

Caracterización físico-química de los morteros romanos de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)

Physical-chemical characterization of roman mortars in El Ruedo at Almedinilla, Córdoba

J. M^a FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ ^(*)(**), J. A. FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ ^(**)

^(*) Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. E.U.P. de Belmez. Universidad de Córdoba

^(**) Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba

Persona de contacto/Corresponding author: umlferog@ucd.es

Fecha de recepción:

Fecha de aceptación:

ESPAÑA

RESUMEN

En el presente trabajo se ha procedido al análisis de los morteros de dos estancias de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba). Se han utilizado diferentes técnicas, tales como análisis granulométrico y difracción de rayos X. Se ha podido constatar que los materiales de las diferentes decoraciones presentan diferentes composiciones y por tanto provienen de sitios diferentes (canteras diferentes).

SUMMARY

This paper describes the analysis of Roman mortars in two rooms of a villa at El Ruedo, Almedinilla, Cordoba. The techniques or procedures used included grain size distribution analysis and X ray diffraction. The decorative materials used in the various environments in the villa were found to differ in composition and therefore to have been taken from different sites (different quarries).

PALABRAS CLAVE: mortero, caliza, puzolana, SEM/EDX, análisis térmico, DRX.

KEYWORDS: mortar, limestone, pozzolana, SEM/EDX, thermal analysis, XRD.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de técnicas y métodos analíticos sobre una vasta gama de ámbitos y de actividades humanas es frecuente, llegando incluso a límites insospechados o, cuando menos, sorprendentes. Sin embargo, poco habitual es sin duda la aplicación de dichos métodos de análisis al particular campo de la arqueología (1-6) para un conocimiento más detallado y preciso de los yacimientos en su vertiente químico-física, aportando datos sobre sus características, tanto cualitativas como cuantitativas.

Dentro de este marco concreto de investigación conjunta se han realizado un escaso número de trabajos. Citar en España los estudios sobre yacimientos como

1. INTRODUCTION

Technical and analytical methods are applied in a wide range of fields and human activities, sometimes to an unforeseen or, at least, surprising extent. However, it is unusual for these analytical methods to be specifically applied in archaeology (1-6) to determine the qualitative and quantitative characteristics of dig materials in pursuit of a more detailed and accurate knowledge of their physical-chemical features.

Although such a joint approach has seldom been taken in this discipline, pertinent research has been conducted in Spain in this regard, namely in sites at

Mérida (7) y Bilbilis (Zaragoza) (8), por parte del Dpto. de Química-Física de la Universidad de Cádiz y Bolonia (Cádiz) e Itálica (Sevilla) (4, 5), llevados a cabo por el Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla. Se une a ellos la investigación del Seminario de Arqueología de la Universidad de Córdoba (9).

A lo largo de este trabajo se expone la descripción del estudio de multitud de muestras pertenecientes al yacimiento de *El Ruedo*, sito en Almedinilla (Córdoba) (10). Dichas excavaciones sacaron a la luz una antigua villa romana que existió entre los siglos I y VII d. C. Este proyecto implica la colaboración entre el Seminario de Arqueología y el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, ambos pertenecientes a la Universidad de Córdoba. Se ha buscado con ello cubrir información tanto de las características históricas de la villa como de las propiedades físico-químicas de los materiales empleados en su edificación. Se ha llevado a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de los morteros integrantes de la villa.

El mortero consiste, ante todo, en una mezcla de cal apagada y áridos tales como arena, cerámica, polvo de mármol y similares (8, 11-13). El entrecruzamiento de los cristales de CaCO_3 aporta resistencia y agarre al mortero (14). La adición de piedras (puesta en práctica por los griegos) formaba un “hormigón” que fraguaba desigualmente con agua, resultando un producto de mala calidad (15). Los romanos lo mejoraron añadiendo sílice y alúmina en forma de cenizas volcánicas, denominadas *puzolanas* (Puzzioli, Italia) (16), formando lo que se conoce como *cemento puzolánico*.

El estudio de la composición del mortero y el porcentaje y naturaleza de cada uno de sus integrantes puede ayudar a establecer cuál fue la proporción de la mezcla inicial así como también la calidad de la misma. En el presente estudio se han tomado muestras únicamente de dos estancias de la villa de *El Ruedo*, catalogadas como habitaciones 18 y 62 (10, 17).

De la habitación 62 se han conservado 4 enfoscados distintos (pertenecientes a sendos períodos decorativos), que se han llamado grupo I, II, III y IV, respectivamente desde el más antiguo al más reciente (Figura 1). Los tres primeros consisten en enfoscados propiamente dichos, mientras que el grupo IV es un simple encalado.

Se pretende averiguar si el grupo I pertenece a la primera fase constructiva de la villa (siglo I d.C.). Los grupos II, III y IV son del siglo IV d. C. o posterior. Para dilucidar esto, se va a comparar dicho grupo con muestras que sí pertenecen con certeza al siglo I d.C. y

Merida (7) and Bilbilis (Zaragoza) (8), by the Department of Chemistry and Physics of the University of Cádiz and Bologna (Cádiz); and Italica, Seville (4, 5), by the Department of Inorganic Chemistry of the University of Seville; plus a series of surveys run by the Seminary of Archaeology of the University of Córdoba (9).

This paper describes the study of a number of samples from El Ruedo, in Almedinilla, Córdoba, Spain (10), where excavations uncovered an old Roman villa that existed between the first and seventh centuries A.D. The Seminary of Archaeology and the Inorganic Chemistry and Chemical Engineering Department, both from the University of Córdoba, participated in this project, which sought not only to gather information about the historical characteristics of the villa but also the physical-chemical properties of the materials employed in its construction. Therefore a qualitative and quantitative analysis was conducted of the mortars used in the villa.

The mortar was found to consist chiefly of a mixture of slaked lime and aggregates such as sand, ceramics, marble powder and similar materials (8, 11-13). Its mechanical and bond strength were improved by the interlocking of the CaCO_3 crystals (14). The addition of stones (a method invented by the Greeks) formed a “concrete” that hardened unevenly with water, yielding a product of rather poor quality (15). The romans improved this technique by adding the silica and alumina contained in volcanic ash, known as pozzolanic materials (Puzzioli, Italy) (16), to form what is known as pozzolanic cement.

Studying the composition of the mortar and the percentage and nature of each of its components can help to define the proportion and quality of the initial mixture. This study focused on samples taken from only two rooms of the El Ruedo villa, specifically rooms 18 and 62 (10, 17).

Four different types of surface finishes were found on the walls in room 62 (each from a different stylistic period) named, for the intents and purposes of this study, groups I, II, III and IV, respectively, from the oldest to the most recent (Figure 1). The first three constitute typical masonry rendering, whereas group IV is a simple coat of whitewash.

The study aimed to ascertain whether group I belongs to the first phase of construction of the villa (first century A.D.). Groups II, III and IV date back to no earlier than the fourth century A.D.. The general approach taken was to compare group I with samples

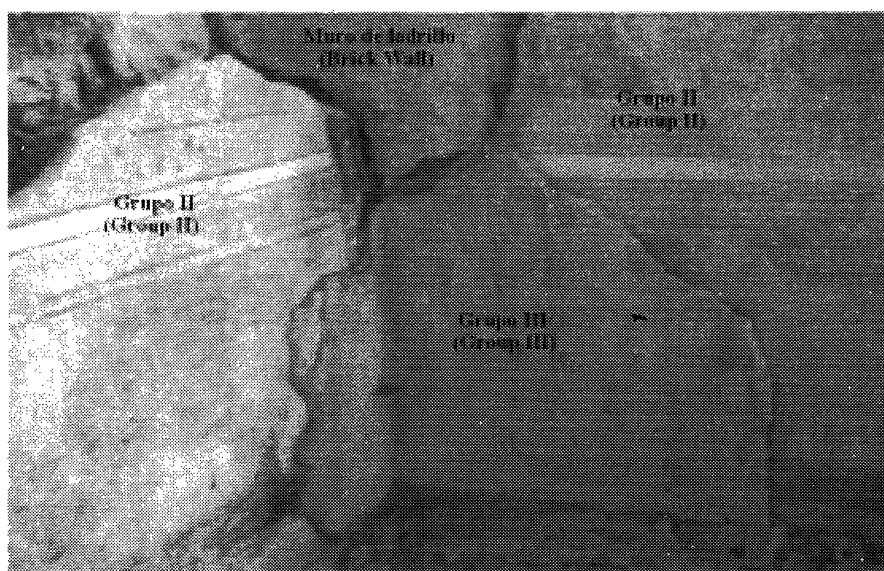


Figura 1.- Detalle de la disposición de los enfoscados II y III en la estancia 62.

Figure 1.- Detail of the distribution of group II and III masonry rendering finishes in room 62.

que provienen de la sala 18. En esta última se consideran cuatro grupos A, B, C y D. De ellos el grupo A es del que se tiene certeza que pertenece a la primera fase constructiva de la villa.

2. EXPERIMENTAL

En pos de conseguir una mayor representatividad en los resultados, se ha diseñado la toma de muestras de forma que se disponga de varios ejemplares equivalentes, tomados de 3 ó 4 puntos distintos de una misma zona. Se han analizado por separado y, posteriormente, se han contrastado en conjunto para establecer los valores promedio de cada uno de los parámetros de interés.

Para establecer la nomenclatura de las muestras se le asigna un código establecido de la siguiente manera: un número correspondiente a la habitación. El grupo se indicará con números romanos para la sala 62 (I, II, III y IV) y con letras mayúsculas para la 18 (A, B, C y D). Una o dos letras correspondientes a la zona de la habitación, caso que exista. Sólo se han distinguido zonas en el grupo II de la habitación 62 y son las siguientes: *Zona TP*, techo con reverso de piedra; *Zona TC*, techo con reverso de cerámica; *Zona A*, zona alta de la pared; *Zona M*, zona media de la pared. Otro número para la capa. Se enumeran a partir de la más externa, que suele ser la capa pictórica, hacia el interior (1, 2, 3, 4 ó 5, según el número de capas de mortero implicado en cada muestra, de cada grupo). Finalmente, una letra minúscula para cada muestra perteneciente a un conjunto de muestras equivalentes entre sí, tomada de la misma sala, grupo, zona y capa, aunque en

from room 18 that have been indisputably dated in the first century A.D. The samples in this room were also divided into four groups: A, B, C and D, with group A being the one known to belong to the first phase of construction.

2. EXPERIMENTAL

In order to obtain reliably representative results, the sampling design called for taking a number of equivalent samples from three or four different points in the same area. These samples were analysed separately and then compared to establish the mean values for each parameter studied.

Each sample was coded as follows: rooms were numbered; Roman numerals were assigned to the room 62 groups (I, II, III and IV) and upper case letters to the room 18 groups (A, B, C and D). Where groups were subdivided in areas, each area was designated by one or two letters. This, in fact, was only applied to group II in room 62, where the following areas were defined: *Area TP*, ceiling with stone base; *Area TC*, ceiling with ceramic base; *Area A*, upper part of wall; *Area M*, middle part of wall. Layers were also numbered, from the outermost level (which is usually the pictorial layer) inward (1, 2, 3, 4 or 5, depending on the number of mortar layers in each sample in the respective group). Finally, the individual samples were assigned a lower case letter to denote equivalent samples taken from the same room, group, area and

localizaciones distintas (a, b, c...). En este sentido la muestra denotada por el código 62IITP4a, corresponde a la habitación "62", al grupo decorativo "II", a la zona "techo de piedra", a la capa "cuarta" y a la muestra equivalente "a".

Para la posterior determinación mediante difracción de rayos X de los componentes ha sido empleado un difractómetro de rayos X Siemens D5000 que utiliza una radiación CuK- α . Todos los difractogramas se han llevado a cabo realizando un barrido del goniómetro desde 5 ° a 80 ° (2 θ) a una velocidad de 0,05 ° por segundo. Para la técnica de microsonda electrónica se ha empleado un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 a un voltaje de aceleración de 20 kV y a una distancia de trabajo de 15 mm. El detector de rayos X es un modelo ATW2-6699 de Oxford Instruments.

3. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL MORTERO

El estudio granulométrico aporta importantes datos al conocimiento de la estructura interna del mortero empleado en los enfoscados (12). Además, con la ventaja de que podemos orientar los mismos datos hacia distintos puntos de vista, esto es, podemos agrupar los datos granulométricos de muestras equivalentes y así establecer la composición estructural del mortero por habitaciones, por grupos de una misma sala, por zonas de un mismo grupo o por capas. El análisis más exhaustivo se ha llevado a cabo sobre la habitación 62, en concreto del grupo decorativo II.

En relación a la granulometría por grupos (Figura 2), se representa la curva acumulativa de ambas salas. El grupo A, de la estancia 18, del cual se tiene certeza que pertenece a la primera fase constructiva de la villa, por tanto es el mortero más antiguo a analizar, se caracteriza por una curva acumulada según la cual las partículas de menos 0,5 mm constituyen aproximadamente el 95% en peso, lo cual se traduce en una menor resistencia mecánica y, por tanto, una pobre adherencia a la pared.

Si observamos las curvas acumuladas de los grupos B, C y D notamos que hay bastante similitud entre los dos primeros y el grupo A. Por lo cual podríamos aventurarnos a encuadrar a ambos grupos en la primera fase constructiva. Asimismo, podemos comprobar que en el grupo D se da un reparto más homogéneo del tamaño de partícula, siendo presumiblemente un mortero posterior en el tiempo, dada su mejor calidad. Este hecho se constata a simple vista y en el proceso de molienda.

layer, but at different locations (a, b, c...). Hence, a sample coded 62IITP4a was taken from room "62", stylistic group "II", "stone ceiling" area, "fourth" layer, location "a".

A Siemens D5000 diffractometer with CuK- α radiation was used for subsequent X-ray diffraction analysis of the components. All the diffractograms were conducted with a goniometer scanning from 5 ° to 80 ° (2 θ), at a speed of 0.05 ° per second. Electronic microprobe analyses were performed with a JEOL JSM-6300 scanning electron microscope, with an acceleration voltage of 20 kw and a working distance of 15 mm. The X-ray detector was an Oxford Instruments model ATW2-6699.

3. GRAIN SIZE DISTRIBUTION ANALYSIS

Grain size distribution analysis provides important information for ascertaining the internal structure of the mortar used in rendering (12). This technique affords the advantage that the same data can be arranged to accommodate the various levels of information, i.e., the grain size distribution of equivalent samples can be grouped to establish the structural composition of the mortar per room, per groups in the same room, per areas of the same group or per layer. The most thorough analysis was performed on stylistic group II in room 62.

Figure 2 gives the cumulative grain size distribution curves for all the groups in both rooms. Group A, in room 18, which is known to belong to the first phase of construction of the villa and therefore the oldest mortar to be analysed, is characterized by a curve in which particles smaller than 0.5 mm account for approximately 95% by weight, which translates into lower mechanical strength and, therefore, poor bonding to the wall.

The cumulative curves for groups B and C are quite similar to the group A curve, and hence these two groups may be included in the first phase of construction. The more homogeneous particle size distribution visible in the group D curve, in turn, is indicative of a mortar from a later period, in view of its higher quality. This could be verified by a mere visual examination as well as during the milling process.

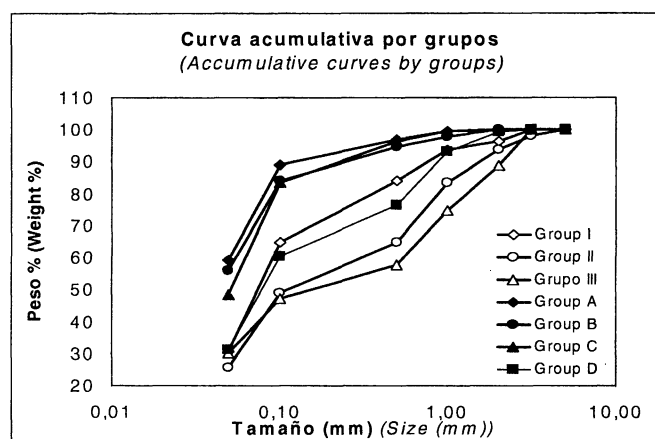


Figura 2.- Curvas granulométricas acumuladas de los distintos grupos de las estancias 18 y 62.

Figure 2.- Cumulative grain size distribution curves for the mortar groups in rooms 18 and 62.

Por otra parte, en la habitación 62 el abanico de tamaños se ensancha. Así, el mismo intervalo de tamaños comentado (partículas menores de 0,5 mm) no llega al 85% en el grupo I y al 65% los grupos II y III. El 95% en peso estaría constituido por partículas de menos de 2 mm.

Si comparamos los tres grupos de la sala 62 descubrimos que, tanto en el II como en el III, la granulometría es algo más uniforme que en el I, por lo que se ven reforzadas las teorías de que el grupo I, o pertenece a otra habitación o es más antiguo, debido a la preponderancia de tamaños de partícula pequeños.

Uno de los objetivos propuestos en la introducción era averiguar si el grupo I de la sala 62 pertenecía o no a la primera fase constructiva de la villa.

En los grupos D e I las partículas de menos de 1 mm son las que rondan el 95%. Por lo que estos dos grupos se realizaron en una época intermedia entre los otros dos tipos de mortero A, B, C y I, II. También cabría la hipótesis de que la calidad del grupo I se viera reducida por haberse utilizado un mortero más rudimentario en su elaboración, usado como árido, dando así una composición y calidad intermedias.

4. ANÁLISIS CUALITATIVO DEL MORTERO

La técnica denominada microsonda electrónica nos aporta un listado de elementos presentes en la muestra y el porcentaje aproximado en el que se hallan (18). En la Tabla I se muestra el resultado promedio de los análisis mediante esta técnica de las muestras de mortero de las dos estancias estudiadas. Una vez obtenidos estos datos, se procede a aplicar la técnica de difracción de rayos X a las mismas muestras y se comienza la búsqueda de las especies presentes.

By contrast, a wider range of sizes was found in room 62. Specifically, the aforementioned interval of particle sizes (less than 0.5 mm) accounts for less than 85% in group I and less than 65% in groups II and III in this room, 95% of the finish by weight was observed to consist of particles less than 2 mm in size.

A comparison of the first three groups in room 62 shows that the grain size distribution in groups II and III is more uniform than in group I, thus reinforcing the hypothesis that group I forms a part of another room or is older, due to the preponderance of small particle sizes.

One of the objectives outlined in the introduction was to discover whether or not group I in room 62 dates back to the first phase of construction of the villa.

In groups D and I the particles of less than 1 mm account for about 95% of the total by weight. Therefore these two groups date back to a stage halfway between the other two mortar types identified, i.e., A, B and C on the one hand and II and III on the other. Another possible hypothesis is that the group I mortar may have been made with an aggregate that was itself a more rudimentary mortar, which would explain the poorer quality and intermediate composition.

4. QUALITATIVE ANALYSIS OF THE MORTAR

Electronic microprobe techniques were deployed to identify the elements present in the sample and their approximate percentages (18). Table I displays the mean results of the microprobe analysis of the samples of mortar from the two rooms in question. With these data in hand, the same samples were analysed by X-ray diffraction to detect the species present.

TABLA I/TABLE I

Resultados de composición de los morteros de las salas 18 y 62, obtenidos por microsonda electrónica
Room 18 and 62 mortar composition from electron probe microanalysis

Muestra Sample	%C	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si	%S	%Cl	%K	%Ca	%Ti	%Fe	%Ba	%Total
18A2	9,19	56,35	-	0,58	0,78	2,87	0,10	-	0,27	29,06	0,01	0,80	-	100,00
18A3	9,61	57,64	-	0,64	0,86	3,63	0,12	-	0,04	25,91	0,04	1,12	0,39	100,00
18A4	10,62	57,64	-	0,83	2,56	6,43	0,01	0,02	0,87	18,82	0,17	2,04	-	100,00
18B2	10,94	57,99	-	0,90	1,24	3,67	0,09	-	0,38	23,75	0,06	0,98	-	100,00
18B3	9,16	57,11	-	1,21	1,09	3,05	0,09	-	0,25	27,19	0,04	0,82	-	100,00
18C2	8,21	54,10	-	1,04	-	1,92	0,33	-	-	34,04	-	0,36	-	100,00
18C3	10,62	59,64	-	0,90	1,25	1,58	0,18	-	0,39	24,43	0,09	0,93	-	100,00
18D2	10,61	58,58	-	1,43	0,46	2,32	0,16	-	-	26,12	-	0,32	-	100,00
18D3	9,36	58,35	-	1,66	0,50	1,85	0,09	-	-	27,79	0,04	0,35	-	100,00
18D4	11,52	57,92	-	1,86	0,47	2,01	0,15	-	-	25,78	-	0,28	-	100,00
62I2	8,65	56,32	-	1,16	1,65	5,17	-	-	0,66	24,40	0,08	1,92	-	99,99
62IIM2	8,89	57,62	-	3,73	0,20	1,15	0,02	0,01	0,04	28,17	-	0,17	-	100,00
62IIM3	9,60	57,93	-	1,99	0,56	2,07	0,04	0,02	0,17	27,16	0,03	0,44	-	100,00
62IIM4	8,87	57,26	-	1,86	1,04	2,82	0,13	-	0,33	26,98	0,01	0,68	-	100,00
62IIA2	9,46	55,80	-	1,96	0,35	1,37	0,03	-	0,02	30,76	-	0,26	-	100,00
62IIA3	8,46	57,34	-	2,15	0,40	1,74	0,04	0,03	0,16	28,80	-	0,31	-	99,44
62IIA4	8,60	57,14	-	2,70	0,29	1,07	0,03	-	-	29,88	-	0,29	-	100,00
62IITC2	9,59	56,30	-	1,10	0,15	0,93	0,21	-	-	31,69	-	0,04	-	100,00
62IITC3	9,20	58,17	-	1,85	0,32	1,51	0,12	-	0,08	28,48	-	0,25	0,02	100,00
62IITC4	10,56	58,57	-	1,13	0,94	3,27	0,08	-	0,21	24,54	0,03	0,66	-	100,00
62IITP2	10,11	57,73	-	0,93	0,20	1,15	0,21	-	-	29,60	-	0,08	-	100,00
62IITP3	9,96	57,11	-	1,60	1,04	3,17	0,15	-	0,28	26,02	0,06	0,62	-	100,00
62IITP4	11,78	59,16	0,06	4,00	0,39	1,52	0,12	0,11	0,14	22,47	-	0,26	-	100,00
62III2	10,87	57,15	-	1,68	0,63	1,84	0,07	-	0,18	27,06	0,06	0,47	-	100,00
62III3	10,33	57,99	-	1,82	0,24	0,85	0,04	-	-	28,69	-	0,04	-	100,00
62IV	8,88	55,96	-	0,60	0,21	1,88	0,20	-	-	32,05	-	0,21	-	100,00

En el caso de la muestra 62IITP2a el resultado del análisis se muestra en la Figura 3. Una vez asignados los picos principales vemos que se han cubierto la mayoría de los elementos que predecía la Tabla I. La especie mayoritaria es la calcita. Sin embargo, elementos como el azufre, el hierro y el aluminio presentes en dicha tabla no aparecen entre los compuestos encontrados en el difractograma. Pero, si nos fijamos en su pequeña proporción respecto al resto,

The results of the XRD analysis of sample 62IITP2a, along with the respective peak assignments, are given in Figure 3. Calcite is the predominant species, while some of the elements listed in the table, such as sulphur, iron and aluminium, do not appear in any of the compounds on the diffractogram. In view of their comparatively low content, however, they may be

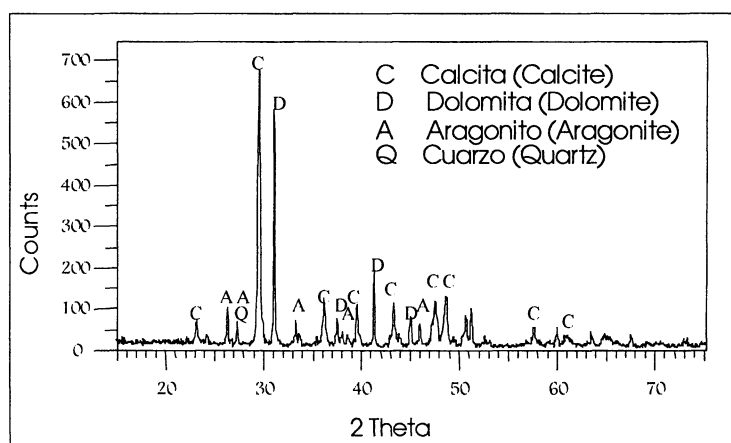


Figura 3.- Difractograma resuelto de la muestra 62IITP2a.

Figure 3.- Diffraction for sample 62IITP2a, showing peak assignments.

podemos considerarlos como trazas, posiblemente formando parte de distintos compuestos silíceos u otras sales como impurezas de la cal.

Con respecto al mortero de la estancia 62 (Tabla II), pocas muestras se salen de la composición estándar constituida por *calcita* y *dolomita* principalmente, *cuarzo* y *aragonito* en ocasiones (4, 5, 12, 13, 19, 20, 21). El difractograma de la Figura 3 puede considerarse como extensible a la mayoría de las muestras analizadas del mortero de la estancia 62. Aunque en algunas muestras resultaron perceptibles picos correspondientes a *crystalita*. En ninguna muestra aparece yeso en cantidades apreciables, lo cual podía deducirse de los datos de microsonda electrónica, ya que apenas daban más del 0,2% de azufre en la mayoría de los casos de mortero.

Respecto a la composición de la estancia 18 hay que decir que, por regla general, se aprecia la *calcita* como fase predominante del mortero (grupos A, B y C), así como la desaparición prácticamente de la *dolomita* y del *aragonito*. En ocasiones se observa mayor intensidad del pico del *cuarzo*.

Además de los componentes ya comentados (*aragonito*, *calcita*, *dolomita*, *cuarzo*, etc.), aparecen nuevos componentes, tales como la *anortita* y la *crystalita*, aunque muy esporádicamente. Podemos afirmar que existen semejanzas entre el grupo I de la habitación 62 y los grupos A, B, y C de la 18, así como también podemos ratificar las diferencias entre estos tres últimos y el grupo D de la sala 18 y, por tanto, atribuirles distinto origen. Esto implica pensar en una elaboración del mortero no muy selectiva respecto a la pureza de los materiales usados.

regarded to be trace elements, forming a part of certain silica compounds or other salts such as lime impurities.

Few of the mortar samples from room 62 (Table II) diverged from the standard composition found in that room, i.e., consisting primarily of "calcite" and "dolomite", and occasionally including quartz and "aragonite" (4, 5, 12, 13, 19, 20, 21). The diffraction in Figure 3 may be considered to represent most of the mortar analysed in room 62, although "crystalite" peaks were perceptible in a few of the samples. Plaster did not appear in significant amounts in any sample, as may be deduced from the electronic microprobe data, since sulphur accounted for barely 0.2% of the total composition.

Broadly speaking, calcite was the predominant phase found in the mortar samples taken from room 18 (groups A, B and C), which were observed to contain hardly any dolomite or aragonite. In fact, even the quartz peak was higher in some cases.

In addition to the foregoing (aragonite, calcite, dolomite, quartz, etc.), new components such as anorthite and crystalite were also found, although very sporadically. Certain similarities may be said to exist between group I in room 62 and groups A, B, and C in room 18, just as differences exist between the latter three and group D in room 18, meaning that they are from different origins. One possible conclusion is that the mortar was not made very selectively, in terms of the purity of the materials used.

TABLA II/TABLE II

Fases presentes en las muestras de mortero de las salas 62 y 18 analizadas por rayos X
X-ray diffraction-detected phases in room 62 and 18 mortar samples

Muestra <i>Sample</i>	Composición <i>Composition</i>				
18A2	calcita <i>calcite</i>			cuarzo <i>quartz</i>	
18A3	calcita <i>calcite</i>			cuarzo <i>quartz</i>	
18A4	calcita <i>calcite</i>			cuarzo <i>quartz</i>	
18B2	calcita <i>calcite</i>			cuarzo <i>quartz</i>	anortita <i>anorthite</i>
18B3	calcita <i>calcite</i>			cuarzo <i>quartz</i>	
18C3	calcita <i>calcite</i>		aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
18D3	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	
18D4	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	
62I2	calcita <i>calcite</i>			cuarzo <i>quartz</i>	
62IIM2	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	
62IIM3	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	
62IIM4	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	
62IIA2	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IIA3	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IIA4	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IITP2	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IITP3	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IITP4	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IITC2	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	crystalita <i>crystalite</i>
62IITC3	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IITC4	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62III2	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	
62III3	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>	aragonito <i>aragonite</i>	cuarzo <i>quartz</i>	
62IV	calcita <i>calcite</i>	dolomita <i>dolomite</i>		cuarzo <i>quartz</i>	

5. ANÁLISIS CUANTITATIVO DEL MORTERO

Una vez identificados los distintos componentes de cada muestra, el objetivo es cuantificar la proporción de

5. QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE MORTAR

Once the different components of each sample were identified, their respective proportions

cada uno. Para ello, recurriremos a análisis térmicos, complexométricos y ácidos.

En el tratamiento térmico se ha utilizado un horno de mufla, las muestras se calentaron a distintas temperaturas durante intervalos de dos horas. Con este procedimiento se pretendía establecer la cantidad de agua y materia orgánica. Para lograrlo, se calentó a 100 ° y 550 °C. La primera y segunda pérdidas de peso se atribuyen a la humedad (0,4 % en peso de media) y de materia orgánica (alrededor del 2-3%).

El análisis complexométrico permitió determinar la cantidad de calcio y de magnesio. Para ello el mortero se disgregó con ácido clorhídrico y se hicieron medidas repetitivas de las concentraciones de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en disolución (Tabla III).

Los resultados obtenidos pueden aportarnos una estimación aproximada de los porcentajes en peso de CaCO_3 y MgCO_3 . Hemos supuesto que todo el calcio y magnesio encontrados están en forma de carbonatos y no formando otros compuestos como, por ejemplo, silicatos. Esta aproximación es aceptable dada la pequeña proporción de sílice o silicatos como se desprende de los resultados de difracción de rayos X (Figura 3).

Las cantidades de CaCO_3 y MgCO_3 se pueden transformar mediante sencillos cálculos estequiométricos en cantidades de calcita y dolomita, que son las especies que

were quantified with thermal, complexometric and acid analysis.

The thermal analysis was conducted in a muffle oven, in which the samples were heated at different temperatures for two-hour periods. This procedure aimed to establish the quantity of water and organic matter contents by heating the samples at 100 ° and 550 °C. The weight losses recorded at the former and latter temperatures were attributed to humidity (0.4% on average) and organic matter (around 2-3%), respectively.

Calcium and magnesium were quantified via complexometric analysis, which involved disintegrating the mortar with hydrochloric acid and repeatedly measuring the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in the solution (Table III).

The results obtained provide an approximate estimate of the percentages by weight of CaCO_3 and MgCO_3 . All the calcium and magnesium found was assumed to be in the form of carbonates rather than in other compounds such as silicates. This is an acceptable approach, in view of the small silica or silicate content detected by X-ray diffraction (Figure 3).

Simple stoichiometric calculations can be used to quantify calcite and dolomite, the species actually present in the samples, from the figures on CaCO_3 and MgCO_3 ,

TABLA III/TABLE III

Resultados de las variaciones complexométricas de calcio y magnesio. Pérdida de peso por calentamiento y por tratamiento con ácido clorhídrico.

Results of complexometric evaluations of calcium and magnesium. Weight loss due to heating and treatment with hydrochloric acid

Muestra Sample	Peso inicial Initial weight	Pérdida de peso hasta 550 °C Weight loss to 550 °C	Pérdida de peso 550-1100 °C Weight loss 550-1100 °C	Residuo insoluble Insoluble residue	g Ca	g Mg	% Calcita % Calcite	% Dolomita % Dolomite
18A2	0,5777	0,0116	0,1629	0,1956	0,1484	0,0012	64,14	-
18A3	0,6172	0,0123	0,1741	0,2088	0,1586	0,0053	64,16	-
18A4	0,1602	0,0032	0,0451	0,0544	0,0411	0,0016	64,06	-
18C3	0,3076	0,0062	0,1078	0,0562	0,0982	0,002	79,72	-
18D3	0,3817	0,0115	0,1515	0,0410	0,0988	0,0238	38,96	47,29
18D4	0,2911	0,0087	0,1153	0,0316	0,0757	0,0178	39,76	46,38
62IIM2	0,4666	0,0093	0,1959	0,0349	0,1193	0,0359	32,17	58,36
62IIM3	0,9274	0,0185	0,3932	0,0574	0,2492	0,0661	37,75	54,06
62IIM4	1,0556	0,0211	0,4389	0,0864	0,2722	0,0774	34,20	55,62
62IIA2	0,6056	0,0121	0,2653	0,0187	0,1688	0,0442	39,55	55,36
62IIA3	0,719	0,0144	0,3223	0,0072	0,2032	0,0548	39,19	57,81
62IIA4	0,7085	0,0142	0,3090	0,0252	0,1956	0,0521	38,66	55,78
62IITC2	0,1395	0,0028	0,0510	0,0257	0,0339	0,0076	38,25	41,32
62IITC3	0,9275	0,0186	0,3392	0,1715	0,2224	0,0525	36,57	42,93
62IITC4	0,4314	0,0086	0,1531	0,0896	0,1015	0,023	36,80	40,44
62IITP2	0,5543	0,0111	0,2431	0,0126	0,1646	0,0345	48,53	47,21
62IITP3	0,5687	0,0114	0,2439	0,0250	0,165	0,0347	47,33	46,28
62IITP4	0,623	0,0125	0,2697	0,0233	0,1792	0,0403	45,19	49,06
62IIII3	0,4095	0,0082	0,1884	0,0000	0,1068	0,0393	25,61	72,79

realmente se hallan en las muestras. Estos datos se complementan con un tercer componente, que estaría constituido por los diversos tipos de silicatos que aparecen como áridos o formando parte del aglomerante del mortero. Son fundamentalmente cuarzo, cristobalita, silicatos de hierro, aluminio, calcio o magnesio, con pequeñas trazas de potasio, azufre, titanio, etc.

La composición de este tercer componente se obtiene tratando las muestras con ácido clorhídrico. Todo vestigio de compuestos calcáreos (calcita, dolomita y otros carbonatos) va a desaparecer, así como también la materia orgánica y el agua presentes. Como residuo insoluble queda fundamentalmente sílice y otros silicatos insolubles, cuyo porcentaje en peso denominaremos porcentaje de sílice. Se ha llamado *resto* al porcentaje que engloba la cantidad de agua y materia orgánica.

En la Tabla III se recoge el contenido de calcita y dolomita. Excepto en el mortero del grupo I de la sala 62 y en el mortero del grupo D de la habitación 18 se han detectado calcita y dolomita como componentes mayoritarios. Para el caso del grupo A y C de la sala 18 sólo se ha tenido en cuenta la cantidad de calcio por ser la calcita su componente mayoritario y ya que no aparece dolomita en sus difractogramas podemos suponer al magnesio formando parte de silicatos.

A continuación se procedió a comparar la composición del grupo decorativo II de la estancia 62 y los grupos A y D de la estancia 18, ya que sus granulometrías y composiciones eran distintas (Figura 2). Se puede apreciar (Figura 4) que tanto en el mortero del grupo A como en el D de la habitación 18 existe claramente una mayor cantidad de sílice. Para los grupos II y D se ha supuesto todo el magnesio en forma de dolomita y en el grupo A todo el calcio como calcita (la presencia de anortita y ankerita se ha despreciado frente a la calcita, que es el componente mayoritario). Como la estequiometría de la dolomita es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, podemos expresar los datos de calcio y magnesio como porcentajes de calcita, dolomita y sílice, que son en realidad los compuestos presentes en los morteros.

Las proporciones entre calcita y dolomita hacen pensar en tres orígenes distintos para los morteros de estos grupos, separados por el tiempo, como se comentaba al analizar los resultados granulométricos. En la época en que se construyó la habitación 18, el aglomerante empleado para el grupo A procedía de una cantera más rica en calcita y silicatos. Para el grupo D, posterior en el tiempo, la procedencia de aglomerante y áridos es claramente distinta, ya que aparece un nuevo componente, la dolomita, tal y como ocurre con el mortero del grupo II.

content. In addition to these data, information was obtained on a third component, namely the various types of silicates that appear as aggregates or as part of the mortar binder; these essentially included quartz, cristobalite or iron, aluminium, calcium or magnesium silicates, with traces of potassium, sulphur or titanium silicates, etc.

The composition of this third component was found by treating the samples with hydrochloric acid to remove all traces of calcareous compounds (calcite, dolomite and other carbonates), along with any organic matter or water. The remaining insoluble residue comprised primarily silica and other insoluble silicates whose percentage by weight was equated, for these intents and purposes, to the percentage of silica. The percentage containing water and organic matter was denominated Rest.

Table III lists the calcite and dolomite contents, which appear as the predominant components except in group I mortar in room 62 and in the group D mortar in room 18. For groups A and C in room 18, the table only shows the calcium content because with calcite as the majority component and no dolomite detected in the diffractograms, any magnesium present may be assumed to be in the form of a silicate.

The next step involved comparing the composition of stylistic group II in room 62 to groups A and D in room 18, since their grain size distributions and compositions differed (Figure 2). The group A and D mortars in room 18 clearly contain much higher amounts of silica (Figure 4). In groups II and D, all the magnesium present was considered to be in the form of dolomite and in group A, all the calcium in the form of calcite (the presence of anorthite and ankerite was disregarded, given the preponderance of calcite). As the stoichiometry of the dolomite is $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, the data for calcium and magnesium can be expressed as calcite, dolomite and silica, which are in fact the compounds present in the mortars.

On the grounds of the proportions of calcite and dolomite, the mortars in these groups would appear to correspond to different periods and origins, as commented in the section on grain size distribution. The binder used for group A mortar in room 18 came from a calcite- and silicate- rich quarry. The appearance of dolomite in the binder and aggregate used in the group D mortar, which is from a later period, is indicative of a clearly different origin, a development also observed in group II mortar.

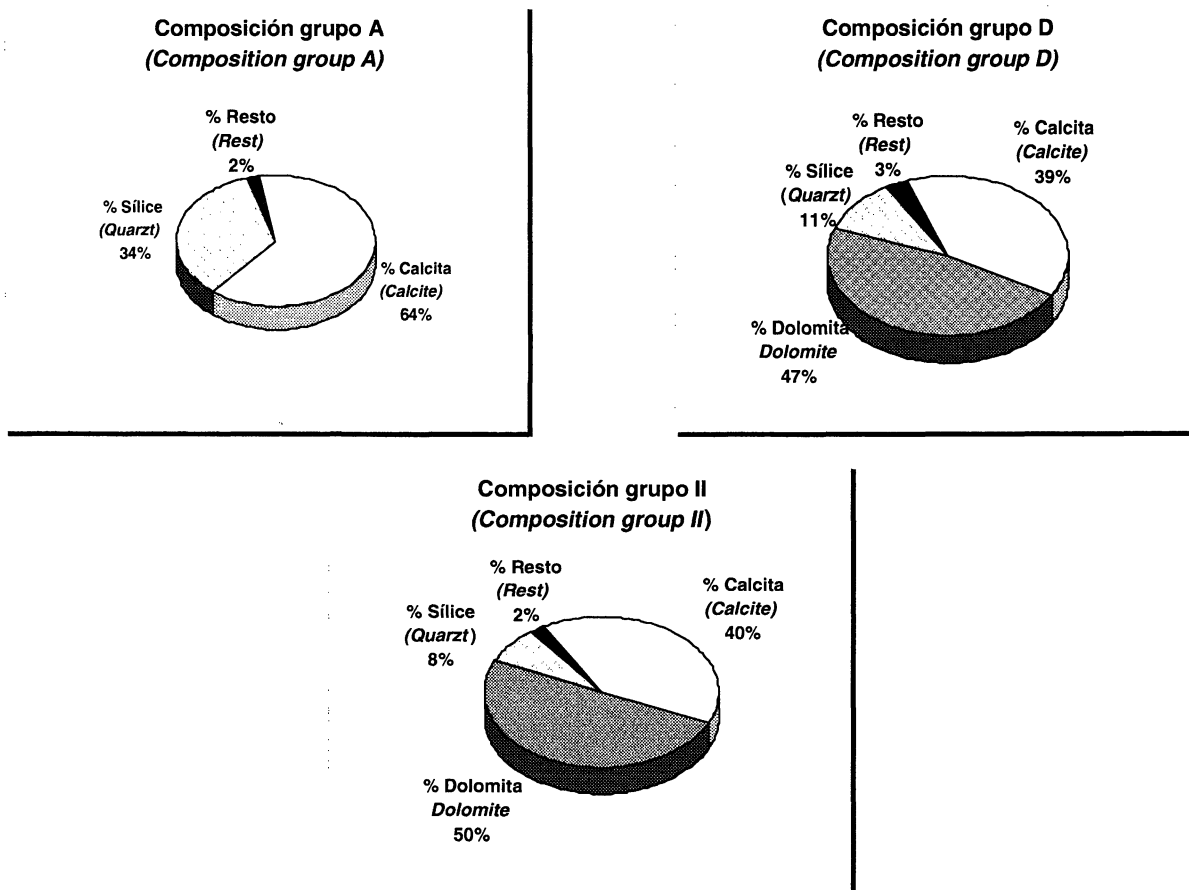


Figura 4.- Contenido en calcita, dolomita y sílice de los grupos A y D de la habitación 18 y II de la estancia 62.

Figure 4.- Calcite, dolomite and silica contents in group A and D mortars in room 18 and group II mortar in room 62.

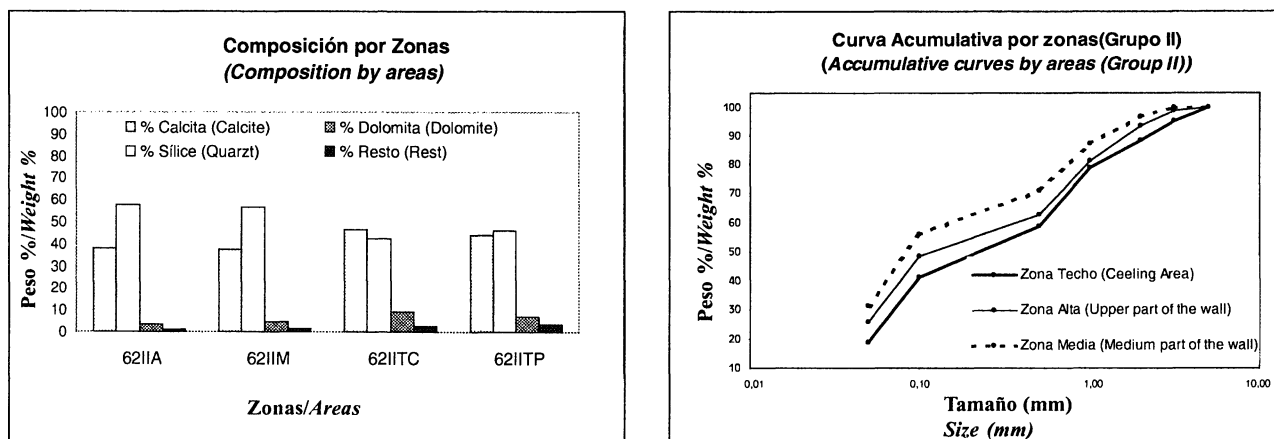


Figura 5.- Composición del grupo II, de la estancia 62, así como curva granulométrica acumulada.

Figure 5.- Composition and cumulative grain size distribution curve for group II mortar in room 62.

Si analizamos las Figuras 2 y 4 se observa una correspondencia entre el aumento del tamaño de grano y el del contenido de dolomita.

Si nos centramos en el grupo II y hacemos un estudio de la composición por zonas (Figura 5), claramente se puede comprobar un aumento de dolomita desde la parte superior (el techo) hacia abajo (zona alta y media de las paredes) y un aumento de sílice hacia arriba. Al

The parallel between increasing grain size and dolomite content can be deduced from a joint analysis of Figures 2 and 4.

A thorough study of the composition per area in group II (Figure 5), shows that dolomite content increases from the top (ceiling) downwards (upper part and middle part of the wall), whilst the silica content

contrastar estos datos con los de las curvas granulométricas acumuladas se puede sugerir que los áridos de mayor tamaño son calizas y/o dolomias y no sílice o silicatos.

6. CONCLUSIONES

En general podemos hablar de un mortero constituido mayoritariamente por calcita, dolomita y otros carbonatos, así como por cuarzo y otros silicatos en menor proporción. La dolomita, el cuarzo y quizás parte de la calcita serían los áridos y probablemente el aragonito y una parte de la calcita el ligante que procede de la carbonatación de la cal apagada. Los morteros se pueden clasificar en tres grupos bien diferenciados por su granulometría y en dos por su composición.

Los grupos A, B y C de la sala 18 son quebradizos y menos adherentes que los demás. Son de composición muy heterogénea y con un tamaño de partícula muy pequeño, que los hace frágiles. Estos tres grupos son muy similares entre sí y constituyen el mortero más antiguo, perteneciendo a la primera fase constructiva de la villa.

Los grupos II y III son los más uniformes en lo referente a composición y reparto de tamaño de partícula. Son los más tardíos en el tiempo y presentan mayor calidad respecto a resistencia y adherencia.

Se puede concluir que el mortero I se ha obtenido a partir de mortero A ya que las fases presentes son las mismas aunque claramente su granulometría es mayor. Por lo cual fue puesto en obra en un período posterior.

El grupo D es de una segunda cantera. Es por tanto el primer mortero utilizado de esta segunda cantera, anterior al II y III, que presentan una granulometría mayor.

Por tanto, la conclusión es que los morteros I y D son de transición entre el siglo I y el siglo IV d.d.C.

El estudio mediante difracción de rayos X unido a análisis granulométricos y tratamientos químicos (complexometría, ácido) nos permite caracterizar y clasificar los morteros en el tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen apreciablemente la financiación aportada por Junta de Andalucía (grupo FQM-214) y el Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto MAT2000-1148-CO2-02).

increases upwards. A comparison between these data and the cumulative grain size distribution curve suggests that the largest aggregates may be calcareous and/or dolomites rather than silica or silicates.

6. CONCLUSIONS

Broadly speaking, the mortar consists primarily of calcite, dolomite and other carbonates, with smaller proportions of quartz and other silicates. The source of the dolomite, quartz and perhaps part of the calcite would be the aggregates, whilst the origin of the aragonite and part of the calcite would be the binder produced as a result of the carbonation of slaked lime. The mortars can be classified in three clearly distinguishable groups in terms of their grain size distribution and in two on the grounds of their composition.

Group A, B and C mortars in room 18 are brittle and bond less effectively than the others. Their composition is varied and their particle size very small, which makes them fragile. These three groups, which are very similar to one another, represent the oldest mortar, dating back to the first phase of construction of the villa.

Groups II and III are the most uniform in terms of composition and particle size distribution. They are the latest in time and of the best quality in terms of mechanical and bond strength.

It may be concluded that mortar I was obtained from mortar A, because the phases present are the same, although the predominant grain size is clearly larger in the latter. Therefore it was laid at a later time.

Group D comes from a second quarry. It was the first mortar to be made with components from this second quarry, before groups II and III, which are characterised by larger grain sizes.

It may therefore be concluded that mortars I and D date back to a transition period between the first and fourth centuries A.D.

X-ray diffraction techniques, in conjunction with grain size distribution analysis and chemical procedures (complexometry, acids) can be used to characterise and age mortars.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors fully appreciate the financial support from the Regional Government of Andalucía (group FQM-214) and Spanish Ministry of Education and Science (project MAT2000-1148-CO2-02).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) de la Bandera, M. L., Chaves, F. *Métodos analíticos y su aplicación a la Arqueología*. Gráficas Sol. Écija, 1994.
- (2) Guiral, C., Mostalac-Carrillo, A. *Técnicas analíticas aplicadas al estudio de la pintura romana*. Métodos analíticos y su aplicación a la Arqueología (1994), pp. 91-117.
- (3) Frizot, M. *Les mortiers et enduits peints antiques*. Revue Archéologique de l'Est et du Centre-Est. 26 (1975), pp. 247 y ss.
- (4) García, G., Linares, M. D., Abad, L. *Estudio físico-químico y mineralógico de algunas muestras de pinturas y revestimientos murales de Bolonia (Cádiz)*. Archivo español de Arqueología. CSIC. Vol. 50-51, nº 135-138, (1977-78), pp.295-310.
- (5) García, G., Justo, A., Abad, L. *Estudio físico-químico y mineralógico de una serie de pinturas y revestimientos murales de Itálica (Sevilla)*. Archivo español de Arqueología CSIC. Vol.49, nº 133-134, (1976), pp. 141-157.
- (6) Delamare, F. *Etude physico-chimique et colorimétrique des rouges et des violets d'hématite" a propos des peintures murales romaines de l'Acropole de Léro ou "Histories d'Ocre*, en Caractérisation, datation, technique de la peinture antique, IIIe Recontres internationales d'Archeologie et d'Histoire d'Antibes, 12-14 octobre 1982, Valbonne. (1983), pp. 9-43.
- (7) Edreida, M. C., Feliú, M. J., Fernández-Lorenzo, C., Martín, J. *Roman wall paintings characterization from cripta del museo and alcazaba in Mérida (Spain): Chromatic, energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopic, X-ray diffraction and fourier transform infrared spectroscopic analysis*. Analytica Chimica Acta 434, (2001), pp.331-345.
- (8) Guiral, C., Martín-Bueno, M. *Bibilis I. Decoración pictórica y estucos ornamentales*, Zaragoza. 1996.
- (9) Cánovas, A. *La decoración pictórica de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)*. Tesis de licenciatura. Universidad de Córdoba. 2001.
- (10) Cánovas, A. *Avance sobre el estudio de la decoración pictórica de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)*. La pintura romana antigua. Actas del coloquio internacional. pp. 101-112. Ed. T. Nogales. MNAR. Mérida.1996.
- (11) VV. AA. *Guía práctica de la cal y el estuco*. León. 1998.
- (12) Frizot, M. *Etudes techniques des mortiers et enduits peints*. Peinture murale en Gaule. Actes des séminaires 1979. Université de Dijon. 1980.
- (13) Lafuente, P. *Análisis de morteros. Bibilis I. Decoración pictórica y estucos ornamentales*, Zaragoza. (1996), pp. 503-519.
- (14) Casinello, F. *Construcción, hormigonería*. Ed. Rueda. 1974.
- (15) Argüelles, R. *Hormigones. Fabricación y cálculo*. Servicio de publicaciones de la ETSI de montes de Madrid. 1980.
- (16) West, A.R. *Solid state Chemistry and its applications*. Ed. Wiley. 1984.
- (17) Vaquerizo, D., Noguera, J. M. *La villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)*. pp. 13-94. decoración escultórica e interpretación. Murcia. 1997.
- (18) Sibilia, F. A. *guide to materials characterization and chemical analysis*. VCH Publishers Inc. 1998.
- (19) Varonc, A., Béarat, H. *Pittori romani al lavoro. Materiali, strumenti, tecniche: Evidenze archeologiche e dati analitici di un recente scavo pompeiano lungo via dell'abbondanza (Reg. IX ins. 12)*. Roman wall painting materials, techniques, analysis and conservation. Proceedings of the International Workshop Fribourg 7-9 march 1996. Eds. H. Bearat; M. Fuchs; M. Maggeti; D. Paunier. 1997.
- (20) Béarat, H. *Quelle est la gamme exacte des pigments romains?. Confrontation des resultats d'analyse et des textes de Vitruve et de Pline*. Roman wall painting. materials, techniques, analysis and conservation. Proceedings of the International Workshop Fribourg 7-9 march 1996. Eds.H. Béarat; M. Fuchs; M. Maggeti; D. Paunier. 1997.
- (21) Adams, D. M. *Inorganic solids: An introduction to concepts in solid-state structural chemistry*. John Wiley & Sons. 1974.

* * *

SEMINARIOS TORROJA '2004

Ciclo nº 46

Tema:

”TECNOLOGÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y DE SUS MATERIALES”

Actuarán como ponentes:

Juan Miguel **Hernández de León**, **Álvaro Siza**, sobre:

Reforma y acondicionamiento del Paseo del Prado en Madrid
(7 de octubre)

Francisco **González de Posada**, sobre:

Evacuación del calor de hidratación del hormigón en grandes masas
(21 de octubre)

Jaime **Fernández Gómez**, **Elez Dervisevic**, sobre:

Avances en el uso de las armaduras industrializadas en el hormigón
(4 de noviembre)

Francisca **Puertas Maroto**, sobre:

Cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente
(18 de noviembre)

Antonio **Cruz Villalón**, Antonio **Ortiz García**, sobre:

Estadio de Atletismo de Madrid y su ampliación
(2 de diciembre)

César **Bedoya Frutos**, Francisco Javier **Neila González**, sobre:

Concurso Solar Decathlon 2005
(16 de diciembre)

Estos Seminarios tendrán lugar en el
Aula Eduardo Torroja
a las 12 horas
La asistencia será gratuita

IETCC

CSIC