

Análisis y caracterización de morteros de construcción del castillo de Coca (Coca, Segovia)

Irene Mediavilla Martínez

Resumen

En el presente trabajo se lleva a cabo un enfoque multianalítico basado en la caracterización estructural estática y dinámica de muestras de morteros utilizados en la construcción del castillo de Coca (Coca, Segovia, s. XV-XVI), los cuales están datados en diferentes periodos arquitectónicos. Entre las muestras se han seleccionado diversos pigmentos de colores rojos y negros correspondientes a motivos geométricos decorativos que adornaban diversas salas del castillo. De este modo se pretende ampliar la información sobre los diferentes elementos de construcción empleados y así poder elaborar un eje cronológico que permita correlacionar muestras de diferentes puntos del conjunto arquitectónico con periodos de intervención en la obra patrimonial.

Los análisis llevados a cabo mediante la combinación de microscopia óptica, DR-X, FTIR-ATR y Raman nos han permitido obtener las características petrográficas de los morteros de acuerdo a su función constructiva, determinando cuantitativamente las diferentes fases mineralógicas que los constituyen, presentando todos una composición similar (cuarzo, calcita, K-feldespatos, illita) variando únicamente en las concentraciones de las diferentes fases, principalmente de cuarzo, y en la presencia de trazas de yeso.

De esta forma se ha conseguido destacar las similitudes y diferencias entre los morteros originales empleados en la construcción del castillo y los correspondientes a las tareas de restauración realizadas en 1958, posibilitando la identificación de un tercer tipo de mortero perteneciente a una reforma anterior no documentada.

El estudio de la policromía llevado a cabo mediante espectroscopia Raman reveló la utilización de hematites en la elaboración de pigmentos rojos y el uso de negro humo de origen vegetal para la realización de las decoraciones en tonos negros y grisáceos, encontrando trazas de este último en diferentes muestras, tanto de morteros del interior de las salas como en los pigmentos rojos de las figuras decorativas, lo que sugiere su origen en el hollín procedente de las velas o antorchas empleadas en la iluminación de las salas.

Palabras clave: Morteros, DR-X, FTIR-ATR, Raman, microscopia óptica, K-feldespatos, cal, Castillo de Coca.

Abstract

In the present work, a multi-analytical approach is carried out on the static and dynamic structural characterization of samples of mortars used in the construction of the Coca Castle (Coca, Segovia, Spain, XV-XVI centuries), which are dated on different architectural periods. Among the samples, several red and black colored pigments have been selected, corresponding to decorative geometric motifs that adorned the rooms of the castle. In this way, it is intended to expand the information on the different construction elements used on this Castle. Moreover, the obtained information could provide a chronological axis correlating samples from different areas of the architectural complex and intervention/construction periods.

The analyses carried out by the combination of optical microscopy, DR-X, FTIR-ATR and Raman provided a detailed characterization of the samples. On the one hand, it was possible to identify the petrographic characteristics of the mortars according to their constructive function. On the other hand, the different mineralogical phases that constitute them were determined quantitatively, obtaining similar compositions (quartz, calcite, K-feldspars, illite), which vary only in the concentrations of the different phases, mainly of quartz, as well as in the presence of traces of gypsum. In this way, it has been possible to highlight the similarities and differences between the original mortars used in the construction of the castle and those corresponding to the restoration tasks carried out in 1958. Moreover, a third type of mortar, potentially belonging to a previous undocumented reform, has been identified.

Finally, the study of polychrome samples by Raman spectroscopy revealed the use of hematite in the elaboration of red pigments and lamp black in black and grayish ones. The presence of traces of carbon in both mortar and red pigments samples suggesting its origin in soot from the candles or torches used in the illumination of the rooms.

Keywords: Mortar, DR-X, FTIR-ATR, Raman, optical microscopy, K-feldspars, lime, Coca Castle.

1 Introducción

La restauración de edificios de gran interés arquitectónico requiere del conocimiento detallado de los materiales empleados para su construcción.

La elaboración de los morteros de construcción está estrechamente relacionada con la evolución de los conocimientos técnicos del ser humano, por este motivo es de gran interés el estudio de los mismos, ya que la forma de producción, la concentración o el tamaño de sus componentes varía de un yacimiento a otro, según la zona geográfica, la época o el periodo cultural en el que se haya elaborado; así pues, buscamos con este trabajo ampliar la información existente sobre el castillo de Coca.

El castillo de Coca, situado en la localidad de Coca, provincia de Segovia, representa la cumbre de la arquitectura gótico-mudéjar de la Península Ibérica. Alzándose sobre una llanura, en la confluencia del río Voltoya y Eresma, sigue manteniendo incógnitas abiertas sobre cuál fue la fecha exacta de su inicio y finalización de construcción, aunque hoy en día se puede afirmar claramente su asentamiento sobre una edificación anterior.

Coca, denominada Cauca en la época romana, fue el lugar de nacimiento de Teodosio I el Grande (347-395) [1], emperador romano que impuso el cristianismo como religión oficial en todo el Imperio, por tanto, cabe destacar también la existencia de construcciones defensivas anteriores al castillo de nuestro estudio, las cuales incluso se superponen desde la construcción de la muralla vaccea del siglo II a.C.

La historia del castillo actual se remonta a 1453 cuando Don Alonso I de Fonseca y Ulloa, obispo de Ávila, arzobispo de Sevilla y señor de Coca, recibió el permiso del rey Juan II de Castilla para construir el castillo de Coca, pero hasta 1485, a instancias del tercer señor de Coca Don Alonso de Fonseca Avellaneda, conocido como Fonseca el joven, sobrino del arzobispo, no se llevó a cabo su ejecución por el maestro alarife Maestre Ferax [2], siendo sustituido por el maestre musulmán Alí Caro a principios del 1500. Hasta 1488 no se colocó la primera piedra del castillo [3].

Con la muerte de Fonseca el joven en 1505, la construcción del castillo se paralizó, quedando inconclusa hasta que a principios del siglo XVI su hermanastro Antonio de Fonseca Ayala, capitán de los Reyes Católicos, cuarto señor de Coca y conocido como “el de las comunidades” por su intervención en dicha guerra al lado de Carlos V, llevó a cabo la reforma palaciega del castillo donde intervinieron el cantero Juan de Ruesga, arquitecto tardo-gótico conocido por haber sido el maestro en la Catedral de Palencia entre 1506 y 1514, y el alarife sevillano Diego Rodríguez. Se diseñó un patio de tres pandas, donde se integraban mármoles genoveses, adornos de yesos y azulejos sevillanos, otorgándole un carácter de castillo-palaciego medieval tardío.

A vista de pájaro se observa su planta cuadrangular, formada por dos recintos amurallados, defendidos por cuatro torres octogonales situadas en cada una de sus esquinas, cuyos vértices están reforzados por grandes garitones poligonales rematados en punta de diamante, los cuales se repiten rítmicamente en los paños que unen las torres, pero en esta ocasión presentan planta cilíndrica con remate de cono, cómo se ve en la fotografía de la torre noroeste.



(a) Vistae aérea



(b) Torre noroeste

Figura 1: Castillo de Coca.

Toda la fortaleza se encuentra rodeada por un foso que se salva por un puente fijo en el alzado este, conservándose en el lado oeste restos de un antiguo puente levadizo. El foso, revestido íntegramente de ladrillo, está construido aprovechando el barranco que desemboca en el río Voltoya. Presenta un perímetro de 560 metros y una profundidad que ronda los 12 metros, escondiendo así al castillo para protegerlo de la artillería y otorgándole ese carácter de invulnerabilidad.

La torre situada al sureste se denomina del Ladrón; la del suroeste, la de la Fuente o del Caño; al noroeste se encuentra la torre popularmente llamada de Pedro Mata, nombre del caballero más fiel al servicio de los Fonseca y, por último, en el noreste, la torre del Homenaje, que se llegó a utilizar como prisión y en la que estuvieron personajes como el Duque de Medina-Sidonia (1645), acusado de haberse querido proclamar rey de Andalucía.

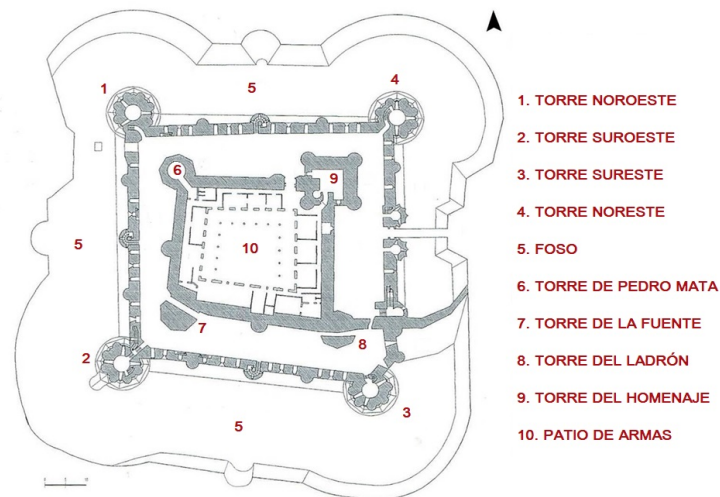


Figura 2: Planta del castillo de Coca.

El castillo de Coca ha sido a lo largo de los siglos escenario de incontables acontecimientos históricos, desde la boda en secreto de María de Fonseca con Rodrigo de Mendoza y Díaz de Vivar, marqués del Cenete, en 1502 [4], pasando por la Guerra de las Comunidades de Castilla (1520-1522), cuando las tropas comuneras intentaron, infructuosamente, asal-

tarlo en 1521, en represalia por el incendio de Medina del Campo provocado por Antonio de Fonseca.

En la guerra de la Independencia Española (1808-1814) sufrió los saqueos y destrozos por las tropas napoleónicas en 1812, las cuales se instalaron en la villa de Coca y ocuparon el castillo durante cuatro años para proteger la marcha de los correos franceses, que eran hostigados en su ruta entre Segovia y Valladolid a su paso por los pinares de Coca. Aun así, no entraría en una verdadera fase de abandono y deterioro hasta que hacia el año 1700, como consecuencia de la política matrimonial, pasó a manos de la casa de Alba, la cual decidió vender las columnas de mármol del patio de armas y otros materiales de la fortaleza [5].

En 1926, el castillo fue declarado Monumento Nacional [6] y en 1931, Bien de Interés Cultural, siendo cedido, en 1954, al Ministerio de Agricultura de España por 100 años menos un día, el cual llevaría a cabo su restauración entre 1956 y 1958, adquiriendo el castillo su aspecto actual y pasando a albergar la Escuela de Capacitación Agrícola y Forestal.

El castillo de Coca destaca por sus formas poligonales que recuerdan a la arquitectura militar almohade, donde las líneas lisas de ladrillo y mortero, enfatizadas por igual, crean un patrón decorativo presente en toda la fortificación que, junto a los adornos geométricos que presenta, le otorgan una gran vistosidad.

En el muro exterior, la utilización de ladrillo en vez de piedra se debe a la gran capacidad de éste para absorber los impactos de bolos de artillería sin provocar grietas en el mismo, como se puede comprobar en la fotografía del castillo de La Mota (Medina del Campo) [7].



Figura 3: Huellas de los impactos de artillería en el castillo de La Mota.

Durante la restauración realizada en 1956 se pudo ver cómo el castillo está construido sobre una fortaleza anterior, habiendo documentación de 1390, hallada en el archivo del municipio de Cuéllar, donde se cita la existencia del mismo [8], por eso resulta de gran interés poder analizar diferentes muestras de morteros extraídas de determinadas zonas específicas.

2 Morteros de construcción

Los morteros de restauración son materiales compuestos, formados por al menos dos fases: un aglomerante, con capacidad ligante, fundamentalmente cal, yeso o cemento (caliza, arcilla, arena y agua) y un agregado, inerte o áridos (arena), más agua, conteniendo en algunas ocasiones otra variedad de aditivos, orgánicos o inorgánicos, que favorecen su adhesión y les otorgan propiedades hidráulicas, permitiendo que fragüen bajo el agua.

El aglomerante y el agua le dan trabajabilidad al material, mientras que el agregado, que le otorga el volumen, va a influir en sus propiedades mecánicas.

Dicha mezcla es trabajable cuando está fresca y se encuentra en un estado plástico, pasando a adquirir consistencia y buenas propiedades mecánicas, como resistencia a la compresión y a la flexión, una vez que fragua y endurece. No obstante no llega a adquirir la rigidez necesaria como para poder soportar grandes cargas y, por tanto, se utiliza fundamentalmente para recubrimientos (yeso) o para rellenar los huecos que quedan entre la unión de ladrillos o piedras debido a las formas irregulares que presentan, consiguiendo así una buena adherencia con dichos elementos.

Caracterizando su composición se puede llegar a obtener información sobre su método de producción, la época a la que pertenece o sus propiedades, ya que estas últimas están condicionadas por el tipo de materia prima empleada, su concentración y su forma de aplicación. Se podría decir que los materiales de construcción dependen fundamentalmente de tres factores: disponibilidad, idoneidad y coste [9].

Existe una gran variedad de morteros, todos ellos con la misma función, pero con diferentes características. Atendiendo a la naturaleza de su conglomerante se clasifican en:

- **Morteros de yeso:** este término se emplea para referirse tanto a la propia piedra de yeso, aljez (sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), la cual se puede encontrar en la naturaleza en diversas formas (alabastro, yeso de nieve, yeso sedoso, espejuelo, etc.) [10]; como al producto obtenido tras la cocción a elevadas temperaturas de ésta (yeso cocido, semihidratado $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$).

Se suele aumentar la adherencia de estos morteros amasándolos con agua de cal.

Se emplea principalmente en interiores.

- **Morteros de barro:** formados por la mezcla de tierras arcillosas y agua. Se suele añadir paja o estiércol para evitar la fisuración por la contracción que se produce al endurecerse cuando se evapora el agua.

Los descubrimientos realizados en las excavaciones del yacimiento arqueológico de la ciudad neolítica Çatal Hüyük (7 000 a.C.), a orillas del río Çarsamba, mostraron la utilización de morteros de barro, arcilla blanca y adobes, para el recubrimiento de muros, suelos y techos de viviendas, los cuales, además, eran enlucidos con yeso, sirviendo así de soporte para pinturas [11].

El betún o alquitrán es, después del barro, uno de los aglomerantes más antiguos encontrados en fábricas de piedra y arcilla [10].

- **Morteros de cemento:** se forman a partir de la mezcla de cal, arcilla, arena y agua, dando como resultado un material que se puede moldear fácilmente y que, cuando endurece, adquiere solidez, resistencia y durabilidad notables. Además, la incorporación de arcillas y puzolanas le otorgan ciertas propiedades hidráulicas.

La construcción más antigua realizada con este tipo de mortero es el suelo de una

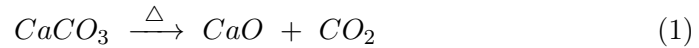
cabaña en Lepensky Vir (Serbia), la cual data de 5 600 a.C. [12]

- **Morteros de cal:** se preparan con arena, cal y agua. El ligante empleado en este tipo de morteros es el hidróxido de calcio, que al carbonatarse produce $CaCO_3$, el cual actúa como ligante una vez endurecida la mezcla [13].

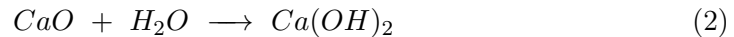
El fraguado y endurecimiento de los morteros de cal varía según el tipo de cal empleada:

- **Cal aérea:** formada por óxidos e hidróxidos de calcio (y/o magnesio) que, con un cierto contenido en humedad y en contacto con el dióxido de carbono de la atmósfera, se combinan con éste produciendo el carbonato cálcico en el proceso de fraguado [14].

Se considera cal aérea tanto a la *cal viva*, o óxido de calcio (CaO), producido a partir de la calcinación del carbonato cálcico (calcita o aragonito, $CaCO_3$):



como al compuesto obtenido tras la hidratación del óxido (hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$), conocido como *cal apagada* o *cal hidratada*:



También se emplea para referirse a los productos resultantes de la hidratación de los óxidos de *Ca* y *Mg*, formados tras la calcinación de la piedra caliza de magnesio y, en particular, de la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). La cal cálcica se conoce como *cal grasa*, mientras que la cal dolomítica se conoce como *cal magra* [15].

- **Cal hidráulica:** compuesta principalmente por silicato cálcico, aluminato cálcico e hidróxido de calcio, los cuales reaccionan químicamente con el agua produciendo unos compuestos hidratados que le otorgan al mortero la capacidad de poder fraguar en sitios húmedos o incluso debajo del agua [13]. De esta forma el mortero presenta unas propiedades diferentes de las que presentaría si se hubiera empleado cal aérea.

- **Morteros bastardos:** son aquellos en los que intervienen dos aglomerantes. Los empleados en las construcciones antiguas destacan por la mezcla de cal, principalmente cal apagada, y yeso, más el árido, combinando, de esta forma, las cualidades de ambos.

Este tipo de morteros, formados por cal aérea y yeso, son habitualmente empleados en procesos de restauración de monumentos, ya que la adición de yeso ayuda a acelerar el proceso de fraguado del mortero resultante e incrementa la dureza de éste.

El origen del mortero viene ligado al descubrimiento de la cal y el yeso. No siendo claro su origen ciertos autores lo sitúan en el comienzo de la Historia del hombre junto con el descubrimiento del fuego y la posibilidad de calcinar piedras [16].

Su fácil preparación y la disponibilidad de las materias primas les convierte en materiales muy versátiles, lo que justifica su vasta utilización desde la antigüedad y a lo largo de toda la geografía, siendo el más empleado el mortero de cal, a excepción de en Europa

Central y Septentrional, donde se usaba principalmente arcilla cruda [17], incluso se menciona el uso de estos morteros de cal en la Biblia (Deuteronomio 27,2).

Como agregado se ha empleado principalmente la arena, aunque también cabe destacar la utilización de otros materiales, como por ejemplo: ladrillos o fragmentos de piedra y puzolana (materiales silíceos o aluminosilíceos) o agregados naturales, como materiales calcáreos [18].

Si bien la utilización de morteros de cal como mortero propiamente dicho corresponde a los griegos y a los romanos [16], los cuales llevaron a la perfección su ejecución debido a la mejora de sus técnicas de fabricación y aplicación, la utilización de morteros de cal para la ejecución de pavimentos ya era una práctica habitual en las culturas neolíticas, habiéndose encontrado evidencias de su utilización en Nevali Çori (Turquía, 10 000 al 8 000 a.C.) [19], así como en posteriores excavaciones de viviendas neolíticas situadas en el Mediterráneo Oriental y en Europa, en los llamados *pueblos de suelos pulimentados* [20].

Se considera que la Edad Media fue un periodo de decadencia constructiva en lo referente a los materiales de construcción, ya que tras la caída del Imperio Romano no se realizó ningún avance en la producción de dichos morteros, de hecho, durante los primeros siglos de la Edad Media (IX, X y XI) los morteros empleados, formados por agentes ligantes naturales, como arcilla y, en especial, agentes ligantes aéreos, cal fundamentalmente, presentaban una peor calidad, hasta que en el siglo XII se empezó a trabajar con mezclas más homogéneas, mejorando la calidad de los ligantes y mezclando cal con carbón de leña, confiriendo al mortero propiedades hidráulicas [17].

Al principio del siglo XIII, por razones económicas, se empleaba poca cal y la arena se solía mezclar con tierra, dando lugar a morteros de muy baja calidad [17], los cuales contrastan con los empleados durante la Baja Edad Media (siglo XIV y XV), donde empleaban arena de planicie, la cual en ocasiones era lavada para quitarle toda traza de arcilla y de tierra, otorgando al mortero unas mejores características.

No será hasta el siglo XVIII cuando se empiecen a fabricar ligantes hidráulicos susceptibles de endurecer bajo el agua, lo que derivará en el siglo XIX al conocido cemento Portland, el más empleado a día de hoy en la construcción. Se trata de un cemento hidráulico compuesto principalmente de silicatos de calcio, el cual fragua y endurece al reaccionar químicamente con el agua.

3 Ciclo de la cal

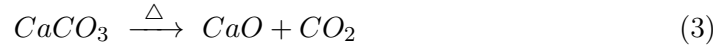
La base de la datación de los morteros de cal, mortero más empleado en la época de construcción del castillo de Coca, se fundamenta en los procesos de formación del mismo, por lo que para poder interpretar los resultados vamos a plantear primero el ciclo de la cal, el cual se compone de las siguientes etapas:

1. Calcinación:

La primera fase consiste en la calcinación de la piedra caliza ($CaCO_3$) o dolomía ($CaMg(CO_3)_2$) para obtener cal viva (CaO o MgO).

Se trata de un proceso endotérmico que requiere del aporte de una gran cantidad de energía para conseguir la descomposición del carbonato cálcico, para lo que se

necesita alcanzar a 1 atmósfera una temperatura en torno a 900 °C:



Para piedras calizas puras la temperatura de calcinación es de en torno a 800 – 1 200 °C y, para calizas que contienen impurezas o dolomítica, entre 700–800 °C [21]. Cuanto menor sea la presión a la que nos encontremos, menor será dicha temperatura.

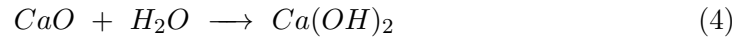
Tradicionalmente, para alcanzar dichas temperaturas en los hornos de cal, se recurría a la combustión de madera o carbón junto con la piedra caliza, lo que ocasionaba que la cal resultante tuviera restos de ceniza, empobreciendo su calidad [15].

El objetivo principal de esta fase es la eliminación del CO_2 presente en el precursor (CaCO_3 o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), produciendo una cal viva prácticamente libre de C .

Las características de la cal resultante (porosidad, reactividad, densidad, etc.) van a depender de la temperatura (T) y de la duración del proceso de calcinación; si la T es baja y/o es un proceso relativamente rápido, los cristales de CaO (o MgO) tendrán un tamaño nanométrico, una estructura muy porosa y serán altamente reactivos.

2. Apagado o hidratación de la cal:

La segunda fase consiste en el apagado de la cal con agua. El agua reacciona con los óxidos produciéndose una reacción altamente exotérmica, con la consiguiente liberación de calor, aproximadamente de 950 KJ/Kg [21], obteniendo así la cal apagada (portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$):



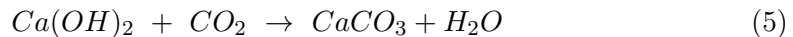
Si los cristales de portlandita o brucita resultantes de este proceso se mantienen sumergidos en agua durante largos periodos de tiempo (meses o años), en el denominado *proceso de envejecimiento* [15], se consigue mejorar sus propiedades, ya que aumenta la pureza de la cal.

Esta mejora se produce porque se da una reducción en el tamaño de los cristales de la cal apagada y un aumento de su superficie y reactividad, mejorando su futura capacidad de absorción de CO_2 [22].

La cal envejecida puede mezclarse con diversos agregados, por ejemplo: ladrillos, minerales de sílice, etc., para aumentar su trabajabilidad, la hidratación y evitar posibles grietas durante el fraguado debido al secado.

3. Carbonatación o fraguado:

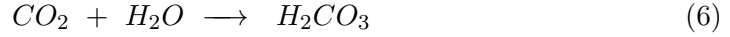
Esta última fase engloba tanto el proceso de endurecimiento lento por secado, como la reacción entre la cal apagada y el CO_2 presente en la atmósfera, dando como resultado la obtención de calcita (y/o magnesita, MgCO_3 , o hidromagnesita):



Como se ha adelantado anteriormente, serán los cristales de calcita (y/o magnesita) los que actúen como aglutinante, uniendo el resto de los elementos del agregado.

Experimentalmente se ha comprobado que la reacción anterior o no ocurre o es extremadamente lenta en ausencia de agua. Esto se debe a que el agua favorece la disolución de las partículas de hidróxido cálcico, formando una solución saturada adecuada para absorber las moléculas de dióxido de carbono y formar carbonato cálcico [23].

Por lo que la reacción adecuada para esta fase es:



El proceso de carbonatación se puede desglosar en las siguientes etapas [15] [21]:

- Difusión del CO_2 a través de los poros abiertos de $Ca(OH)_2$.
- Condensación del vapor de agua en las paredes de los poros.
- Disolución del $Ca(OH)_2$ en el agua de los poros y difusión de los iones Ca^{2+} y OH^- disueltos.
- Absorción y disolución del CO_2 en el agua del poro, reaccionando con la portlandita disuelta para formar ácido carbónico H_2CO_3 .
- La inmediata disociación del ácido carbónico en iones de bicarbonato y carbonato.
- Reacción entre los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} dando como resultado $CaCO_3$.

Se trata de un proceso lento en el que las características finales del carbonato cálcico están estrechamente relacionadas con las condiciones en las que se ha realizado el proceso de carbonatación (temperatura, presión del CO_2 , pH y contenido de agua, etc).

Por otro lado, cuanto más pequeños sean los cristales de portlandita, mayor será su reactividad durante la carbonatación, por lo que las características del precursor y la cinética del proceso de carbonatación van a marcar las características físicas y mecánicas del material resultante.

Si se emplea una cal envejecida, la carbonatación será más rápida y el mortero tendrá una mayor resistencia mecánica que si se hubiera empleado cal fresca o con hidratos de carbono.

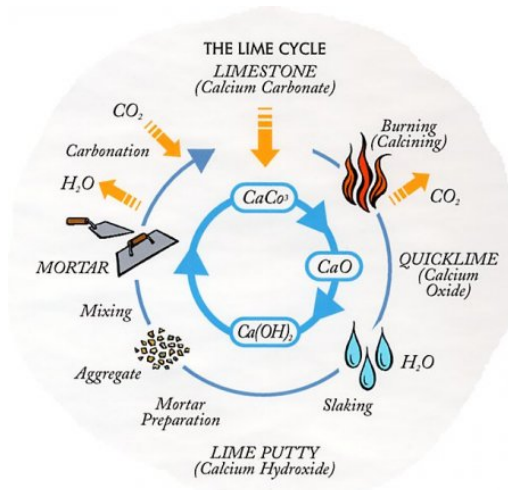


Figura 4: Ciclo de la cal.

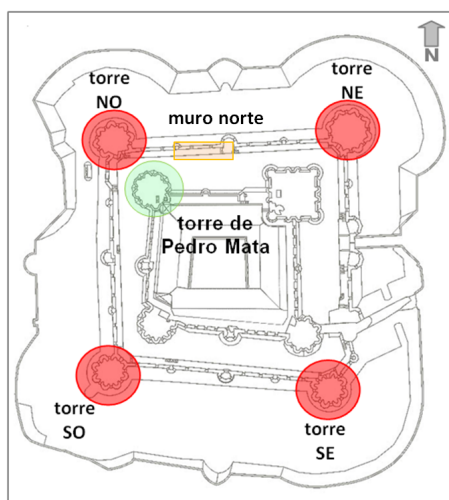
4 Análisis de las muestras

Un mayor conocimiento de nuestro patrimonio cultural conlleva una mejora en el mantenimiento del mismo, así como en las labores de conservación y restauración. Por ello, para la realización de este trabajo se han seleccionado morteros de diferentes zonas y épocas, así como diversas capas de policromía correspondientes a pinturas situadas tanto en las zonas nobles del castillo como en la muralla exterior, para conseguir una visión lo más completa posible sobre las zonas más representativas de la fortaleza.

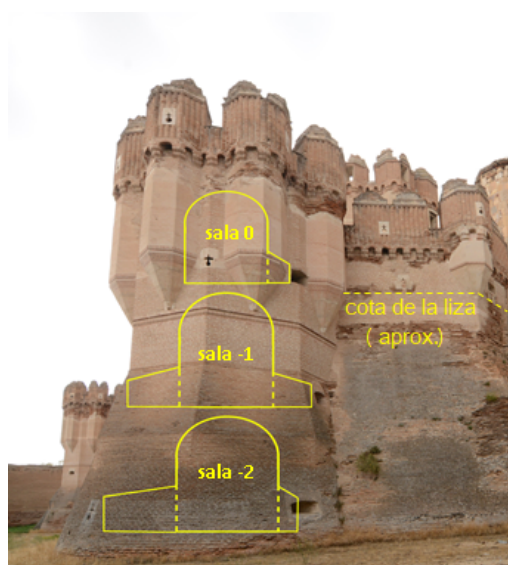
La identificación de los principales elementos de construcción de dichas zonas posibilitará una correcta comprensión de la evolución constructiva del inmueble en aquellos aspectos de los que no existe referencia documental.

El muestreo se llevó a cabo mediante métodos físicos, sin el uso de productos químicos, y realizando una completa documentación fotográfica del proceso ([Anexo I](#)). Una vez terminada la extracción, las 35 muestras fueron embolsadas y numeradas.

En la [Tabla 1](#) se adjunta la información correspondiente a la localización y uso arquitectónico de las muestras extraídas. Éstas han sido tomadas de diferentes salas de las torres de la barrera, situadas a diferente cota de la liza (0, -1 y -2), así como del interior de varias salas de la torre de Pedro Mata, denominadas como salas nobles, y de la cara norte de la muralla interior.



(a) Puntos de toma de muestras



(b) Torre SE

Figura 5: Planta y esquema de la distribución de salas en el interior de las torres de la barrera.

La 1ª Capa hace referencia al enlucido del mortero que recubre por completo la fábrica de ladrillo en las diferentes salas, presentando un acabado superficial uniforme, designando como 2ª Capa al enfoscado. Esta 1ª Capa sirve en muchas ocasiones como soporte a la decoración pictórica de motivos geométricos.

Como 3ª Capa se ha designado aquellas muestras adquiridas de oquedades presentes en el propio muro, diferenciándolas de las muestras tomadas de las juntas de los ladrillos.

En la reforma de 1958 se aplicaron, en muchas ocasiones, estos morteros que recubren la fábrica de ladrillo del interior de las diferentes salas, ocultando los acabados originales,

los cuales se encontraban en un principio visibles. El hecho de que se aplicaran enrasados con el original provoca que se encuentren cubriendo parte del mortero antiguo.

Las muestras asociadas a esta reforma son las muestras M12, M13 y M14 y las situadas en las salas nobles, a excepción de las que presentan pigmentación.

Tabla 1: Listado de las muestras tomadas de diferentes zonas del castillo de Coca.

Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M1	1ª Capa		
M2	Junta de los ladrillos		
M3	3ª Capa	Torre SE	0
M4	1ª Capa		
M5	2ª Capa		
M6	2ª Capa	Torre SE	0 / -1
M7	Pigmento Rojo		
M8	Adorno Negro		
M9	Adorno Rojo	Torre SE	-1
M10	1ª Capa		
M11	Junta de los ladrillos		
M12	1ª Capa		
M13	Mezcla (1ª y 2ª Capa)		
M14	2ª Capa	Torre SE	-2
M15	Junta de los ladrillos		
M16	3ª Capa		
M17	Junta de los ladrillos	Torre SO	0
M18	Adorno Gris		
M19	2ª Capa		
M20	Junta de los ladrillos	Torre NO	0
M21	Adorno Rojo		
M22	Junta de los ladrillos		
M23	1ª Capa	Torre NO	-1
M24	Junta de los ladrillos		
M25	Adorno Rojo		
M26	Adorno Negro	Muro Norte Interior	
M27	Pigmento Rojo		
M28	Junta de los ladrillos		
M29	2ª Capa	Torre NE	-1
M30	Adorno Negro	Salas Nobles	Sala superior al calabozo
M31	Adorno Rojo		
M32	1ª Capa		
M33	1ª Capa	Salas Nobles	Sala de las Jarras
M34	Adorno Rojo		
M35	Adorno Negro		

4.1 Metodología

Debido a la compleja composición que presentan los morteros, así como los diversos pigmentos que se desean analizar, va a ser necesaria la utilización de un protocolo de actuación con diversas técnicas analíticas para poder caracterizarlos de forma adecuada. Para ello se ha recurrido a diferentes métodos físicos que permiten analizar la estructura, composición y propiedades de los minerales que forman las muestras.

El estudio de las técnicas constructivas mediante diversos análisis estratigráficos y físico-químicos, como los que mencionaremos a continuación, permiten dibujar un eje cronológico que, completado con la información procedente de documentos escritos, posibilita la elaboración de la secuencia constructiva del conjunto.

Lo que se busca es poder relacionar muestras de distintos puntos del conjunto arquitectónico para conseguir identificar aquellas que pertenecen al mismo periodo, ya que morteros idénticos, es decir, con las mismas características tanto petrológicas como petrográficas, van a pertenecer a una misma fase constructiva aunque, en ocasiones, morteros de la misma época y que cumplen la misma función constructiva pueden presentar propiedades petrográficas ligeramente diferentes, ya que éstas dependen del modo de preparación de la cal, su calidad o del punto de extracción de la arena [24]; pero es muy improbable que morteros con las mismas características petrológicas pero con propiedades petrográficas diferentes (textura del aglomerante, proporción composicional, forma y tamaño de los áridos) pertenezcan a la misma época.

En el entorno de la provincia de Segovia este tipo de estudios es muy escaso, por tanto es difícil establecer comparaciones y elaborar dicho eje cronológico, por lo que conviene señalar los estudios realizados en el yacimiento medieval de Torrejón de las Henestrosas (Valdeolea, Cantabria) [25] y en el castillo de Amaiur (Navarra), donde en este último se han analizado morteros de construcción pertenecientes a cuatro estructuras diferentes de cuatro periodos históricos distintos (siglos XIII-XIV, siglos XIV-XV y siglo XVI y XVII) [26].

En el primer caso el trabajo realizado permitió identificar la utilización de carbonato cálcico, proveniente de la carbonatación de cal aérea, como conglomerante principal para los morteros de cimentación del castillo [25], y el silíceo como principal árido empleado, destacando la falta de uniformidad en los tamaños, predominando los superiores a 5 mm. La proporción de conglomerante:árido hallada en las muestras tomadas es muy superior a la que se emplea en los morteros actuales; por el contrario, en el caso del mortero de pavimentación analizado, principalmente de cal, se obtuvo que la presencia de áridos es mínima [25].

En cuanto al castillo de Amaiur, al haber realizado el estudio sobre diversas estructuras del castillo, cada una perteneciente a una época en concreto, se ha podido obtener información sobre la composición de cinco tipos de morteros de construcción diferentes. Se trata de morteros de cal, los cuales se diferencian, principalmente, por la naturaleza de sus áridos, la cual varía según la estructura y la época a la que correspondan.

En primer lugar, el mortero situado en la primera línea de la muralla, perteneciente a los siglos XIII-XIV, presenta cuarzo (SiO_2) y fragmentos de cerámica, de filita y de arenisca.

Por el contrario, en la segunda línea de la muralla y en el relleno entre ambas (siglos XIV-XV) destaca la presencia de fragmentos de dolomía ($CaMg(CO_3)_2$), siendo éstos de mayor tamaño en el mortero de relleno entre ambas murallas (2.5 mm y 5 mm, respectivamente),

y pasa a un segundo plano la presencia de cuarzo, la cual es muy escasa en el mortero de la segunda línea e inexistente en el mortero de relleno.

Por último, también se analizaron muestras de mortero del baluarte, perteneciente a los siglos XVI y XVII, de donde se obtuvo que en ambas épocas se empleaba como árido fragmentos de dolomía y fragmentos de cerámicas de tamaños inferiores a 2.5 mm [26].

Es esta diferencia en el tamaño de los áridos carbonatados y cerámicos lo que marca la mejora en la resistencia de los morteros de una época a otra.

Por otro lado, los resultados que aquí se pretende exponer se centran en la investigación y el estudio de estos mismos aspectos en el castillo de Coca, para conseguir así ampliar el conocimiento sobre este tipo de edificaciones y evaluar las diferencias existentes entre el mortero original empleado para su construcción y aquellos pertenecientes a las restauraciones llevadas a cabo en 1958.

4.1.1 Microscopia óptica

El primer paso a la hora de analizar las muestras es conseguir una documentación gráfica de las mismas que nos permita tener una primera aproximación de su composición y morfología, identificando de forma rápida las diferentes fases que presenten así como su posible grado de deterioro.

La documentación fotográfica se realizó mediante fotografía digital y una lupa estereoscópica Euromex BlueLine modelo ED.1805-S (Euromex Microscopen BV, Arnhem, Países Bajos) equipada con oculares WF 10x de 20 mm y objetivo revólver con lentes duales de 1x, 2x y 4x, iluminación LED y cabezal digital.

4.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El proceso de identificación de las principales fases minerales del aglutinante, así como el de las pequeñas cantidades de aditivos y sustancias adicionales, se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier usando el espectrómetro Bruker Tensor 27, trabajando en modo Reflexión Total Atenuada (ATR) usando un accesorio MKII Golden-Gate. Cada espectro FT-IR fue obtenido a temperatura ambiente tras 32 escaneos, con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de $4\ 000 - 600\text{ cm}^{-1}$.

La espectroscopia FTIR-ATR es una técnica muy utilizada ya que permite, mediante el estudio de la interacción entre la radiación infrarroja aplicada y las moléculas de los compuestos que forman la muestra, la identificación de los componentes de los morteros de construcción, su estructura química y la naturaleza de sus enlaces interatómicos.

Es una técnica que, en algunos casos, la información cualitativa que nos aporta sobre la composición química de las muestras no va a ser mayor que la obtenida mediante DR-X (Difracción de Rayos-X), pero en otros casos sí que nos va a permitir delimitar la presencia de fases de compuestos de interés (alcalinotérreos, silicatos, nitratos).

Esta técnica ha sido bastante utilizada en trabajos de investigación previos sobre materiales análogos, por ejemplo cabe destacar el estudio realizado por *Rampazzi et al.* [27] sobre los diferentes usos de aditivos orgánicos en morteros medievales, llevado a cabo en el Arsenal de la República, en Amalfi (Italia), uno de los pocos astilleros navales históricos del siglo XI que se conservan actualmente. Este análisis posibilitó la identificación del

tipo de mortero empleado, principalmente de cal, el cual consistía en calcita, magnesita y dolomita, siendo el agregado exclusivamente silíceo.

Permitió la confirmación del uso de agregados volcánicos ricos en elementos alcalinos, procedentes de la lava del Monte Somma-Vesuvio, junto con el uso de agregados de arena (feldespato, moscovita y cuarzo) para mejorar la resistencia mecánica del mortero. Asimismo, se encontraron trazas de materia orgánica, la cual fue identificada como goma vegetal, posiblemente goma arábica.

Este tipo de aditivos eran añadidos habitualmente con el fin de mejorar la resistencia a la tracción, la dureza, la cohesión y para facilitar la adhesión a la superficie o aumentar la resistencia a la descomposición causada por factores atmosféricos. Aunque se piensa que eran añadidos sin tener ningún tipo de conocimiento específico sobre sus propiedades o las características que podían otorgar al mortero final, sólo trataban de aprovechar recursos locales.

Entre los más usados, además de la goma arábica, destaca el azúcar, la malta, la melaza, proteínas animales, así como piñas de abetos, cuyo contenido en tanino y azúcar le otorgaban al mortero resistencia al agua y mejor plasticidad para poder trabajar con él [28].

Luxán et al. [29] identificaron la presencia de cera, resina, pequeñas partículas de madera y aceite en antiguos morteros de yeso de la Basílica de Santa Engracia (siglo XVI, Zaragoza, España).

4.1.3 Difracción de Rayos X (DR-X)

Se procederá también a realizar un análisis estructural de las muestras mediante la técnica de difracción de rayos-X, método versátil que nos va a permitir determinar los componentes minerales presentes en las muestras, así como identificar y cuantificar sus fases cristalinas, el grado de cristalinidad de las fases, su estructura cristalográfica y orientación a través de la difracción de dicha radiación electromagnética, fuertemente energética, por la materia cristalina y el posterior estudio del patrón de difracción resultante de los fenómenos de interferencia.

Para la obtención de los difractogramas de rayos-X se empleó un difratómetro de polvo Bruker D8 Discover A25 equipado con un generador de 3 Kw y un tubo cerámico de cobre de 2.2 Kw tipo FFF ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La recolección de datos se llevó a cabo mediante la utilización de un detector LynxEye a 40 kV y 30 mA en un intervalo 2θ comprendido entre 5° y 70° . El procesamiento de los datos y la identificación de los picos de difracción se realizaron utilizando los patrones de difracción de rayos X estándar de la ASTM.

En lo referente al análisis de morteros de restauración es una técnica empleada asiduamente, ya que no sólo permite identificar las fases que constituyen la muestra bajo estudio, sino que también permite obtener de forma cualitativa la concentración de las mismas. En el estudio realizado por *Aida Maria Conte et al.* [30] sobre la composición de morteros medievales y post-medievales empleados durante la construcción de la abadía de Santa María di Cerrate, al sur de Italia, los cuales datan desde el siglo XII hasta el XX, permitió obtener una visión bastante completa sobre los diferentes agregados, así como aglutinantes y técnicas empleadas en la elaboración de dichos morteros en diferentes épocas. Mediante difracción de rayos-X se pudo obtener una comparativa importante entre los mismos, observando un predominio de agregados carbonatados en los morteros medievales,

contrastando con la utilización de agregados siliciclásticos en la época post-medieval, rocas clásticas formadas casi exclusivamente de cuarzo o silicatos.

En este estudio en concreto se sometió a las muestras a un ataque químico con ácido clorhídrico para disolver el conglomerante, permitiendo así un mejor análisis de los áridos de tipo silíceo tras la eliminación del componente carbonatado.

Los difractogramas mostraron la calcita como el elemento más abundante, seguido del cuarzo y de K-feldespatos, encontrándose en menor concentración filosilicatos del grupo de la illita-esmectita, así como caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), clorita (aluminosilicato, principalmente de Mg, Fe^{2+} y Al, en parte de Ni, Fe^{3+} y Cr^{3+}), siderita (FeCO_3) y hematites (Fe_2O_3). Encontrándose estos últimos en muy bajas cantidades y sólo en unas pocas muestras.

4.1.4 Espectroscopia Raman

Para complementar la información obtenida mediante DR-X y FTIR-ATR, se hará uso de la espectroscopia Raman, la cual permite detectar la presencia de minerales minoritarios adicionales que no se han detectado anteriormente. El principal inconveniente que presenta es el fenómeno de fluorescencia, ya que la fluorescencia del aglutinante o del propio pigmento que presente la muestra puede llegar a impedir la correcta identificación del mismo.

En comparación con la técnica FTIR-ATR, aunque el Raman presente peor sensibilidad ante materiales orgánicos (tintes, sustratos o pigmentos), el hecho de que los espectrómetros de IR se limiten a un rango espectral que va de los 400 a 4 000 cm^{-1} , impide la clara identificación de muchos pigmentos minerales como óxidos y sulfuros [32].

Será esta complementariedad entre ambas técnicas lo que nos va a permitir realizar un estudio completo de las muestras, principalmente de los pigmentos seleccionados para su análisis.

Los espectros Raman se han obtenido mediante un espectrómetro Raman LABRAN HR 800 UV, con alta resolución, de Horiba-Jobin & Yvon Spex, equipado con un microscopio Olympus BX41 de objetivos con magnificaciones de hasta x50 y un detector CCD Symphony. Se ha empleado una red de difracción 1 200 líneas/mm, cubriendo un rango espectral que va desde 150 hasta 2 000 cm^{-1} . Como haz incidente se ha empleado un láser de estado sólido de longitud de onda $\lambda = 532.8$ nm. La potencia nominal del haz láser es de 1 mW, con una irradiancia aproximada de 100 $\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Los tiempos de adquisición se fijaron en 30 s, 45 s o incluso 60 s, con integración de 2 acumulaciones y la apertura de la rendija espectral en 300 μm , obteniendo un resolución espectral cercana a 1 cm^{-1} .

La calibración del equipo fue llevada a cabo mediante la señal Raman $\nu(\text{Si}-\text{Si})$ a 520.7 cm^{-1} , procedente de una oblea plana de silicio cristalino orientado según la cara (001).

Han sido numerosos los estudios realizados a cerca de la composición de los pigmentos empleados en frescos, pinturas o manuscritos pertenecientes a diferentes periodos históricos mediante espectroscopia Raman. Un ejemplo de éstos es el análisis realizado en los frescos presentes en el convento de la Peregrina (siglo XII), en Sahagún (León) [33] o en la iglesia de Sta. María la Real, en Valbersozo (Palencia), cuyos frescos datan de 1482 [34].

En el primer caso, los frescos analizados presentaban una amplia gama de tonalidades, desde rojo claro hasta oscuro, pudiendo llegar a distinguirse hasta cuatro tonos diferentes. El análisis realizado mediante micro-Raman reveló que el pigmento principal era el cinabrio, el cual se encontraba mezclado con plomo rojo (minio), hematites y goethita,

consiguiendo de esta forma la producción de tonos rojizos-anaranjados y marrones, aunque la inexistencia de un orden aparente de estos últimos elementos en las mezclas hace suponer que el pigmento original era el cinabrio y las mezclas son el resultado de reparaciones o retoques posteriores.

En el segundo caso, en la iglesia de Sta. María la Real, para la realización de los frescos, los cuales representan imágenes bíblicas, se identificó cinabrio puro dentro de las figuras y hematites en el fondo, obteniendo los tonos marrones presentes en las mismas al mezclar hematites y ocre rojo.

En esta ocasión, al ser frescos que no han sido retocados durante siglos debido al cierre de la capilla tras un brote de peste bubónica a finales del siglo XIV y principios del XV, las mezclas observadas corresponden claramente a una aplicación de los pigmentos originales.

Por otro lado, pigmentos negros o grises encontrados en estos casos consistían principalmente en hollín, o negro de humo, procedente de las lámparas, velas o antorchas utilizadas en la iluminación de las habitaciones, no encontrando ninguna evidencia de negro de hueso (formado principalmente por hidroxiapatita de calcio junto con carbono y cantidades más pequeñas de fosfato de magnesio y carbonato de calcio), magnetita o galena (sulfuro de plomo II).

5 Resultados experimentales

Se realizaron observaciones morfológicas preliminares de las muestras recogidas antes de realizar los análisis espectroscópicos, empleando FTIR y DR-X en el caso de las muestras correspondientes a morteros y Raman en las asociadas a adornos pictóricos.

5.1 Microscopia óptica

Se observó que todas las muestras presentan una composición heterogénea matriz-agregados, formadas por áridos de diferentes tamaños, comprendidos entre los 70 – 200 μm , y una estructura compacta, lo cual es importante ya que determinará la resistencia final del mortero^I.

El tamaño de los áridos está directamente relacionado con las propiedades que presenta el mortero, ya que el grado de compactación o la permeabilidad del mismo dependen de dicho factor.

Cuanto mayor sea el grosor de los áridos empleados en la elaboración del mortero mayor será su resistencia, por el contrario si son arenas más finas, dificultarán las infiltraciones, ya que los espacios intergranulares son menores.

En general, las muestras presentan una tonalidad blanquecina que evidencia una composición rica en cal, observando también la presencia de cuarzo en las mismas.

^IDocumentación gráfica de las muestras en el [Anexo I](#)

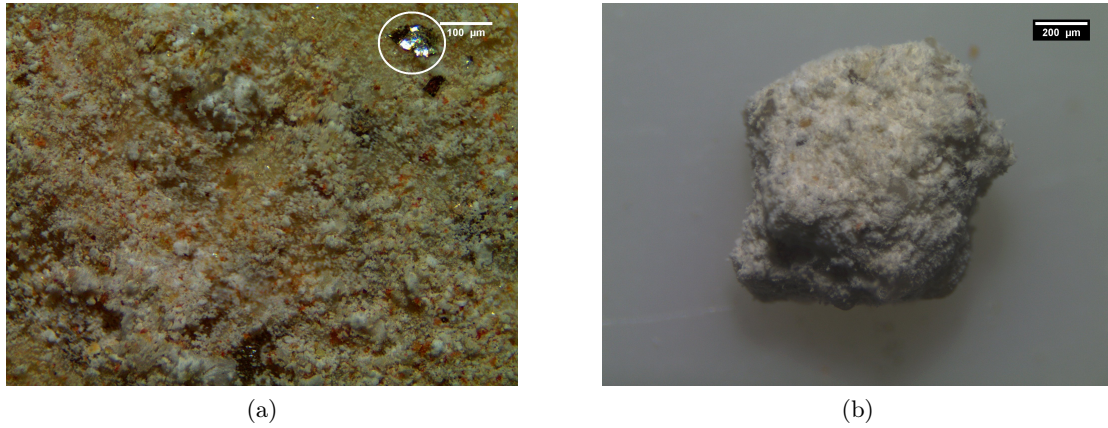


Figura 6: Muestras: **a)** M23 y **b)** M28.

Las que han estado más expuestas a agentes externos, es decir, aquellas que han sido tomadas de los enfoscados o de las juntas de los ladrillos descubiertas, presentan suciedad en la superficie, llegando a presentar trazas rojizas, las cuales pueden estar asociadas a la presencia de algún óxido de hierro producido por la degradación de los áridos del mortero.

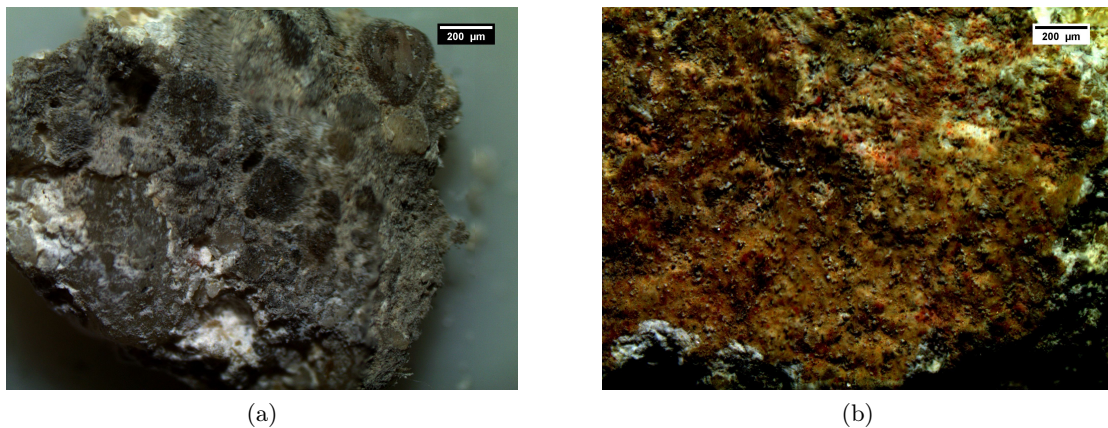
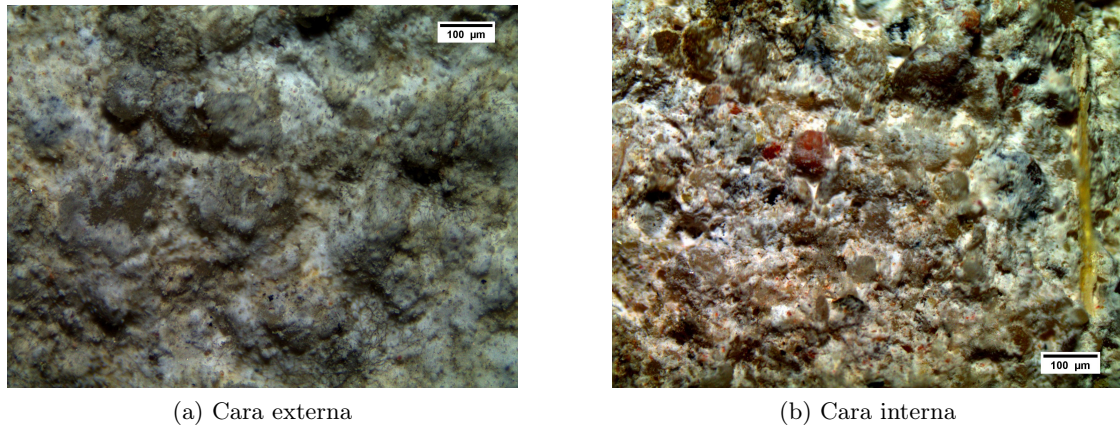


Figura 7: Muestras **a)** M4 (1ª Capa) y **b)** M22 (Junta de ladrillos).

En la muestra M10, extraída de la torre sureste (nivel 0), correspondiente a la capa de mortero aplicada sobre la fábrica de ladrillos, al analizar la cara externa de dicho mortero se aprecia la presencia de microfisuras, las cuales pueden estar ocasionadas por la propia degradación del mismo o como consecuencia de la realización de una cata anterior en ese mismo punto (ver Figura 8a).

En la cara interna de la muestra (ver Figura 8b), por el contrario, destaca la aparición de una fibra de paja. En algunas ocasiones eran añadidos este tipo de materiales, así como virutas de madera o cerdas de animal, para reforzar el mortero actuando como barrera a la propagación de grietas, pero el hecho de que sólo se haya encontrado de forma aislada en una muestra no es concluyente.



(a) Cara externa

(b) Cara interna

Figura 8: M10.

5.2 FTIR-ATR

A la hora de analizar los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR hay que tener en cuenta que los espectros infrarrojo de compuestos orgánicos normalmente presentan bandas anchas de absorción y perfiles irregulares, lo que dificulta la identificación del compuesto y, por el contrario, los elementos inorgánicos suelen presentar bandas agudas bien definidas, jugando la estructura cristalina del mismo un papel importante en la forma del espectro.

En la Tabla 2 se adjuntan las muestras analizadas mediante esta técnica, indicando las diferentes fases identificadas en cada una.

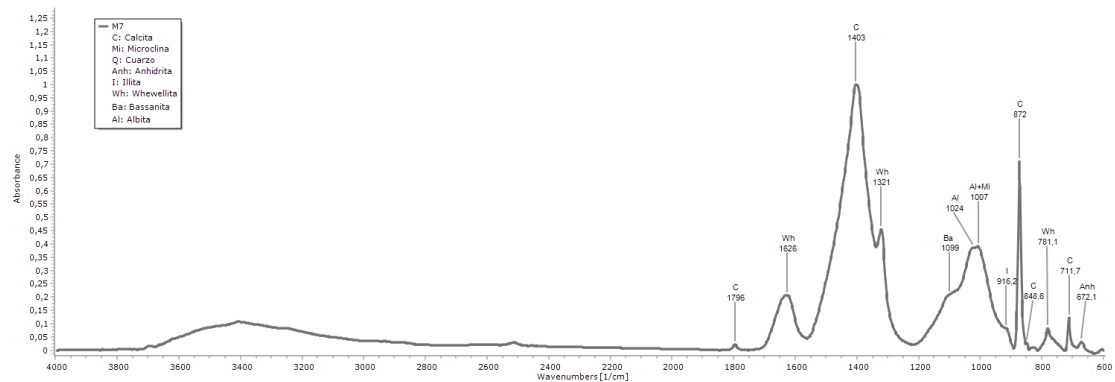


Figura 9: Espectro FTIR-ATR muestra M7. Pigmento rojo, torre SE (0/-1).

Tabla 2: Fases identificadas mediante FTIR-ATR.^{II}

		FTIR-ATR										
		Calcita CaCO ₃	Dolomita CaMg(CO ₃) ₂	Aragonito CaCO ₃	Anhidrita CaSO ₄	Bassanita CaSO ₄ · 1/2H ₂ O	Yeso CaSO ₄ · 2H ₂ O	K-Feldspatos KAlSi ₃ O ₈	Plagioclasas NaAlSi ₃ O ₈	Whewellita Ca(C ₂ O ₄) · H ₂ O	Illita KAl ₂ Si ₄ O ₁₀ [H ₂ O]	Cuarzo SiO ₂
M1	1ª Capa											
M2	Junta de los ladrillos											
M3	3ª Capa											
M4	1ª Capa											
M5	2ª Capa											
M6	2ª Capa											
M7	Pigmento Rojo											
M8	Adorno Negro											
M9	Adorno Rojo											
M10	1ª Capa											
M11	Junta de los ladrillos											
M12	1ª Capa											
M13	Mezcla 1ª y 2ª Capa											
M14	2ª Capa											
M15	Junta de los ladrillos											
M16	3ª Capa											
M17	Junta de los ladrillos											
M18	Adorno Gris											
M19	2ª Capa											
M20	Junta de los ladrillos											
M21	Adorno Rojo											
M22	Junta de los ladrillos											
M23	1ª Capa											
M24	Junta de los ladrillos											
M25	Adorno Rojo											
M26	Adorno Negro											
M27	Pigmento Rojo											
M28	Junta de los ladrillos											
M29	2ª Capa											
M30	Adorno Negro											
M31	Adorno Rojo											
M32	1ª Capa											
M33	1ª Capa											
M34	Adorno Rojo											
M35	Adorno Negro											

^{II}Espectros FTIR-ATR de las muestras adjuntos en el [Anexo II](#).

La mayoría de las muestras analizadas han mostrado fuertes bandas de absorción por debajo de los 1600 cm^{-1} . La mayor contribución dentro de este rango de energías se debe a la presencia de grupos funcionales asociados a minerales carbonatados, como revelan los fuertes picos de absorción situados en torno a 1403 cm^{-1} , 873 cm^{-1} y 711 cm^{-1} , los cuales son característicos del carbonato cálcico (CaCO_3).

La presencia de picos dentro de este rango también se asocia a la presencia de aluminosilicatos, los cuales producen fuertes picos de absorción en la región de los $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$.

La mayoría de las muestras analizadas se caracterizan por la presencia de calcita como componente principal del mortero, identificando la presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) exclusivamente en algunas muestras (M17, M23 y M24).

En este tipo de mampostería la aparición de yeso suele atribuirse o a la presencia de dichas trazas de yeso en la materia prima empleada para la elaboración del mismo o a la degradación del mortero de cal por efecto de la contaminación atmosférica, al reaccionar químicamente con el dióxido de azufre.

La presencia de calcita, polimorfo más estable del carbonato cálcico, se identifica por los fuertes picos de absorción que surgen entre $1400 - 1460\text{ cm}^{-1}$, característicos de estos compuestos y asociados al modo de tensión asimétrico ν_2 del ion carbonato CO_3^{2-} .

Entre los picos característicos de la calcita destacan los situados a 712 cm^{-1} (ν_4) y a 874 cm^{-1} ($\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$), presentando este último un débil hombro (sh) en su parte inferior a 850 cm^{-1} , además de los señalados en la siguiente tabla:

Tabla 3: Bandas de absorción IR de la calcita junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
2873	–	CO_3^{2-} $2\nu_3$
2513	2512	CO_3^{2-} $2\nu_2 + \nu_4$
1805	1796	CO_3^{2-} $\nu_1 + \nu_4$ simétrico
1410 – 1390	1400 – 1395	CO_3^{2-} ν_3 modo de tensión antisimétrico
1024 – 1100	–	CO_3^{2-} ν_1 modo de tensión simétrico
874 (850 sh)	873 (848 sh)	CO_3^{2-} ν_2 modo de deformación angular antisimétrico
712	712	CO_3^{2-} ν_4 modo de deformación angular simétrico

*Referencias:[35, 36, 37]

Este no es el único carbonato cálcico identificado en las muestras, la presencia a mayores de otro pico de absorción situado entre $740 - 730\text{ cm}^{-1}$, el cual aparece como un hombro en los espectros de las muestras M1, M2, M3, M5, M11, M15, M20, M28 y M33 (espectros de las muestras en las Figuras 36, 37, 39, 41, 47, 51, 55, 59 y 62 respectivamente, Anexo II), indica la presencia de dolomita, mineral carbonatado compuesto por carbonato de calcio y magnesio.

El hecho de que presente una composición muy similar a la calcita dificulta la asignación de picos en los espectros cuando ambos compuestos se encuentran a la vez en las muestras, ya que los situados a 874 cm^{-1} en la calcita y a 877 cm^{-1} en la dolomita se solapan, produciéndose el mismo proceso con los picos de absorción situados a 1403 cm^{-1} y a 1446 cm^{-1} , en la calcita y dolomita respectivamente. Apareciendo este último pico resultante desplazado hacia energías superiores cuando la concentración de dolomita es mayor.

Tabla 4: Bandas de absorción IR de la dolomita junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
2923	2916 2849	CO_3^{2-} $2\nu_3$
2525	–	CO_3^{2-} $2\nu_2 + \nu_4$
1815	1796	CO_3^{2-} $\nu_1 + \nu_4$
1450	1447	CO_3^{2-} ν_3 modo de tensión antisimétrico
1083	–	CO_3^{2-} ν_1 modo de tensión simétrico
877 (853 sh)	873 (848 sh)	CO_3^{2-} ν_2 modo de deformación antisimétrico
730	740–730	CO_3^{2-} ν_4 modo de deformación simétrico

*Referencias: [35, 38, 37]

Para un correcto análisis de los espectros obtenidos y determinar la presencia de calcita y dolomita, se utilizan los modos de deformación angular simétrica del ion carbonato (ν_4), centrados a 712 cm^{-1} y 730 cm^{-1} , respectivamente, dado que sus números de onda no se ven alterados por la presencia de otros minerales ni sufren solapamientos entre ellos; únicamente varía su relación de intensidades relativas en función de la concentración de ambas fases minerales.

El aragonito, aunque presenta la misma composición química que la calcita (CaCO_3), difiere en la estructura cristalina, mostrando a mayores un pico de absorción a 700 cm^{-1} (ν_4), además del presente a 712 cm^{-1} (al igual que la calcita), y otro pico agudo a 1083 cm^{-1} (ν_1).

Aunque este último también se manifiesta dentro del rango de los $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ en los carbonatos cálcicos vistos hasta el momento, en el aragonito es mucho más notable, destacando su presencia en las muestras M4, M6, M8 y M20 (ver Figuras 40, 42, 44 y 55, Anexo II).

Tabla 5: Bandas de absorción IR del aragonito junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
2571	–	CO_3^{2-} $\nu_1 + \nu_3$
2523	–	
1783	1796	CO_3^{2-} $\nu_1 + \nu_4$
1466	1458	CO_3^{2-} ν_3 modo de tensión asimétrico
1445	1441	
1083	1086	CO_3^{2-} ν_1 modo de tensión simétrico
854 (843 sh)	848	CO_3^{2-} ν_2 modo de deformación angular asimétrico
713	714	CO_3^{2-} ν_4 modo de deformación angular simétrico
700	–	

*Referencias: [35, 39]

En los espectros de las muestras, las bandas que caen dentro del rango de los 900 – 1200 cm^{-1} son asignadas al tetraedro SiO_4 de los silicatos, presentes en todas las muestras analizadas.

La presencia de cuarzo se ha reconocido a través del pico de absorción que aparece a 1080 cm^{-1} , el cual corresponde al modo de tensión asimétrico del grupo Si–O, y a través del doblete de picos situados a 795 cm^{-1} y 777 cm^{-1} , asociados a las vibraciones de tensión de los enlaces Si–O y rasgo idiosincrático del cuarzo, pudiendo aparecer con mayor o menor intensidad dependiendo de la concentración del mismo en la muestra, pero siempre al mismo número de onda.

Este doblete a veces no se muestra de forma nítida en algunos registros FTIR, como sucede en la muestra M7 (ver Figura 9), al encontrarse superpuesto con los picos y/o bandas de absorción asociadas a otras fases minerales.

Tabla 6: Bandas de absorción IR del cuarzo junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
1160 – 1165	1157 – 1161	Si–O modo de tensión antisimétrico
1080 – 1085	1079 – 1088	Si–O modo de tensión antisimétrico
795 – 800	796	Si–O modo de tensión simétrico
775 – 780	773 – 777	Si–O modo de tensión simétrico
690 – 695	696	Si–O modo de deformación angular simétrico
515 – 520	–	Si–O modo de deformación angular antisimétrico
455 – 460	–	Si–O modo de deformación angular antisimétrico

*Referencias: [40, 41]

Estos picos de absorción situados en torno a 800 cm^{-1} se utilizan para definir los diferentes tipos de sílice, por lo que el doblete de picos a 795 y 777 cm^{-1} puede ser un indicador de la presencia de cuarzo en fase α [42], fase más estable del sílice en condiciones atmosféricas, en la que cada silicio se encuentra rodeado de cuatro oxígenos en un entorno tetraédrico ligeramente distorsionado.

Estos resultados serán corroborados mediante difracción de rayos-X, donde veremos más adelante la presencia de la misma fase mineral.

Por otro lado, es sabido que el pico presente a 695 cm^{-1} permite determinar el grado de estabilidad estructural del cuarzo que se halla en la muestra, ya que su aparición en los espectros FTIR sólo se da cuando las muestras son cristalinas.

Dicho pico aparece en todos los espectros a excepción de aquellos correspondientes a las muestras M5, M17 y M19 (espectros en Figuras 41, 53 y 54, Anexo II), lo que indica que el cuarzo identificado en los morteros se encuentra en estado cristalino salvo en las citadas muestras, donde se encuentra en estado amorfo.

Algunos de los picos de absorción característicos del cuarzo y recogidos en la Tabla 6 no se visualizan en los espectros de las muestras debido a la presencia de otros silicatos, más concretamente debido a la presencia de aluminosilicatos de potasio, principalmente,

aunque también destaca en menor medida la presencia de plagioclasas, formadas por la mezcla de silicatos de aluminio con sodio y calcio.

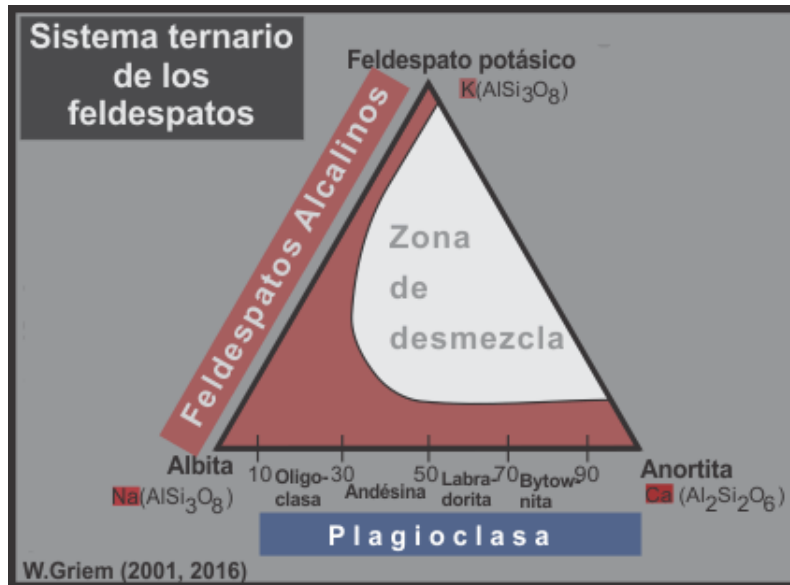


Figura 10: Feldespatos.

Ambos grupos de feldespatos han sido ampliamente estudiados y analizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en múltiples trabajos presentados hasta la fecha [43, 44, 45], por lo que es bien sabido que estos aluminosilicatos también presentan fuertes picos de absorción característicos en torno a los $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, los cuales permiten diferenciar entre potásicos y sódicos, aunque cuando están como impurezas es difícil saber a qué corresponde cada uno.

Dentro de los K-feldespatos destaca la presencia de microclina y ortoclasa, que aun presentando la misma formulación química ($KAlSi_3O_8$) difieren en el grado de cristalización de su estructura atómica, siendo la microclina la más desordenada, con simetría triclinica, y la ortoclasa, con mayor orden estructural, presenta simetría monoclinica.

La identificación de estos feldespatos en las muestras es un proceso complejo debido a la presencia de otros silicatos que pueden ocultar los picos característicos de éstos, por lo que será el pico de absorción a 648 cm^{-1} , correspondiente al modo de deformación angular del grupo O–Si(Al)–O, el que indicará la presencia de microclina, apareciendo como un hombro en el caso de la ortoclasa.

Hafner y Leaves (1957) [46] comprobaron que los desplazamientos asociados a dos picos de absorción situados a bajas energías, en concreto los que aparecen a 538 cm^{-1} y a 649 cm^{-1} , están correlacionados con el grado de orden que presenta el feldespato bajo estudio, por lo que va a ser dicho desplazamiento lo que nos permita determinar el orden de la estructura del K-feldespato que se está analizando y, por consiguiente, identificarlo.

Debido a la longitud de onda del láser empleado en la experiencia (MIR, infrarrojo medio) no se llegan a mostrar en nuestros espectros los picos de absorción situados en posiciones inferiores a 600 cm^{-1} , por lo que nos centraremos exclusivamente en el pico situado a 649 cm^{-1} .

Este pico se verá desplazado hacia números de onda inferiores a medida que el orden estruc-

tural del K-feldespatos al que corresponde disminuya, apareciendo a 648 cm^{-1} en el caso de la microclina y a $640-642\text{ cm}^{-1}$ en el caso de la ortoclasa, surgiendo a 636 cm^{-1} en la sanidina, feldespatos alcalino que muestra un mayor desorden estructural que los dos anteriores.

Por el contrario, los picos de absorción situados 726 cm^{-1} y 772 cm^{-1} (modos de tensión de los grupos Si–Al(Si) y Si–Si respectivamente) se muestran en los espectros de las dos especies: microclina y ortoclasa.

Lo mismo sucede con las bandas anchas en las regiones espectrales situadas entre los $1010-1050\text{ cm}^{-1}$ y los $1090-1136\text{ cm}^{-1}$, las cuales están asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces Si–O y se encuentran en ambas fases, con la diferencia de que en las muestras que presentan ortoclasa se apreciarán dos bandas anchas en torno a los 1030 cm^{-1} y 1125 cm^{-1} , mientras que la microclina, en dicha región, presentará cuatro en vez de dos: a 1015 cm^{-1} y 1053 cm^{-1} los modos de tensión del grupo Si(Al)–O, una banda ancha próxima a 1090 cm^{-1} y un pico agudo situado en torno a 1140 cm^{-1} asociado a la vibración de tensión del Si–O.

Tabla 7: Bandas de absorción IR de los K-feldespatos (microclina y ortoclasa) junto con sus asignaciones.

Asignación	Microclina		Ortoclasa	
	Referencia*	Trabajo	Referencia*	Trabajo
Si–O modo de tensión	1140	1136	–	–
	1120	1117	1125	1124
Si(Al)–O modo de tensión	1053	1010	1030	1030
	1015			
Si–Si modo de tensión	772	743	772	–
Si–Al(Si) modo de tensión	730	726	730	726
O–Si(Al)–O modo de deformación angular	649	646 – 648	642	–
	607	–	607	–
	584	–	586	–
Acoplamiento O–Si–O modo de deformación y M–O modo de tensión (M=Si y/o Al)	538	–	538	–
	466	–	465	–
Si–O–Si modo de deformación angular	432	–	431	–

*Referencias: [35, 43, 44, 45]

La presencia de picos en torno a 1160 cm^{-1} y 750 cm^{-1} marca la presencia de albita en las muestras, feldespatos perteneciente al grupo de las plagioclasas ($NaAlSi_3O_8$), con simetría triclinica. Estos picos se ven reflejados en los espectros de las muestras M1–M8, M10, M13, M20, M22 y M24 (espectros de las muestras en las Figuras 36, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 49, 55, 56 y 58 respectivamente, Anexo II).

Tabla 8: Bandas de absorción IR de la albita junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
1163	1163	
1144	–	Si–O modo de tensión
1098	–	
1039	1036	
1018	1022	Si(Al)–O modo de tensión
996	1005	
788	–	
762	763	Si–Si modo de tensión
746	743	
726	–	Si–Al(Si) modo de tensión
650	646	
611	–	O–Si(Al)–O modo de deformación angular
592	–	
533	–	Acoplamiento O–Si–O modo de deformación y
476	–	M–O modo de tensión (M=Si y/o Al)
464	–	
428	–	Si–O–Si modo de deformación angular

*Referencias: [35, 43, 44]

La presencia de sulfatos cálcicos en las muestras M7, M17, M20, M23 y M24 (ver espectros en las Figuras 43, 53, 55, 57 y 58, Anexo II) se identifica mediante la aparición de picos de absorción en torno a 1100 cm^{-1} y a 670 cm^{-1} , los cuales están asociados a las vibraciones típicas ν_3 y ν_4 , respectivamente, del tetraedro formado por el ion fosfato SO_4^{2+} .

La presencia de estos sulfatos puede ser originada por la sulfatación del carbonato cálcico presente en los morteros debido a la contaminación atmosférica y a la humedad ambiental, proceso que puede verse catalizado por la acción de líquenes, bacterias y otros microorganismos, pero dada la baja contaminación ambiental en la zona circundante al castillo esto es muy improbable, justificando su identificación en las muestras como consecuencia de la presencia de dichas trazas en la materia prima empleada en la elaboración del mortero.

El sulfato puede aparecer en las muestras en forma anhidro, anhidrita ($CaSO_4$), o con grados de hidratación, bassanita ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) o yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), caracterizándose la anhidrita por no presentar moléculas de agua en su estructura cristalina, mientras que el yeso presenta dos.

La existencia de estos grupos hidroxilos se verá reflejada en la aparición de bandas de absorción entre los 3700 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} , además del pico de absorción asociado al modo de deformación angular del agua a 1620 cm^{-1} . Éstos nos permiten identificar de forma rápida estas fases en las muestras.

Tabla 9: Bandas de absorción IR de sulfatos cálcicos junto con sus asignaciones.

Asignación	Anhidrita		Bassanita		Yeso	
	Referencia*	Trabajo	Referencia*	Trabajo	Referencia*	Trabajo
H ₂ O ν_3 Modo de tensión antisimétrico	–	–	3610	–	3550	3525
H ₂ O ν_1 Modo de tensión simétrico	–	–	3550	–	3405 3245	3401 3244
H–OH modo de deformación	–	–	1620	–	1680 1620	1684 1620
SO ₄ ν_3 Modo de tensión antisimétrico	1160 1122	1161 1119	1153 1116 1094	1186 – 1094	1144 1120	1126
SO ₄ ν_1 Modo de tensión simétrico	1014	–	1007	1005	1003	–
SO ₄ ν_4 Modo de deformación antisimétrico	672 610 591	673 – –	660 594	657 –	669 597	669 –

*Referencias:[47, 48]

La identificación de yeso en las muestras M17 (espectro en la Figura 53, Anexo II) y M23 (espectro en la Figura 57, Anexo II) se deduce del triplete de picos de absorción situados a 3550 cm⁻¹, 3405 cm⁻¹ y 3245 cm⁻¹, asignados al modo de tensión (ν_3) del H₂O, y a través del doblete característico a 1680 cm⁻¹ y 1620 cm⁻¹. Estos últimos indican la presencia de dos tipos de agua distintos en la estructura del mismo, es decir, el agua se encuentra formando dos tipos de enlaces diferentes en la estructura de dicho mineral. El que aparece a menor número de onda y mayor intensidad se debe al agua que se encuentra ligada a los iones sulfato por enlaces de hidrógeno y en el otro está directamente vinculada a los iones de calcio.

La bassanita, con menor grado de hidratación, sólo presenta un doblete de picos a 3610 cm⁻¹ y a 3550 cm⁻¹, y un pico de absorción a 1620 cm⁻¹, identificando posibles trazas de dicha fase mineral en la muestra M7 (espectro en la Figura 9); en comparación el espectro de la anhidrita no presentará ninguno de los picos mencionados, identificando su presencia en las muestras M7 y M20 (espectros en las Figuras 43 y 55, Anexo II) mediante el triplete de picos que aparece a bajas energías (672 cm⁻¹, 610 cm⁻¹ y 591 cm⁻¹), el cual está asociado al modo de deformación angular antisimétrico del tetraedro SO₄. Dicho modo de vibración se ve reflejado en los espectros del yeso y de la bassanita en la aparición de un doblete de pico a 667 cm⁻¹ y 597 cm⁻¹ y a 660 cm⁻¹ y 594 cm⁻¹, respectivamente.

El desplazamiento del pico de 669 cm⁻¹ en el yeso a 660 cm⁻¹ en la bassanita indica que los iones sulfato de esta última están unidos a las moléculas de agua por enlace de hidrógeno, ya que por lo general el enlace de hidrógeno reduce la frecuencia de la banda de absorción.

La presencia de bassanita y yeso simultáneamente en la muestra M24 (ver espectro en la Figura 58, Anexo II) se ve reflejada en una disminución de los picos situados en la región de 3600 cm⁻¹ – 3200 cm⁻¹, así como en los situados a 1620 cm⁻¹, debido a la diferencia en el grado de hidratación que presentan ambas fases.

Uno de los factores que más contribuye a la degradación de los materiales pétreos, a parte de los ya mencionados agentes meteorológicos, es el ataque químico provocado por la presencia de líquenes y bacterias, siendo estos primeros mucho más dañinos debido a su

capacidad para penetrar en las microfisuras de las rocas y provocar la retención de agua, así como la disgregación de las mismas.

Esta puede ser la causa de la aparición de oxalato cálcico monohidratado (whewellita, $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$) en aquellas muestras tomadas de las capas más superficiales de los morteros (M1, M2, M5, M6, M10, M19, M22 y M28, espectros en las Figuras 36, 37, 41, 42, 46, 54, 56 y 59, Anexo II) así como en diversos pigmentos (M7 y M8, espectros en las Figuras 43 y 44, Anexo II), aunque otros autores lo relacionan con la oxidación de recubrimientos orgánico (aceites o grasas) protectores de soportes calcáreos [49], habiéndose detectado dicho mineral en las pátinas de pinturas realizadas sobre dichos soportes [50]. Además, dado que es más insoluble que la calcita, se considera que actúa como un buen protector de materiales pictóricos.

Al tratarse de un mineral que presenta un cierto grado de hidratación, su espectro presentará las bandas características de los enlaces OH vistas anteriormente ($3000\text{ cm}^{-1} - 3600\text{ cm}^{-1}$), pero el pico a 1620 cm^{-1} se encontrará oculto por el intenso pico de absorción asociado a las vibraciones de tensión antisimétricas del grupo CO_2 . Destaca también la presencia de un pico agudo a 1320 cm^{-1} y otro de menor intensidad a 782 cm^{-1} , cómo se ve claramente en el espectro de la muestra M7 (ver espectro en la Figura 9).

Tabla 10: Bandas de absorción IR de la whewellita junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
3495	–	H ₂ O modo de tensión
3440	–	H ₂ O modo de tensión simétrico
3340	–	H ₂ O modo de tensión simétrico
3250	–	H–OH 2 x modo de deformación angular simétrico
3060	–	H ₂ O modo de tensión
1620	1630 – 1620	C=O modo de tensión antisimétrico
1321	1320	C=O modo de tensión simétrico
782	781	O–C=O modo de deformación angular
765	–	

*Referencias: [51, 52]

El hombro pronunciado que aparece claramente en el espectro de las muestras M6, M7, M9, M19, M29 y M32 a 920 cm^{-1} (ver espectros en las Figuras 42, 43, 45, 54, 60 y 61, Anexo II), y en menor intensidad en las muestras M1–M5, M10, M12, M16, M17, M22–M23 y M28–M33 (espectros en las Figuras 36, 37, 39, 40, 41, 46, 48, 52, 53, 56, 57, 59, 61 y 62, Anexo II), está asociado a la presencia de illita ($KAl_2Si_4O_{10}$), filosilicato arcilloso más complejo que los carbonatos y los sulfatos de calcio, debido a la compleja estructura tetraédrica del SiO_4 , pero al igual que éstos presenta picos característicos en la región que abarca de los $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 11: Bandas de absorción IR de la illita junto con sus asignaciones.

Número de onda (cm^{-1})		Asignación
Referencia*	Trabajo	
3630	–	H ₂ O modo de tensión
3625	–	Al–OH–Al modo de tensión
1627	1620	H–OH modo de deformación angular
1160	1161	Si–O modo de tensión
1030		Si–O modo de tensión
915 – 920	921	Al–OH–Al modo de deformación angular
828	–	Al–OH–Mg modo de tensión
800	–	Si–O modo de tensión simétrico
780	–	
693	–	Si–O modo de deformación angular simétrico
680	670	

*Referencias: [35, 53]

5.3 DR-X

En la tabla adjunta (ver Tabla 12) se encuentran recogidas las fases identificadas mediante difracción de rayos-X, junto con la concentración relativa de cada una de ellas en las muestras, la cual se basa en la intensidad de los picos reflejada en los difractogramas.

Entre las fases más frecuentes presentes en las muestras destaca el cuarzo y los K-feldespatos, identificado el cuarzo en su fase α , como se había deducido de los espectros FT-IR.

La muestra M18 (ver difractograma en Figura 76, Anexo III), por ejemplo, está formada casi exclusivamente por cuarzo, contrastando con la muestra M22 (ver difractograma en Figura 82, Anexo III) en la que abundan los feldespatos potásicos principalmente. La mayoría de las muestras, sin excepción, contienen plagioclasas, más concretamente albita y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), en mayor o menor concentración. Con estos resultados, la calcita, illita, hematites y el yeso pasan a ser minerales complementarios y el cuarzo y los feldespatos (potásicos y plagioclasas) pasan a ser los agregados principales.

La concentración relativa de K-feldespatos (microclina y ortoclasa) es superior a la de plagioclasas (albita y anortita), debido a la geomorfología del terreno sobre el que se asienta el castillo, caracterizada por la presencia de materiales fangosos y arcillosos. La fracción de materiales fangosos la forman principalmente arenas en las que domina la presencia de K-feldespatos sobre los sódicos o cálcicos y, por otro lado, los materiales arcillosos son mayoritariamente esmecitas y en menor proporción sepiolitas e illitas [54], habiendo identificado esta última también en los espectros FT-IR.

El haberse encontrado dicha fase de forma residual en la mayoría de las muestras puede ser un indicador de que su origen no reside en la geomorfología del terreno, sino que es producto de la alteración o meteorización de los feldespatos.

Por otro lado, el hecho de que la cal se encuentre como fase agregada en vez de ser una de las fases principales se debe a la ausencia de materiales pétreos adecuados en la zona, existiendo documentación que atestigua la extracción de piedra de la villa de Olmedo para la elaboración de la cal empleada en la construcción del castillo.

Tabla 12: Fases identificadas mediante DR-X.^{III}

Muestra	DR-X						
	Cuarzo	Calcita	K-feldespatos (Mi+Or)	Plagioclasas (Al+An)	Illita	Hematites	Yeso
M1	1ª Capa	++	+	++	++	+	
M2	Junta de ladrillos	++	+	+++	++	+/-	
M3	3ª Capa	+++	+	++	++	+	
M4	1ª Capa	+++	+	++	+	+	
M5	2ª Capa	++	+	++	++	+/-	+/-
M6	2ª Capa	+++	+	++	++	+/-	+/-
M7	Pigmento Rojo	+++	+	++	+	+/-	+/-
M8	Adorno Negro	++	+	++	++	+	
M9	Adorno Rojo						
M10	1ª Capa	+++	+	++	++	+/-	+
M11	Junta de ladrillos	++	+	+++	++	+/-	+/-
M12	1ª Capa	++	+	++	++	+	+/-
M13	Mezcla 1ª-2ª Capa	++	+	++	++		*
M14	2ª Capa	+++	+	++	++	+	
M15	Junta de ladrillos	+++	+	++	++	+/-	+/-
M16	3ª Capa	+++	+	++	+	+/-	+/-
M17	Junta de ladrillos	+++	+	++	+	+	*
M18	Adorno Gris	+++	+	+	+	+/-	+/-
M19	2ª Capa	+++	+	++	++	+	+
M20	Junta de ladrillos	+++	+	++	+	+	+/-
M21	Adorno Rojo						
M22	Junta de ladrillos	++	+	+++	+	+	+/-
M23	1ª Capa	+++	+	++	+	+/-	+/-
M24	Junta de los ladrillos	++	+	+++	++		+/-
M25	Adorno Rojo						
M26	Adorno Negro						
M27	Pigmento Rojo						
M28	Junta de los ladrillos	++	+	+++	++	+	+/-
M29	2ª Capa	+++	+	++	++	+/-	+/-
M30	Adorno Negro						
M31	Adorno Rojo						
M32	1ª Capa	+++	+	++	++	+/-	+/-
M33	1ª Capa	+++	+	++	++		+
M34	Adorno Rojo						
M35	Adorno Negro						

+ + +: muy abundante (> 40%); ++: abundante (15 - 40%); +: presente (3 - 15%); +/-: escaso (< 3%); *: dudoso.

^{III}Difractogramas de las muestras adjuntos en el Anexo III.

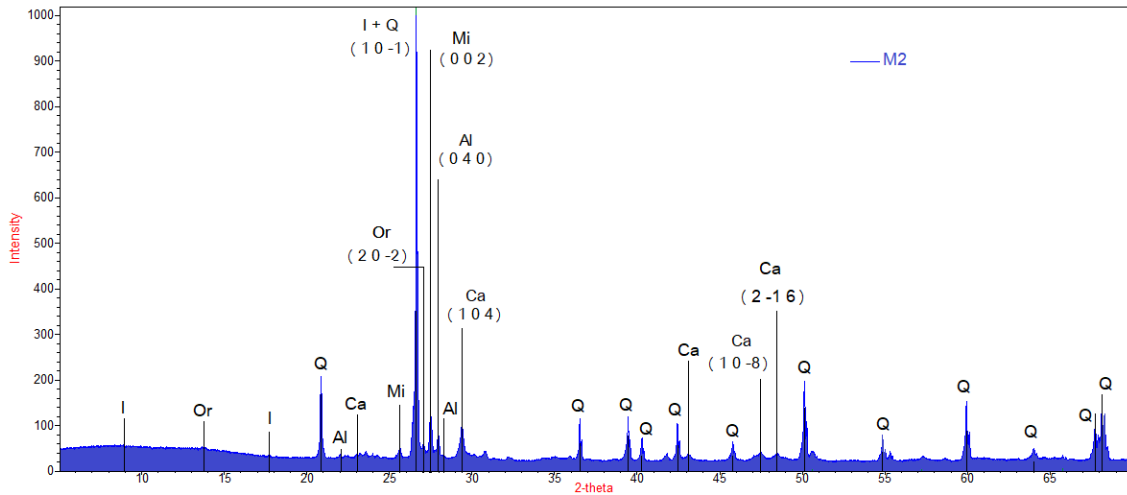


Figura 11: Difractograma de la muestra M2.

K-feldespatos			Plagioclasas			Cuarzo		
2θ	d_{hkl} Å	I/I_0 (%)	2θ	d_{hkl} Å	I/I_0 (%)	2θ	d_{hkl} Å	I/I_0 (%)
13.651	6.48160	0.7	22.028	4.03196	0.6	20.859	4.25528	17.7
27.073	3.29094	2.6	27.769	3.21006	1.4	26.638	3.34378	100
27.508	3.23992	7.4	27.963	3.18816	4.5	36.535	2.45747	9.7

La presencia de trazas de óxido férrico (hematites, Fe_2O_3), no sólo en aquellas muestras que presentaban policromía, ya se evidenció inicialmente en la documentación gráfica realizada:



Figura 12: Muestra M5.

Teniendo en cuenta las concentraciones relativas de cada fase identificada en las diferentes muestras, se puede ver cómo destacan dos composiciones principalmente: una en la que el cuarzo es el componente principal y otra en la que destacan los feldespatos potásicos. Si nos fijamos en la aplicación de estos morteros se comprueba cómo aquellos que presentan mayor concentración de feldespatos son los que han sido aplicados en las juntas entre

ladrillos. Por el contrario, los que presentan una mayor concentración de cuarzo en sus estructuras son aquellos asociados a las capas de revoco utilizadas para ocultar los mismos, es decir, en las capas de enlucido y enfoscado; salvo en las muestras M1 (1ª Capa), M5 (2ª Capa) y M8 (pigmento negro) donde la concentración tanto de cuarzo como de feldespatos, potásicos y plagioclasas, es muy parecida, lo cual puede deberse a un cambio puntual en la zona de extracción de la arena empleada para la elaboración de los morteros o porque pertenezcan a un momento constructivo diferente.

Sólo en diez muestras se ha identificado la presencia de sulfatos cálcicos: en M7, M17, M23 y M24, identificados inicialmente a través de FT-IR (ver espectros en Figuras 43, 53, 57 y 58, Anexo II), y en las muestras M6, M11, M12, M22, M32 y M33 a través de DR-X (ver difractogramas en las Figuras 70, 72, 73, 82, 85 y 88, Anexo III).

El yeso puede encontrarse entre la materia prima empleada para la elaboración de los morteros o puede haberse producido por la degradación de las rocas calcáreas como se ha explicado anteriormente, por lo que vamos a ir analizando las posibles causas para cada una de las muestras.

Comenzamos con las muestras de revoco M12, M13, M32 y M33 (difractogramas en las Figuras 73, 78, 85 y 88, Anexo III), pertenecientes a la sala inferior de la torre SE (M12 y M13) y a la sala de las Jarras, dentro del recinto interior (M32 y M33).

Se tiene constancia de que estas muestras pertenecen al mortero aplicado durante la reforma de 1958, el cual se aplicó ocultando la fábrica de ladrillo, por lo que es posible que las trazas de yeso identificadas formen parte de la materia prima empleada en el mortero de restauración. Además, la presencia dudosa de bassanita en la muestra M32 puede ser indicativo de un mal proceso de fraguado.

Por otro lado, a la hora de analizar las muestras M17 y M22 (difractogramas en las Figuras 80 y 82, Anexo III), las cuales corresponden a morteros que cumplen la misma función constructiva (aplicados en las juntas entre ladrillos), hay que tener en cuenta su localización: la primera de ellas fue tomada a la entrada de la torre SO y la muestra M22 de un punto próximo a una de las troneras de la torre NO, esto hace que estas muestras se encuentren mucho más expuestas a la acción de agentes meteorológicos, pero aun así la contaminación ambiental en la zona no es tan elevada como para provocar la aparición de sulfatos cálcicos en las muestras, por lo que es posible que las trazas de yeso identificadas formen parte de la materia prima empleada en la elaboración de los morteros.

Lo que sí hay que destacar es el nivel de biocolonización que presenta la muestra M22, reflejado en la presencia de whewellita en el espectro FTIR de esta muestra (espectro en la Figura 56, Anexo II), lo cual indica un cierto grado de deterioro en el mortero, visible en la fotografía 6.b.

Lo mismo sucede con las muestras M6, M7, M11, M23 y M24 (difractogramas en las Figuras 70, 66, 72, 83 y 86, Anexo III), las trazas de yeso presentes en las mismas sugieren que pertenecen a una reforma anterior a la realizada en 1958, en la que se pudo emplear margas de yeso para la elaboración de los morteros.

Por lo demás, presentan la misma composición que el mortero original, siendo mayor la concentración de K-feldespatos en los morteros aplicados en las juntas de los ladrillos y la de cuarzo en aquellos correspondientes a enlucidos.

Si comparamos aquellos morteros asociados a la restauración de los años 50 (M12, M13, M32 y M33,) con los empleados inicialmente en la construcción del castillo, podemos comprobar cómo los materiales empleados respetan la composición original del mortero de

cal, presentando también elevadas concentraciones de cuarzo y feldespatos. La concentración de cuarzo es superior independientemente de la función constructiva del mortero y las concentraciones de K-feldespatos y plagioclasas están más equilibradas, siendo la única diferencia notable entre ellos las trazas de yeso presentes en los morteros más recientes, lo cual no afecta negativamente al mortero original, aunque la humedad y la actividad biológica pueden causar el deterioro de éste.

5.4 Espectroscopia Raman

Para estudiar la policromía se han tomado un total de 12 muestras correspondientes a pigmentos rojos y negros de diferentes motivos decorativos.

Debido a la fluorescencia que presentaban las muestras, probablemente ocasionada por restos orgánicos o suciedad en la superficie de las mismas, se realizó la toma de varios espectros por muestra, con diferentes tiempos de adquisición, para obtener resultados más concluyentes.

Las muestras asociadas a pigmentos negros y grisáceos (M8, M18, M26, M30 y M35, ver Figura 13) revelan la presencia de negro humo (C), pigmento negro por antonomasia empleado desde las primeras manifestaciones artísticas en el Paleolítico Superior, hacia el 40 000 a.C.

La obtención de este tipo de pigmentos negros a base de carbón ha variado a lo largo de los tiempos. En un principio se obtenía del hollín resultante de la quema de restos vegetales y, posteriormente, hay documentación que evidencia la utilización de óxidos de manganeso, así como del carbón procedente de la quema de marfil y restos óseos para este mismo fin. La espectroscopia Raman nos permitirá determinar la procedencia de nuestros pigmentos.

Las bandas anchas que aparecen entre 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} en los espectros de las muestras indican la presencia de carbón amorfo en las mismas.

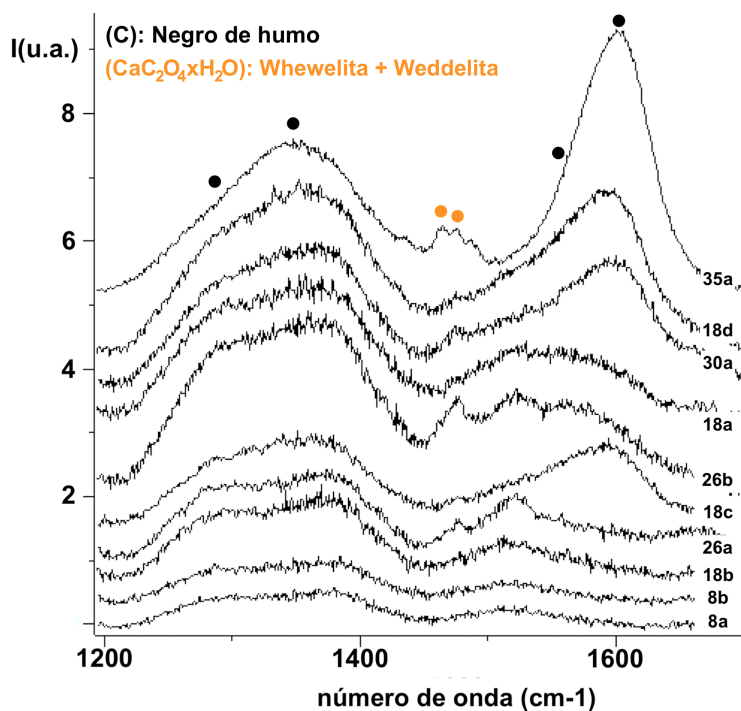
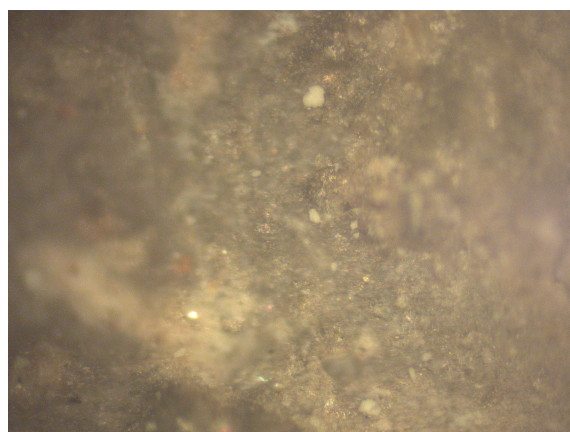


Figura 13: Espectros Raman de las muestras asociadas a pigmentos negros.

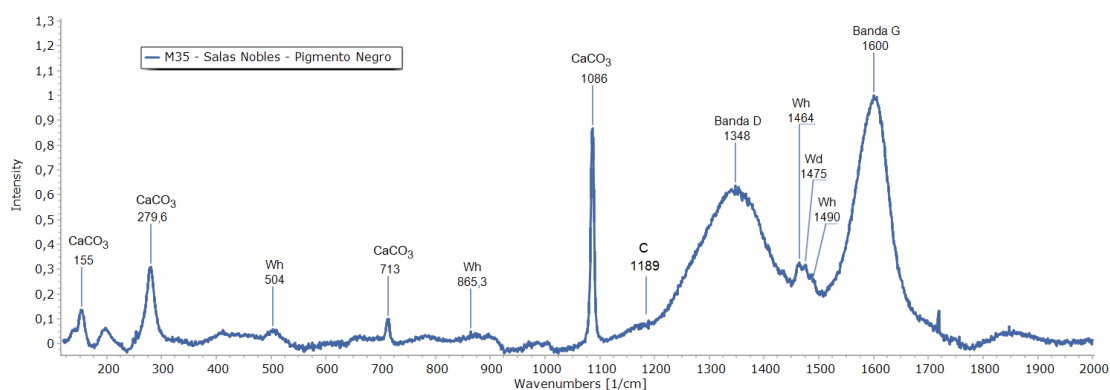
La primera de dichas bandas centrada a 1330 cm^{-1} , conocida como *banda D*, corresponde al carbono desordenado no grafitizable y, por ello, se la suele denominar banda desordenada. Corresponde a las vibraciones de los enlaces C=C. Por el contrario, la situada a 1590 cm^{-1} , denominada como *banda G* (G de grafito), indica la presencia de partículas de grafito microcristalinas y surge de las vibraciones de tensión de los enlaces C-C.

En las muestras M35 y M26 (curvas 35a y 26b en la Figura 13) se observa a mayores la presencia de otros tres picos a 1463 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} y 1475 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos de tensión de los grupos CO del oxalato cálcico monohidratado (whewellita) y dihidratado (weddellita), respectivamente.

El hecho de que también se haya identificado la presencia de whewellita en muestras que no presentaban pigmentación y que no aparezca en todas aquellas asociadas a elementos ornamentales, descarta su posible uso como protector pictórico y marca el nivel de degradación de las superficies de las pinturas y morteros.



(a) Punto de medida



(b) Espectro Raman

Figura 14: Análisis espectro Raman de la muestra M35.

Aunque los pigmentos negros a base de carbón presentan estas bandas características (1329 cm^{-1} y 1590 cm^{-1}), puede que sus posiciones varíen de una muestra a otra o incluso si se compara con los descritos en la bibliografía [55], ya que la posición de estos picos está estrechamente relacionada con las condiciones de presión y temperatura en las que se ha obtenido el carbón, ya que éstas afectan al grado de cristalinidad final que presenta el mismo.

La ausencia de la banda a 960 cm^{-1} , asociada a las tensiones de los enlaces P-O de los grupos fosfatos (PO_4^{3-}) descarta la posibilidad de que el carbón empleado proceda de la calcinación de restos óseos o marfil, permitiéndonos concluir que el origen de este carbón es vegetal, aunque no se puede esclarecer qué tipo de material vegetal ha sido empleado.

En alguno de los espectros se aprecia un pico agudo a 1086 cm^{-1} , el cual va acompañado de otros de menor intensidad a 712 cm^{-1} , 280 cm^{-1} y a 151 cm^{-1} , los cuales están relacionados con la presencia carbonato cálcico en las muestras, correspondiendo a las vibraciones de tensión y flexión del ion carbonato CO_3^{2-} , siendo visible también otra serie de bandas de menor intensidad y a menor número de onda, las cuales están asociadas con la presencia de silicatos.

En los pigmentos rojos de las muestras M7, M9, M21, M25, M27, M31 y M34 (ver Figura 15) se detectó la presencia de hematites, las cuales se encuentran mezcladas con cuarzo, feldespatos y calcita.

La utilización de este mineral en la elaboración de pigmentos rojizos ya se realizaba en el Paleolítico Superior, donde empleaban hematites trituradas para dejar sus huellas en las paredes de las cuevas.

La palabra griega hematite, significa sangre, haciendo alusión a su color y a la leyenda griega que afirma que surgía de la sangre derramada de antiguos guerreros en cruentas batallas.

Este óxido ferroso surge de la exposición del hierro al oxígeno, siendo uno de los minerales más comunes en la superficie terrestre, pudiéndose encontrar en piedras ígneas, metamórficas y sedimentarias. Su color varía en estado natural del negro al rojo, según su grado de cristalización y terrosidad.

Se han realizado numerosos trabajos sobre esta especie mineral, tanto asociados a pigmentos como a los productos resultantes de la corrosión de metales, por lo que es bien conocido que presenta siete bandas características [56, 57].

Tabla 13: Modos activos Raman de las hematites.

Número de onda (cm^{-1})	Modos de vibración	
Referencia*	Trabajo	
226	225.5	A_{1g}
245	245.3	E_g
292	293	E_g
299	300	E_g
411	411.8	E_g
497	504	A_{1g}
612	611.1	E_g

*Referencias: [56]

Las bandas más intensas asociadas a la presencia de este mineral en las muestras aparecen dentro del rango espectral de $200 - 650 \text{ cm}^{-1}$, donde se encuentran cuatro de dichas bandas a 225 cm^{-1} , 245 cm^{-1} , $290 - 300 \text{ cm}^{-1}$, 412 cm^{-1} , acompañadas de otras de menor intensidad a 500 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , todas ellas originadas por las vibraciones de tensión de los enlaces Fe-O de las unidades tetraédricas FeO_4 que conforman la estructura de las hematites.

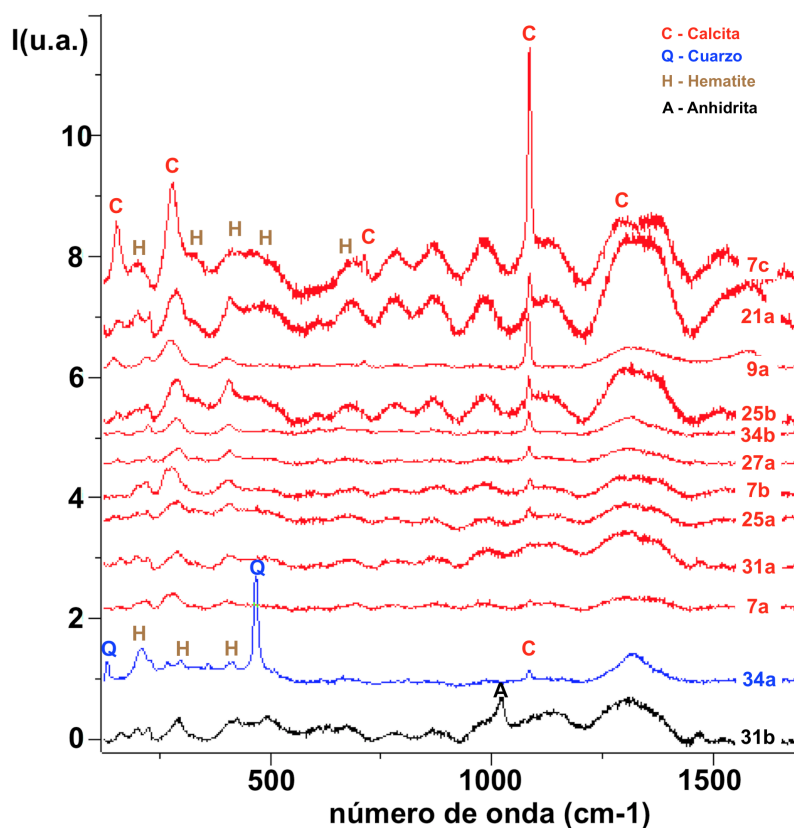


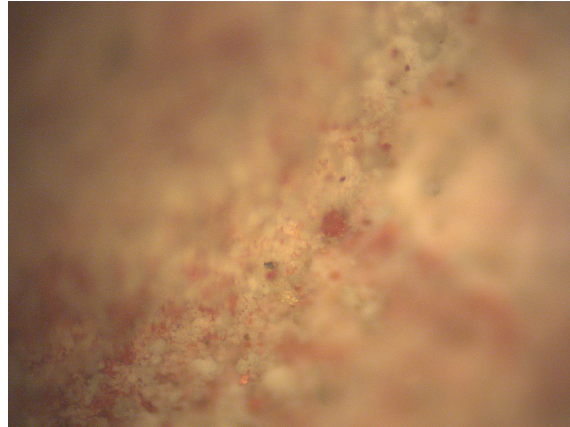
Figura 15: Espectros Raman pigmentos rojos.

Por otro lado, las hematites son un material antiferromagnético y el movimiento colectivo de los espines puede ser excitado en lo que se denomina *magnón*, originando la aparición de una banda mucho más amplia a 1320 cm^{-1} , la cual surge de la interacción de dos magnones creados entre dos espines antiparalelos. La intensidad de dicha señal está relacionada con la saturación del color rojo presente en la muestra.

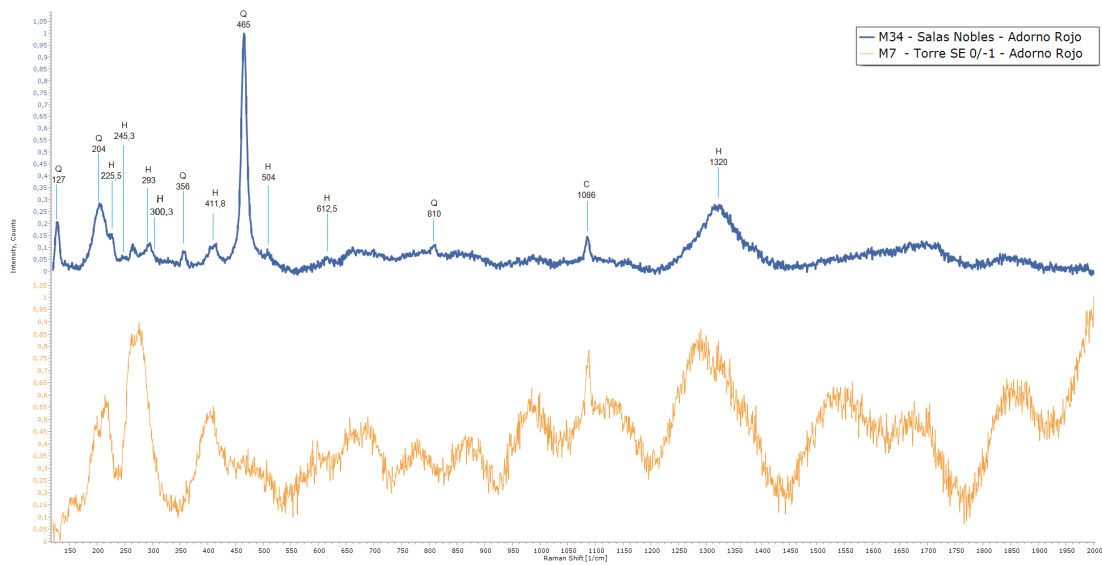
Al igual que en el caso anterior, se observan claramente la banda asociada a la calcita a 1086 cm^{-1} , así como las del cuarzo (465 cm^{-1} , 356 cm^{-1} , 204 cm^{-1} y 127 cm^{-1}). Cabe destacar la presencia de una banda ancha próxima a los $1580 \text{ cm}^{-1} - 1600 \text{ cm}^{-1}$, la cual está asociada a la presencia carbón, como se ha visto anteriormente (ver espectro Figura 16).

La banda D del carbón a 1330 cm^{-1} no llega a observarse por encontrarse superpuesta con la banda del hematite a 1320 cm^{-1} , debido a la elevada intensidad de esta última.

Lo mismo sucede con la banda situada a 225 cm^{-1} en los espectros de las hematites, la cual puede quedar oculta tras la intensa banda del cuarzo en torno a 200 cm^{-1} .

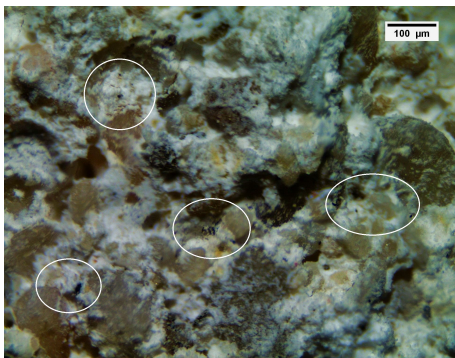


(a) Punto de medida de la muestra M7

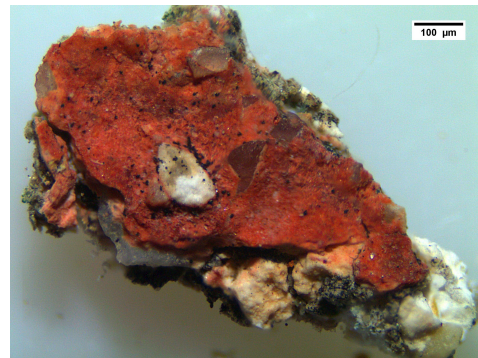


(b) Espectro Raman

Figura 16: Análisis espectro Raman muestras M7 y M34.



(a) M15-Junta de los ladrillos



(b) M25-Pigmento rojo

Figura 17: Trazas de carbón en diferentes muestras.

Estas trazas de carbón, como puede apreciarse en la fotografía anterior donde se ven estas partículas negras distribuidas por toda la superficie, pueden deberse a una mezcla intencionada para la obtención de tonos rojizos más oscuros, pero el hecho de que aparez-

can en mayor o menor concentración en la gran mayoría de las muestras, no sólo en las asociadas a pigmentos rojizos, sugiere que proceden de las velas o antorchas empleadas para iluminar las habitaciones, tratándose simplemente de un agente contaminante.

6 Conclusiones

El estudio multianalítico basado en la caracterización estructural estática y dinámica de las muestras de mortero y de decoraciones policromáticas (negras y rojas) procedentes del castillo de Coca ha proporcionado información relevante sobre las fases minerales presentes y su composición química.

El objetivo principal consistía en la identificación de muestras de mortero pertenecientes a un mismo periodo histórico para elaborar un eje cronológico sobre la edificación de la fortaleza y, poder así, evaluar las diferencias existentes entre el mortero original empleado en la construcción del castillo y aquellos utilizados en las sucesivas restauraciones y reformas llevadas a cabo durante los siglos posteriores.

La complementariedad de las técnicas instrumentales empleadas (DR-X, FTIR-ATR, Raman), unido a su potencial y versatilidad a la hora de analizar este tipo de materiales permitiendo la identificación no sólo de los diferentes componentes constituyentes de las muestras analizadas, sino también su concentración en las mismas de forma cualitativa, ha posibilitado la realización de un estudio completo de las muestras, tanto de morteros de las salas interiores como de las diferentes capas pictóricas, obteniendo resultados concluyentes que aportan información relevante sobre la composición mineralógica del mortero original de la edificación y de los utilizados en las sucesivas reformas a lo largo de la historia del BIC (Bien de Interés Cultural).

Las muestras de mortero tomadas de las diferentes estructuras evidencian la utilización de cal como aglutinante principal en la elaboración de los morteros, existiendo documentación bibliográfica que corrobora dicha información asegurando la extracción de piedra de la villa de Olmedo para la elaboración de la cal empleada en la construcción del castillo.

Aunque todos los morteros presentan características similares, si se atiende a la concentración de los áridos empleados, destacan dos composiciones principalmente:

- La correspondiente a los morteros empleados para cubrir la fábrica de ladrillo de las diferentes salas (capas de enlucido y de enfoscado), la cual destaca por la presencia de cuarzo como componente principal, salvo en muestras puntuales de la torre SE, las cuales presentan concentraciones similares de cuarzo y feldespatos, por lo que pueden estar asociadas a una restauración anterior a la de los años 50.
- La asociada a las capas de mortero empleadas en la unión de las juntas de los ladrillos, destacando por la presencia mayoritaria de K-feldespatos frente al cuarzo y las plagioclasas.

Comparando los morteros correspondientes a la restauración llevada a cabo por el Ministerio de Agricultura en 1958 con los originales empleados en su construcción, se constata la buena concordancia entre ambos, presentando concentraciones similares en los contenidos de cuarzo y feldespatos, tanto potásicos como plagioclasas. La principal diferencia entre ambos reside en la presencia de yeso en los morteros más recientes, pero sin suponer una amenaza para la conservación del mortero original.

Considerando la etapa histórica en la que se construyó la fortaleza, en la que era habitual la elaboración de morteros de cal, junto al haber encontrado yeso en muestras que no corresponden a la citada reforma de 1958, sugiere la existencia de una reforma anterior, en la que se pudieron emplear margas yesíferas, lo que también se evidencia en un mejor estado de conservación de las mismas, al no encontrarse restos de oxalatos cálcicos asociados a procesos de biocolonización.

Se ha constatado que las muestras, por lo general, no presentan un elevado grado de alteración o deterioro, salvo las tomadas de áreas expuestas a la acción de los agentes meteorológicos, en las cuales se ha determinado la presencia de oxalatos cálcicos, mono y dihidratado, asociados a procesos de biodegradación por la presencia de líquenes y bacterias.

En el estudio de las policromías se identificó la utilización de carbón de origen vegetal (negro de humo) para la realización de las decoraciones en tonos negros y grisáceos de los diferentes motivos geométricos que adornan las salas, utilizando hematites como pigmento cromático de los tonos rojos.

La presencia de trazas de carbón en las diferentes muestras, tanto de morteros del interior de las salas como de las figuras decorativas efectuadas fundamentalmente con pigmentos rojos, presumiblemente procede del hollín de las velas o antorchas empleadas en la iluminación de las salas, no formando parte de la composición original de los pigmentos rojos utilizados.

El análisis efectuado pone de manifiesto la influencia de la funcionalidad del mortero sobre su composición así como la influencia ejercida por la propia geomorfología del terreno sobre ésta, por lo que la metodología seguida nos ha permitido profundizar y ampliar los conocimientos sobre este bien de interés cultural, logrando diferenciar las diversas intervenciones llevadas a cabo en la edificación desde su construcción a finales del siglo XV, encontrando indicios de una intervención anterior a la restauración de 1958, no documentada previamente.

Con este trabajo se pretende ampliar la información existente sobre los diferentes materiales empleados para la construcción del castillo de Coca, ya que un mayor conocimiento de nuestro patrimonio cultural conlleva una mejora en el mantenimiento del mismo, así como en las labores de restauración y conservación.

Por último, mencionar que el proceso para la consecución de los objetivos propuestos para este TFM ha supuesto una mejora en las capacidades investigadoras al posibilitar la utilización y estudio del manejo de técnicas avanzadas de caracterización y de determinación estructural, así como los instrumentos utilizados para su realización, profundizando también en el tratamiento e interpretación de datos de un estudio científico complejo. Gracias a ello he podido ampliar y afianzar los conocimientos adquiridos durante la realización del Máster.

Agradecimientos

La autora y los directores de este Trabajo Fin de Máster agradecen al restaurador D. Carlos Sanz Velasco por posibilitar el desarrollo de este trabajo mediante la selección del muestreo a realizar, su asistencia durante la toma de muestras y la información y documentación proporcionada sobre el castillo de Coca. Igualmente se agradece a la Consejería de Cultura

y Turismo de la Junta de Castilla y León y, en particular, al Arquitecto de la D. G. de Patrimonio Cultural D. José Alfonso del Río Ramos, por autorizar la toma de muestras; así como a la Dirección de la “Escuela de Capataces Forestales de Coca”, dependiente de la Consejería de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural de la Junta de Castilla y León, por su colaboración y apoyo en el desarrollo de la misma.

Referencias

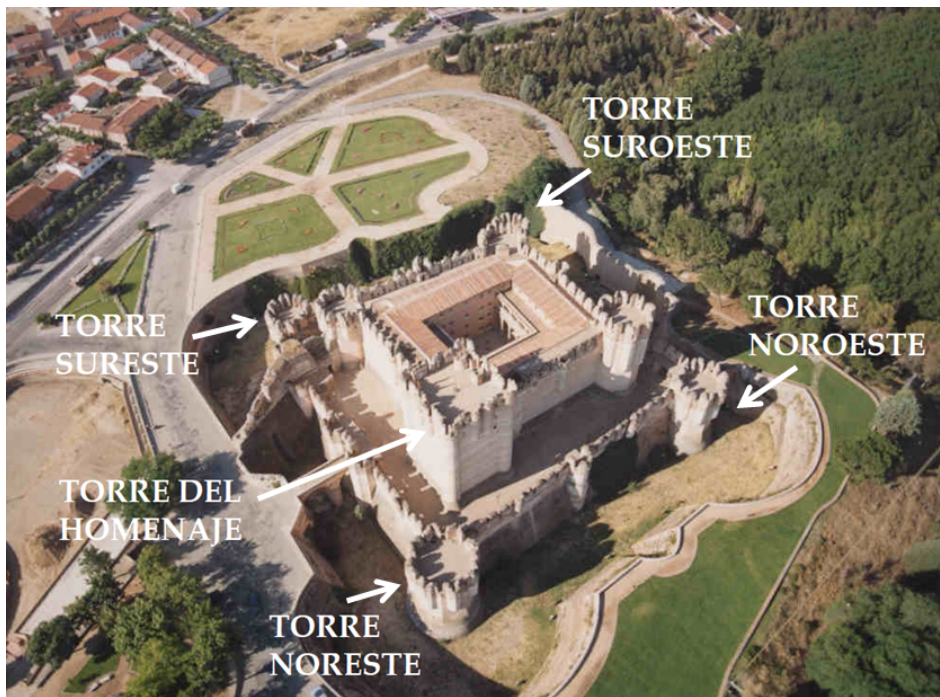
- [1] E. Tormo y Monzó and J. A. Duque de Alba. Homenaje a Teodosio el Grande, en Coca, su patria. *Boletín de la Real Academia de la Historia*. Tomo 114, Año 1944, 2013. URL: cervantesvirtual.
- [2] L. Vasallo Toranzo. El castillo de Coca y los Fonseca, nuevas aportaciones y consideraciones sobre su arquitectura. *Anales de Historia del Arte*, 24(0):61–85, 2015.
- [3] R. M. Montero Tejada. Los continos "hombres de armas" de la Casa Real castellana (1495-1516) una aproximación de conjunto. *Boletín de la Real Academia de la Historia*, Tomo 198, Cuaderno 1:103–130, 2011.
- [4] E. Cuenca Ruiz and M. del Olmo Ruiz. Los amantes de la fortaleza del Cid. 2017.
- [5] IX Legislatura. Pnl/000318-01. *Boletín Oficial de las Cortes de Castilla y León*, BOCCL(57):7725–7729, nov. 2015.
- [6] Real Academia de Bellas Artes de San Fernando (RABASF). *Boletín de la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando*. page 94, 1907 - 1977.
- [7] S. Gadea. La historia de Coca y su castillo, en Segovia. *Viajar con el Arte*, oct. 2016.
- [8] Universidad de Segovia y Museo de Valladolid. Nuevos datos arqueológicos sobre el castillo de Coca (Segovia). *Segovia Histórica*, II-III:55–70, 2016.
- [9] A. Graciani, S. Huerta, E. Rabasa, and M. A. Tabales. *Hacia el nacimiento de la Historia de la Construcción. Origen y devenir de una Ciencia*, pages 466–477. Actas del III Congreso Nacional de Historia de la Construcción, 01 2000.
- [10] X. Mas i Barberà. *Study and characterization of composite mortars for use in sealed interventions, replacements and retort of stone sculptural-ornamental elements*. Dpto. de conservació i restauració de béns culturals, Universitat Politècnica de València, 2006.
- [11] D.J. Hamblin. *Las primeras ciudades*. Salvat Time Life, 1981.
- [12] A. M. Barberena Fernández. *Conservación de esculturas de hormigón: efecto de consolidantes en pastas y morteros de cemento*. Facultad de bellas artes, Universidad Complutense de Madrid, 2015.
- [13] M. del S. Martínez Ramírez. *Desarrolllo de nuevos morteros de reparación resisitentes al ataque biológico: empleo de la sepiolita como material soporte de los biocidas*. Dpto. de Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, 1995.
- [14] *Influencia de las adiciones puzolánicas en los morteros de restauración de fábricas de interés histórico-artístico*. Dpto. de Contrucción y Tecnología Arquitectónica, E.T.S. Arquitectura (UPM).
- [15] C. Rodríguez-Navarro. Binders in historical buildings: Traditional lime in conservation. *Seminarios SEM*, 9:91–112, 2012.

- [16] R. Malinowski and Y. Garfinkel. Prehistory of Concrete. *Concrete International*, 13:62–68, 01 1990.
- [17] V. Furlan and P. Bissenger. Les mortiers anciens, histoire et essais d’analyse scientifique. *Revue suisse d’Art et d’Archéologie*, 32:166–178, 1975.
- [18] J. Elsen. Microscopy of historic mortars—a review. *Cement and Concrete Research*, 36:1416–1424, 08 2006. DOI:10.1016/j.cemconres.2005.12.006.
- [19] A. Reller, P.-M. Wilde, H.G. Wiedemann, H. Hauptmann, and G. Bonani. Comparative Studies of Ancient Mortars From Giza, Egypt, and Nevali ÇOri, Turkey. *MRS Proceedings*, 267:1007–1011, 1992. DOI:10.1557/PROC-267-1007.
- [20] L. Woolley. *History Unearthed. A Survey of 18 Archaeological Sites*. Ernest Benn Ltd., 1958.
- [21] O. Cazalla Vázquez. *Morteros de cal: aplicación en el patrimonio histórico*. Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 2002.
- [22] Quirós Castillo, J. A. and Marzaioli, F. and Lubritto, C. Dating mortars: three medieval Spanish architectures. *Arqueología de la arquitectura*, 8:13–24, 2011.
- [23] P. Swallow and D. Carrington. Limes and Lime Mortars - Part One. *Journal of Architectural Conservation*, 1(3):7–25, 1995. DOI:10.1080/13556207.1995.10785142.
- [24] B. Guarás. Petrología de morteros en Arqueología. Catedral de Santa María de Vitoria-Gasteiz. *Arqueología de la Arquitectura*, 0(2):147, 2003. DOI:10.3989/arq.arqt.2003.40.
- [25] F. Gutiérrez-Solana, M. Jáuregui, R. Bohigas, and P. Sarabia. Análisis de morteros medievales de dos castillos de Cantabria. España. *Materiales de Construcción*, 39:37–45, 03 1989. DOI:10.3989/mc.1989.v39.i213.815.
- [26] G. Ponce-Antón, L. Á. Ortega Cuesta, J. Agirre Mauleon, M. C. Zuluaga Ibarra, and A. Alonso Olazabal. Caracterización Arqueométrica de los Morteros del Castillo de Amaiur (Navarra). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 1885-7264(22):105–106, 2017.
- [27] L. Rampazzi, M. P. Colombini, C. Conti, C. Corti, A. Lluveras-Tenorio, A. Sansonetti, and M. Zanaboni. Technology of Medieval Mortars: An Investigation into the Use of Organic Additives. *Archaeometry*, 58(1):115–130, 2016. DOI:10.1111/arc.12155.
- [28] C. Arcolao. *Le ricette del restauro: malte, intonaci, stucchi dal XV al XIX secolo*. Polis (Marsilio editori). Marsilio, 1998.
- [29] M. P. Luxán, F. Derrego, and A. Laborde. Ancient gypsum mortars from St. Engracia (Zaragoza, Spain): Characterization. Identification of additives and treatments. *Cement and Concrete Research*, 25(8):1755–1765, 1995. DOI:10.1016/j.cemconres.2005.12.006.
- [30] A. M. Conte, L. Corda, D. Esposito, and E. Giorgi. Characterization of mortars from the medieval Abbey of Cerrate (southern Italy). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 12:463 – 479, 2017. DOI:10.1016/j.jasrep.2017.02.017.
- [31] I. R. Lewis and H. G. M. Edwards. *Handbook of Raman Spectroscopy*, volume 0 of *Practical Spectroscopy*. CRC Press, 1st edition, 2001.

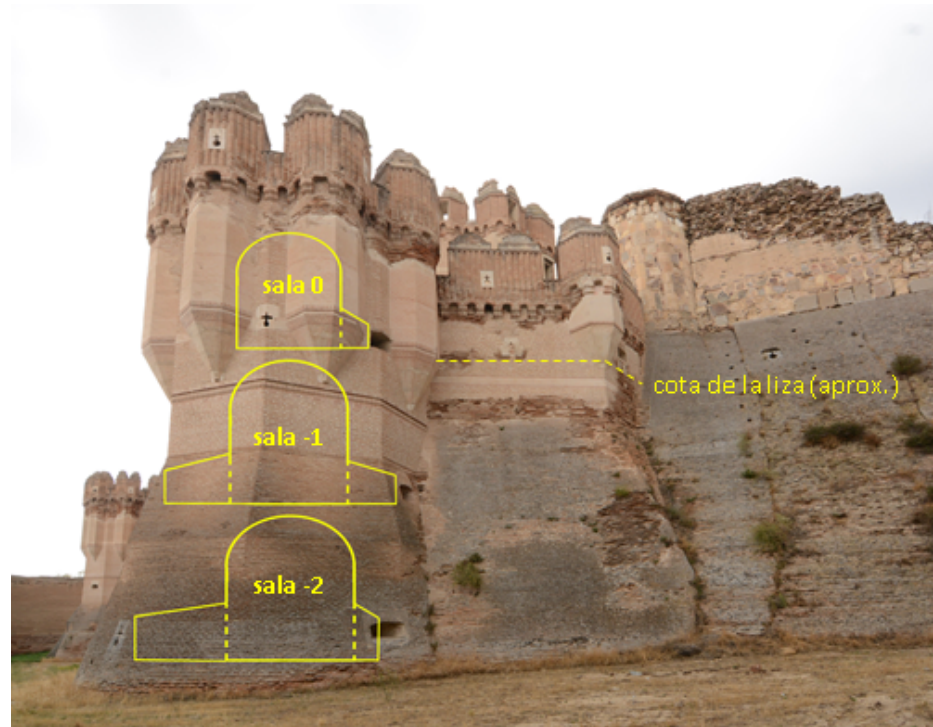
- [32] F. Rull Pérez. Chapter 21: Applications of IR and Raman Spectroscopy to the Study of Medieval Pigments. In *Handbook of Raman Spectroscopy*. CRC Press, 1st edition, 2001.
- [33] F. Rull Pérez and H. G. M. Edwards. Lichen biodeterioration of the Convento de la Peregrina, Sahagún, Spain. *Biospectroscopy*, 5(1):47–52, 1999. DOI:10.1002/(SICI)1520-6343(1999)5:1<47::AID-BSPY6>3.0.CO;2-1.
- [34] S. J. E. Villar, H. G. M. Edwards, J. Medina, and F. Rull. Raman spectroscopic analysis of mediaeval wall paintings in the Palencia region, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:1078 – 1085, 10 2006. DOI:10.1002/jrs.1608.
- [35] B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, and N. Stone. The power of databases: The RRUFF project. *Highlights in Mineralogical Crystallography*, pages 1–30, 01 2015. DOI:10.1515/9783110417104-003.
- [36] J. Rodríguez-Blanco, S. Shaw, and L. Benning. The Kinetics and Mechanisms of Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Crystallization to Calcite, Via Vaterite. *Nanoscale*, 3:265–271, 11 2010. DOI:10.1039/c0nr00589d.
- [37] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and .S Pandi. Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(March):892–899, 2006. DOI:10.1002/jrs.1518.
- [38] J. Tao. FTIR and Raman Studies of Structure and Bonding in Mineral and Organic-Mineral Composites. *Methods in enzymology*, 532:533–56, 11 2013. DOI:10.1016/B978-0-12-416617-2.00022-9.
- [39] K. P. Rocha. *Caracterización Físicoquímica de Biominerales de Moluscos*. PhD thesis, Universidad de la República de Uruguay, 2018.
- [40] G. Anbalagan, A. R. Prabakaran, and S. Gunasekaran. Spectroscopic characterization of indian standard sand. *Journal of Applied Spectroscopy*, 77:86–94, 03 2010. DOI:10.1007/s10812-010-9297-5.
- [41] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, and J. Inczedy. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by IR Spectrophotometry and other instrumental methods–II. Investigations on Quartz and Feldspar. *Clays and Clay Minerals*, 26(2):139–143. DOI:10.1346/CCMN.1978.0260209.
- [42] W. R. Fischer. H.W. van der Marel und H. Beutelspacher (Herausg.): Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 140(2):247–248, 1977. DOI:10.1002/jpln.19771400228.
- [43] K. Liishi, T. Tomisaka, T. Kató, and Y. Umegaki. The force field of K-feldspar. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 134:213–229, 1971. DOI:10.1524/zkri.1971.134.16.213.
- [44] A. Matteson and M. Herron. End-Member Feldspar Concentrations Determined by FTIR Spectral Analysis. *Journal Of Sedimentary Research*, 63(6):0–4, 1993.
- [45] E. Theodosoglou, A. Koroneos, T. Soldatos, T. Zorba, and K. Paraskevopoulos. Comparative Fourier Transform Infrared and X-Ray Powder Diffraction Analysis of Naturally Occurred K-feldspars. *Bull. Geo. Soc. Greece*, 43:2752–2761, 01 2010. DOI:10.12681/bgs.11681.

- [46] S. Hafner and F. Laves. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption III. Variation de Lage und Intensitat einiger Absorptionen von Feldespaten. *Zur struktur von Orthoclas un Adular*. *Z. Kris.*, 109(5-6):204–225, 1975. DOI:10.1524/zkri.1961.115.5-6.321.
- [47] I. de la Cruz, T. Vázquez, and O. Hernández-Peña. Sulfatos en el cemento portland y su incidencia sobre el falso fraguado: Estado actual del conocimiento. *Materiales de Construcción*, 33(192):43–55, 1983. DOI:10.3989/mc.1983.v33.i192.967.
- [48] Y. Liu, A. Wang, and J. Freeman. Raman, MIR, and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite and Anhydrite. *40th Lunar and Planetary Science Conference*, 03 2009.
- [49] L. Rampazzi, F. Cariati, T. Giuseppa, and M. Perla Colombini. Characterisation of wall paintings in the Sos Furrighesos necropolis (Anela, Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 3(3):237 – 240, 2002. DOI:10.1016/S1296-2074(02)01180-9.
- [50] M. Nevin, A. and Loring Melia, J. and Osticioli, I., Gwénaëlle Gautier, G. and Perla Colombini. The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR , micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage*, 9:154–161, 2008. DOI:10.1016/j.culher.2007.10.002.
- [51] M. J. Felio and P. Martínez-Brell. Degradación química de materiales pictóricos: Degradación o conservación. *Grupo de Investigación SCEM Dpto. Química Física. Universidad de Cádiz.*, pages 700–710, 2017.
- [52] I. Petrov and B. Šoptrajanov. Infrared spectrum of whewellite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 31(4):309 – 316, 1975. DOI:10.1016/0584-8539(75)80025-0.
- [53] C. M. Müller, B. Pejčić, L. Esteban, C. D. Pianese, M. Raven, and B. Mizaikoff. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy : An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Scientific Reports*, 4:1–11, 2014. DOI:10.1038/srep06764.
- [54] M. Fraile Delgado. *Materiales de construcción en los castillos de Castilla y León*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2005.
- [55] A. Sadezky and H. Muckenhuber and H. Grothe and R. Niessner and U. Pöschl. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8):1731 – 1742, 2005. DOI:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [56] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11):873–878, 1997. DOI:10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- [57] M. Hanesch. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.*, 177:941–948, 2009. DOI:10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x.

A ANEXO I:
Documentación gráfica



(a)

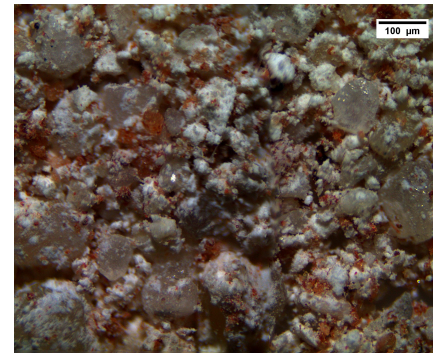


(b)

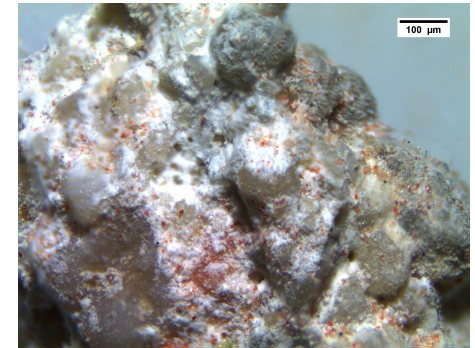
Figura 18: Vista aérea y torre SE junto con el esquema de la distribución de las salas interiores.

Tabla 14: Listado muestras torre SE. Nivel 0.

Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M1	1ª Capa	Torre Sureste	0
M2	Junta de los ladrillos		
M3	3ª Capa		
M4	1ª Capa		
M5	2ª Capa		



(a) M1



(b) M1



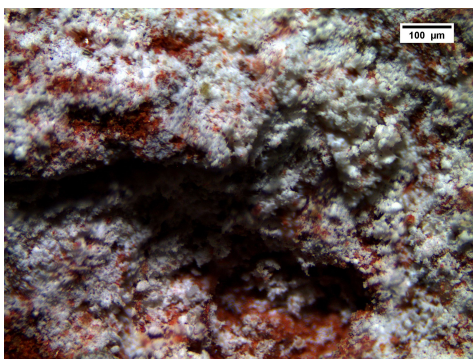
Figura 19: Puntos de extracción torre SE. Nivel 0.



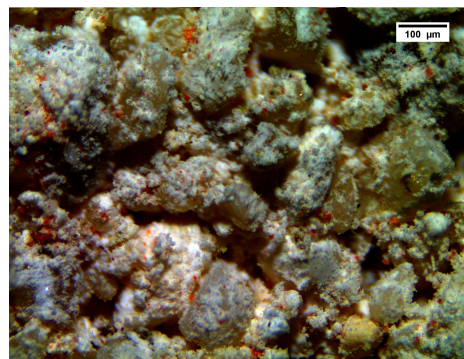
(c) M2



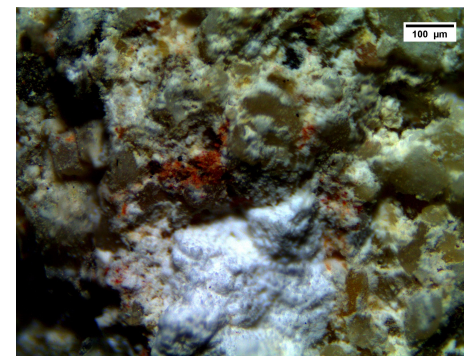
(d) M2



(e) M3



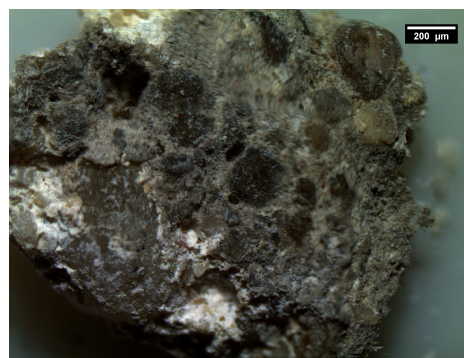
(f) M3



(i) M5



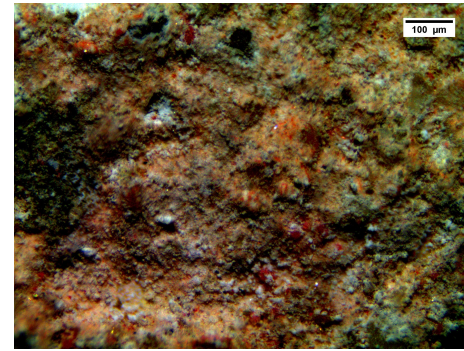
(g) M4



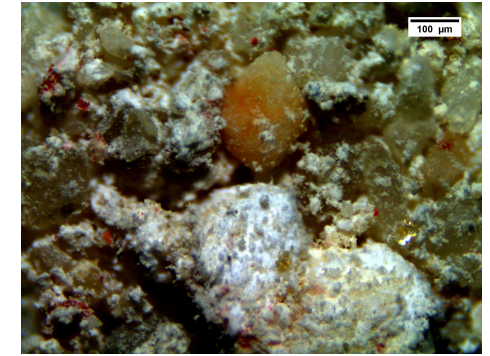
(h) M4

Tabla 15: Listado muestras torre SE. Nivel 0/-1.

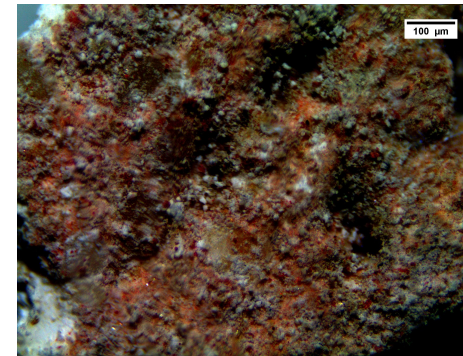
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M6	2 ^a Capa	Torre Sureste	0 / -1
M7	Pigmento Rojo		



(a) M6



(b) M6



(c) M7

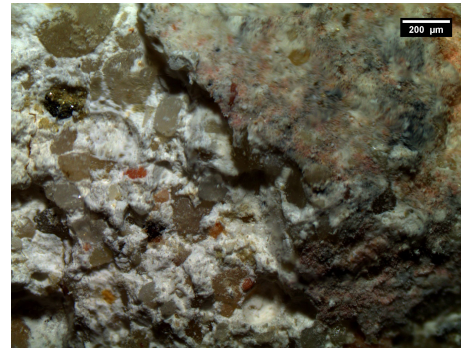
Figura 20: Puntos de extracción torre SE. Entre piso 0/-1.

Tabla 16: Listado muestras torre SE. Nivel -1.

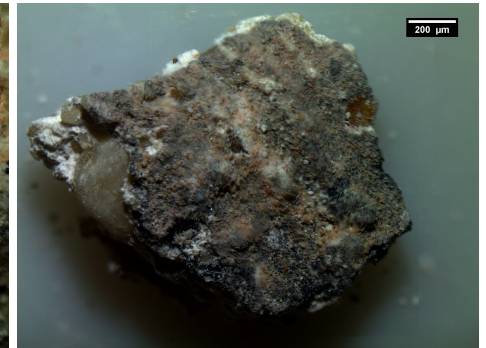
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M8	Adorno Negro	Torre Sureste	-1
M9	Adorno Rojo		
M11	Junta de los ladrillos		



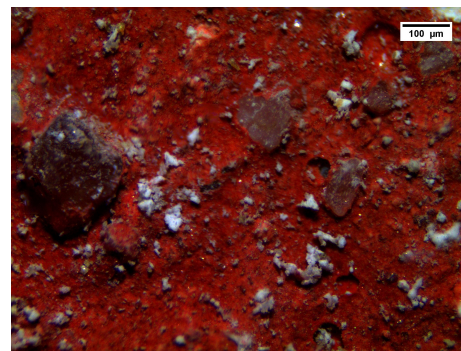
Figura 21: Puntos de extracción torre SE. Nivel -1.



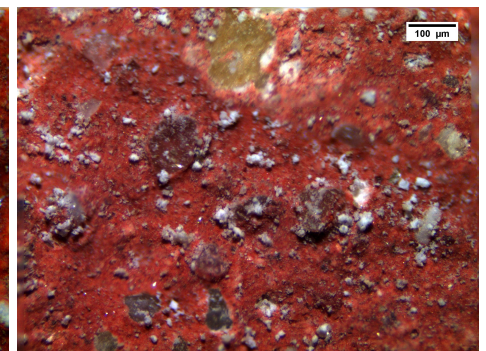
(a) M8



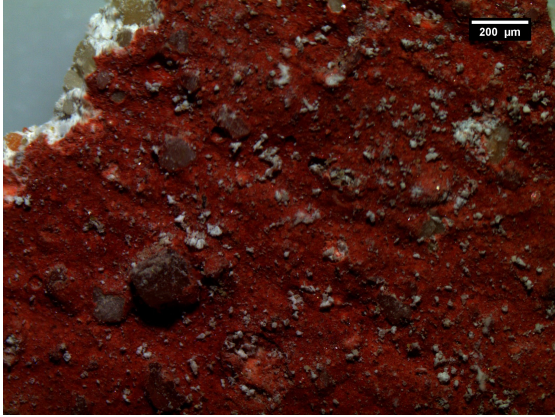
(b) M8



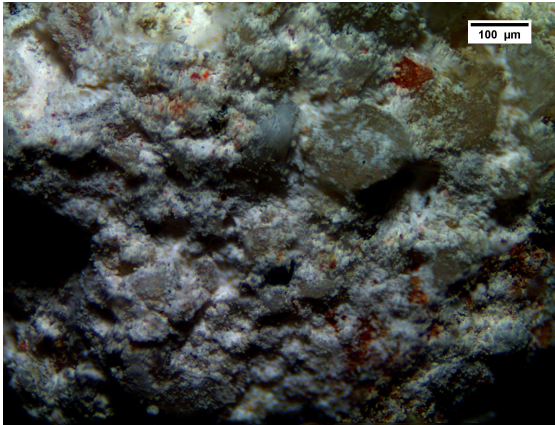
(c) M9



(d) M9



(e) M9



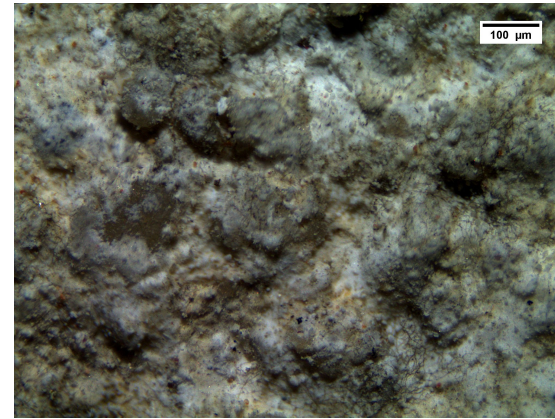
(f) M11

Tabla 17: Listado muestras torre SE. Nivel -1.

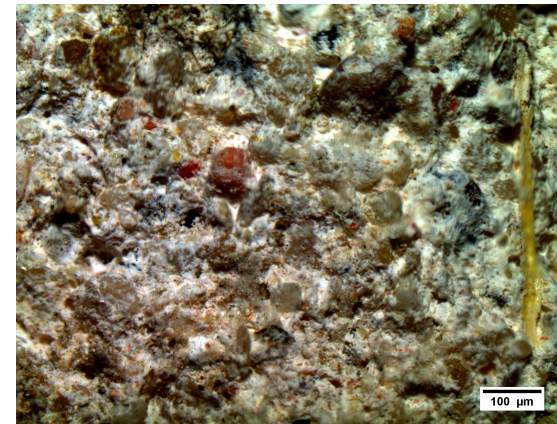
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M10	1ª Capa	Torre Sureste	-1



Figura 22: Puntos de extracción torre SE. Nivel -1.



(a) M10



(b) M10

Tabla 18: Listado muestras torre SE. Nivel -2.

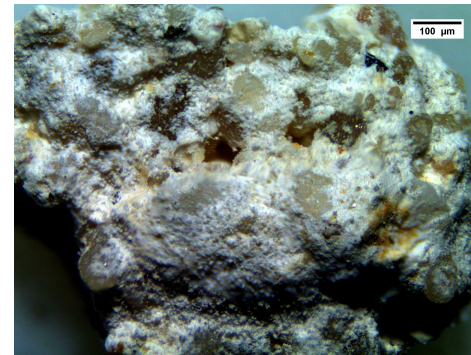
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M12	1ª Capa	Torre Sureste	-2
M13	Mezcla (1ª y 2ª Capa)		
M14	2ª Capa		
M15	Junta de los ladrillos		
M16	3ª Capa		



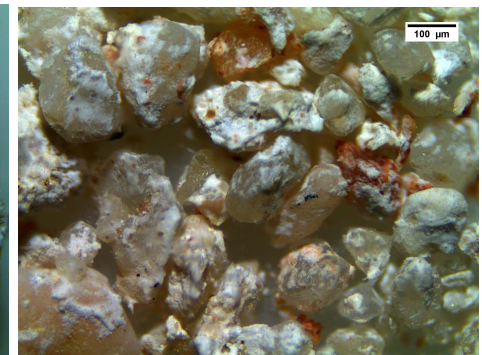
Figura 23: Punto de extracción torre SE. Nivel -2.



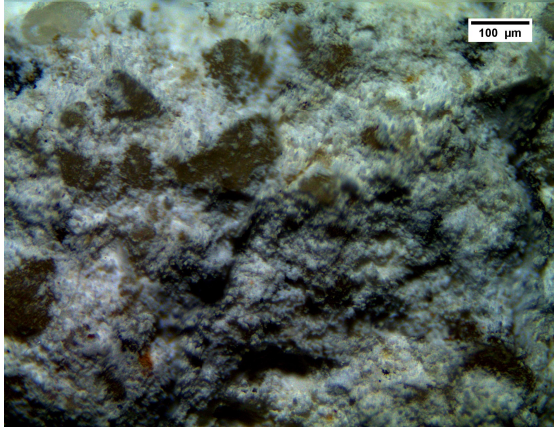
Figura 24: Punto de extracción torre SE. Nivel -2.



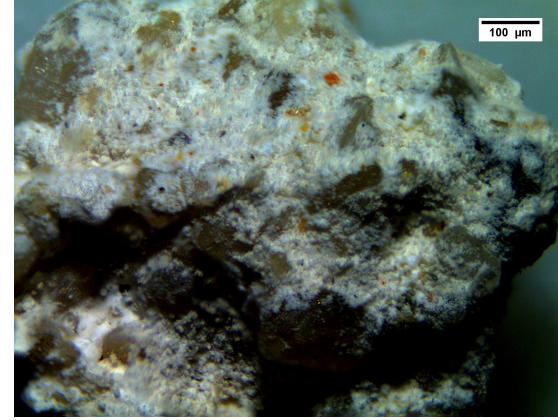
(a) M12



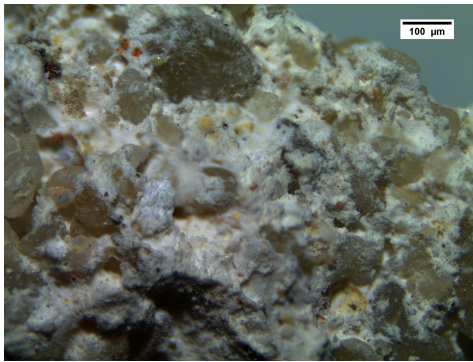
(b) M13



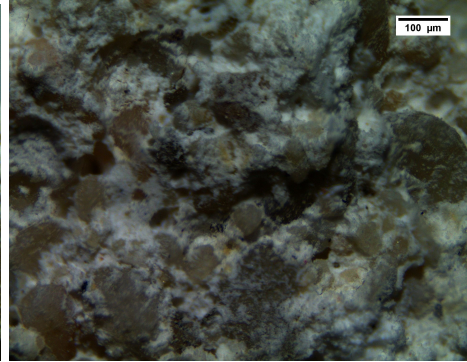
(c) M14



(f) M16



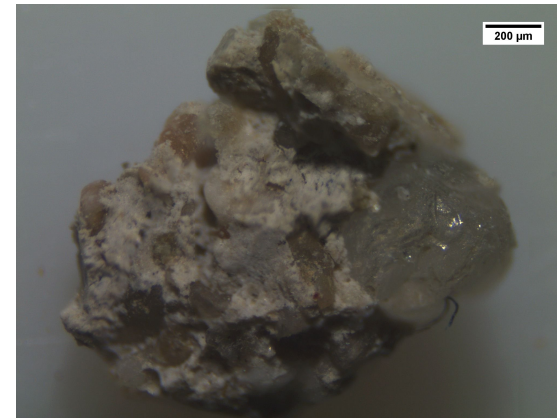
(d) M15



(e) M15

Tabla 19: Listado muestras torre SO. Nivel 0.

Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M17	Junta de los ladrillos	Torre Suroeste	0



(a) M17

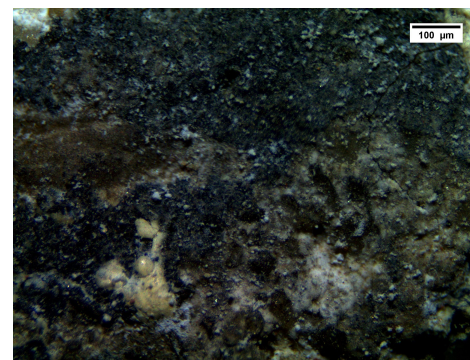


(b) M17

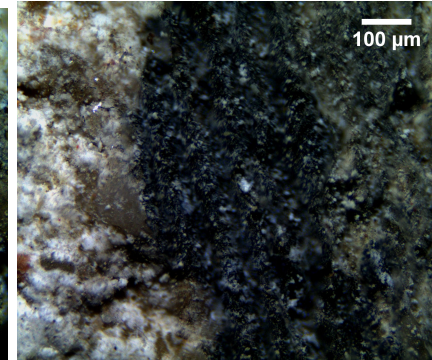
Figura 25: Puntos de extracción torre SO. Nivel 0.

Tabla 20: Listado muestras torre NO. Nivel 0.

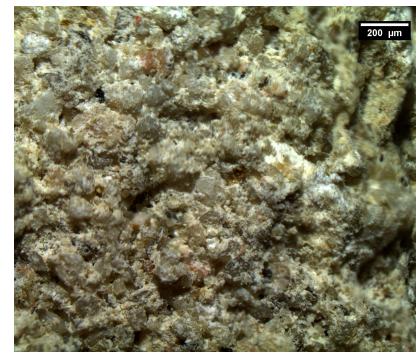
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M18	Adorno Gris	Torre Noroeste	0
M19	2ª Capa		
M20	Junta de los ladrillos		



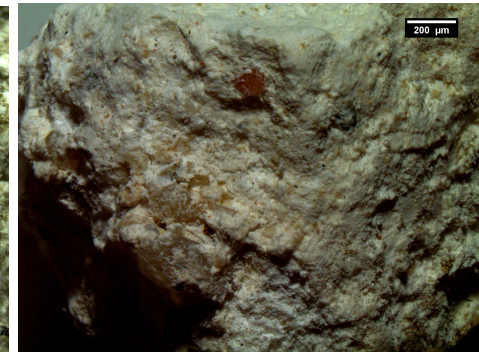
(a) M18



(b) M18



(c) M19

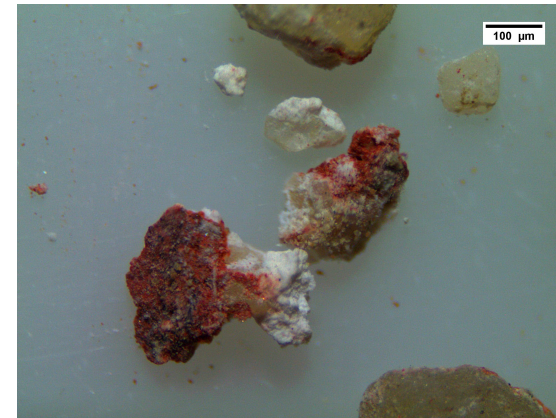


(d) M20

Figura 26: Puntos de extracción torre NO. Nivel 0.

Tabla 21: Listado muestras torre NO. Nivel 0.

Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M21	Adorno Rojo	Torre Noroeste	0

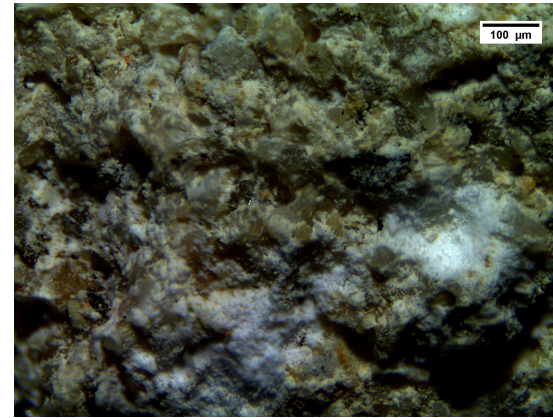


(a) M21

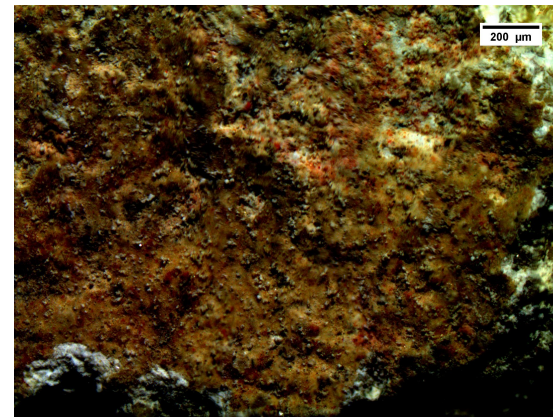
Figura 27: Puntos de extracción torre NO. Nivel 0.

Tabla 22: Listado muestras torre NO. Nivel 0.

Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M22	Junta de los ladrillos	Torre Noroeste	0



(a) M22



(b) M22

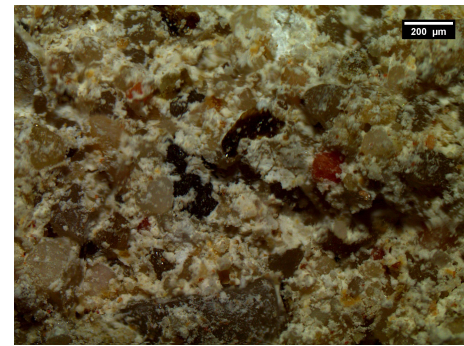
Figura 28: Puntos de extracción torre NO. Nivel 0.

Tabla 23: Listado muestras torre NO. Nivel -1.

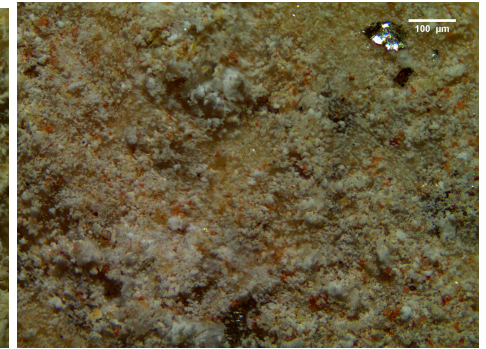
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M23	1ª Capa	Torre Noroeste	-1
M24	Junta de los ladrillos		



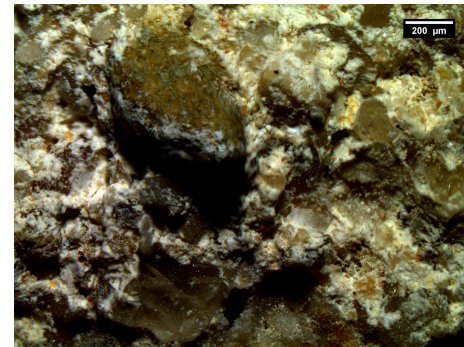
Figura 29: Puntos de extracción torre NO. Nivel -1.



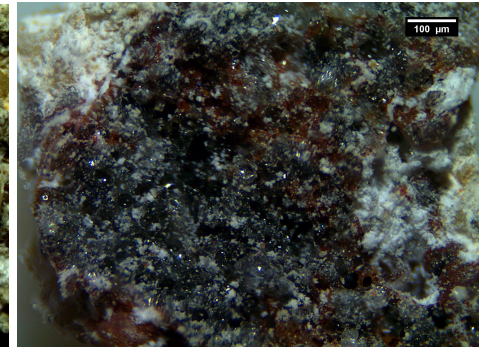
(a) M23



(b) M23



(c) M24



(d) M24

Tabla 24: Listado muestras muralla norte.

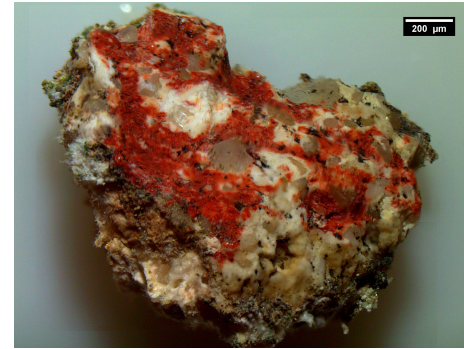
Muestra	Descripción	Localización
M25	Adorno Rojo	Muro interior de la muralla
M26	Adorno Negro	Norte



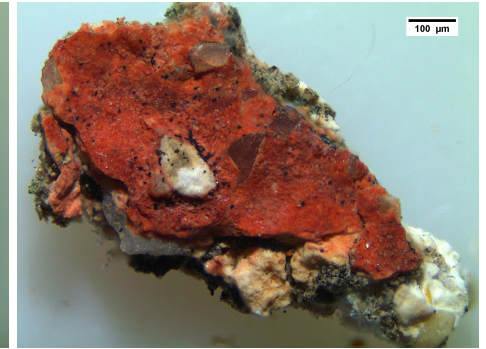
(e) Punto de extracción.



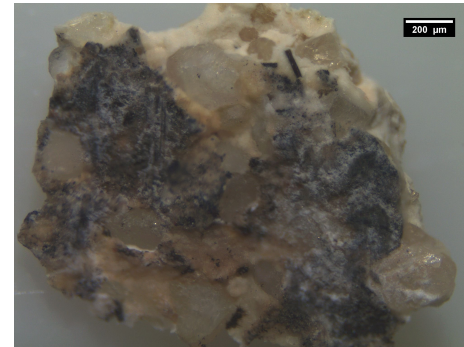
(f) Mismo adorno en mejores condiciones



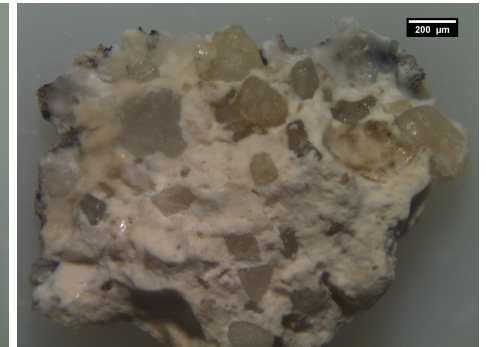
(a) M25



(b) M25



(c) M26



(d) M26

Figura 30: Muro norte interior.

Tabla 25: Listado muestras muralla norte.

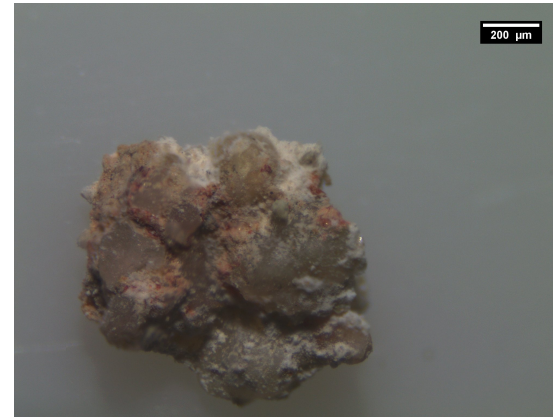
Muestra	Descripción	Localización
M27	Pigmento Rojo	Muro interior de la muralla Norte



(e) Punto de extracción.



(f) Pigmento rojo.



(a) M27



(b) M27

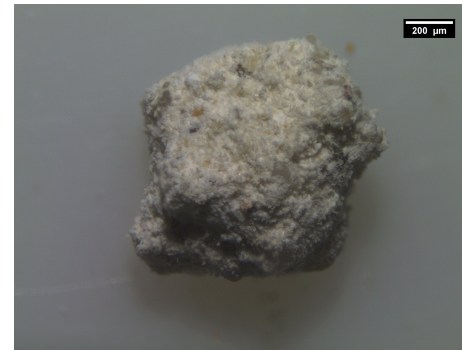
Figura 31: Muro norte interior.

Tabla 26: Listado muestras torre NE. Nivel -1.

Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M28	Junta de los ladrillos	Torre Noreste	-1
M29	2ª Capa		



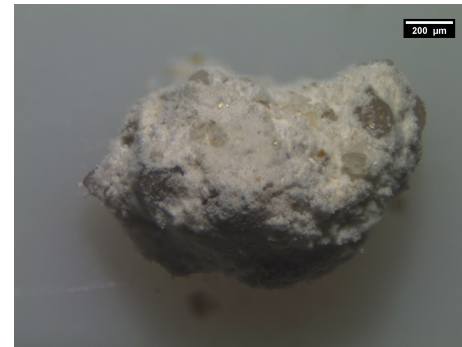
Figura 32: Puntos de extracción torre NE. Nivel -1.



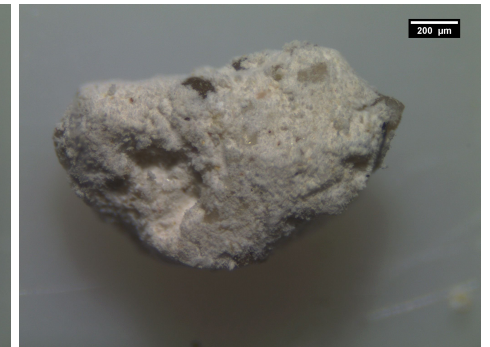
(a) M28



(b) M28



(c) M29



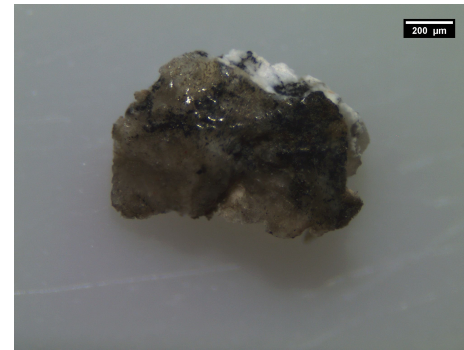
(d) M29

Tabla 27: Listado muestras recinto interior.

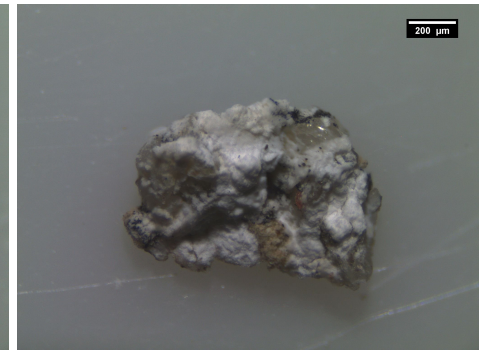
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M30	Adorno Negro	Salas Nobles	Sala superior al calabozo
M31	Adorno Rojo		



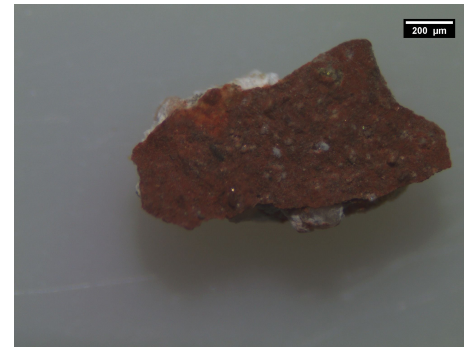
Figura 33: Punto de extracción recinto interior.



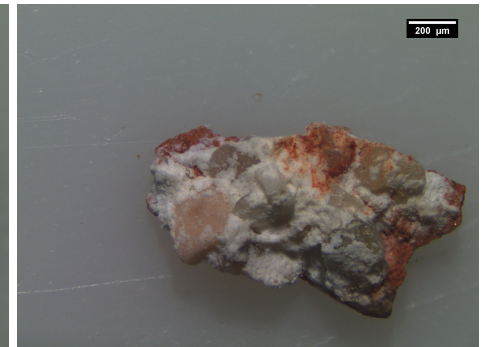
(a) M30



(b) M30



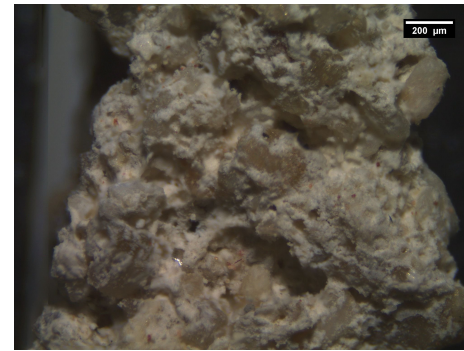
(c) M31



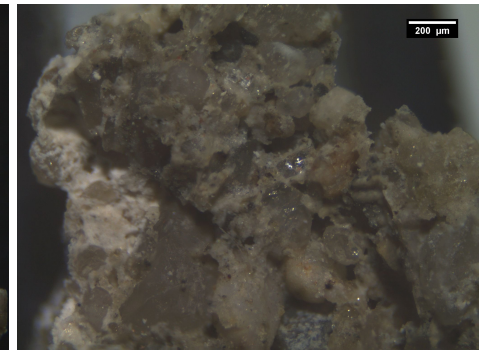
(d) M31

Tabla 28: Listado muestras recinto interior.

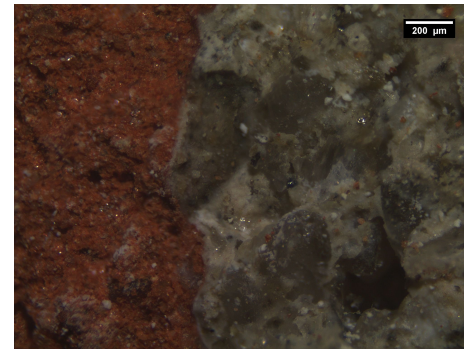
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M32 M33	1ª Capa (años 50)	Salas Nobles	Sala de las Jarras



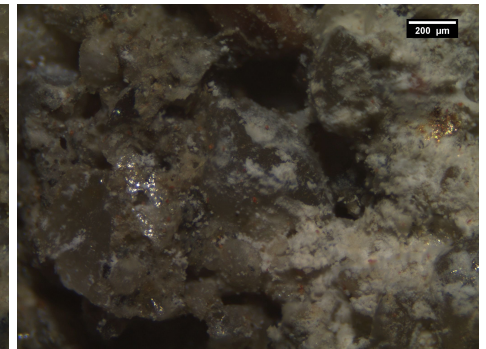
(a) M32



(b) M32



(c) M33



(d) M33

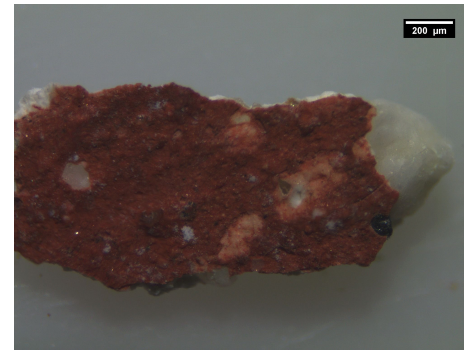
Figura 34: Punto de extracción recinto interior.

Tabla 29: Listado muestras recinto interior.

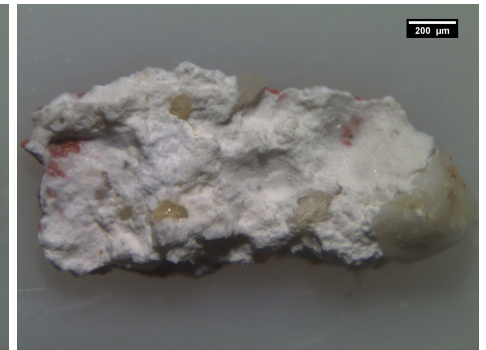
Muestra	Descripción	Localización	
		Lugar	Nivel
M34	Adorno Rojo	Salas Nobles	Sala de las Jarras
M35	Adorno Negro		



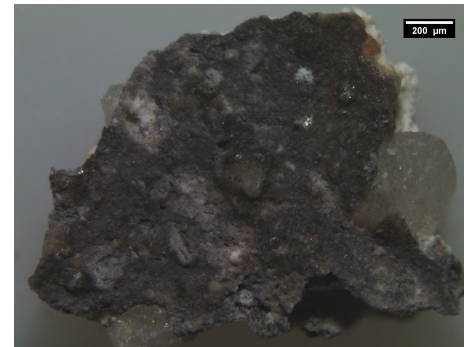
Figura 35: Punto de extracción recinto interior.



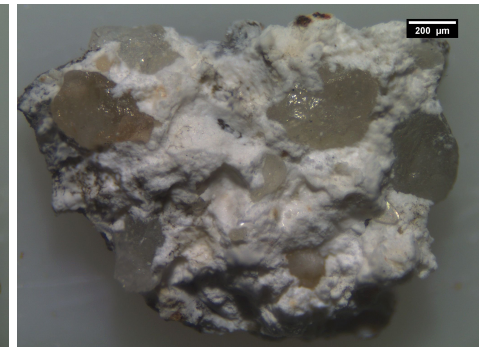
(a) M34



(b) M34



(c) M35



(d) M35

B ANEXO II: Análisis espectros FTIR-ATR

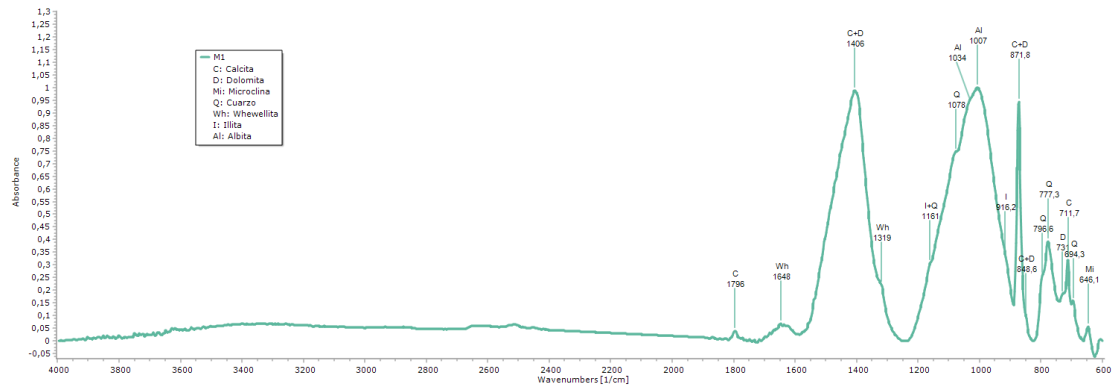


Figura 36: Espectro FTIR-ATR M1.

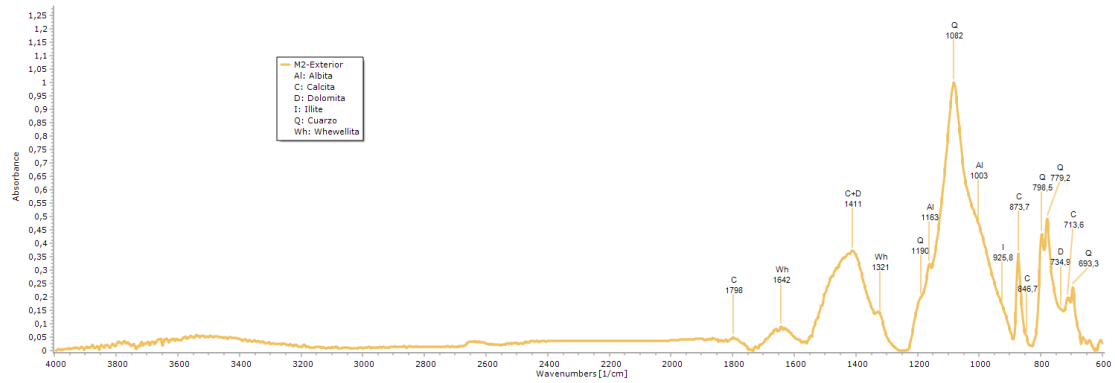


Figura 37: Espectro FTIR-ATR M2-Cara externa.

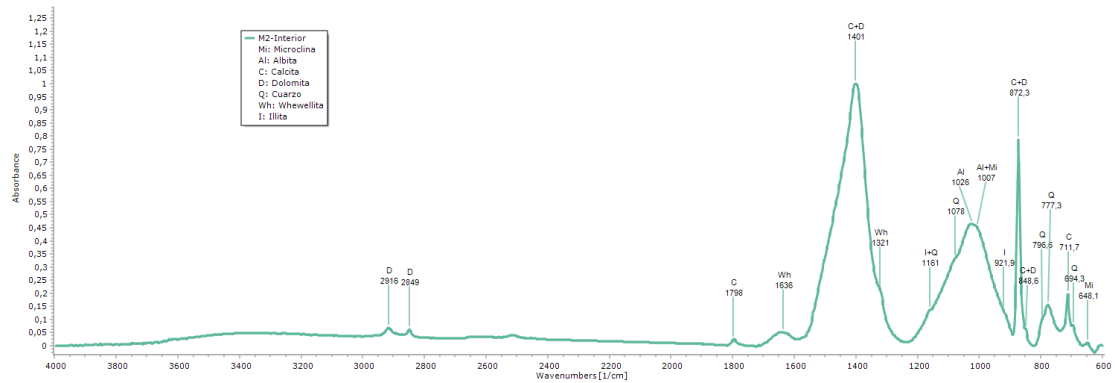


Figura 38: Espectro FTIR-ATR M2-Cara interior.

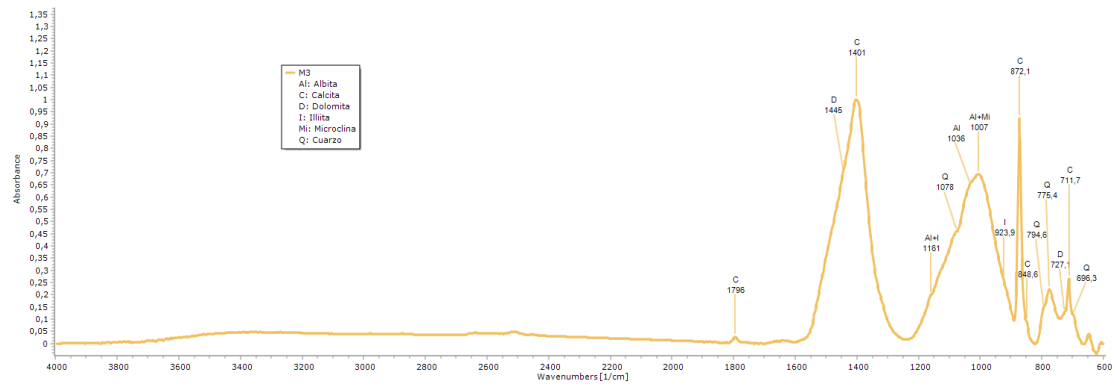


Figura 39: Espectro FTIR-ATR M3.

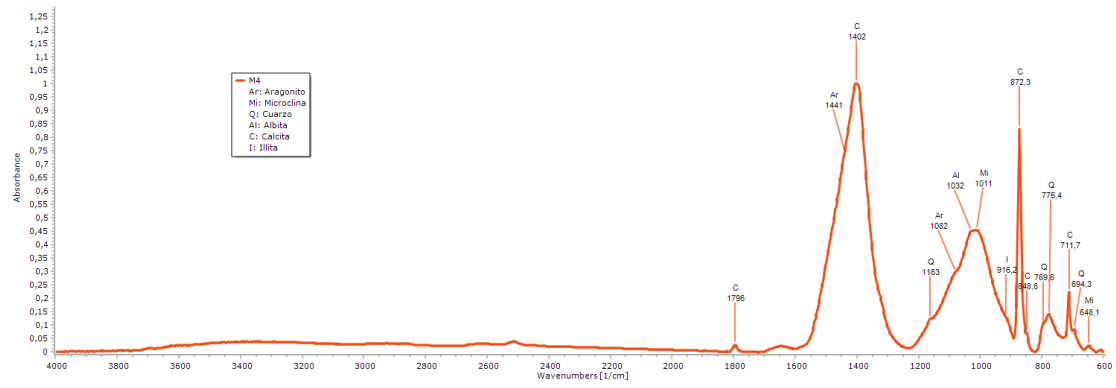


Figura 40: Espectro FTIR-ATR M4.

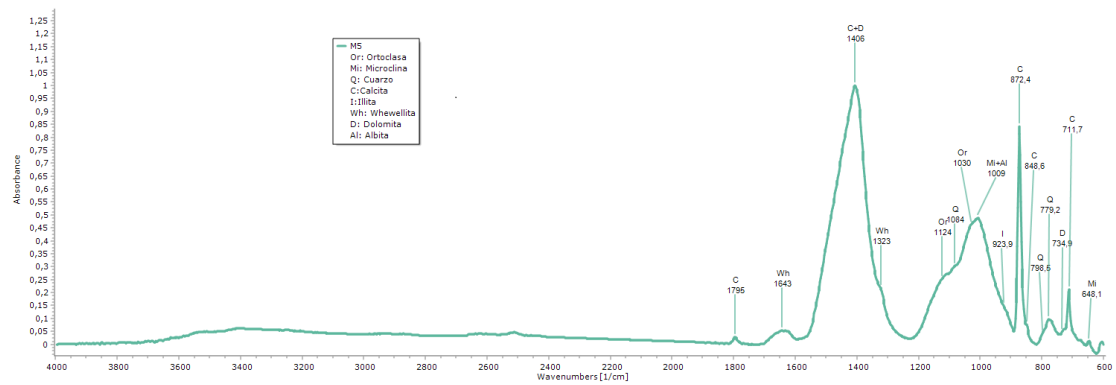


Figura 41: Espectro FTIR-ATR M5.

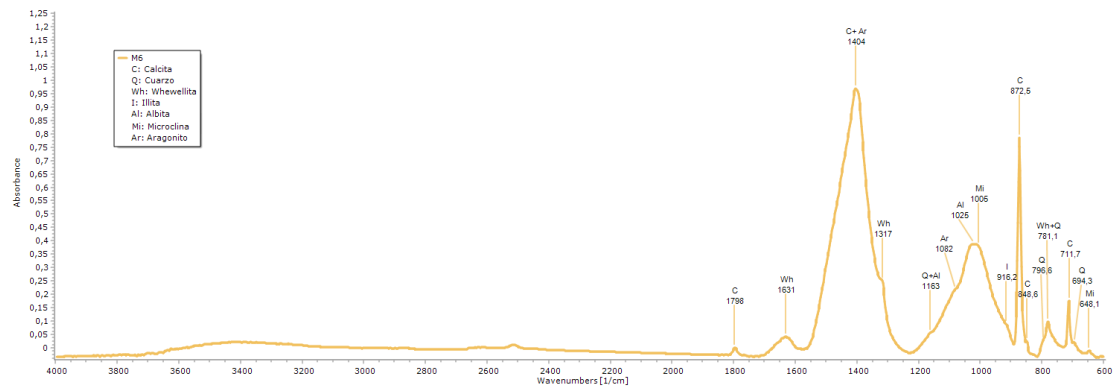


Figura 42: Espectro FTIR-ATR M6.

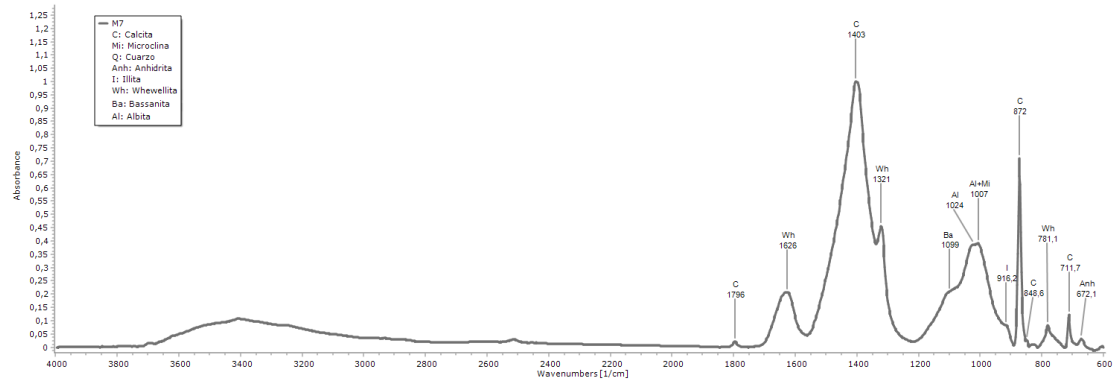


Figura 43: Espectro FTIR-ATR M7.

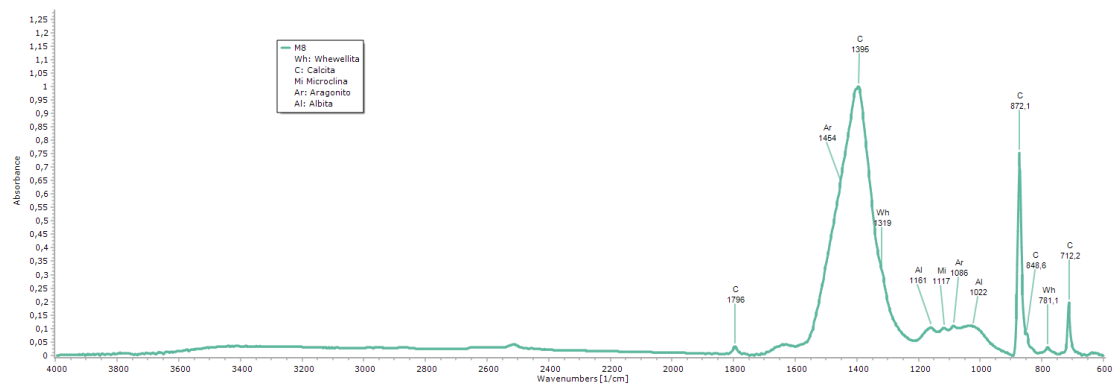


Figura 44: Espectro FTIR-ATR M8.

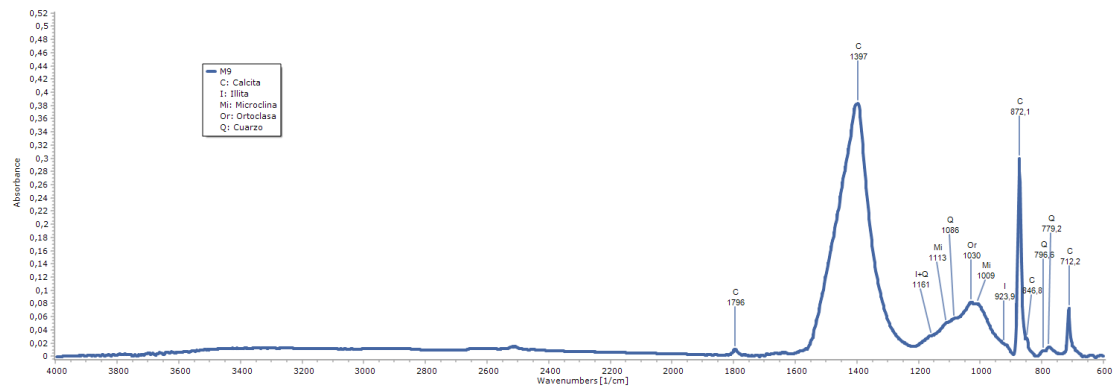


Figura 45: Espectro FTIR-ATR M9.

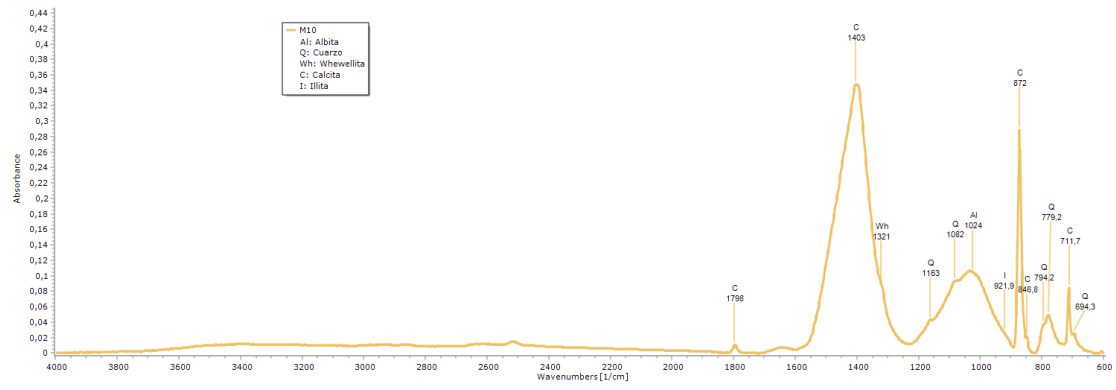


Figura 46: Espectro FTIR-ATR M10.

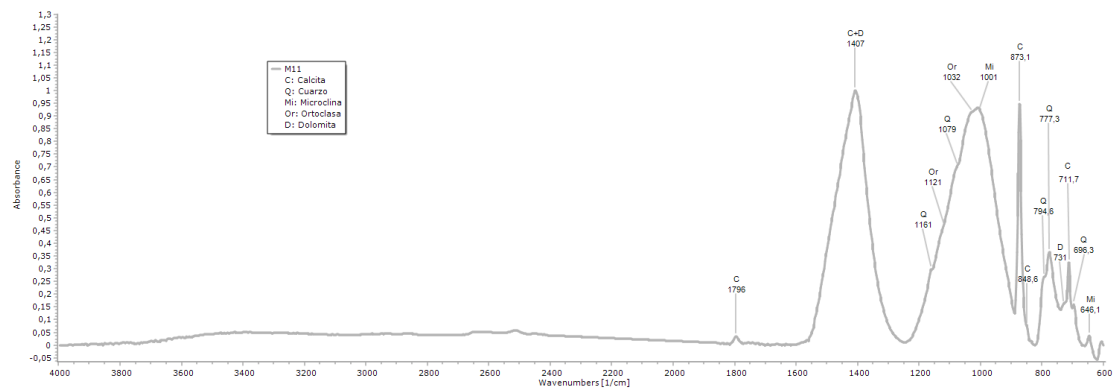


Figura 47: Espectro FTIR-ATR M11.

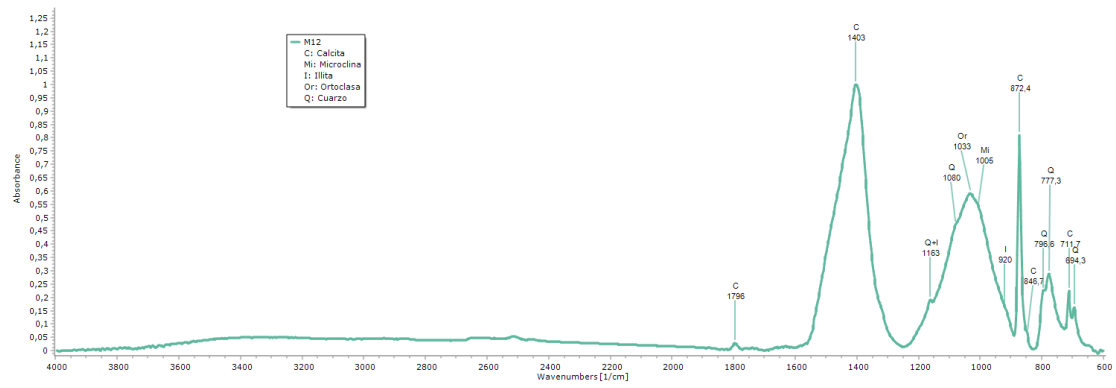


Figura 48: Espectro FTIR-ATR M12.

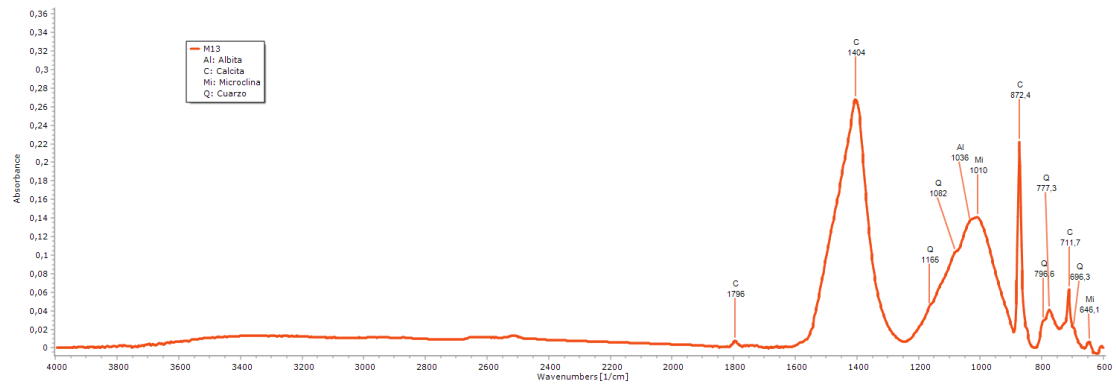


Figura 49: Espectro FTIR-ATR M13.

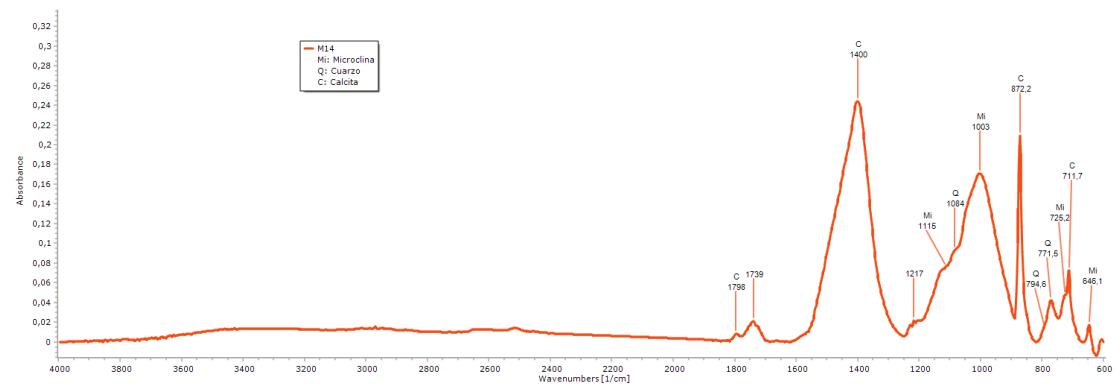


Figura 50: Espectro FTIR-ATR M14.

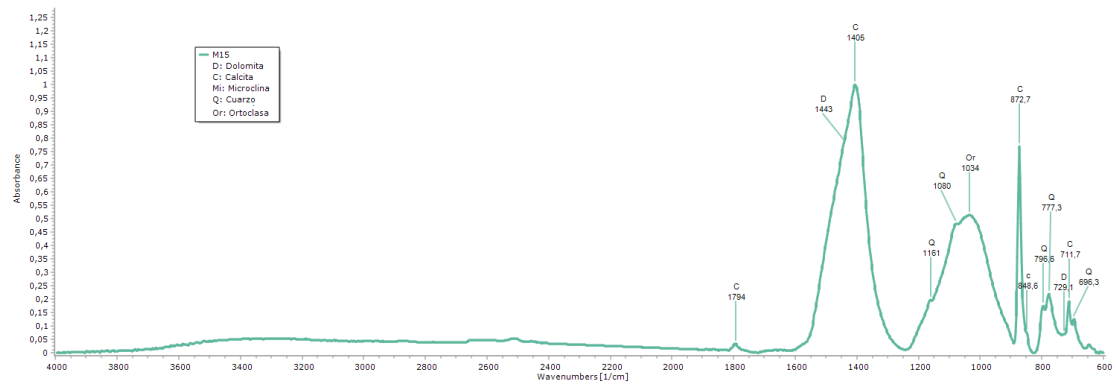


Figura 51: Espectro FTIR-ATR M15.

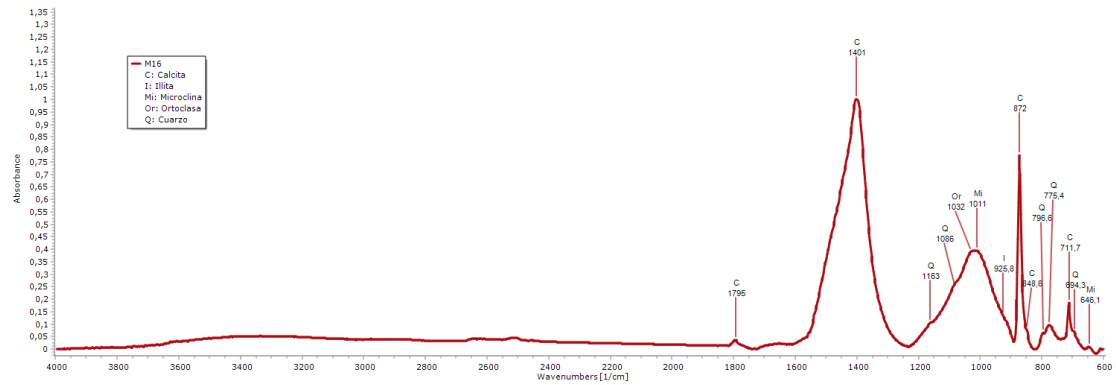


Figura 52: Espectro FTIR-ATR M16.

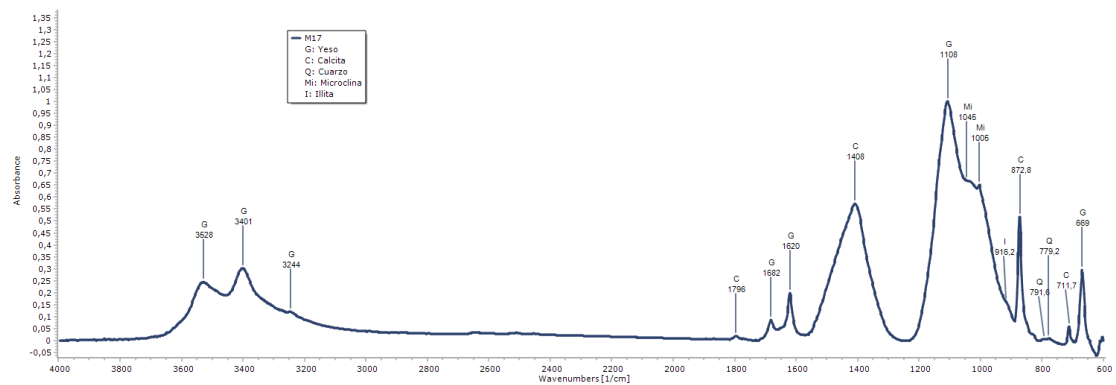


Figura 53: Espectro FTIR-ATR M17.

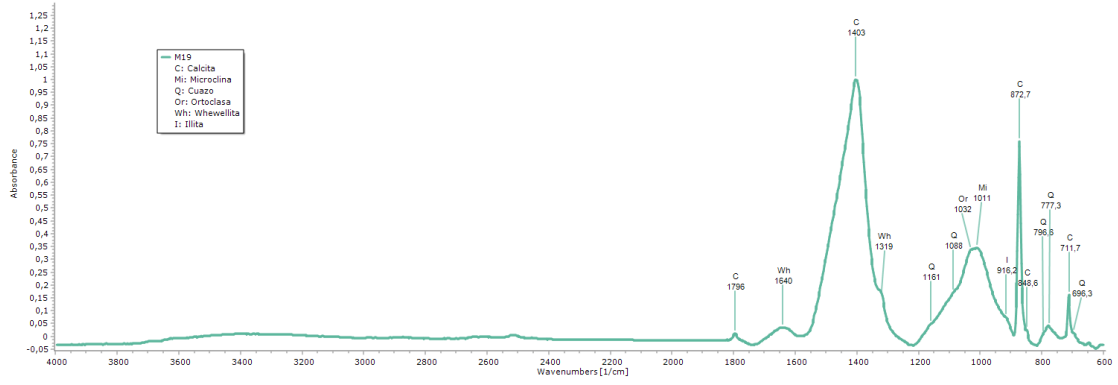


Figura 54: Espectro FTIR-ATR M19.

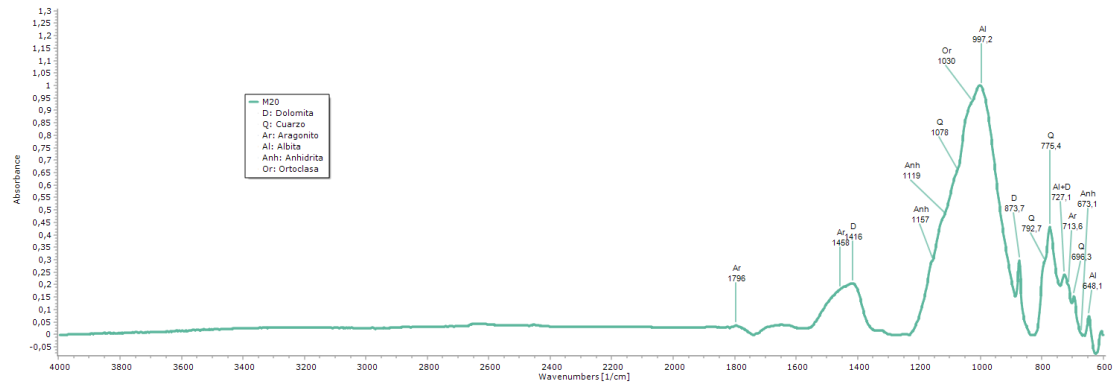


Figura 55: Espectro FTIR-ATR M20.

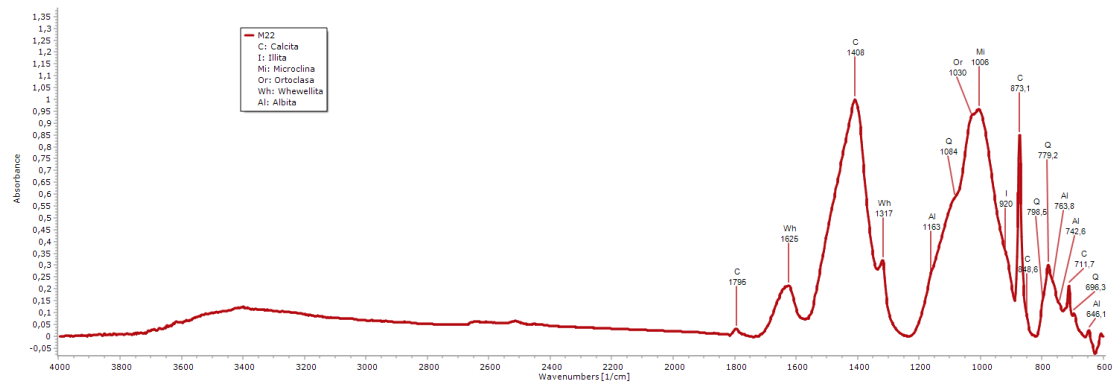


Figura 56: Espectro FTIR-ATR M22.

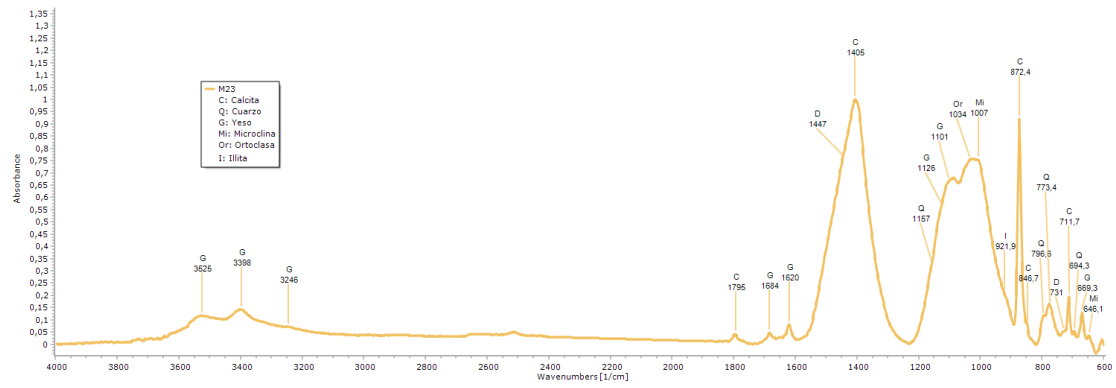


Figura 57: Espectro FTIR-ATR M23.

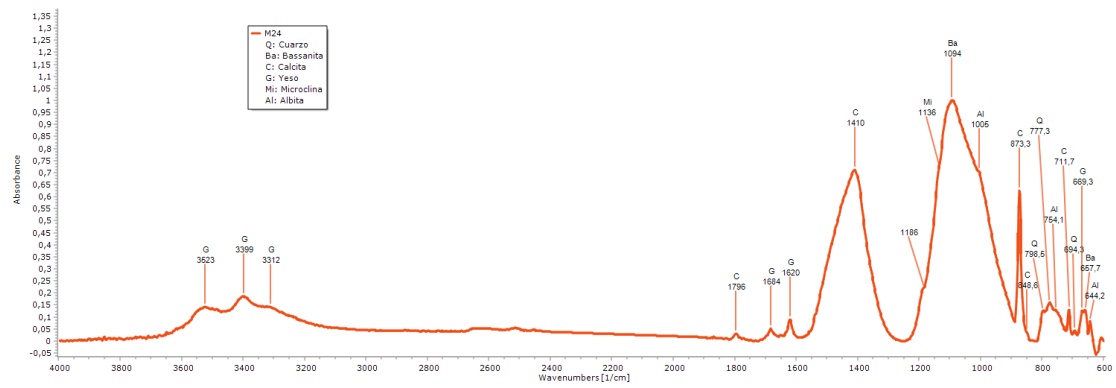


Figura 58: Espectro FTIR-ATR M24.

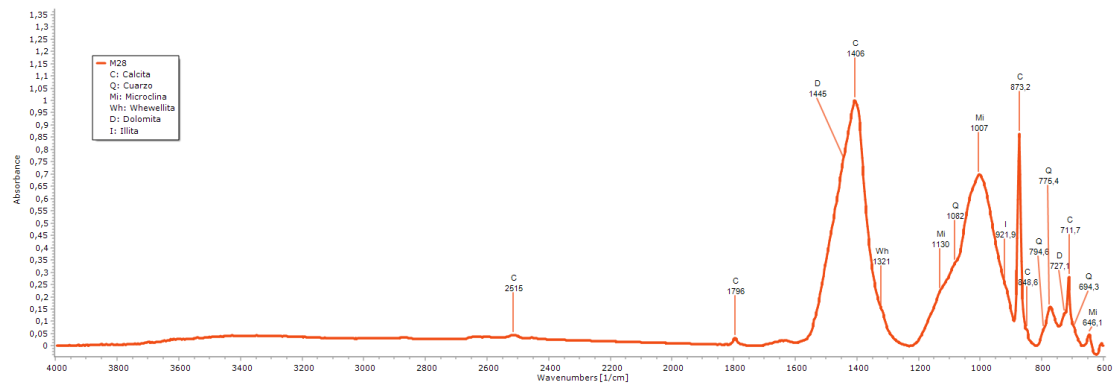


Figura 59: Espectro FTIR-ATR M28.

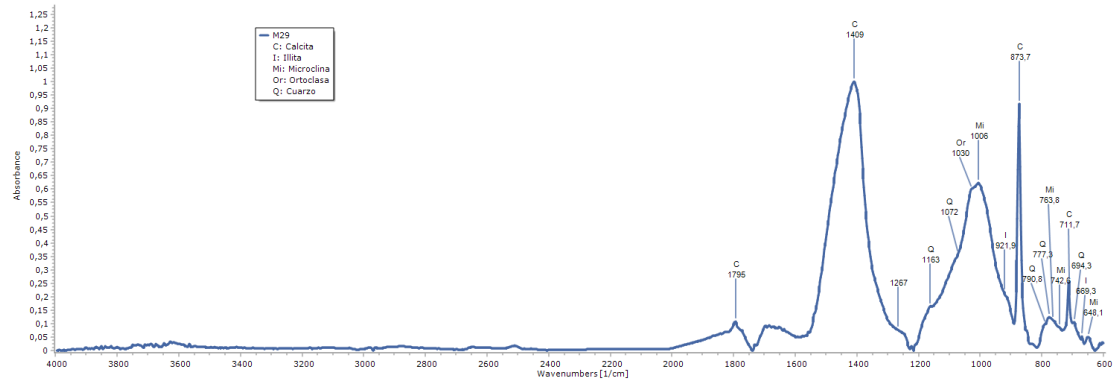


Figura 60: Espectro FTIR-ATR M29.

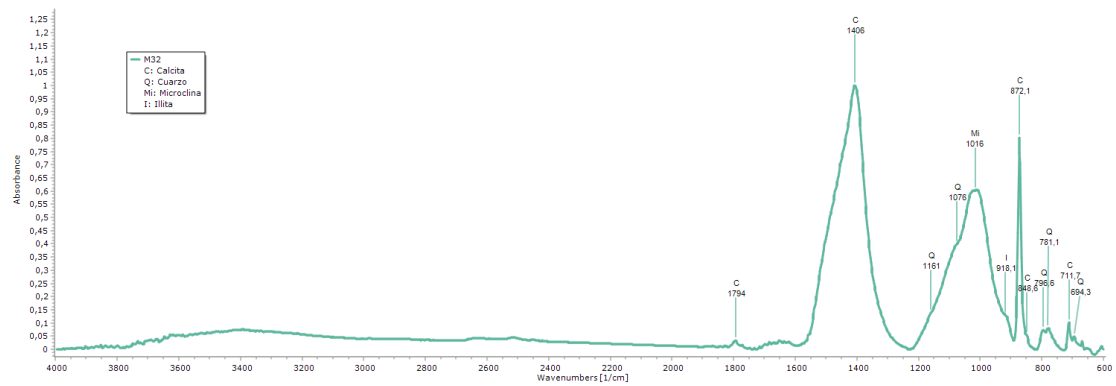


Figura 61: Espectro FTIR-ATR M32.

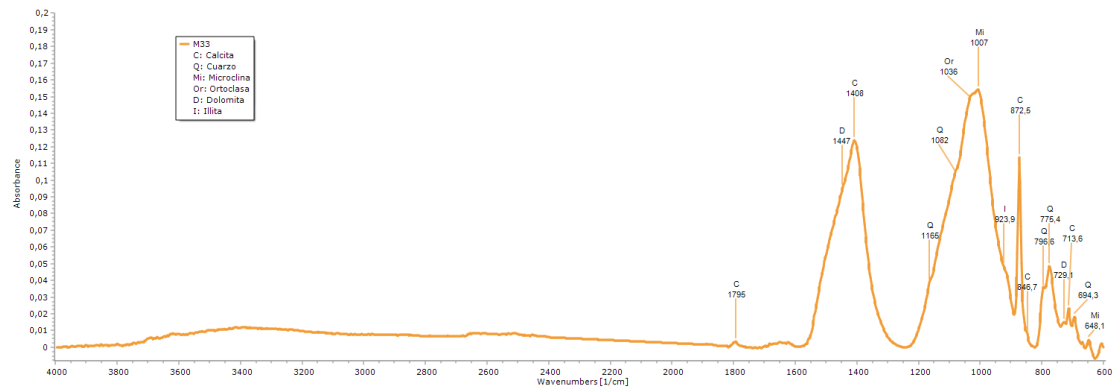


Figura 62: Espectro FTIR-ATR M33.

C ANEXO III: Análisis difractogramas DR-X

Índice de las fases encontradas en las muestras:

- Q: Cuarzo (SiO_2).
- Ca: Calcita ($CaCO_3$).
- Mi: Microclina ($KAlSi_3O_8$).
- Or: Ortoclasa ($KAlSi_3O_8$).
- Al: Albita ($NaAlSi_3O_8$).
- An: Anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).
- I: Illita ($KAl_2(Si_4O_{10})$).
- Anh: Anhidrita ($CaSO_4$).
- Bs: Bassasnita ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$).
- G: Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).
- H: Hematites (Fe_2O_3).

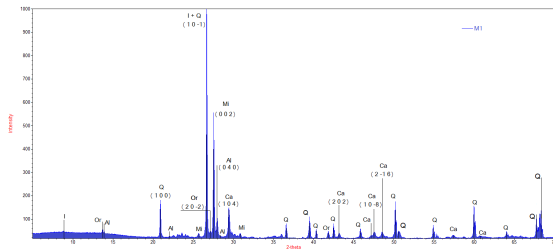


Figura 63: M1.

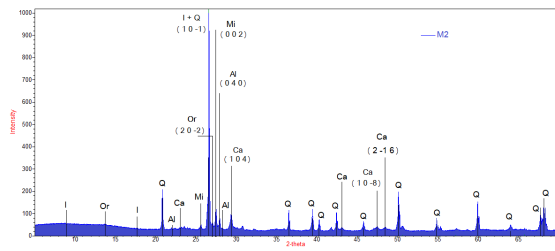


Figura 68: M2.

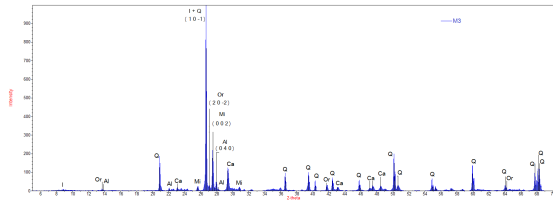


Figura 64: M3.

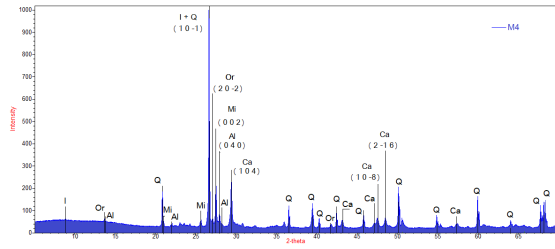


Figura 69: M4.

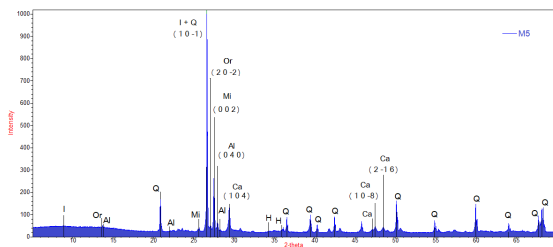


Figura 65: M5.

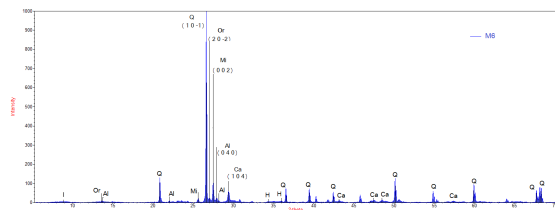


Figura 70: M6.

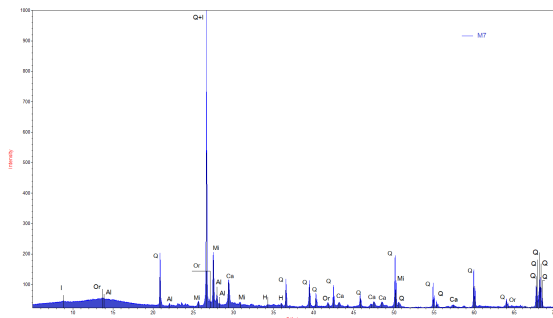


Figura 66: M7.

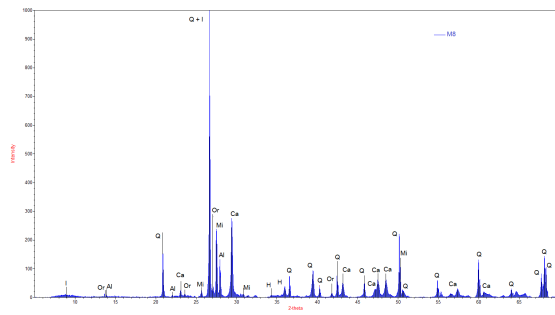


Figura 71: M8.

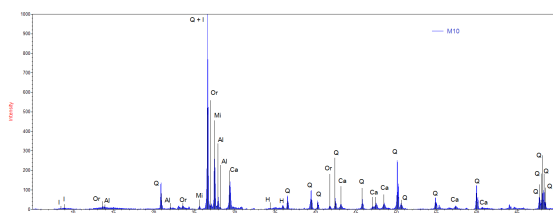


Figura 67: M10.

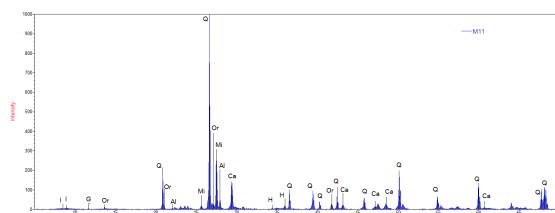


Figura 72: M11.

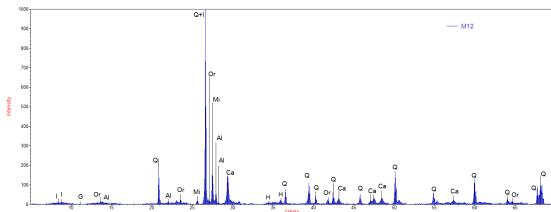


Figura 73: M12.

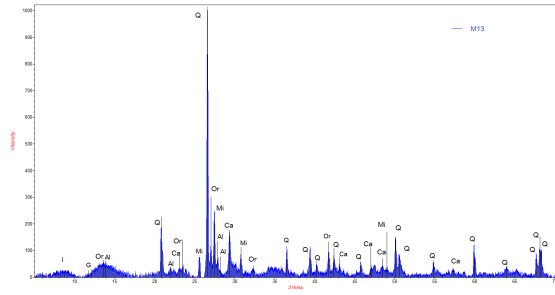


Figura 78: M13.

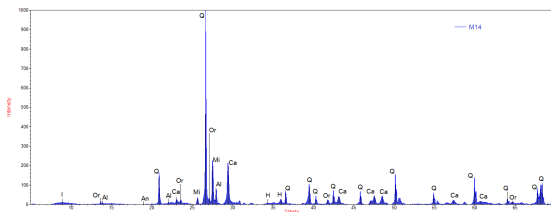


Figura 74: M14.

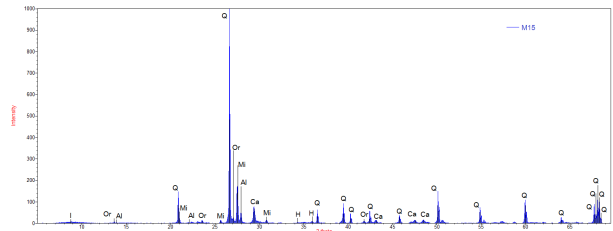


Figura 79: M15.

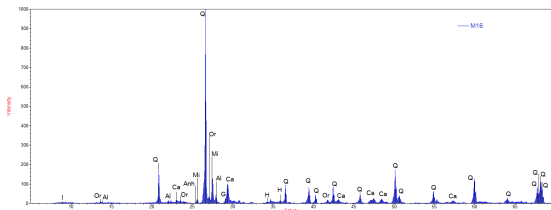


Figura 75: M16.

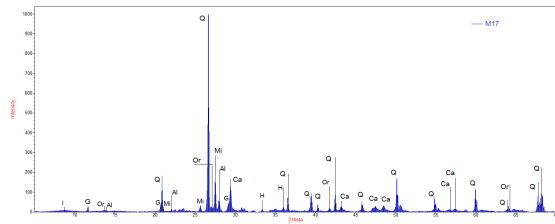


Figura 80: M17.

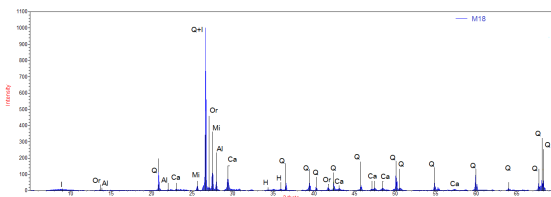


Figura 76: M18.

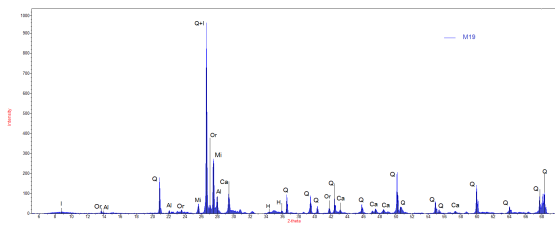


Figura 81: M19.

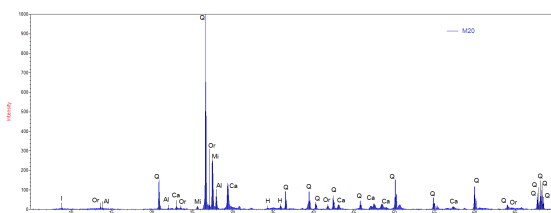


Figura 77: M20.

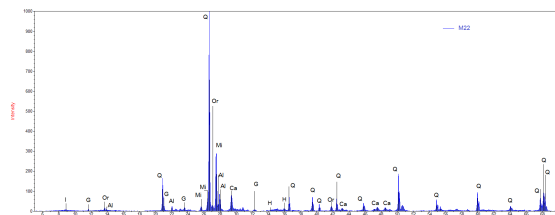


Figura 82: M22.

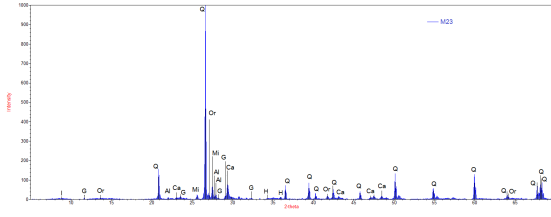


Figura 83: M23.

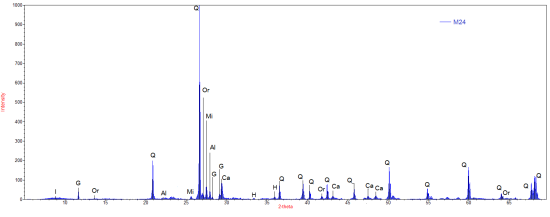


Figura 86: M24.

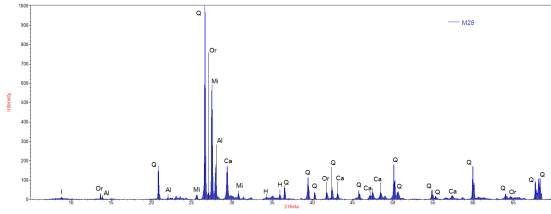


Figura 84: M28.

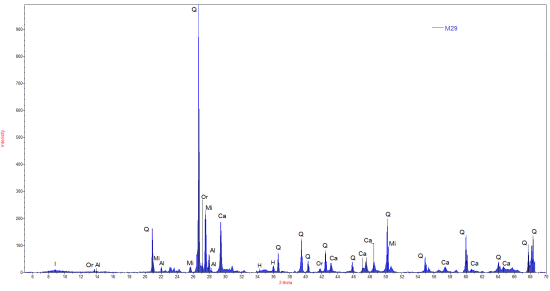


Figura 87: M29.

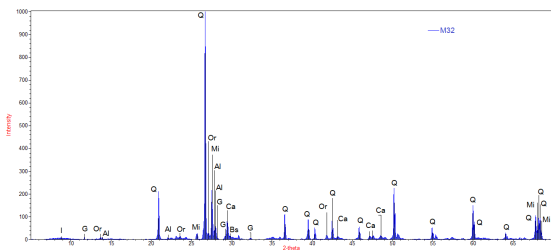


Figura 85: M32.

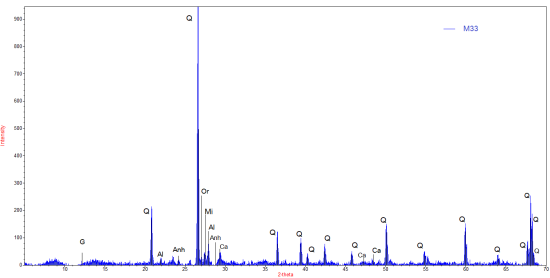


Figura 88: M33.