calcita pura una vez se ha realizado el proceso de separación mecánico.

Caracterización química

A pesar de que la separación mecánica ha resultado ser efectiva y satisfactoria no se descarta que se haya eliminado toda la fracción de arcillas de naturaleza detrítica. Para evitar la interferencia de esta fracción en la composición química de la calcita del aglomerante para disolver este carbonato se ha empleado un tratamiento químico suave.

La preparación de muestra para el análisis químico ha consistido en la disolución ácida de los separados con ácido clorhídrico 1M, a fin de disolver únicamente la fracción carbonatada.

La determinación de la concentración elemental se ha efectuado mediante un espectrómetro de ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplado Inductivamente) marca Termo modelo X7 trabajando en condiciones estándar. El análisis de los elementos trazas y la tierras raras (REE) se ha llevado a cabo por el Servicio de

Geocronología y Geoquímica isotópica (IBERCRON) del Servicio General (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Los resultados analíticos se presentan en Tabla 1. La frac-

ción detrítica insoluble que aparece una vez finalizado el ataque químico corresponde a la fracción arcilla que estaba mezclada con la calcita del aglomerante.

Muestra periodo	650 Medieval IX-X	691 Medieval IX-X	110 Medieval XIII-XIV	120 Medieval XIII-XIV	105 Medieval X-XII	108 Medieval X-XII	190 Medieval X-XII
Detrítico	10.3	26.7	16.9	5.5	6.6	5.2	30.2
Li	0.33	0.67	0.23	0.54	1.42	0.37	3.53
Sc	0.64	0.94	0.9	0.65	0.93	0.82	4.33
V	11.77	6.97	11.8	10.83	13.72	14.42	34.46
Cr	4.14	7.27	6.83	4.17	4.56	5.78	15.2
Co	5.67	3.92	2.48	2.15	1.88	1.89	6.71
Ni	48.16	35.16	29.27	22.23	20.58	19.7	43.62
Zn	91.09	48.24	59.26	40.13	73.67	52.12	79.22
Ga	16.49	10.93	50.33	3.73	5.61	3.61	28.25
Rb	1.94	2.22	1.89	0.39	0.79	2.4	14.61
Sr	454.28	454.89	216.67	226.66	401.07	244.91	1246.88
Y	7.73	12.26	5.57	15.12	4.97	4.48	31.56
Zr	1.43	2.19	1.78	1.07	1.22	1.17	3.97
Nb	0.14	0.08	0.09	0.12	0.02	0.06	0.1
Mo	0.07	0.02	0.05	0.03	0.06	0.1	0.09
Ba	235.1	122.55	692.37	58.86	96.39	60.06	348.23
La	5	12.44	5.65	10.16	3.89	3.33	31.52
Ce	11.79	29.65	10.72	12.25	9.01	7.33	43.63
Pr	1.21	2.93	1.17	2.51	0.9	0.77	7.32
Nd	5.98	13.54	5.39	13.27	4.52	3.86	31.02
Sm	1.38	2.76	1.15	2.74	0.97	0.85	5.75
Eu	0.45	0.72	0.51	0.75	0.26	0.23	1.49
Gd	1.66	3.1	1.29	3.26	1.11	1	6.24
Tb	0.23	0.42	0.17	0.41	0.14	0.13	0.84
Dy	1.27	2.23	0.97	2.25	0.82	0.74	4.93
Ho	0.23	0.41	0.18	0.4	0.15	0.13	0.91
Er	0.66	1.14	0.52	1.15	0.43	0.39	2.73
Tm	0.08	0.14	0.06	0.12	0.05	0.04	0.32
Yb	0.5	0.87	0.43	0.78	0.34	0.31	2.17
Lu	0.07	0.12	0.06	0.1	0.04	0.04	0.28
ΣREE	30.51	70.47	28.27	50.15	22.63	19.15	139.15
Hf	0.05	0.08	0.07	0.04	0.03	0.04	0.11
Ta	0.01	0.02	0.01	0.01		0.01	
Pb	24.99	8.86	44.23	6.12	19.56	16.25	17.48
Th	0.2	0.31	0.6	0.21	0.47	0.34	1.74
U	1.99	0.46	2.37	1.95	1.41	0.85	0.69

Muestra periodo	190WG Medieval X-XII	192 Medieval X-XII	235 Moderno XVI-XVII	102 Moderno XV-XVI	640 Romano I-II	698 Romano I-II	437 Romano I-IV
Detritico	7	4.3	25.9	25	23.8	26.9	8.4
Li	2.72	1.71	1.44	2.7	0.98	0.45	0.74
Sc	1.57	0.78	3.81	2.12	0.94	0.83	0.59
V	9.1	11.03	37.07	24.59	8.27	5.32	3.84
Cr	4.89	8.29	14.32	8.74	8.41	7.49	6.05
Co	3.27	2.8	4.57	3.6	5.63	5.43	3.08
Ni	19.55	29.03	45.48	27.6	43.73	47.51	28.63
Zn	28.31	78.23	45.77	99.33	171.64	123.19	74.8
Ga	8.06	7.99	8.23	9.94	21.57	19.69	10.05
Rb	4.89	2.15	1.49	2.86	1.3	1.53	0.42
Sr	741.24	699.14	545.54	759.26	518.17	467.86	219.41
Y	11.48	4.92	15.52	8.57	12.25	13.09	15.47
Zr	1.86	1.25	5.87	2.69	1.96	1.67	1.62
Nb	0.02	0.07	0.12	0.06	0.19	0.05	0.04
Mo	0.03	0.11	1.6	0.36	0.06		0.02
Ba	113.81	127.04	76.15	147.27	278.76	246.24	156.94
La	11.87	4.65	13.56	8.29	9.34	9.97	13.07
Ce	16.35	11.13	29.29	19.59	22.87	26.53	21.58
Pr	2.36	1.08	3.15	1.9	2.33	2.52	2.83
Nd	10.97	5.16	15.36	9.41	11.25	12.01	14.03
Sm	1.97	1.04	3.19	1.94	2.44	2.63	2.78
Eu	0.5	0.3	0.82	0.51	0.7	0.76	0.75
Gd	2.19	1.15	3.54	2.09	2.82	3.03	3.24
Tb	0.29	0.15	0.46	0.26	0.39	0.43	0.43
Dy	1.75	0.83	2.51	1.49	2.16	2.29	2.46
Ho	0.33	0.15	0.46	0.26	0.4	0.42	0.45
Er	1.01	0.44	1.34	0.78	1.12	1.17	1.31
Tm	0.12	0.05	0.17	0.09	0.13	0.14	0.15
Yb	0.8	0.34	1.09	0.62	0.85	0.9	1.01
Lu	0.11	0.05	0.15	0.08	0.12	0.13	0.13
∑REE	50.62	26.52	75.09	47.31	56.92	62.93	64.22
Hf	0.05	0.03	0.16	0.08	0.07	0.06	0.05
Ta		0.06	0.03	0.03		0.01	
Pb	2.15	9.16	16.19	19.04	15.36	15.95	5.73
Th	0.83	0.32	2.43	1.31	0.31	0.26	0.15
U	0.33	1.84	2.34	2.84	2.21	0.62	0.34

Muestra periodo	579 Romano I-IV	621 Romano I-IV	686SG Romano I-IV	686WG Romano I-IV	686 Romano I-IV
Detrítico	9.5	14.3	2.1	3.8	24.2
Li	0.78	0.81	0.51	0.83	0.71
Sc	1.47	1.23	1	1.16	0.89
V	12.28	12.86	6.52	5.48	7.45
Cr	8.95	8.02	8.71	9.08	12.08
Co	3.73	3.87	3.11	2.88	4.78
Ni	37.52	41.04	34.55	20.27	54.6
Zn	149.39	155.67	74.44	121.77	154.37
Ga	26.21	24.17	14.76	15.8	18.86
Rb	0.79	0.87	0.16	0.35	0.71
Sr	385.78	323.13	224.44	265.3	376.8
Y	13.08	14.49	4.79	6.8	14.26
Zr	3.19	2.68	2.45	1.86	2.3
Nb	0.09	0.02	0.25	0.22	0.25
Mo	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05
Ba	402.6	369.66	188.61	230.64	228.17
La	9.79	11.01	5.01	6.23	10.71
Ce	21.51	21.65	11.93	12.65	17.63
Pr	2.25	2.43	1.16	1.38	2.51
Nd	11.15	12.03	5.31	6.46	12.24
Sm	2.41	2.51	1.07	1.26	2.6
Eu	0.72	0.75	0.32	0.39	0.74
Gd	2.86	3.01	1.18	1.46	3.07
Tb	0.39	0.41	0.16	0.2	0.42
Dy	2.18	2.31	0.88	1.11	2.32
Ho	0.4	0.43	0.17	0.22	0.4
Er	1.16	1.24	0.49	0.64	1.22
Tm	0.14	0.15	0.06	0.08	0.15
Yb	0.91	0.97	0.4	0.53	0.93
Lu	0.12	0.13	0.05	0.07	0.13
ΣREE	55.99	59.03	28.19	32.68	55.11
Hf	0.09	0.08	0.06	0.04	0.07
Ta	0.01	0.01			
Pb	8.59	9.87	1.41	1.11	7.28
Th	0.68	0.63	0.35	0.63	0.17
U	1.11	0.87	0.47	0.53	0.76

Tabla 1. Composición química de elementos traza incluidas las Tierras raras en los morteros estudiados. También se incluye el contenido en la fracción detrítica residual.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos analíticos obtenidos se han representado en diagramas multielementales normalizados. Este tipo de diagramas nos permiten observar rápidamente la composición química de las diferentes muestras estudiadas así como la comparación entre ellas. En estos diagramas se representa el contenido elemental de las muestras estudiadas respecto a un material de referencia. Los materiales de referencia son seleccionados basándonos en la naturaleza de los materiales en estudio, siendo los más frecuentes los materiales sedimentarios, como la lutitas, meteoritos condriticos, agua marina, manto terrestre, corteza superior, etc. Dado que la cal se obtiene a partir de calizas impuras y como no existe un material de referencia fiable para las calizas a nivel mundial las lutitas serían el material de referencia más próximo. En este sentido, hemos utilizado el diagrama multielemental normalizado a la composición media de los materiales pelíticos (PAAS, Post-Archaeon Australina Shales; Taylor & McLennan, 1985). En la figura 2 se presentan la composición química de los diferentes morteros considerados por grupos de edades donde se puede observar que no existen diferencias notables entre éstos.

No obstante, estos morteros se caracterizan por un fuerte empobrecimiento en Hf y Zr frente a los materiales pelíticos debido al enriquecimiento de estos últimos en minerales pesados como el circón. Otra característica general corresponde al empobrecimiento en Rb. Este elemento está íntimamente ligado a minerales detríticos tales como los minerales de la arcilla, indicándonos este empobrecimiento tanto bajos contenidos de los mismos como la difusión limitada del Rb por procesos posteriores. Por otro lado los morteros medievales presentan una mayor dispersión composicional en Rb, Ba, Sr, y REE que los de época Romana y los de época Moderna.

En la figura 3 se ha representado los modelos de tierras raras normalizados a condrito (Evensen *et al.*, 1978) correspondientes a los morteros. Las características químicas que muestran estos diagramas merecen una discusión más detallada.

Considerando los morteros de época romana se puede comprobar que todos ellos presentan patrones muy similares, indistintamente de la época a la que correspondan. No obstante, se constata que los replicados donde la preparación es diferente los contenidos varían de forma significativa, observándose como el contenido en tierras raras disminuye según se

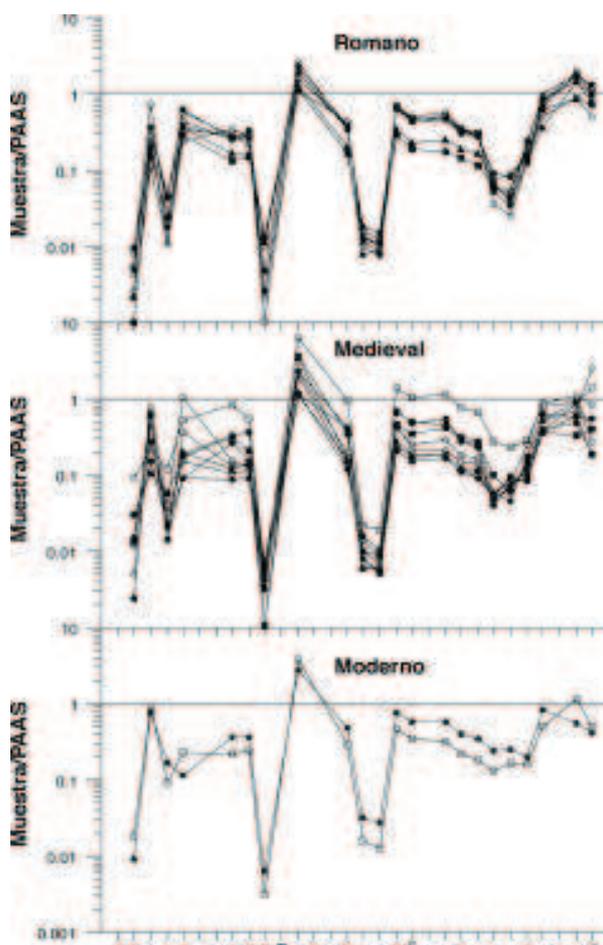


Fig 2. diagrama multielemental normalizado frente al PAAS (Taylor y McLennan, 1985) para elementos traza y tierras raras para morteros romanos (a), medievales (b) y modernos (c).

aumenta el grado de pureza del concentrado (WG y SG) siendo mayor en los glóbulos que han sufrido adicionalmente la separación mecánica. Por tanto, el contenido en tierras raras está relacionado con el grado de pureza del aglomerante. Así mismo, los glóbulos de carbonato no son tan puros como se esperaba ya que presentan contenidos variables de carbón y minerales de la arcilla al igual que ocurre con el aglomerante separado mecánicamente. El origen de este carbón, sin duda, procede de restos de madera carbonizada durante el proceso de calcinación de la caliza.

Los morteros de época medieval muestran menores contenidos en REE y similares a los glóbulos de época romana. Sin embargo, este empobrecimiento no está relacionado como en el caso de los morteros romanos con bajos contenidos de residuo insoluble. Esta ausencia de correlación sugiere diferente materia prima para la elabora-

ción de la cal que se correspondería con calizas más puras con menores contenidos en minerales de la arcilla.

Por otro lado, resulta interesante mencionar las anomalías significativas en Ce o Eu que presentan algunas muestras (SNR-190, SNR 210 and SNR-110) (Fig.3). Estas anomalías son inflexiones de las tendencias elementales, pudiendo ser hacia abajo (anomalía negativa) o hacia arriba (anomalía positiva). La anomalía del Ce y la anomalía negativa del Eu se deben a modificaciones del aglomerante que se producen por interacción con el agua por procesos de enterramiento y meteorización. Además, el enriquecimiento en REE es

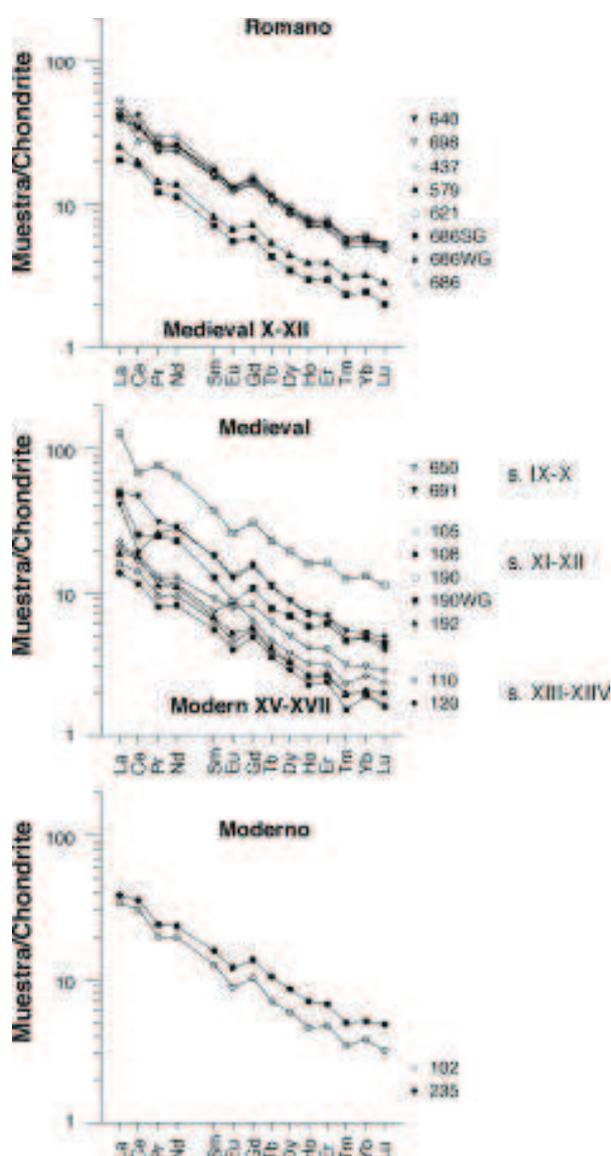


Fig 3. Diagrama de tierras raras normalizado a condrito (Evensen et al., 1978) para morteros romanos (a), medievales (b) y modernos (c).

también indicativo de intercambio químico postcarbonatación del aglomerante. Estas modificaciones químicas son menores en los glóbulos que en el carbonato separado mecánicamente (compárense las muestras SNR-190 y SNR-190WG) y están relacionadas con el grado de compactación y homogeneidad de los morteros. En el estudio petrográfico también se han observado procesos de modificación tardía como son los intercrecimientos de calcita en oquedades y fracturas incluso dentro de los glóbulos (Fotos 2A y 2B).

Finalmente, los morteros de época Moderna presentan patrones químicos similares a los romanos. Sin embargo, esta similitud química, como se confirmara más adelante, no es indicativa de una misma área de procedencia de la materia prima para la elaboración de la cal para ambas épocas.

El principal objetivo de este trabajo es conocer la signatura química de los morteros que permitan caracterizar cales de diferentes zonas de procedencia. En este sentido los grupos composicionales de morteros se ha realizado mediante el análisis de los componentes principales los elementos químicos que tienen significancia geológica (Li, V, Cr, Co, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Σ REE, Hf, Pb, Th, U) junto con el contenido en minerales detríticos. El análisis de los componentes principales (PCA) es una técnica de reducción de datos que sirve para encontrar grupos homogéneos de variables a partir de un conjunto numeroso de variables. Estos grupos homogéneos se forman con las variables que se correlacionan mucho entre sí y procurando que unos grupos sean independientes de otros. El análisis factorial es, por tanto, una técnica de reducción de la dimensionalidad de los datos, y su propósito último consiste en buscar el número mínimo de dimensiones capaces de explicar el máximo de información contenida en los datos (Dunteman, 1989).

Se han considerado dos situaciones diferentes, para poder evaluar las características químicas de los morteros, así como los posibles cambios ocurridos durante los procesos de soterramiento. En el primer caso se consideraran las muestras sometidas al mismo proceso de separación y en segundo lugar se incluirán las muestras junto con los glóbulos (WG y RG).

En el primer caso, cuando únicamente se incluyen las muestras separadas mecánicamente se obtienen 4 factores principales que agrupan el 84% de la varianza (Tabla 2). El primer factor explica el 48% de la dicha varianza. La mayor parte de los elementos: Li, Cr, V, Co, Rb, Sr, Y, Zr, Σ REE, Hf

Componente	Eigenvalor	%Varianza	% varianza acumulada
1	76.92	48.07	48.07
2	24.31	15.20	63.27
3	18.91	11.82	75.09
4	14.77	9.18	84.27

Tabla II.: Valores propios (Eigenvalores) y porcentaje de varianza explicada para los aglomerantes concentrados mecánicamente.

and Th y el residuo insoluble se correlacionan positivamente con este componente principal. Este primer factor corresponden tanto a la fracción carbonatada como a la fracción detrítica de las calizas por tanto representaría la composición química primigenia de la cal. Sin embargo, no se debe descartar modificaciones debido al enterramiento dado a que algunos elementos móviles puede ser fijados por los minerales de la arcilla. Por el contrario, el segundo factor que agrupa el 15% de la varianza representa la signatura química primaria de la fracción carbonatada de las calizas que puede ser visualizado como calizas depositadas en diferentes ambientes marinos. El tercer factor, que agrupa el 12% de la varianza adicional corresponde a calizas de diferentes áreas de procedencia. Estas áreas se discriminan por elementos tales como el Pb-Zn (\pm Ba) que están asociados con actividad hidrotermal que es responsable de las mineralizaciones Pb-Zn que son frecuentes en el contexto geológico regional. El cuarto factor aglutina el 9% de la varianza y representa modificaciones químicas

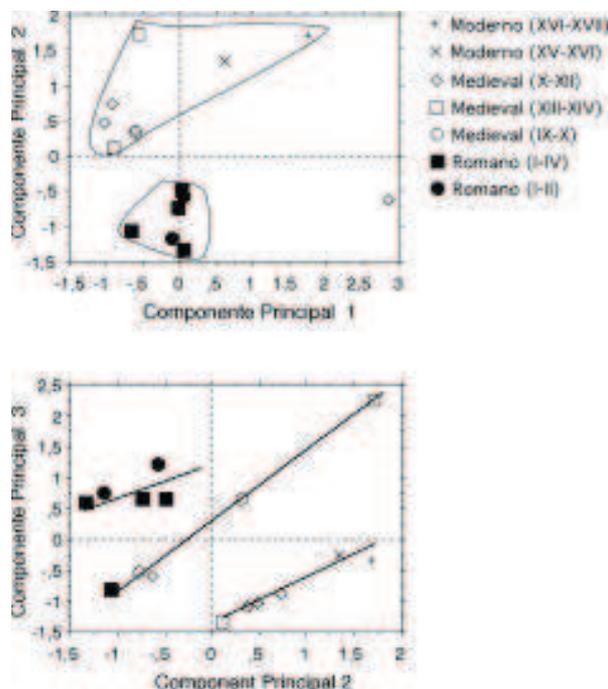


Fig 4. Diagramas de dispersión de los componentes principales para los aglomerantes concentrados mecánicamente.

que se han producido como consecuencia del soterramiento de los morteros.

Los dos componentes principales más importantes suman el 63% de la varianza total del conjunto de datos y se presentan como un buen modelo para la discriminación entre los aglomerantes calcáreos (Fig. 4a). Esta discriminación la podemos atribuir al empleo de materia prima (calizas) de diferente composición para la elaboración de los morteros. Sin embargo, el mejor diagrama discriminante ha resultado ser el que relaciona los componentes PC2 y PC3 (Fig. 4b) que son los que relacionan las características primarias de las calizas al tiempo que se excluye la posible modificación química debido a los procesos producidos durante el enterramiento de los morteros asociados al PC1. En este sentido, en la figura se observan tres poblaciones composicionales de los morteros.

En el segundo caso considerado, donde también se incluyen las muestras de los glóbulos separados a mano, se obtienen igualmente 4 componentes principales que agrupan el 84% de la varianza (Tabla 3). El primer componente principal agrupa el 47% de la varianza y relaciona Li, Rb, Sr, Y y Σ REE. Este factor puede estar relacionado con los minerales de la arcilla, pero también está influenciado por los procesos de soterramiento. Por el contrario, el segundo y tercer factores que agrupan el 14% y el 13% de la varianza respectivamente representan las características químicas primarias de las calizas relacionadas con la fracción carbonatada de las mismas y que sugiere que han sido depositas en ambiente marinos diferentes. El cuarto factor que agrupa el 10% de la varianza está relacionado con los minerales pesados (tal como circón) de la fracción detrítica de las calizas.

El diagrama de dispersión dibujado en la Figura 5a que corresponde al espacio PC1 frente al PC3 se presenta como un buen discriminante para la procedencia de las calizas que puede ser visto como diferentes áreas de aprovisionamiento de éstas. Sin embargo, el PC1 muestra adicionalmente modificaciones menores

Componente	Eigenvalor	%Varianza	% varianza acumulada
1	74.60	46.63	46.63
2	22.52	14.08	60.71
3	21.12	13.20	73.91
4	15.30	9.56	83.47

Tabla III. Valores propios (Eigenvalores) y porcentaje de varianza explicada para los aglomerantes concentrados mecánicamente y glóbulos separados manualmente.

debido al soterramiento de los morteros que produce dispersión de las muestras hacia valores más elevados en este factor. Por el contrario, la Figura 5b representa la dispersión atribuida a la composición primaria de las calizas. En este caso, aparecen tres agrupaciones que sugieren diferentes áreas de aprovisionamiento para las calizas.

Por tanto, los resultados de los análisis químicos apuntan hacia tres agrupaciones en cuanto a las características químicas de los morteros, las cuales sugieren diferentes áreas de aprovisionamiento de las calizas primarias utilizadas para la elaboración de la cal. Sin embargo, estas diferentes áreas no tienen correspondencia con la época arqueológica atribuida para cada caso. De este modo, los morteros de época romana se reparten en dos grupos que se interpretan como dos áreas de procedencia diferente. El primero está integrado por los morteros de los siglos I y II unto con alguno de los siglos I-IV. El resto de los morteros de los siglos I a IV deben proceder de otro área fuente diferente. Además en el grupo de los morteros de los siglos I a IV no existen criterios arqueológicos suficientes para discriminar de forma inequívoca entre aquellos de época más reciente frente a los más tardíos (ver Fig. 5). No obstante, los datos químicos no deben servir para precisar estos agrupamientos temporales, ya que

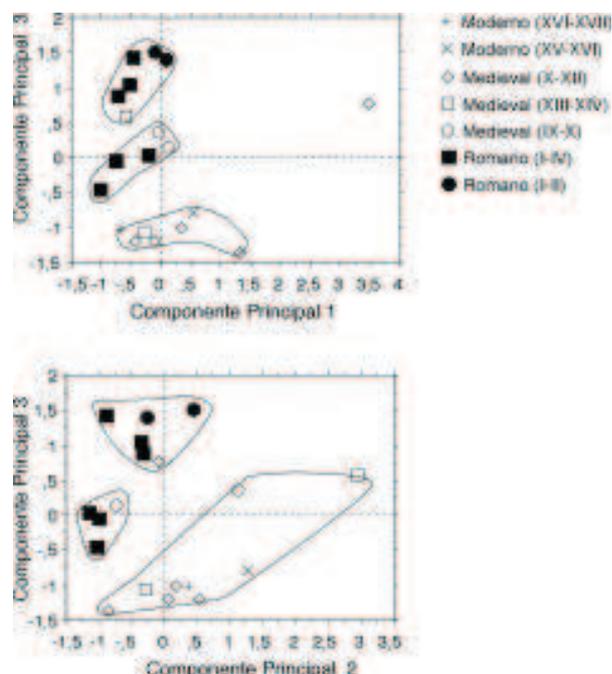


Fig 5. Diagramas de dispersión de los componentes principales para los aglomerantes concentrados mecánicamente y glóbulos separados manualmente.

los efectos del soterramiento pueden ser variables en cada uno de los casos.

Los morteros de época medieval muestran una amplia variación química, pero se representan en un único campo composicional (Fig. 4a) que se puede interpretar como la utilización de un mismo área de aprovisionamiento temporalmente larga y continuada. Sin embargo, teniendo en cuenta otros componentes discriminantes algunos morteros medievales presentan características químicas similares a uno de los grupos romanos, lo que sugiere un área de aprovisionamiento recurrente en el tiempo. La huella química de los morteros modernos los relacionan con los morteros de época medieval más tardía.

Por último, resulta conveniente mencionar que los datos químicos deben ser considerados de forma cautelosa, ya que los procesos de modificación relacionados con el enterramiento pueden modificar de forma importante y diferente en cada caso las características químicas primarias de los mismos. A este respecto, podemos constatar como los morteros modernos presentan mayor grado de modificación química que otros más antiguos, al contrario de lo que a priori cabría esperar. En este sentido, los modelos de tierras raras han resultado ser un buen índice a la hora de evaluar los procesos de modificación tardía.

CONCLUSIONES

Los morteros estudiado se elaboraron a partir de una mezcla de cal y arena de playa rica en fragmentos carbonatados orgánicos e inorgánicos. La presencia de este tipo de materiales nos ha obligado a desarrollar un método de separación efectivo que permita aislar el carbonato del aglomerante de los carbonatos del conglomerante. El método de separación propuesto ha resultado ser apropiado para obtener calcita pura del aglomerante lo cual es fundamental para la caracterización química de los morteros. Así mismo, este método es igualmente apropiado para la datación de los morteros por radiocarbono.

Las características químicas de los morteros carbonatados ha permitido establecer diferentes procedencias de las materias primas. En este sentido se han discriminado diferentes áreas de aprovisionamiento de calizas pero que no tienen correspondencia con las épocas históricas en estudio. En época romana existían dos áreas de aprovisionamiento al igual que en época medieval. Sin embargo una de estas áreas es común para

ambas épocas lo cual indica que en un periodo medieval se obtenían calizas para elaborar cal de una cantera preexisten desde época romana.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto ARGAMARK 2003 concedido por la Diputación Foral de Gipuzkoa.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AGIRRE MAULEON, J. E IBÁÑEZ ETXEBERRIA.
1997 San Esteban de Laskoain. Área Urbana R 23 (Tolosa). *Arkeoikuska*, 343-345.
- ADAMS, A. E., MACKENZIE, W. S., Y GUILFORD, C.,
1984 *Atlas of sedimentary rocks under the microscope*, John Wiley, New York.
- BARTOS, P., GROOT, C. Y, HUGHES, J.J., (EDS.)
2000 *Historic mortars-characteristics and test, Proceeding of the international RILEM Workshop*, Paisley, Scotland, 12-14 May 1999, RILEM, Cachan.
- CALLEBAUT, K.,
2000 *Characterization of historical lime mortars in Belgium: Implications for restoration mortars*. Doctoral Thesis, K.U. Leuven.
- CASADIO, F., CHIARI, G., Y SIMON, S.
2005 Evaluation of binder/aggregate ratios in archaeological lime mortars with carbonate aggregate: a comparative assessment of chemical, mechanical and microscopic approaches, *Archaeometry* 47, 671-89.
- CIMITAN, L., ROSSI, P., Y ZANINETTI, A.
1991 Studio delle tecniche di disgregazione per le indagini diagnostiche delle malte, *Materiali e Strutture—Problemi di Conservazione*, 3, 121-30.
- DOEBLEY, C. E., Y SPITZER, D. S.
1996 *Guidelines and standards for testing historic mortars, in Standards for preservation and rehabilitation*, ASTM STP 1258 (ed. S. J. Kelly), 285-93, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- IBÁÑEZ A.
2003 *Entre Menosca e Ipuscua: arqueología y territorio en el yacimiento de Santa María la Real de Zarautz (Gipuzkoa)*, Zarautz Arte eta Historia Museoa, Donostia.
- IBÁÑEZ ETXEBERRIA, A Y MORAZA BAREA, A.
2006 "Evolución cronotipologica de las inhumaciones medievales en el Cantábrico Oriental: El caso de Santa María la Real de Zarautz (Gipuzkoa)", en *Munibe* 57, II, Donostia, 419-434

- IBÁÑEZ, A.; MORAZA, A.; AGIRRE MAULEON, J.; HERRASTI, L. Y ETXEBERRIA, F.
- 2009 La necrópolis medieval de Santa María la Real de Zarautz (País Vasco). Resultados de la excavación arqueológica y estudio paleopatológico en el sector de la "torre-campariario", en IBÁÑEZ ETXEBERRIA, A. Santa María la Real de Zarautz (País Vasco). Continuidad-discontinuidad en la ocupación de la costa vasca entre los siglos V a.C. y XIV d.C, Munibe suplemento 27, 86-106.
- IBÁÑEZ, A. Y SARASOLA, N.
- 2009 El yacimiento arqueológico de Santa María la Real (Zarautz, País Vasco). Ocupación de la costa vasca entre los siglos V a.C. y XIV d.C, en IBÁÑEZ ETXEBERRIA, A. Santa María la Real de Zarautz (País Vasco). continuidad-discontinuidad en la ocupación de la costa vasca entre los siglos V a.C. y XIV d.C, Munibe suplemento 27, 32-85.
- MEIR, I.A., FREIDIN, C., Y GILEAD, I.
- 2005 Analysis of Byzantine mortars from the Negev Desert, Israel, and subsequent environmental and economic implications, *Journal of Archaeological Science*, 32, 767-73.
- NAWROCKA, D., MICHNIEWICZ, J., PAWLYTA, J., Y PAZDUR, A.
- 2005 Application of radiocarbon method for dating of lime mortars, *Geochronometria*, 24, 109-15.
- TAYLOR, S.R., Y MCLENNAN, S.M.
- 1985 *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*, Blackwell, Oxford.